

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
**ФГБОУ ВО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИ-
ТЕТ им. К.Л.ХЕТАГУРОВА»**

Т.М.Чигорина

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие
для студентов 4 курса (бакалавриат), направление – химия (04.03.01)
цикл общепрофессиональных дисциплин, федеральный компонент

Владикавказ, 2018

Печатается по решению кафедры органической химии факультета химии, биологии и биотехнологии ФГБОУ ВПО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. К.Л.ХЕТАГУРОВА»
(протокол № 2 от 5 ноября 2018 года)

Чигорина Т.М. Химия высокомолекулярных соединений : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических факультетов /Т.М.Чигорина; ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова» – Владикавказ, 2018. – 140 с.

Рецензенты: *Ефимов К.Ф.*, кандидат биологических наук,
доцент биологии и гистологии СОГМА;
Дзараева Л.Б., кандидат химических наук, доцент
кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «СОГУ».

Настоящее пособие написано в соответствии с требованиями нового образовательного стандарта и полностью соответствует учебной программе курса «Химия высокомолекулярных соединений». В нем отражен авторский подход к изложению учебного материала, где высокомолекулярные соединения рассматриваются как вещества, свойства которых находятся в тесной зависимости от строения их макромолекул. Значительное внимание в пособии уделено рассмотрению механизмов образования ВМС, вопросам их стереоизомерии, методам синтеза, способам проведения реакций полимеризации, поликонденсации. Пособие содержит набор вопросов и тестовых заданий для контроля (и самоконтроля) знаний студентов химико-технологического факультета, изучающих дисциплину «Химия высокомолекулярных соединений».

© ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский
государственный университет им.
К.Л.Хетагурова», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

5	
1. Терминология и основные понятия химии высокомолекулярных соединений.....	6
2. Классификация и номенклатура.....	8
3. Основные отличия ВМС от низкомолекулярных соединений.....	11
4. Методы изучения структуры полимеров.....	12
5. Фазовые состояния полимеров.....	15
6. Изомерия полимеров	
6.1. Структурная изомерия.....	18
6.2. Стереоизомерия ВМС.....	20
6.2.1. Энантиоморфная (конформационная) изомерия.....	20
6.2.2. Геометрическая изомерия.....	21
7. Синтез мономеров.....	24
8. Получение мономеров из низкомолекулярных соединений	
8.1. Полимеризация.....	29
8.1.1. Радикальная полимеризация.....	30
8.1.2. Ионная полимеризация.....	34
8.1.2.1. Катионная (карбониевая) полимеризация.....	34
8.1.2.2. Анионная (карбанионная) полимеризация.....	36
8.1.2.3. Ионно-координационная полимеризация.....	38
8.2. Сополимеризация.....	40
8.3. Способы полимеризации.....	42
8.4. Высокомолекулярные соединения, получаемые реакцией полимеризации.....	44
8.5. Поликонденсация.....	45
8.5.1. Классификация.....	46
8.5.2. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации.....	50
8.5.3. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация.....	53
8.5.4. Способы проведения поликонденсации.....	54
8.5.5. ВМС, получаемые реакцией поликонденсации.....	54
Заключение.....	57
Контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы.....	59
Типовые зачетные тестовые задания.....	61
Литература.....	80
Приложение 1.....	81
Приложение 2.....	86

ВВЕДЕНИЕ

Химия высокомолекулярных соединений (ВМС) начала выделяться в самостоятельный раздел химической науки в начале 30-х годов прошлого столетия. Основоположниками этой науки были Г. Штаудингер, высказавший предположение о существовании макромолекул, размеры которых определяют их особенности, и У. Карозерс, внесший большой вклад в установление природы химических связей в макромолекулах.

Дальнейшее развитие химии макромолекул обязано исследованиям ученых многих стран, в том числе отечественных химиков П.П.Шорыгина, В.В.Коршака, П.П. Кобеко, С.С. Медведева и многих других.

Химия ВМС – комплексная наука. Она впитала в себя основные достижения из области органического синтеза, физико-химических и биологических исследований и инженерных решений.

Современные исследования в области химии полимеров направлены, прежде всего, на создание синтетических полимерных материалов, обладающих необходимыми человеку свойствами. Однако это не исключает изучение высокомолекулярных продуктов природного происхождения, их совершенствование и модернизацию.

Были разработаны методы синтеза соединений, совмещающих в себе свойства органических и неорганических веществ и содержащих наряду с углеродом атомы кремния, алюминия, титана, бора и другие (элементорганические ВМС).

Создаются стеклопластики и углеродные волокна, по прочности не уступающие стали. Успешно развиваются работы по получению привитых и блок-сополимеров, сшитых и взаимопроникающих сетчатых полимеров, термостойких полимеров и других. Были усовершенствованы технологии производства ВМС, постоянно ведутся научные поиски новых материалов и путей усовершенствования уже имеющихся.

Наш век принято называть веком полимеров. Трудно назвать отрасль народного хозяйства, в которой бы не применялись полимерные материалы или изделия на их основе.

1. ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

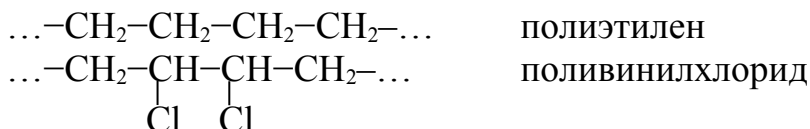
Высокомолекулярные соединения – это химические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся (точно или приближенно) одинаковых звеньев, обладающих большой молекулярной массой и особыми свойствами.

Химия ВМС изучает вещества, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называют *макромолекулами*, например макромолекулы полиэтилена $(C_2H_4)_n$, целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, натурального каучука $(C_5H_8)_n$, полихлорвинила $(C_2H_3Cl)_n$ и другие.

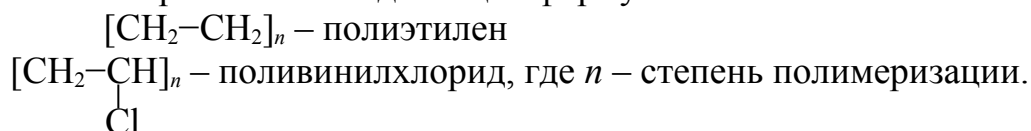
Типы связей между отдельными элементарными звеньями в макромолекуле такие же, как и у всех органических соединений. При этом характер связи имеет большое значение, определяя физические и химические свойства полимеров. В табл. 1 (приложение 1) приведены некоторые характерные для полимеров типы связей между элементарными звеньями.

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

Например:



Последовательность соединения атомов в мономерном звене макроцепи обычно изображается в виде общей формулы:



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

Число элементарных звеньев n в макромолекуле является одной из главных характеристик полимера. Между этой величиной и молекулярной массой полимера имеется следующее соотношение:

$$n = M/m,$$

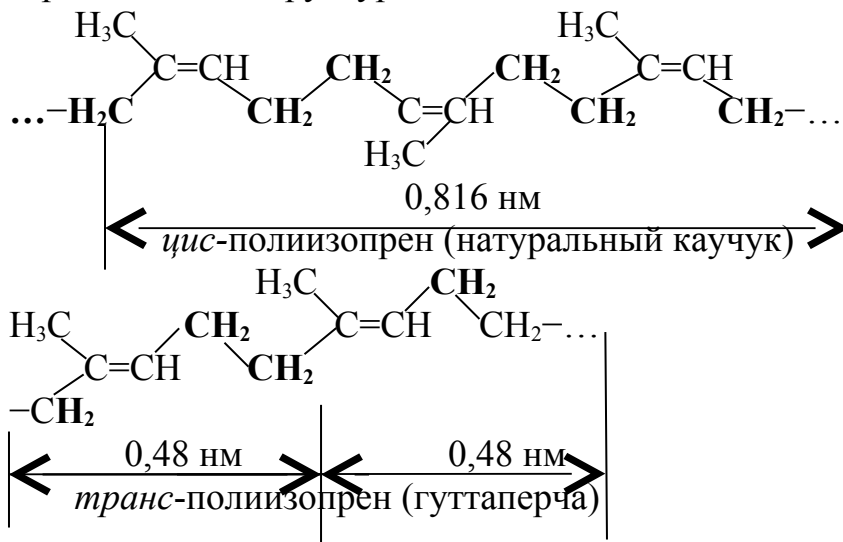
где m – молекулярная масса элементарного звена*.

Полимеры с высокой степенью полимеризации называют **высокополимерами** ($M > 5000$), с небольшой – **олигомерами** (степень полимеризации от единиц до нескольких сотен). Свойства олигомеров промежуточны между

* Понятие «молекулярная масса элементарного звена» носит условный характер, так как речь идет не о молекуле, а об отдельном звене макромолекулы.

свойствами обычных низкомолекулярных веществ и «настоящих» ВМС, что и является критерием их выделения.

Периоды идентичности полимеров – многократно повторяющиеся участки, имеющие одинаковую пространственную структуру. Элементарные звенья могут иметь одинаковый химический состав, но различаться по пространственной структуре.

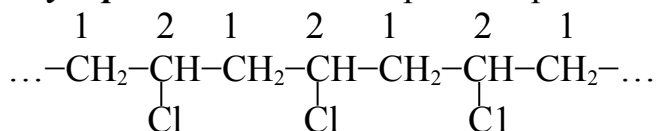


Период идентичности каучука 0,816 нм, а гуттаперчи 0,48 нм. При переходе от каучука к гуттаперче период идентичности уменьшается вдвое, что является следствием изменения валентных углов и межатомных расстояний. Понятие идентичности связано с кристаллическим состоянием полимера. Только при строгой ориентации, которая возможна при кристаллическом состоянии, отдельные участки цепи макромолекулы принимают фиксированное положение в пространстве.

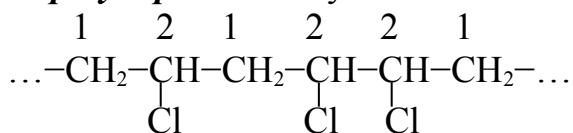
Совершенно симметричным строением мономерных группировок обладают немногие полимеры, например полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ и полибутадиен $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$.

В зависимости от порядка размещения элементарных звеньев в цепи различают:

Регулярные – дальний порядок в расположении звеньев



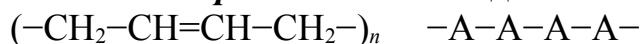
Нерегулярные – отсутствие монотонного чередования звеньев



2. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

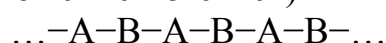
Многообразие полимерных соединений привело к созданию различных классификаций, в основу которых положены характерные свойства этих веществ. Обычно ВМС классифицируют по происхождению, составу, строению, структуре, отношению к нагреванию, методу синтеза, однородности звеньев (табл. 1). По химическому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

Гомополимеры – все звенья одинаковые



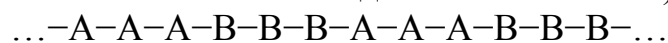
Сополимеры – макромолекула содержит разные по составу или строению звенья. Они подразделяются на:

чередующиеся, или *тактические* (линейные полимеры с регулярным расположением звеньев)

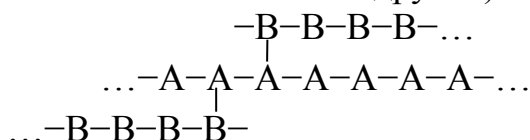


атактические (линейные полимеры с нерегулярным расположением звеньев) $\dots-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\dots$

блок-сополимеры (в линейной цепи содержатся блоки, состоящие из довольно большого числа одинаковых звеньев).



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



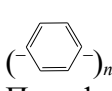
В блок-сополимере сочетаются свойства гомополимеров, из которых они получены, что делает их ценными материалами. Основные типы классификации ВМС представлены в табл. 1.

Таблица 1

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

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

II. По химическому составу макромолекулы		

Органические	Кроме атомов С и Н могут быть атомы S, N, O, галогенов	Полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды
Элементорганические	Наряду с атомами С и Н, кроме атомов S, N, O, содержат гетероатомы, как в главной, так и в боковых цепях	Кварц, полидиметилсилоксан, поливинилалкилсилан $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ SiR_3
С сопряженной системой связей	$\begin{array}{c} \dots-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\dots \\ \text{R} \qquad \text{R} \end{array}$	 Полифенилен $(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$ полиины
III. По химическому составу главной цепи		

Гомоцепные	Состоят из одинаковых атомов	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CH_3 Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\text{O}-\text{COCH}_3$ Поливинилацетат Cl $(-\text{CH}_2-\text{C}-)_n$ Cl Поливинилиденхлорид
Гетероцепные	Главная цепь состоит из атомов нескольких элементов	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)$ полиформальдегид, полиэфиры, полиуретаны
IV. По геометрической форме молекул		
Линейные	$\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$	Полиэтилен, поливинилхлорид, амилоза, натуральный каучук
Разветвленные	$\dots-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_3}{\text{CH}}-\dots$	Амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры
Сшитые (сетчатые)		Фенол- и мочевиноформальдегидные смолы, резина, макромолекулы каучука, сшитые атомами серы
Пространственные		Шерсть, графит и др.
V. По отношению к нагреванию		
Термопластичные	При нагревании меняют свойства обратимо	Линейные и разветвленные полимеры: полиакрилаты, полистирол, целлюлоза, полиэтилен
Термореактивные	При нагревании меняют свойства необратимо, переходят в термостабильное состояние	Полимеры с пространственным строением: фенолформальдегидные смолы, полиуретаны, бутилкаучук
VI. По методу синтеза		
Полимеризационные: – радикальная – ионная – ступенчатая	Получают реакцией полимеризации	Полиэтилены и другие производные этилена и ацетилен

– ионно-координационная – сополимеризационная		
Поликонденсационные	Получают реакцией поликонденсации	Полиэфиры, фенолформальдегидные полимеры, фенолфурфурольные полимеры
<i>VII. По химическому составу структурных звеньев</i>		
Гомополимеры	Одинаковые структурные звенья	Полиэтилен, натуральный каучук и другие
Сополимеры	Разные структурные звенья	Фенолформальдегидные смолы
<i>VIII. По полярности</i>		
Неполярные	Не содержат полярных групп или содержат симметрично расположенные полярные группировки	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ полиэтилен $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-)_n \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ тетрафторэтилен
Полярные	Содержат взаимнонекомпенсированные полярные связи	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CN}$ полиакрилонитрил $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$ поливинилхлорид

Кроме этого, в соответствии с принятой в органической химии классификацией веществ ВМС подразделяют на ароматические и алифатические, предельные и непредельные, кислород- и азотсодержащие, простые и сложные эфиры, амиды и т. д. (приложение 1, табл. 2).

3. ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИЯ ВМС ОТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Особые свойства высокомолекулярных соединений являются, прежде всего, следствием большой величины их макромолекул, которая обуславливает все остальные отличия этих веществ от низкомолекулярных соединений (НМС).

С точки зрения химической классификации нет принципиального различия между ВМС и НМС. Существуют высокомолекулярные углеводороды

(каучук), галогенпроизводные (поливинилхлорид), углеводы (целлюлоза, крахмал), спирты, кислоты, сложные эфиры и т. д., которые дают те же характерные реакции, что и соответствующие низкомолекулярные представители этих классов. Наиболее резко отличаются ВМС и НМС своими физическими свойствами, что дало основание выделить химию ВМС в самостоятельную область науки. Такая необходимость возникла еще и потому, что методы исследования ВМС во многом не похожи на те, которые применяются при изучении низкомолекулярных. Такие хорошо известные способы выделения и очистки химических соединений, как перегонка и перекристаллизация, неприменимы к ВМС, которые разлагаются при перегонке даже в самом глубоком вакууме и способны давать четко ограниченные кристаллы только в особых, трудно осуществляемых условиях. Вместе с тем без предварительного отделения ВМС от всегда сопутствующих им примесей невозможно приступить к изучению состава и строения макромолекулы. Само понятие «химически чистое» в применении к высоко- и низкомолекулярным веществам довольно различно.

Следует отметить, что даже разбавленные растворы ВМС обладают очень большой вязкостью, значительно превосходящей вязкость концентрированных растворов НМС. ВМС растворяются гораздо медленнее, чем низкомолекулярные, кроме того, их растворению предшествует набухание. Некоторые ВМС не растворяются ни в каких растворителях. Обычно при удалении растворителя из растворов ВМС образуются не кристаллы, как это происходит с НМС, а пленки. Выдавливая вязкий раствор через мельчайшие отверстия (фильеры), можно получить волокна. Подобные пленки и волокна могут быть приготовлены также из расплавленных ВМС. Все природные волокнистые вещества (целлюлоза, шерсть, шелк, лен и т. д.) – ВМС. Некоторые из них (целлюлоза) могут быть переработаны в пленки и снова в волокно, если их предварительно перевести в жидкое состояние.

Пленки, волокна и другие изделия из ВМС отличаются особыми механическими свойствами, которые зависят от величины, гибкости, формы, строения и характера взаимного расположения макромолекул, а также от температуры. При приложении нагрузки полная деформация образцов происходит не сразу, как у обычных материалов, а в течение некоторого времени, это время тем меньше, чем выше температура. У некоторых ВМС (каучук и другие эластомеры) наблюдаются большие обратимые деформации, во много раз превосходящие упругую деформацию низкомолекулярных материалов.

Несмотря на то что у ВМС встречаются такие же классы химических соединений и функциональные группы, как у низкомолекулярных веществ, в характере течения реакций этих двух типов соединений имеются существенные отличия.

Прежде всего, ВМС нередко реагируют значительно медленнее или значительно быстрее низкомолекулярных веществ аналогичного строения; часто процессы присоединения, замещения и отщепления протекают не до конца.

Иногда наряду с основной реакцией идут побочные, изменяющие характер функциональных групп и препятствующие тем самым основному процессу. Наконец, важной особенностью ВМС является их способность резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов.

4. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Исторически задача установления строения ВМС была тесно связана с выяснением природы разбавленных растворов этих веществ. В результате работ Г. Штаудингера, В. А. Каргина, С. М. Липатова и других было доказано, что эти системы, вопреки господствующей ранее точке зрения о коллоидной природе их, являются *истинными растворами*. Следовательно, макромолекулы находятся в разбавленных растворах в виде кинетически самостоятельных частиц, и определение их величины дает не размеры мицеллы, а размеры самой макромолекулы, молекулярную массу. Измерение молекулярной массы при помощи ряда независимых способов показало, что все ВМС действительно состоят из очень больших молекул – макромолекул, содержащих десятки и даже сотни тысяч атомов.

Хотя свойства, типичные для ВМС, наблюдаются и у соединений со значительно меньшими молекулярными массами, в настоящее время принято относить к ВМС все вещества, молекулярная масса которых превышает 5000, а к низкомолекулярным – вещества, обладающие молекулярной массой меньше 500. Хотя соединения с промежуточными значениями молекулярной массы, так называемые олигомеры, как правило, и обладают свойствами низкомолекулярных, они в то же время отличаются от низкомолекулярных.

Для установления химического состава ВМС используются обычные приемы элементного анализа. Одним из методов, наиболее часто применяемых при исследовании ВМС, является деструкция, или расщепление макромолекул на низкомолекулярные вещества, строение которых доказывается обычными способами, – сложная проблема установления структуры высокомолекулярных вещества разбивается на ряд более простых задач, каждая из которых решается отдельно. Зная строение и свойства полученных «осколков» макромолекулы, можно сделать выводы о строении исходного вещества.

В зависимости от природы ВМС и его стойкости к различным воздействиям применяются гидролитический, термический, окислительный и другие методы деструкции.

Метод деструкции, сводящий исследование ВМС преимущественно к изучению продуктов их распада и дающий зачастую очень ценные сведения, все же отражает только одну сторону поведения макромолекулы и не может привести к однозначным выводам о ее строении даже в тех случаях, когда достаточно хорошо известен механизм расщепления. Не говоря уже о том,

что сущность этого механизма далеко не всегда ясна, нередко при деструкции ВМС протекают побочные реакции, неправильная оценка которых может привести к ошибочным выводам.

В случае каучука и целлюлозы задача значительно упрощается тем, что в результате деструкции получалось небольшое число сравнительно легко разделяемых соединений. Относительно просто было установлено положение связей, соединяющих элементарные звенья. При изучении структуры таких сложных ВМС, как белки, продукты деструкции которых содержат более двух десятков различных аминокислот, к тому же трудно разделяемых, ценность обычных методов деструкции значительно меньше. Поэтому наряду с исследованием продуктов деструкции необходимо изучать свойства и поведение самих макромолекул. При этом используются преимущественно не химические, а физические и физико-химические методы. Проблема настолько сложна, что достаточно надежные сведения о структуре ВМС могут быть получены только в результате совместного применения всех этих методов.

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

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

Убедительные доказательства были получены при сопоставлении физических свойств высокомолекулярных членов гомологического ряда и более низкомолекулярных представителей того же ряда, обладающих заведомо цепным строением. При этом по мере снижения молекулярных масс первых и увеличения длины молекулы вторых наблюдается сближение их свойств без резких переходов; при существенных изменениях в форме молекулы плавность перехода должна быть непременно нарушена. Другими словами, высоко-, средне- и низкомолекулярные представители составляют единый гомологический ряд, члены которого имеют одинаковое цепное строение.

Цепное строение макромолекулы вытекает непосредственно из самих методов получения их при помощи реакций полимеризации и поликонденсации. Только цепным строением может быть объяснена такая важнейшая физико-химическая особенность высокомолекулярных веществ, как резкое раз-

личие их свойств в продольном (вдоль цепи) и поперечном направлении после ориентации (молекулы располагаются вдоль линии растяжки).

Следовательно, характерной особенностью ВМС является наличие длинных цепных молекул; утрата цепного строения влечет за собой исчезновение всего комплекса специфических для этих веществ свойств.

Выяснением строения основной цепи далеко не исчерпывается вопрос определения структуры макромолекулы. Необходимо еще установить природу и количество функциональных групп, их взаимное расположение в пространстве, наличие «аномальных» звеньев и некоторых других деталей строения, оказывающих существенное влияние на свойства высокомолекулярных веществ.

Функциональные группы определяют классическими методами органической химии. Важным вопросом является установление взаимного расположения функциональных групп, от которых зависят гибкость макромолекул и способность их к кристаллизации. В некоторых случаях такие сведения могут быть получены при исследовании продуктов деструкции, однако чаще всего эта задача решается изучением отношения самой макромолекулы к специальным реактивам или при помощи спектральных методов.

Спектроскопические методы широко применяются также при выяснении других вопросов строения высокомолекулярных соединений; для этого обычно пользуются спектральными поглощениями:

- спектры комбинационного рассеяния,
- ультрафиолетовые,
- инфракрасные спектры.

Эти методы позволяют различать 1,2- и 1,4-присоединения, выяснять структуру сополимеров, а также устанавливать на основании характеристических частот наличие тех или иных химических групп и связей, что очень важно в том случае, когда химические методы не позволяют получить однозначный ответ или недостаточно чувствительны. Сравнивая спектры ВМС и их низкомолекулярных аналогов известного строения, можно судить о характере распределения элементарных звеньев в макромолекуле, о регулярности ее строения, а также идентифицировать ВМС.

Особый интерес представляет метод ЯМР для установления взаимного расположения заместителей. Метод ЯМР¹³C, который применяется для исследования соединений по естественному содержанию тяжелого изотопа ¹³C, оказывает существенную помощь при установлении строения разветвленных ВМС.

При помощи рентгеновских диаграмм можно найти периоды идентичности, то есть расстояние между двумя одинаково расположенными в пространстве группами и атомами, что позволяет делать выводы о регулярности строения макромолекулы и наличии изомеров. Например, период идентичности на рентгенограмме натурального каучука (растянутого) составляет в направлении растяжения 0,816 нм; гуттаперчи – изомера каучука – соответ-

ствующий период равен всего 0,48 нм. Эти данные дали основание приписать натуральному каучуку *цис*-строение, а гуттаперче – *транс*-строение (по расположению группы CH_2).

5. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимера зависят не только от химического состава полимера и формы макромолекулы, но и от их взаимного расположения. Макромолекулы разных полимеров имеют различный химический состав, длину, форму и степень гибкости. На гибкость цепей макромолекул значительное влияние оказывают силы межмолекулярного взаимодействия. Эти силы ограничивают в известной степени свободу перемещения отдельных звеньев цепи.

Характер вращения цепи определяется кинетической энергией макромолекулы, и для изменения как характера вращения, так и формы цепи требуется сообщить ей определенное количество энергии (например, тепловой), которое называется энергетическим барьером макромолекулы. В зависимости от пространственного расположения макромолекулы друг относительно друга изменяются степень их гибкости и эластичность полимера, что, в свою очередь, определяет характер деформации материала при механическом воздействии.

По степени упорядоченности расположения макромолекул различают два типа фазовых состояний полимеров: аморфное и кристаллическое. *Аморфная* фаза характеризуется хаотическим расположением макромолекулы в ВМС с некоторой упорядоченностью структуры, соблюдаемой на относительно небольших расстояниях, соизмеримых с размером макромолекулы. *Кристаллическая* фаза характеризуется упорядоченным расположением макромолекул в полимере, при этом упорядоченность соблюдается на расстояниях, превышающих размеры макромолекулы в сотни и тысячи раз (рис. 1).

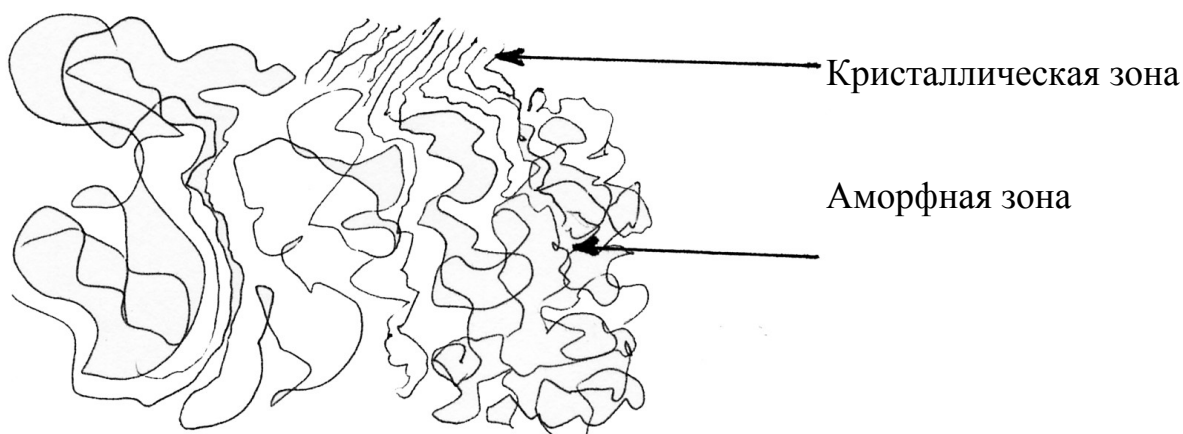


Рис. 1. Схематическое изображение глобулы полимера

Аморфные и кристаллические полимеры существенно различаются по своим свойствам.

Аморфные полимеры с линейной или разветвленной структурой макромолекулы могут находиться в трех физических состояниях:

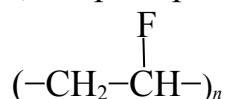
1. *Стеклообразное*. Такое состояние характеризуется наиболее прочными силами связи между молекулами и, как следствие, наименьшей гибкостью макромолекулы. Чем ниже температура полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, тем меньшее число звеньев обладает подвижностью, и при определенной температуре,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

2. *Высокоэластическое* состояние характеризуется менее прочными силами связи между макромолекулами, большей их гибкостью и, как следствие, способностью длинных цепных молекул непрерывно изменять свою форму. В высокоэластическом состоянии малые напряжения вызывают быструю смену форм молекулы и их ориентацию в направлении действия силы. После снятия нагрузки макромолекулы под влиянием тепловых движений принимают наиболее энергетически выгодные формы, вследствие чего первоначальные размеры полимера восстанавливаются (обратимая деформация). При этом изменяется положение только отдельных звеньев и участков цепей, а сами макромолекулы не совершают поступательного движения друг относительно друга. Полимеры, аморфная фаза которых находится в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называются *эластомерами* или *каучуками* (например, температурный интервал высокоэластического состояния натурального каучука от -73 до $+180$ °С, кремнийорганического от -100 до $+250$ °С).

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

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

замещающие атомы малы, то полимеры могут кристаллизоваться даже при их беспорядочном расположении, например атомы фтора в поливинилфториде



При наличии боковых, замещающих атомов водорода групп ($\text{C}_6\text{H}_5\sim$, $\text{CH}_3\sim$ и др.), кристаллизация возможна только в том случае, если макромолекулы имеют свернутую форму, их ориентация друг относительно друга затруднена и процессы кристаллизации, требующие плотной упаковки молекул, не протекают – полимер находится в аморфном состоянии.

Для образования кристаллической фазы необходимо, чтобы макромолекулы имели относительно распрямленную форму и обладали достаточной гибкостью, в этом случае происходит ориентация макромолекул и достигается их плотная упаковка. Полимеры, у которых макромолекулы лишены гибкости, не образуют кристаллической фазы.

Процессы кристаллизации развиваются только в полимерах, находящихся в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Существуют следующие разновидности полимерных кристаллических структур:

- пластинчатые,
- фибриллярные,
- сферолитные.

Пластинчатые кристаллические структуры представляют собой многослойную систему из плоских тонких пластин, макромолекулы в которых многократно сложены. *Фибриллы*, состоящие из выпрямленных цепей макромолекул, имеют форму ленты или нити. *Сферолиты* – более сложные кристаллические структуры, построенные из фибриллярных или пластинчатых структур, растущих радиально с одинаковой скоростью из одного центра. В результате такого роста кристалл принимает форму шара размером от десятых долей микрона до нескольких миллиметров (иногда до нескольких сантиметров).

К числу кристаллических полимеров относятся полиэтилен (низкого давления), политетрафторэтилен, стереорегулярные полипропилен и полистирол, ряд сложных полиэфиров.

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

При нагревании до определенной температуры кристаллические полимеры переходят непосредственно в вязкотекучее состояние аморфных полимеров.

Рассмотренные закономерности фазовых состояний полимеров относятся к полимерам с линейной или разветвленной структурой макромолекул.

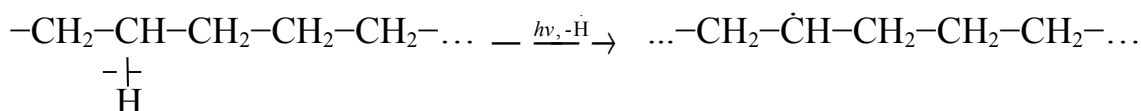
В ВМС с пространственной структурой фазовые состояния определяются частотой сшивок (числом валентных связей между макромолекулами).

Полимеры с частым расположением связей (трехмерные) жестки и при всех условиях образуют аморфную фазу, которая находится в стеклообразном состоянии. ВМС с редкими сшивками (сетчатые) образуют аморфную фазу, находящуюся в основном в высокоэластичном состоянии.

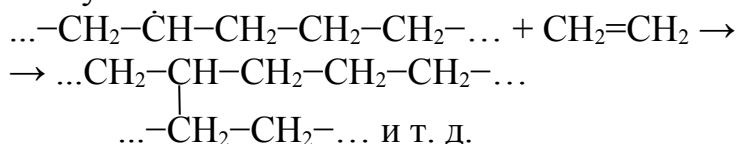
6. ИЗОМЕРИЯ ПОЛИМЕРОВ

6.1. Структурная изомерия

Наиболее распространенная форма структурной изомерии в гомополимерах – **разветвление цепи**. Она может происходить различными путями, наиболее вероятным из которых является реакция передачи цепи, включающая образование концентрирующего центра в главной цепи ранее образовавшейся макромолекулы. В случае радикальной полимеризации этот тип реакции может быть представлен в следующем виде:

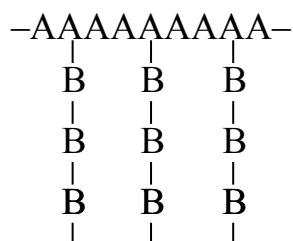


Радикал, образовавшийся таким образом, способен к дальнейшему росту цепи с получением ответвления.



Такие разветвленные макроцепи не позволяют иметь кристаллическую упаковку и образовавшиеся ВМС обладают аморфной структурой с низкими механическими свойствами.

Реакции передачи цепи этого типа бывают межмолекулярными, приводящими к длинным боковым цепям, или внутримолекулярными, дающими короткие ответвления. В зависимости от легкости протекания процессов ветвления боковые цепи разветвленного полимера сами могут иметь разветвления, образуя дендритную структуру (греч. *dendron* – дерево). Соответствующий подбор мономеров при сополимеризации и условий синтеза обеспечивает получение линейных сополимеров, в которых структурные звенья чередуются –АВАВАВАВ– или содержатся в форме регулярных блоков с линейным расположением –АААААВВВВВ–, а также получение привитых сополимеров

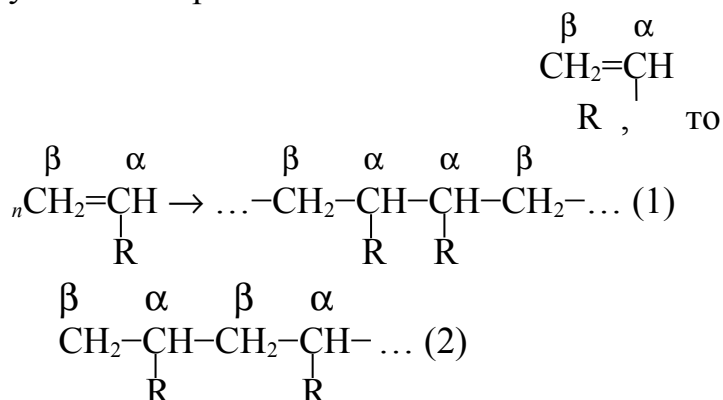


Изомерия последовательности присоединения звеньев

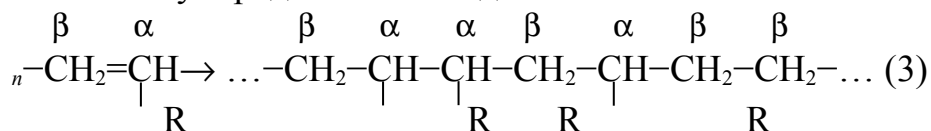
В принципе асимметричная природа большинства способных полимеризоваться винильных полимеров определяет возможность реализации трех различных вариантов соединения структурных звеньев: «голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту»

1-й тип – α , α («голова к голове»). 2-й тип – α , β («голова к хвосту»). 3-й тип – неупорядоченное соединение.

Если принять, что углеродный атом, соединенный с радикалом (R), в молекуле мономера – «голова»



а также неупорядоченное соединение:

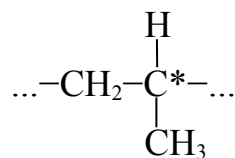


В большинстве случаев наблюдается регулярный тип присоединения – «голова» к «хвосту».

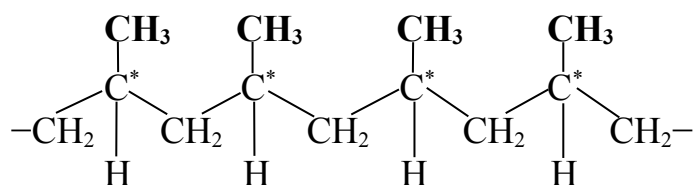
6.2. Стереоизомерия ВМС

6.2.1. Энантиоморфная (конформационная) изомерия

Существует несколько способов расположения элементарных звеньев цепи в пространстве (стереорегулярность) для полимеров, содержащих в главной цепи по крайней мере один асимметрический атом углерода (на примере полипропилена)



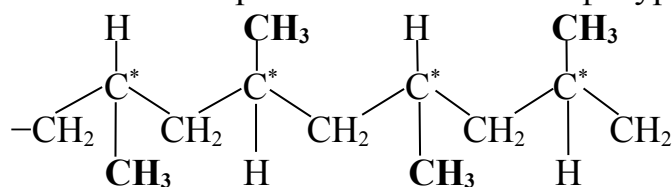
А. Изотактические – повторяющиеся однотипные асимметрические атомы имеют одинаковые конфигурации: все *D*- или все *L*-



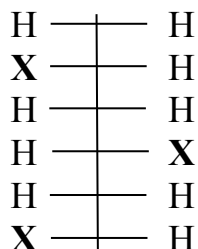
Схематично:



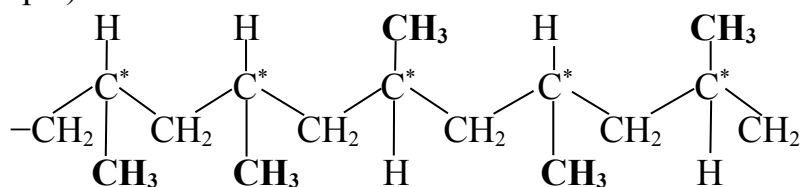
Б. **Синдиотактические** – чередующиеся однотипные асимметрические атомы имеют противоположные конфигурации: *D*- и *L*- или *L*- и *D*-



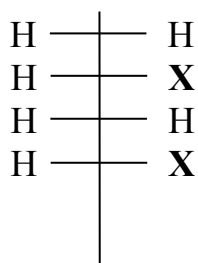
Схематично:

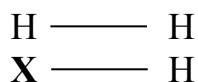


В. **Атактические** – конфигурации асимметрических атомов в соседних звеньях главной цепи располагаются хаотически (нестереорегулярные полимеры)



Схематично:

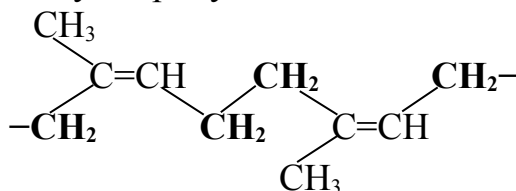




6.2.2. Геометрическая изомерия

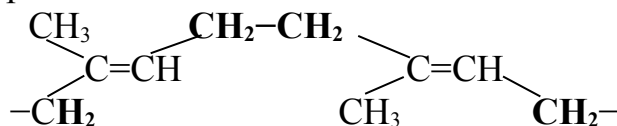
Этот вид изомерии характерен только для полимеризации ряда диеновых углеводородов с типом присоединения 1,4.

А) *цис-строение* – все заместители в каждом отдельном структурном звене расположены по одну сторону от двойной связи:



цис-1,4-полиизопрен

Б) *транс-строение* – все заместители в каждом отдельном звене расположены по разные стороны от двойной связи:

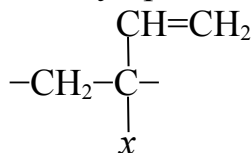


транс-1,4-полиизопрен

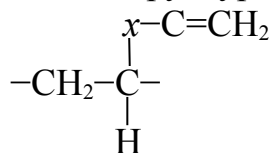
В общем виде для монозамещенных диенов общей формулой



простая полимеризация винильного типа может также привести к образованию еще двух различных пространственных структур:



1,2-присоединение

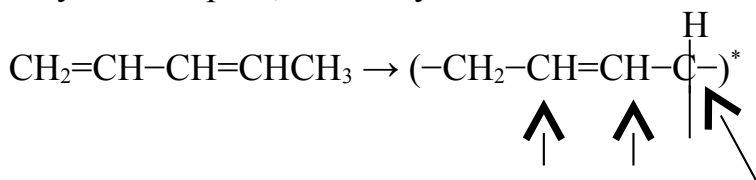


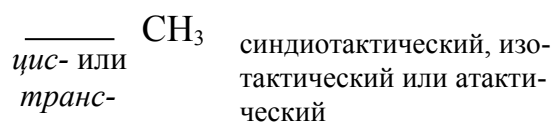
3,4-присоединение

Таким образом, для таких монозамещенных диенов будут характерны четыре вида пространственных изомеров: 1,2-, 3,4-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4.

В случае бутадиена (при $x = \text{H}$) эти звенья идентичны. Очевидно, что 1,2- и 3,4-присоединения формально эквивалентны полимеризации винильного мономера. Вторая двойная связь выступает при этом в качестве заместителя, а полимеры, полученные таким образом, проявляют те же особенности изомерии, как и простые виниловые полимеры.

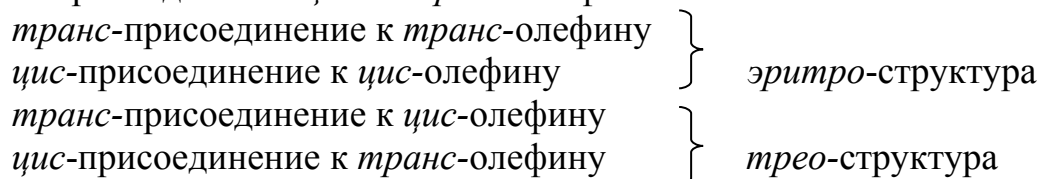
Если диен замещен в положении 1 или 4, то образующиеся полимерные продукты 1,4-присоединения могут проявлять кроме *цис*- и *транс*-изомерии оптическую изомерию, связанную с появлением асимметрического углерода.





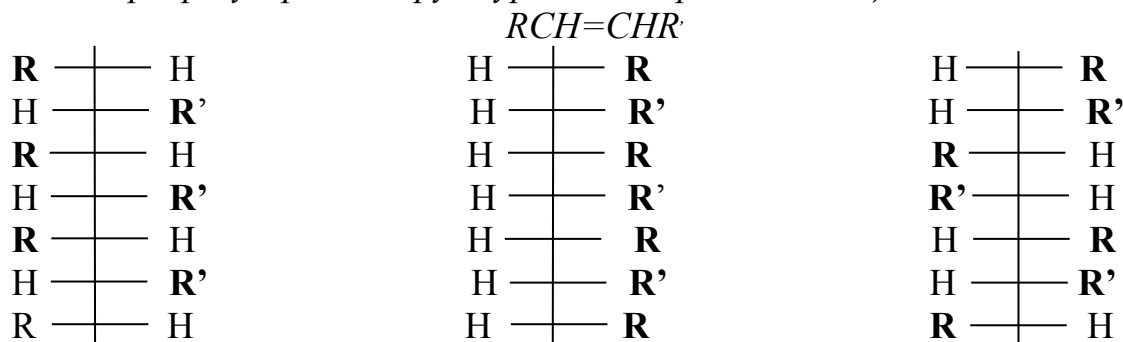
Полимеры, проявляющие высокую степень стереорегулярности, называются *тактическими*.

Для стереорегулярных полимеров, полученных из двух замещенных мономеров типа RCH=CHR , предложено название *диизотактические*. Причем для описания конфигураций последовательности удобно принять номенклатуру, используемую в органической химии для описания стереоспецифического присоединения *цис-* и *транс-*олефиновым звеньям:



По определению соседние асимметрические центры в *эритро*-структуре обладают одинаковой конфигурацией, тогда как в *трео*-структуре конфигурации альтернативны. Таким образом, полимер, полученный из олефина RCH=CHR' может быть обозначен как *эритро*-диизотактический или *трео*-диизотактический. Возможно также существование полимера на основе 1,2-дизамещенного этилена, где асимметрические центры цепи состоят из равного количества *эритро*- и *трео*-структур.

Стереорегулярные структуры полимеров дизамещенного этилена



Если бы макромолекулы были действительно построены таким образом, то это соответствовало бы *цис*-структуре в расположении заместителей, а следовательно, и структура эта обладала бы максимальной потенциальной энергией, поэтому в действительности отдельные группы атомов поворачиваются относительно друг друга на определенный угол. Повороты атомов относительно друг друга приводят к тому, что молекулы стереорегулярных полимеров в пространстве располагаются в виде более или менее сложных спиралей, с разной симметрией, в зависимости от строения (рис. 2).

Стереорегулярная конфигурация энергетически значительно выгоднее, чем атактическая. Это приводит к тому, что даже при химической деструкции в присутствии катализаторов, когда получают низкомолекулярные обрывки макромолекул, последние все-таки сохраняют стереорегулярность.

Стереорегулярные полимеры более склонны к плотной упаковке макромолекул и максимальному сближению цепей и построены только по типу α, β . Также полимеры обладают способностью кристаллизоваться.

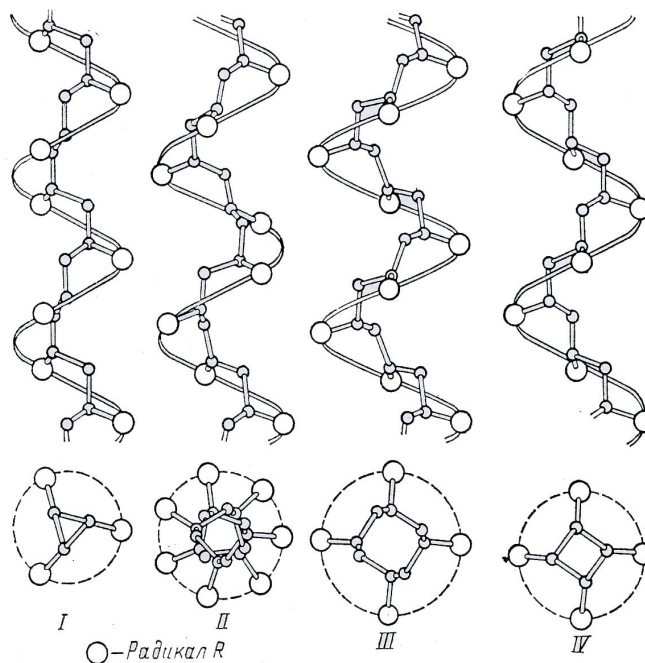


Рис. 2. Спиральные структуры стереорегулярных макромолекул с различной симметрией

Типы радикалов R: (I) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$; (II) $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (III) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_2\text{H}_5$; (IV) $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{F}$

Стереорегулярную структуру имеют, например, природные полимеры, в том числе и натуральный каучук. Получить изопреновый каучук, аналогичный по свойствам природному, – это значит получить искусственный каучук с регулярно построенными макромолекулами. В решении этой задачи приоритет принадлежит нашим ученым.

Стереорегулярность полимера определяет его механические, физические и другие свойства. Например, высококристаллический полипропилен обладает высокими механическими свойствами и прекрасной теплостойкостью. В то же время полипропилен с неупорядоченным строением (атактический) представляет собой мягкий материал, напоминающий каучук. Такой полипропилен не нашел до сих пор существенного практического применения, если не считать его использования в качестве дешевой добавки к дорожному асфальту.

7. СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ

Синтез того или иного полимера состоит из двух этапов: получения мономера и превращения его в полимер.

Мономеры – низкомолекулярные вещества, молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для успешного протекания реакций молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивый цикл или не менее двух реакционноспособных функциональных групп.

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров являются нефть, попутный и природный газы, дающие наиболее чистые соединения (схема 1 и 2).

Несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.

Схема 1

Схема переработки природного и попутного газов в полимеры

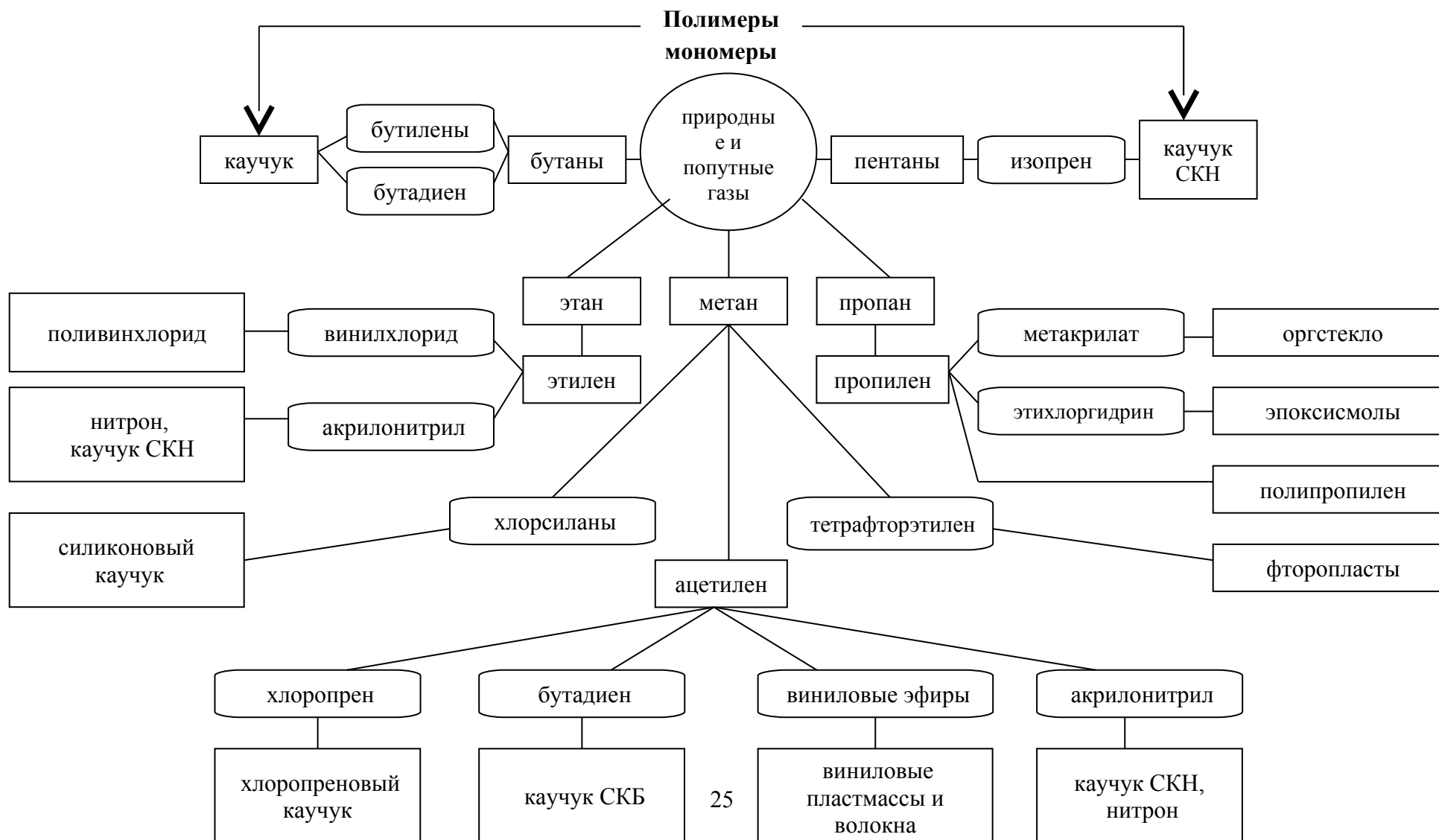
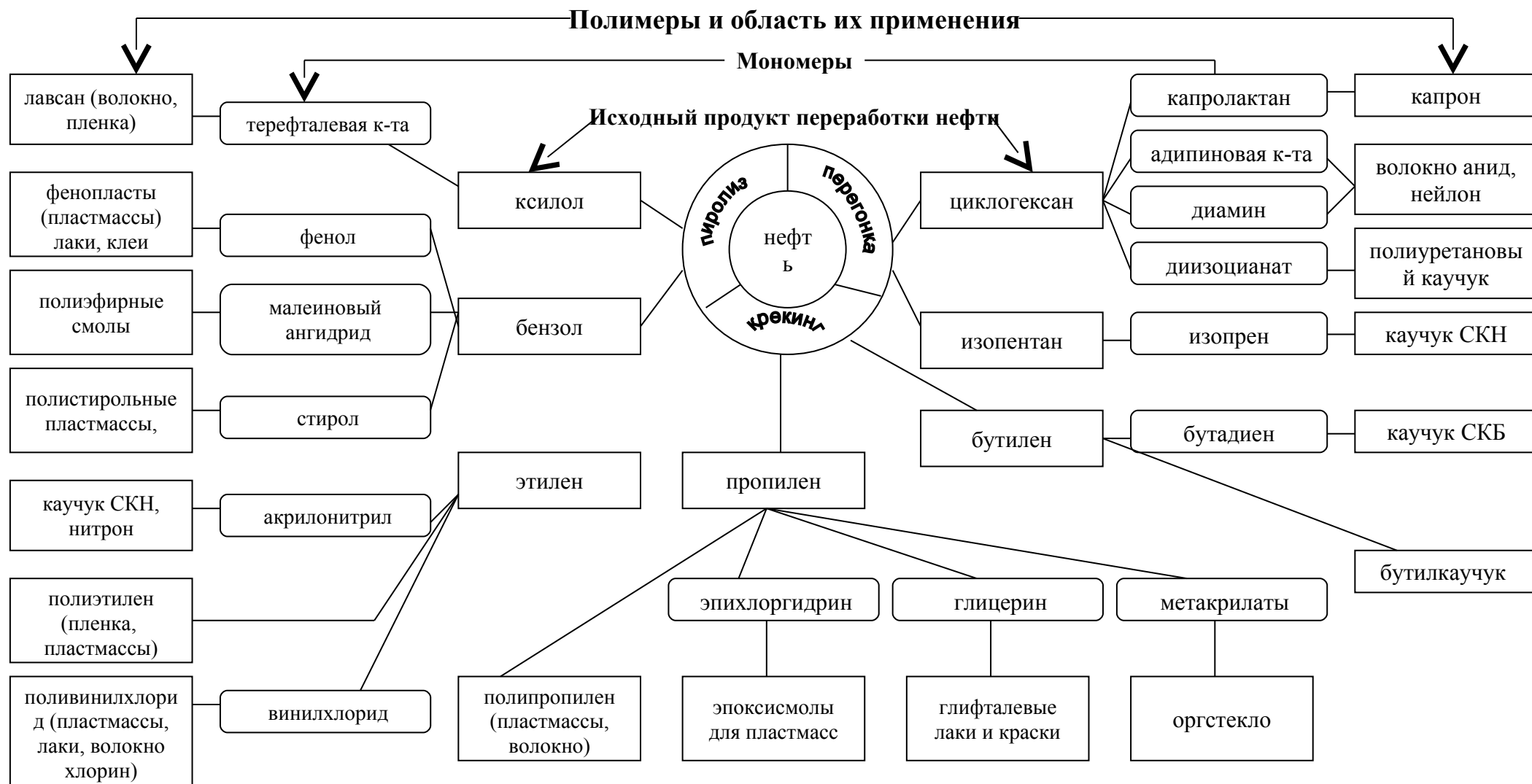


Схема переработки нефти в полимеры



ИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

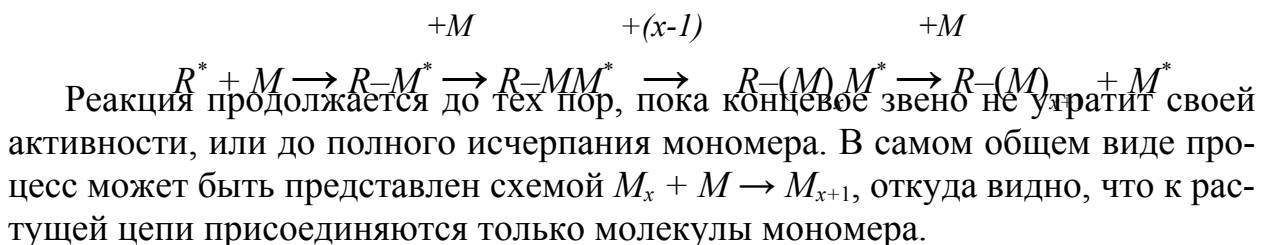
Для синтеза ВМС из мономеров применяются два метода – полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация является, по существу, частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементарный состав.

Поликонденсация, которую можно рассматривать как реакцию замещения, представляет собой процесс образования ВМС, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации ВМС, полученные поликонденсацией, имеют иной элементарный состав по сравнению с исходными мономерами, что объясняется выделением побочных продуктов во время реакции.

Приведенные определения полимеризации и поликонденсации отражают в основном различия в составе и строении мономеров и полимеров. Кроме того, за последние годы все большее значение приобретают так называемые реакции *полиприсоединения*, напоминающие поликонденсацию, но не сопровождающиеся выделением низкомолекулярных побочных продуктов, и процессы полимеризации, при которых образуются существенные количества побочных продуктов. Поэтому в настоящее время намечается тенденция к делению процессов образования полимеров не на основании структурных признаков или состава, а по механизму реакции.

Характерная особенность полимеризационных процессов состоит в том, что присоединение мономера M осуществляется с участием активных центров R^* , причем после каждого акта присоединения возникает новый активный центр:



При поликонденсации рост цепи протекает за счет функциональных групп, присутствующих не только в мономерных молекулах, но и в продуктах их взаимодействия, то есть по схеме $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$, где x и y могут быть единицей или любым другим целым числом. Иначе говоря, в процессе роста цепи участвуют наряду с молекулами мономера, как в процессе полимеризации, еще более крупные частицы, накапливающиеся в ходе реакции.

Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации могут быть сведены к следующим признакам:

Полимеризация

1. Схема реакции: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

2. ВМС образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены.

3. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его качество.

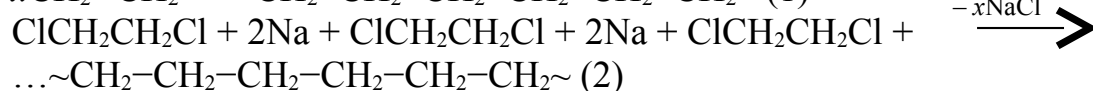
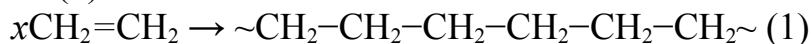
Поликонденсация

1. Схема реакции: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ и также $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

2. ВМС образуются, как правило, только при практически полном завершении реакции. Почти сразу исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно в принципе выделить.

3. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.

Один и тот же полимер может быть синтезирован при помощи как полимеризации, так и поликонденсации; однако, как показывает практика, в одних случаях целесообразно применять полимеризацию, а в других поликонденсацию. Например, теоретически полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена (1) или поликонденсации дихлорэтана с металлическим натрием (2):



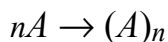
Однако практическое значение имеет первый метод. Так как реакции полимеризации и поликонденсации резко отличаются друг от друга, каждая из этих реакций рассматривается отдельно.

Таким образом, реакция полимеризации характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные и тройные связи. В современной химии термин полимеризация заменен термином *полиприсоединение*, так как реакция полимеризации имеет более широкий смысл. Активность мономера в реакции полиприсоединения в значительной степени зависит от электронных смещений в его молекуле. Чем меньше эффект сопряжения в мономере, то есть чем меньше его молекула поляризована, тем больше активность образующегося из него радикала. Поскольку эффект сопряжения больше сказывается на активности радикала, чем на реакционной способно-

сти мономера, скорость радикальной полимеризации зависит главным образом от активности радикала.

8.1. Полимеризация

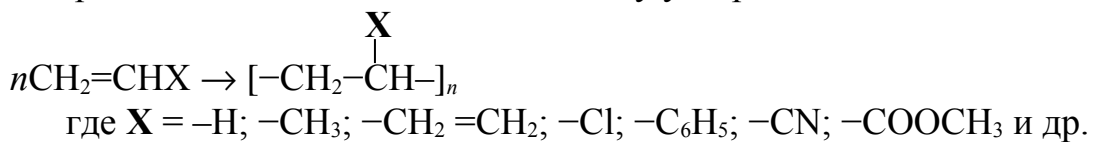
Схема реакции полимеризации в общем виде может быть выражена уравнением



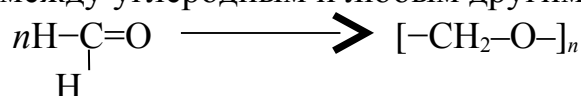
Различают несколько механизмов полимеризации:

- 1) радикальная;
- 2) ионная;
- 3) ионно-координационная (стереоспецифическая);
- 4) ступенчатая;
- 5) сополимеризация.

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



или между углеродным и любым другим атомом:

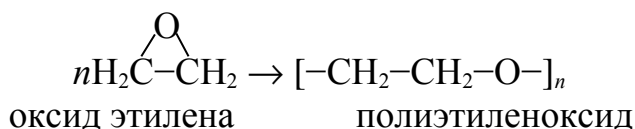


формальдегид

полиметиленоксид

В первом случае образуются карбоцепные полимеры, во втором – гетероцепные.

Возможна полимеризация и неустойчивых предельных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. В этом случае полимеризация происходит за счет размыкания цикла с образованием гетероцепных полимеров:



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

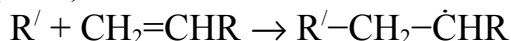
Радикальная и ионная полимеризация протекают по *цепному* механизму. Отличительная особенность цепных реакций заключается в том, что энергия, выделяющаяся на отдельных стадиях, не рассеивается в реакционной среде, а расходуется на осуществление следующих стадий.

8.1.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – один из распространенных способов синтеза полимеров. Активным центром такой полимеризации является свободный радикал. Как и всякий цепной процесс, радикальная полимеризация протекает через три основные стадии.

Инициирование (образование активного центра).

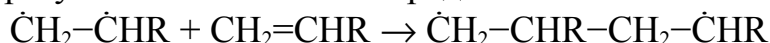
На этой стадии происходит образование свободного радикала ($R\cdot$), который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями (мономерами):



В зависимости от условий образования свободных радикалов, начинающих реакционную цепь, различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную.

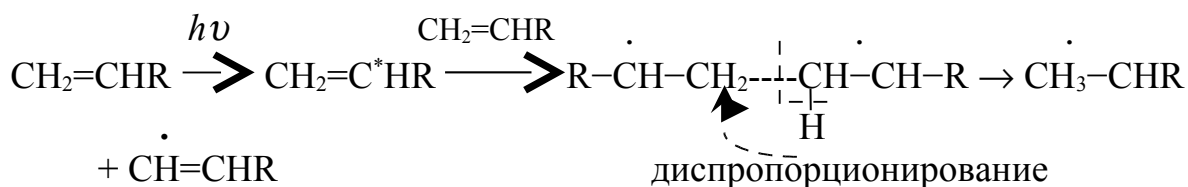
При *термической полимеризации* свободные радикалы образуются из мономеров под действием высоких температур (700–1000 °C). Происходящий при этом разрыв двойной связи в молекуле приводит к появлению бирадикала

$CH_2=CHR \rightarrow \dot{C}H_2-\dot{C}HR$ который, взаимодействуя с молекулой мономера, образует более сложный бирадикал



Он, в свою очередь, в последующем превращается в монорадикал. Следует, однако, отметить, что термическая полимеризация не имеет пока широкого применения, так как ее скорость сравнительно невелика.

Фотохимическая полимеризация иницируется при возбуждении молекул мономера излучением света ($\lambda < 400$ нм). Возбужденная таким образом молекула взаимодействует со второй молекулой мономера с образованием бирадикала, который затем диспропорционируется на два монорадикала:



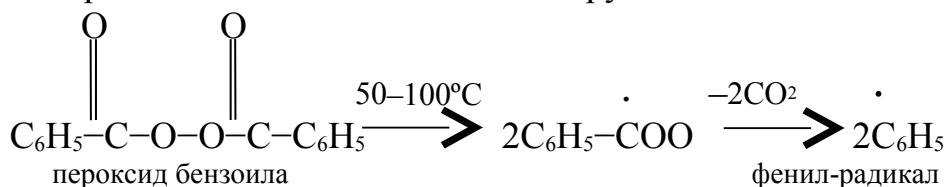
Так как образование активных центров при фотополимеризации протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, процесс может проводиться при температурах, при которых полимеризация, иницируемая другими методами, не протекает. При фотохимическом иницировании полиме-

ризация продолжается иногда после прекращения светового облучения («темновой» период) за счет активных центров, возникших при облучении.

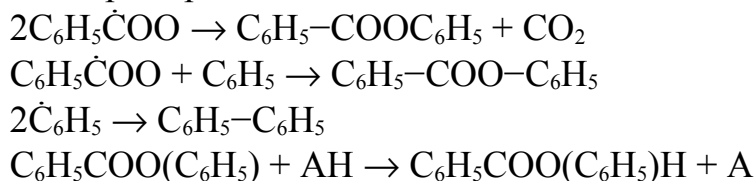
Радиационная полимеризация протекает при действии на мономеры α -, β -, γ - и R -излучения. Образующиеся при этом свободные радикалы инициируют затем реакцию полимеризации.

Наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является *инициированная полимеризация*. Она активизируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации (химическое инициирование). Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (O–O, N–N, S–S, O–N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера (при ее активации).

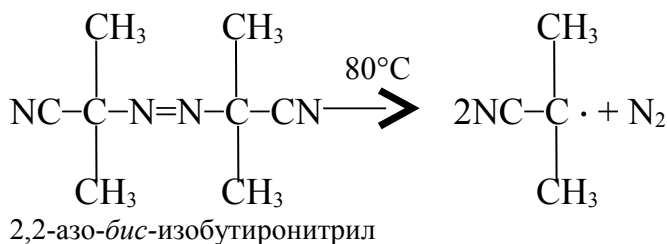
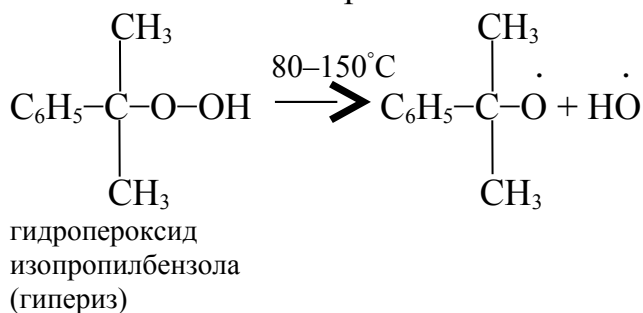
Такие соединения называют *инициаторами* полимеризации. Зачастую в качестве инициаторов могут быть органические пероксиды и гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения и другие вещества:

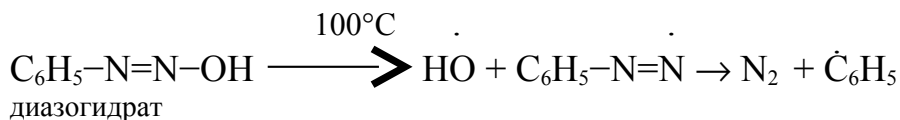


При распаде пероксида бензоила образуются бензоатные и фенильные радикалы. Оба радикала могут соединяться с молекулами мономера, инициируя полимеризацию. Но, наряду с этим, они могут участвовать и в побочных реакциях. Например:



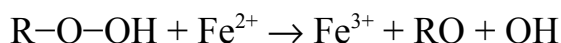
АН – присутствующие в реакционной смеси водородсодержащие вещества, в том числе и мономер.





Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакционную среду специальных восстановителей – *промоторов* и *активаторов*.

Промоторы возбуждают химическую реакцию, действуя только в начале процесса, а активаторы поддерживают активность катализатора (инициатора) в течение всего процесса. Эти вещества способствуют образованию свободных радикалов из инициаторов при более низких температурах (окислительно-восстановительное инициирование). Роль таких добавок могут выполнять соли Fe^{2+} и других металлов, а также пирогаллол, третичные амины, аскорбиновая кислота и другие:



Количество вводимого инициатора обычно невелико (0,1–1 %). Общая скорость радикальной полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из величины концентрации инициатора:

$$U = k [I], \text{ где } [I] - \text{концентрация инициатора.}$$

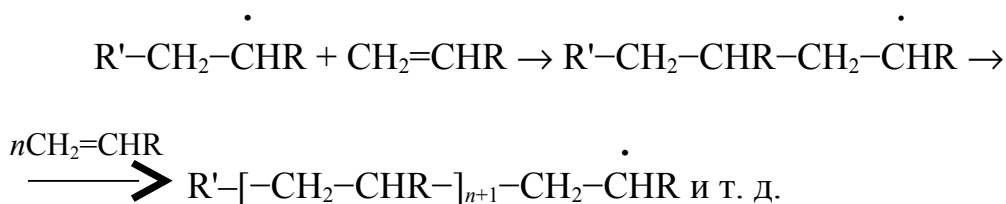
В тоже время средняя степень полимеризации P обратно пропорциональна корню квадратному из этой величины:

$$P = K \sqrt{\frac{1}{[I]}}.$$

Таким образом, при увеличении концентрации инициатора ускоряется процесс радикальной (инициированной) полимеризации с одновременным снижением средней степени полимеризации (а значит, и молекулярной массы полимера).

Рост цепи

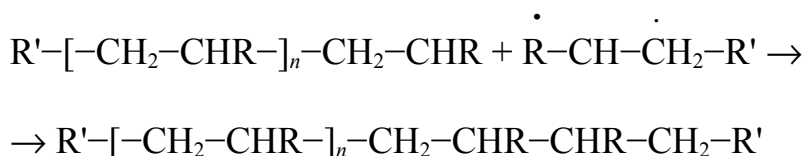
Процесс роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз промежуточному радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Другими словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее роста *свободным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



В результате таких последовательных реакций присоединения двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергии δ - и π -связей.

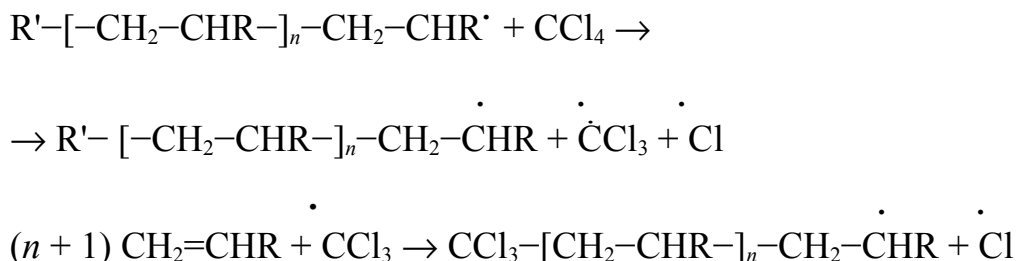
Обрыв цепи

Конец роста цепи связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов (*реакция рекомбинации*), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту:



Обрыв цепи может протекать и за счет процесса диспропорционирования (см. с. 33).

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



Такие реакции называют реакциями передачи цепи или *теломеризации*. В данном случае передача цепи происходит через растворитель – тетрахлорид углерода. Вероятность такой передачи увеличивается с повышением температуры полимеризации. При этом скорость реакции полимеризации не уменьшается, но, так как реакционная цепь распадается на несколько молекулярных цепей, степень полимеризации образующегося полимера заметно понижается. Изменяя таким образом соотношение количества мономера и растворителя, можно получать полимеры с различной молекулярной массой. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называют *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют тетрахлорид углерода, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Реакции обрыва и передачи цепи часто используют в практических целях для стабилизации мономеров при их хранении. Это необходимо для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров и для управления процессом полимеризации в целом. Для этого часто при взаимодействии со свободными радикалами образуют малоактивные частицы, не способные в дальнейшем инициировать процесс полимеризации. Если следует только уменьшить скорость полимеризации, а не остановить процесс окончательно, применяют специальные вещества – *замедлители*.

Характер действия ингибиторов и замедлителей практически одинаков, а различие между ними скорее количественное, чем качественное.

Методом радикальной полимеризации получены такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутадиенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др. По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в ряд: бутадиен > стирол > метилметакрилат > винилхлорид.

8.1.2. Ионная полимеризация

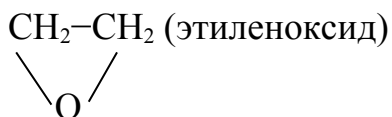
Если в радикальной полимеризации активным центром является радикал, то в ионной – *ионы*. Полимеризация, при которой ее активный центр – заряд иона – передается последовательно по макромолекулярной цепи при ее росте, называется *ионной полимеризацией*.

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

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, способствующих образованию ионов. Но, в противоположность инициаторам, они не входят в состав полимера, то есть не расходуются в процессе полимеризации; поэтому ионная полимеризация называется также *каталитической*.

Особенностью ионной полимеризации является ее очень высокая скорость при низких температурах (от -50 до -70°C). Эта скорость зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

По ионному механизму могут полимеризоваться соединения с кратными связями: $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и гетероциклические соединения с неустойчивым циклом, например



8.1.2.1. Катионная (карбониевая) полимеризация

Этот тип полимеризации протекает через образование катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными

свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион – *ион карбония*. Катализаторами катионной полимеризации могут быть протонные кислоты HClO_4 , H_2SO_4 , HCl и катализаторы Фриделя – Крафтса (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , SiCl_4 и др.). Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок – *сокатализаторов НВ*: вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов. Сокатализаторы существенно влияют на активность катализаторов, которые способны взаимодействовать с ними.

По катионному механизму получаются, например, производные этилена с электронодонорными заместителями, карбонильные гетероциклические соединения, а также нитрилы (изобутилен, триоксан, тетрагидрофуран). Катионная полимеризация протекает через три основные стадии.

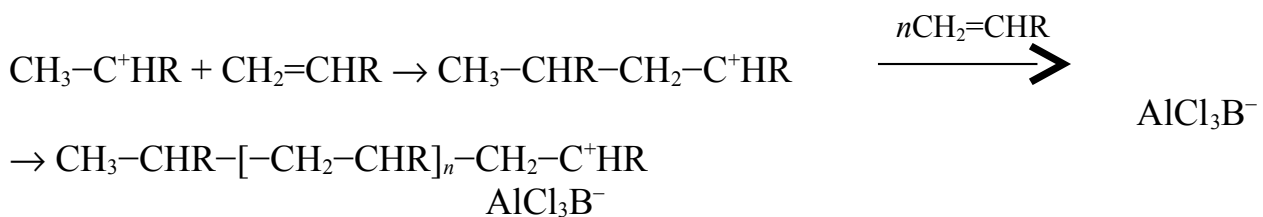
1. Инициирование. На этой стадии происходит взаимодействие катализатора (AlCl_3) и сокатализатора (НВ) с образованием комплексного соединения, которое проявляет свойства сильной кислоты:

$\text{AlCl}_3 + \text{HB} \rightarrow [\text{AlCl}_3\text{B}]^-\text{H}^+$ эта кислота, отдавая протон молекуле мономера, превращает его в карбониевый ион, уравновешенный комплексным противоионом (ионная пара):

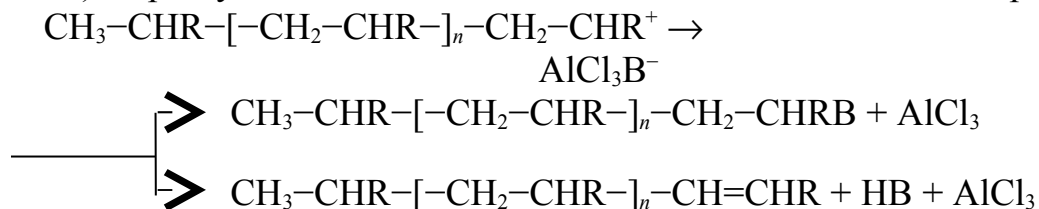
$$[\text{AlCl}_3\text{B}]^-\text{H}^+ + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}^+\text{HR} + \text{AlCl}_3\text{B}^- (\sigma, \pi\text{-сопряжение}).$$

Большое значение имеет характер заместителя в мономере. Электронодонорные заместители создают избыток электронной плотности на противоположном конце молекулы мономера и этим способствуют присоединению протона (или положительно заряженного иона). Таким образом, в катионной полимеризации особую активность могут проявлять такие мономеры, как пропилен, бутилен, изобутилен, диены.

2. Рост цепи. В процессе роста цепи поляризованные молекулы мономера присоединяются к растущему иону, «внедряясь» между макрокарбокатионом (со стороны его заряженной части) и противоионом (AlCl_3B^-):



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



В результате обрыва цепи катализатор снова выделяется в свободном виде.

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, а средняя степень полимеризации от concentra-

ции катализатора не зависит, но прямо пропорциональна концентрации мономера:

$$V = k[K], P = k[M],$$

где $[K]$ – концентрация катализатора,

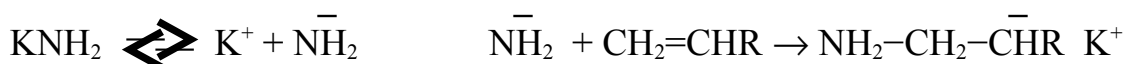
$[M]$ – концентрация мономера.

8.1.2.2. Анионная (карбанионная) полимеризация

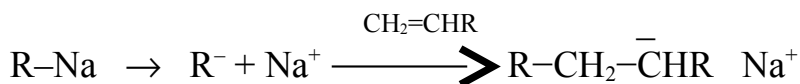
Эта полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. Катализаторами здесь служат электронодонорные вещества – основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения (бутилнатрий, трифенилметилнатрий, $Al(C_2H_5)_3$ и его комплексы и др.), гидриды металлов (LiH , $NaNH_2$), амид калия KNH_2 . К анионной полимеризации более склонны акрилаты ($CH_2=CH-COOR$), стирол, диены. В качестве активного центра у них выступает карбанион.

Приведем механизм анионной полимеризации в присутствии катализатора (KNH_2) в среде жидкого аммиака при низких температурах.

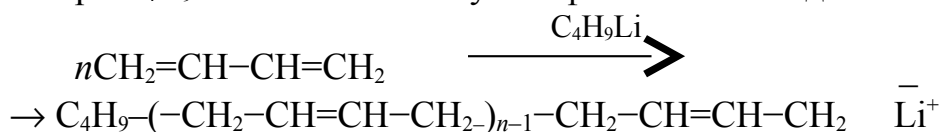
Инициирование:



В присутствии *металлоорганических соединений* ($R-Na$) образование активного центра происходит внедрением мономера по поляризованной связи металл – углерод:



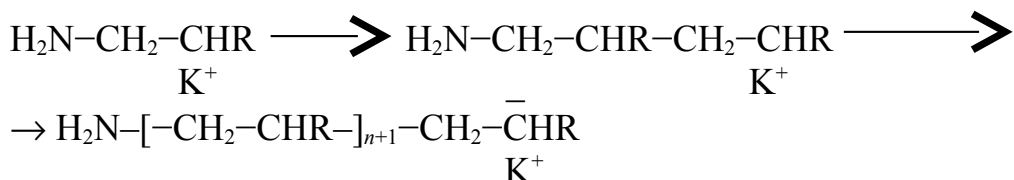
Например, анионная полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии катализатора C_4H_9Li начинается с нуклеофильной атаки диена алкиланионом $C_4H_9^-$:



Электроноакцепторные заместители (R) в молекуле мономера способствуют присоединению аниона. Оттягивая электронную плотность, они создают дефицит электронов на конце молекулы, к которому присоединяется отрицательно заряженная группа (NH_2^- , R^-). В реакции анионной полимеризации могут активно участвовать метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и другие.

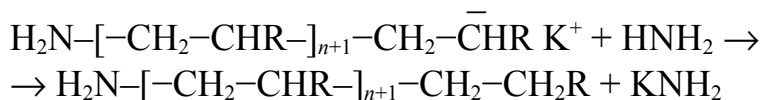
Рост цепи:





В процессе этой реакции, как и при катионной полимеризации, мономер занимает место между макрокарбокатионом и противоионом.

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



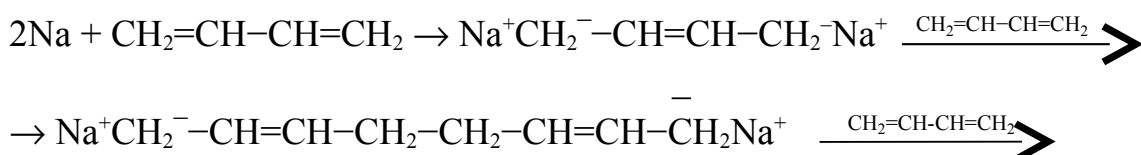
Установлено, что скорость анионной полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и корню квадратному из концентрации катализатора:

$$V = k [\text{M}]^2 \sqrt{[\text{K}]}, \text{ где } [\text{M}] - \text{концентрация мономера};$$

$$[\text{K}] - \text{концентрация катализатора}.$$

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

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



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

Впервые синтез каучука из бутадиена методом анионной полимеризации с применением металлического натрия в промышленных масштабах был осуществлен в нашей стране.

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

акрилонитрил > метакрилонитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен.

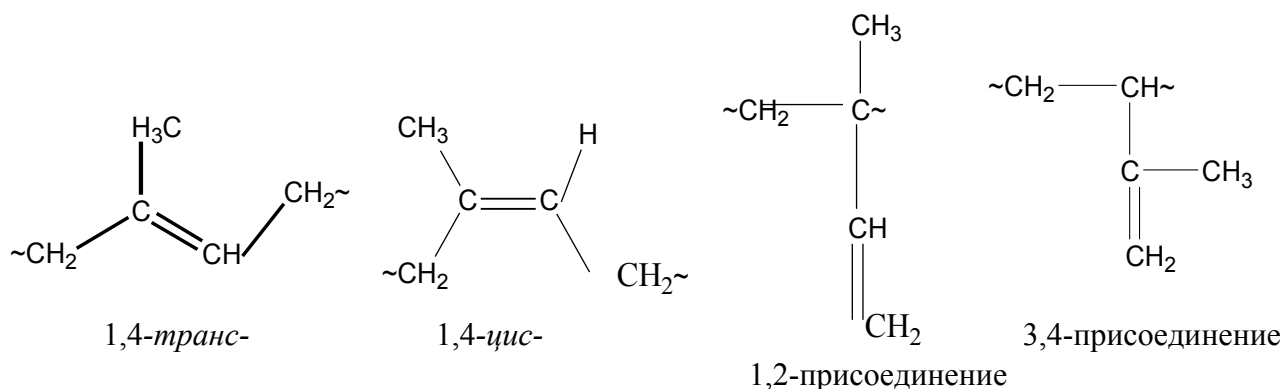
Сейчас методом анионной полимеризации осуществляется промышленное производство полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силосанов, каучуков.

8.1.2.3. Ионно-координационная полимеризация

Иногда называется *стереоспецифической* полимеризацией и отличается от ионной тем, что акту присоединения мономера предшествует его координация на активном центре или катализаторе. Координация мономера может иметь место как при анионной (что более характерно), так и при катионной полимеризации.

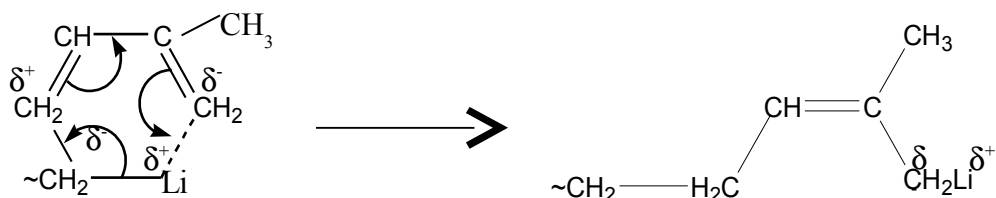
Анионно-координационная полимеризация диенов

В зависимости от условий полимеризации в полимерной цепи изопрена $\overset{1}{\text{CH}}_2 = \overset{2}{\text{C}}\text{CH}_3 - \overset{3}{\text{CH}} = \overset{4}{\text{CH}}_2$ могут быть обнаружены четыре типа изомерных звеньев:



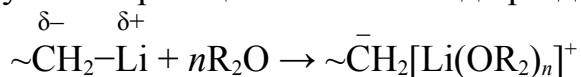
Цифры в названиях изомерных звеньев обозначают номер атома углерода, входящего в основную цепь молекулы изопрена.

Впервые полимеризацию изопрена в присутствии катализатора – металлического натрия – осуществил в 1932 году С. В. Лебедев, что привело к созданию промышленности синтетического каучука в России. В 1954 году А. А. Коротков получил из изопрена стереорегулярный каучук, применив в качестве катализатора литийорганические соединения. При полимеризации на литии или литийорганических соединениях стереорегулярный 1,4-*цис*-полиизопрен образуется лишь в углеводородных средах. Это объясняется координацией мономера на полярном, но не диссоциированном активном центре $-\text{C}^{\delta-}-\text{Li}^{\delta+}$, в результате чего мономерное звено принимает конфигурацию, соответствующую 1,4-*цис*-структуре:

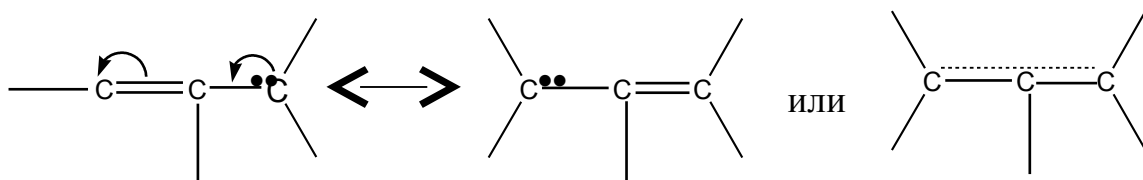


Добавление всего лишь нескольких процентов электронодонорных соединений – эфира, тетрагидрофурана, алкиламинов и других веществ – резко изменяет микроструктуру образующегося полиизопрена – становится преоб-

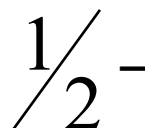
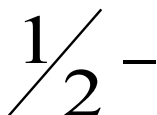
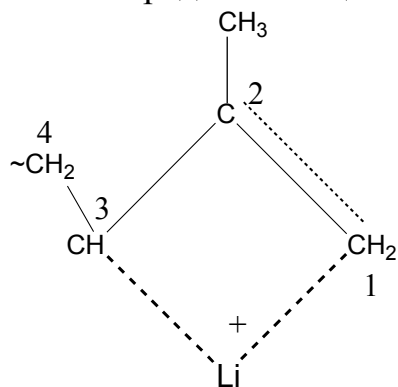
ладающей 1,4-*транс*- (80–90 %) и 3,4-структура (10–20 %). Электронодонорное соединение способствует поляризации связи C–Li до разделения на ионы:



В этом случае микроструктуру цепи полимера определяет координация иона Li^+ с концевым звеном макроиона, которое имеет аллильную структуру. В аллильной структуре π -электроны делокализованы и, следовательно, два крайних атома углерода по электронной плотности эквивалентны. Для карбаниона это выражается следующим образом:



С учетом этого координацию иона Li^+ с конечным звеном цепи изопрена, несущим заряд, можно представить циклической структурой.



Мономер может присоединяться как к первому, так и к третьему атому углерода, что приводит к 1,4-*транс*- или 3,4-структуре.

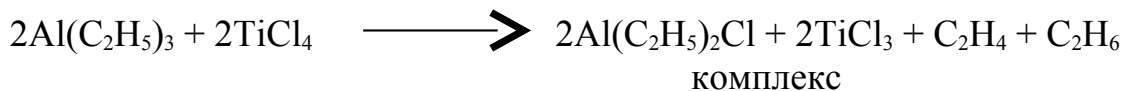
Полимеризация на катализаторах Циглера – Натта

В 1955 году немецкий химик Карл Циглер предложил каталитическую систему, состоящую из триэтилалюминия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и хлорида титана TiCl_4 , для синтеза полиэтилена в мягких условиях – при температуре 50–80 °С и давлениях, не превышающих 1 МПа. Затем итальянский химик Джулио Натта использовал этот катализатор для получения кристаллизующихся полипропилена и полистирола. Для объяснения причины кристаллизации этих полимеров он впервые ввел понятие о стереорегулярных макромолекулах.

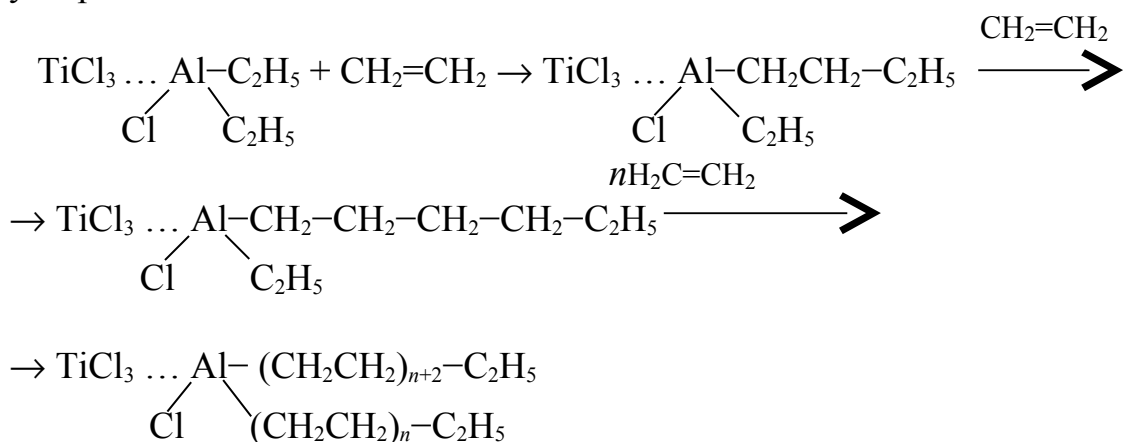
В настоящее время к группе катализаторов Циглера – Натта относят каталитические системы, образующиеся при взаимодействии органических соединений непереходных элементов I–III групп и солей переходных элементов

IV–VIII групп. Известны гетерогенные и гомогенные катализаторы Циглера – Натта. На первых в основном получают изотактические полимеры, на вторых могут быть получены также и синдиотактические.

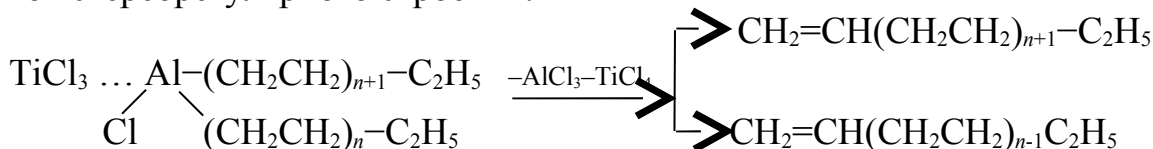
Механизм анионно-координационной полимеризации в присутствии катализатора Циглера – Натта можно представить следующим образом. При взаимодействии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 образуется *активный комплекс*:



Выпавший из раствора TiCl_3 адсорбируется поверхностью хлордиэтилалюминия, создавая центры активации, к которым присоединяются молекулы мономера путем внедрения между атомом алюминия и этильной группой. Все последующие акты присоединения мономеров протекают с удлинением углеродной цепи комплекса:

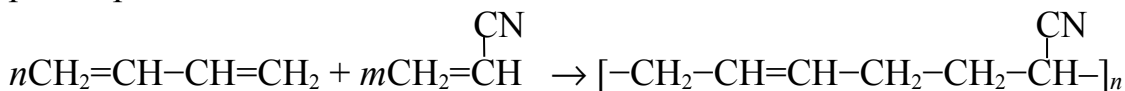


При распаде комплекса образуется смесь высокомолекулярных продуктов стереорегулярного строения:

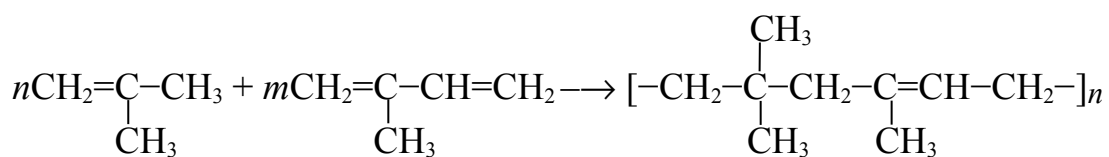


8.2. Сополимеризация

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



Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью:



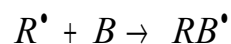
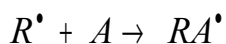
На химическое состояние сополимеров в ионной сополимеризации оказывают влияние катализатор и растворитель.

При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их отдельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции участвует несколько мономеров.

Сополимеризация широко используется в практике, поскольку является простым и очень эффективным методом модификации свойств крупнотоннажных полимеров. Наиболее распространена и изучена двухкомпонентная или бинарная сополимеризация.

Макромолекулы сополимеров состоят из элементарных звеньев всех мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси. Каждый мономер придает сополимеру, в состав которого он входит, свои свойства, при этом свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров. Так, содержание небольшого количества стирола в цепях поливинилацетата повышает температуру стеклования последнего, устраняет свойство хладотекучести и увеличивает его поверхностную твердость.

Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем закономерности гомополимеризации. Если при гомополимеризации имеется один тип растущего радикала и один мономер, то при бинарной сополимеризации, в которой участвует всего два мономера, существует по крайней мере четыре типа растущих радикалов. Действительно, если два мономера *A* и *B* взаимодействуют со свободными радикалами R^\bullet , возникшими при распаде инициатора, образуются первичные радикалы, один из которых имеет концевое звено *A*, а второй – *B*:



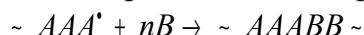
Каждый первичный радикал может реагировать как с мономером *A*, так и с мономером *B*.

Реакции сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму. При ионной сополимеризации значительное влияние на процесс оказывает природа катализатора и растворителя. Поэтому сополимеры, получаемые из одних и тех же сомономеров при одинаковом исходном соотношении в присутствии разных катализаторов, имеют разный химический состав. Так, сополимер стирола и акрилонитрила, синтезированный в присутствии пероксидов, содержит 58 % стирольных звеньев. Вместе с тем,

при анионной сополимеризации на катализаторе C_6H_5MgBr содержание в макромолекулах звеньев стирола составляет 1 %, а при катионной полимеризации в присутствии $SnCl_4$ – 99 %.

В практическом отношении интересны блок- и привитые сополимеры. В макромолекулах этих сополимеров существуют участки большой протяженности из звеньев обоих сомономеров.

Блоксополимеры получают разными методами. Во-первых, при анионной полимеризации одного мономера возникающие «живые» цепи, то есть макромолекулы, могут инициировать полимеризацию другого мономера

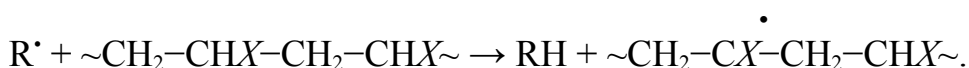


Во-вторых, при интенсивном механическом воздействии на разные полимеры происходит деструкция цепей и образование макрорадикалов. Макрорадикалы, взаимодействуя между собой, формируют блоксополимеры.

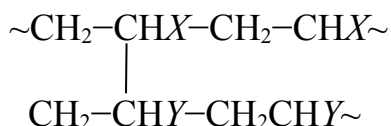
Блоксополимеры могут образовываться также из олигомеров за счет взаимодействия концевых групп.

Привитые сополимеры получают, как правило, взаимодействием мономера с полимером и реже взаимодействием двух разных полимеров между собой. Так как в этих процессах используются реакции передачи цепи с превращением полимерных молекул в макрорадикалы, в состав макромолекул часто вводят атомы или группы с повышенной подвижностью (например, бром), что ускоряет реакцию передачи цепи. Так, если в реакционной среде находится полимер на основе мономера $CH_2=CHX$, мономер $CH_2=CHY$ и инициатор, процесс образования привитого сополимера протекает так:

Сначала возникает макрорадикал:



Затем этот макрорадикал инициирует полимеризацию мономера с образованием боковых ветвей:



Получение блок- и привитых сополимеров почти всегда сопровождается образованием гомополимеров из присутствующих в зоне реакции мономеров.

8.3. Способы полимеризации

Способы проведения процессов полимеризации очень разнообразны. В промышленности применяют следующие способы полимеризации: блочный, в растворителе, эмульсионный, суспензионный, в твердой и газовой фазе.

А. Полимеризация в газовой фазе используется для получения ограниченного числа полимеров. Мономер – газ. Важным преимуществом газовой фазы является отсутствие растворителя и необходимости выделения готового полимера из раствора. Промышленное значение в настоящее время

имеет лишь газофазная полимеризация этилена, протекающая в присутствии небольшого количества кислорода, играющего роль инициатора, при высоком давлении – до 2000 атм.

Б. Полимеризация в твердой фазе. Ее природа пока не установлена (ионный или радикальный характер). Особенность этой полимеризации в том, что она протекает при температурах ниже температуры плавления полимеров. Отсутствие жидкой фазы ограничивает возможность инициирования процесса, в частности возможность тепловой активации. Поэтому наиболее употребительными методами инициирования в твердой фазе являются радиационно-химические и фотохимические

В. Полимеризации в блоке подвергаются жидкие мономеры в присутствии растворенных в них инициаторов (могут быть органические примеси). Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае полимер образуется в формах, помещаемых в обогреваемые камеры. В зависимости от используемой формы готовое изделие может иметь вид пластины, трубы и т. д. Непрерывная полимеризация проводится в полимеризационных башнях. Мономер, проходя через башню, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении продвижения полимера. В последнюю зону поступает готовый полимер, где он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые нарезаются на гранулы (так получают, например, прозрачное органическое стекло из стирола и метилметакрилата).

Г. Полимеризация в растворителях осуществляется в среде, растворяющей либо мономер и полимер, либо только мономер. В первом случае продукт реакции – раствор полимера в растворителе. Этот продукт используют в виде лака или отделяют полимер от растворителя. Отделяют полимер отгонкой растворителя либо осаждением полимера, добавляя осадитель (например, воду). Во втором случае полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием. В растворе проводят главным образом ионную полимеризацию.

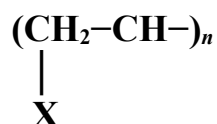
Д. Полимеризация в эмульсиях протекает с большими скоростями и позволяет получать полимеры с высокомолекулярной массой в виде порошка или водных эмульсий. При эмульсионной полимеризации мономер находится в диспергированном состоянии в водной среде, содержащей эмульгатор. Продукт полимеризации – водная дисперсия полимера – **латекс**. Выделяют полимер из латекса добавлением электролита для разрушения поверхностной пленки эмульгатора.

Е. Суспензионную полимеризацию проводят в жидкости, не растворяющей мономер, обычно в воде. Размер капель мономера в водной фазе в сотни раз больше (от 1 мкм до 1 мм), чем при эмульсионной полимеризации. Также добавляются эмульгаторы, образующие с каплями мономера дисперсию. Инициаторы – органические пероксиды, растворимые в мономере (не в воде). Получаемые частицы имеют форму бисера или гранул. Полимер легко отделяется от водной фазы в центрифуге без специальной коагуляции. Стабилиза-

торы суспензии легко отмываются с поверхности гранул, полимер содержит мало примесей. Недостаток метода – загрязнение сточных вод.

8.4. Высокомолекулярные соединения, получаемые реакцией полимеризации

Наиболее распространенные ВМС, полученные методом полимеризации, относятся к группе виниловых полимеров с общей формулой



где $\text{X} = -\text{H}; -\text{CH}_3; -\text{CH}=\text{CH}_2; -\text{C}_6\text{H}_5; -\text{C}=\text{N}; -\text{OCOCH}_3; -\text{Cl}$.

Свойства, структура, условия получения и области применения некоторых важнейших полимеров этого типа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Название полимеров	Мономеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Полиэтилен	Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ <i>Низкого давления:</i> – ионная полимеризация; – низкое и нормальное давление; – катализаторы Циглера – Натта; <i>Высокого давления:</i> – радикальная полимеризация; – высокое давление; – высокая температура	Линейная структура, высокая степень кристалличности, большая плотность. Средняя $M_r = 50-800$ тыс. Твердость незначительная, неустойчив к высоким температурам. В тонком слое полиэтилен прозрачен	Пленка используется для упаковки, теплиц, трубы для воды и агрессивных жидкостей, шланги, декоративные плитки и покрытия против коррозии и атмосферных воздействий, предметы быта
Полипропилен	Пропилен $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$ – ионная полимеризация; – катализаторы Циглера – Натта	Средняя $M_r = 300-700$ тыс. Отличается значительно большей прочностью, чем полиэтилен, линейная структура, способен кристаллизоваться, термопластичен	Водопроводные трубы, облицовочный материал с антикоррозионными свойствами. Пленка применяется в качестве упаковки, гидроизоляционного материала. При

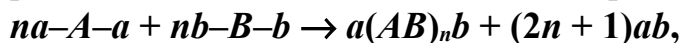
				добавлении порошка в асфальт последний становится более прочным, износостойким, термостойким. Для получения канатов, деталей и др.
Поливинилхлорид (ПВХ)	Винилхлорид (моноклорэтан) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$ – радикальная полимеризация; – в эмульсии (эмульгаторы: поливиниловый, спирт, желатин, полиакриловая кислота и др.)	Средняя $M_r = 62-155$ тыс. Обладает высокой прочностью, устойчивостью к агрессивным средам, электроизоляционными свойствами (винипласт, непластифицированный ПВХ). Пластифицированный ПВХ – пластикат – мягкий, морозостойкий материал	Линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы для емкостей и бассейнов, обои, трубы, не боящиеся коррозии, поручни, пенопласт (на бумажной основе), искусственная кожа, плащи и др.
Полистирол	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$ – радикальная полимеризация; – блочный или эмульсионный метод; – инициаторы	Блочный полистирол имеет среднюю $M_r = 60-200$ тыс. Характеризуется высокой чистотой, пропускает до 90 % излучения видимой части спектра. Сополимер с синтетическим каучуком ударопрочный материал.	Декоративные плитки, стекла, изоляция холодильников, тепло- и звукоизоляция, канализационные трубы, санитарно-техническое оборудование, лаки, краски, пленки для гидроизоляции, бытовые изделия и др.

8.5. Поликонденсация

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

В процессе поликонденсации происходит взаимодействие функциональных групп, содержащихся в молекулах мономеров ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и галогены, др.). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее чем бифункциональны.

В общем виде реакцию поликонденсации можно выразить схемой:



где *A* и *B* – радикалы, входящие в состав молекул, реагирующих низкомолекулярных веществ (мономеров);

a и *b* – функциональные группы, участвующие в реакции;

ab – низкомолекулярные соединения, образующиеся в виде побочного продукта при реакции.

8.5.1. Классификация

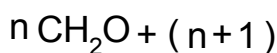
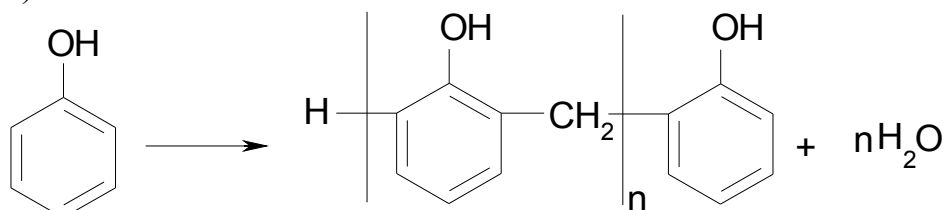
Чаще всего из полимеров поликонденсационного типа выделяют следующие: *формальдегидные* (феноло-, мочевино-, меламиноформальдегидные), *сложноэфирные*, *амидные*, *эпоксидные*.

Формальдегидные

Феноло-формальдегидные:

а) *новолачные смолы*:

(получают при небольшом избытке фенола с катализатором HCl и другими кислотами)

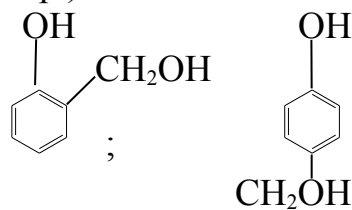


$$n = 8$$

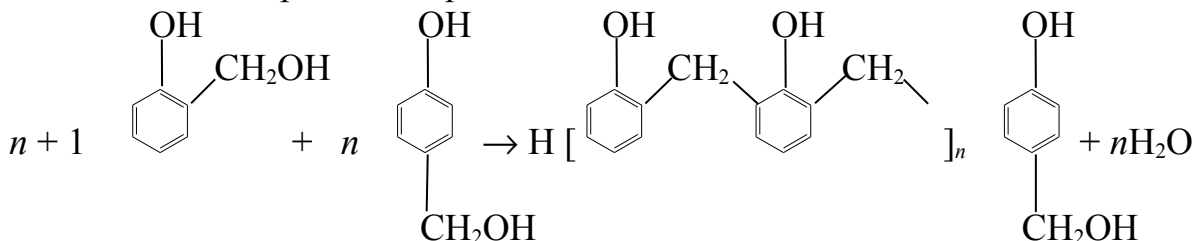
б) *резольные смолы*:

(катализатор – основания; при небольшом избытке CH₂O)

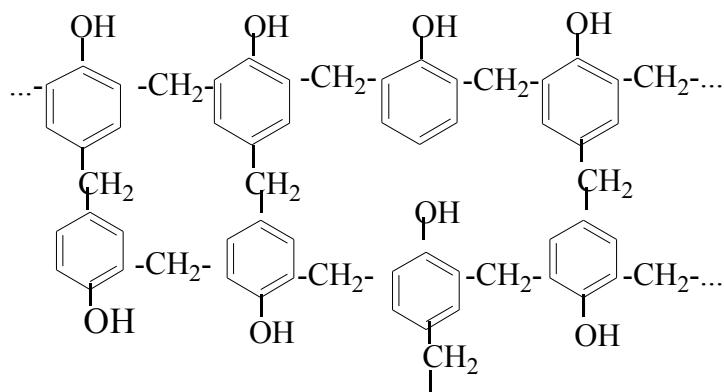
I стадия – образование *фенолспиртов* (и др.)



II стадия – образование *резолы*:

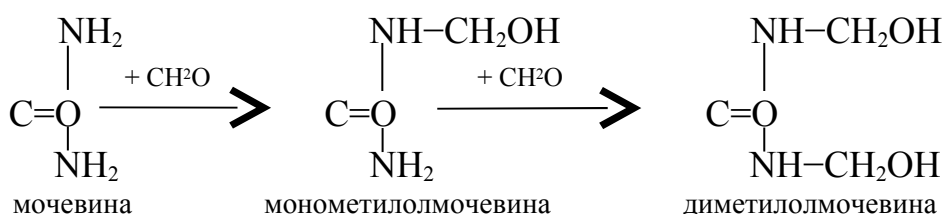


На III стадии резолы переходят в *резиты* (продукт с пространственной структурой):

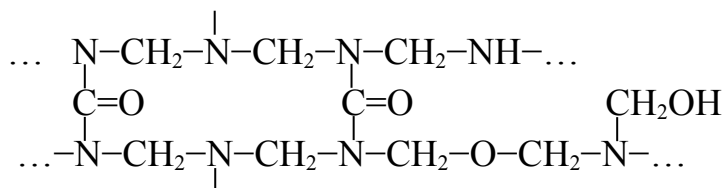


Мочевино-формальдегидные

получают путем конденсации мочевины с формальдегидом. На первой стадии образуются промежуточные продукты (метилольные производные),

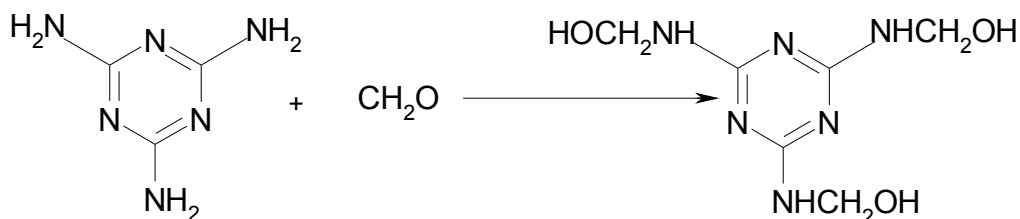


между которыми и мочевиной протекает последующая конденсация, с образованием продукта с пространственной структурой (упрощенно):



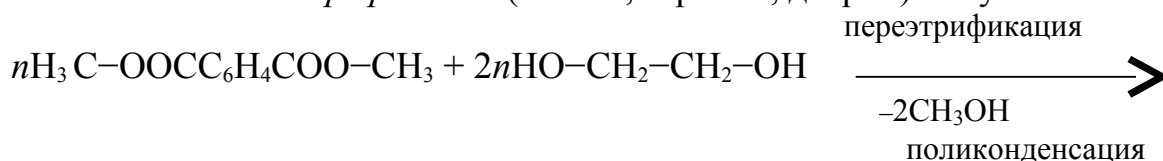
Меламино-формальдегидные

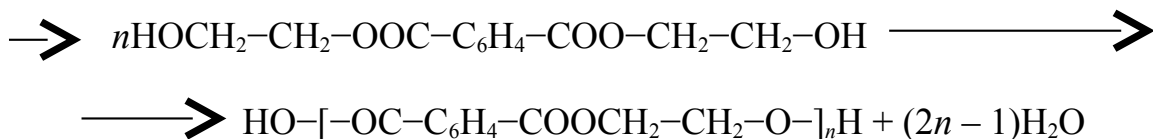
При взаимодействии меламина с избытком формальдегида на первой стадии образуется триметилолмеламин, который в слабокислой среде подвергается самоконденсации:



Сложноэфирные

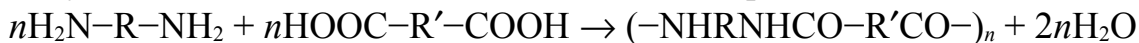
Полиэтилентерефталат (лавсан, терилен, дакрон) получают по схеме:



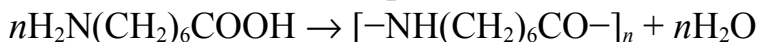


Полиамидные

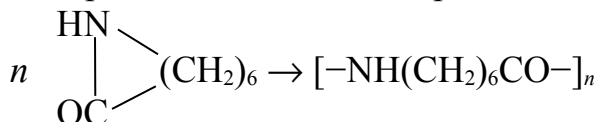
получают поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами.



Энант (полиамид-7) $[\text{--NH(CH}_2)_6\text{CO--}]_n$. Получают поликонденсацией ω -аминоэнантовой кислоты при $\sim 260^\circ\text{C}$:

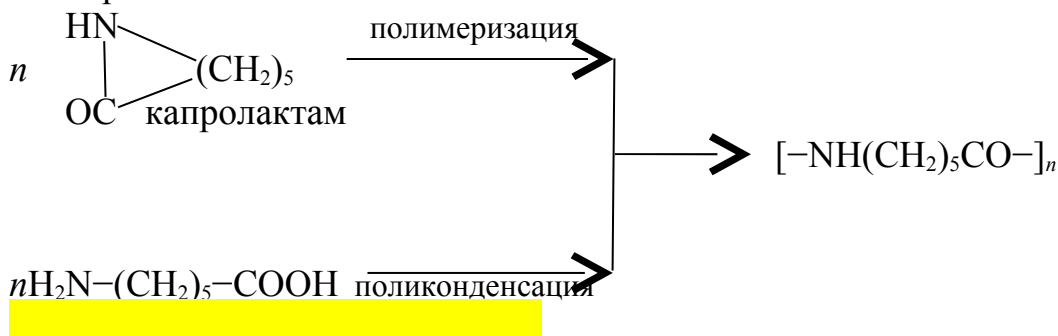


или гидролитической полимеризацией энантолактама:



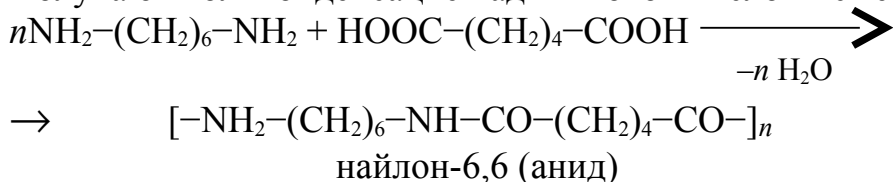
Капрон (полиамид-6, найлон-6) $[\text{--NH(CH}_2)_5\text{CO--}]_n$

Получают полимеризацией капролактама или поликонденсацией ω -аминокапроновой кислоты:



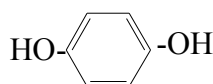
Найлон-6,6 (анид, полиамид-6,6).

Получают поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином:

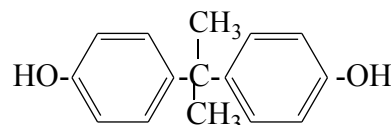


Эпоксидные

Представлены в виде простых полимерных эфиров, получаемых конденсацией двухатомных фенолов с эпихлоргидрином. В качестве исходных двухатомных фенолов обычно используются гидрохинон и дифенилолпропан (диан) и др.

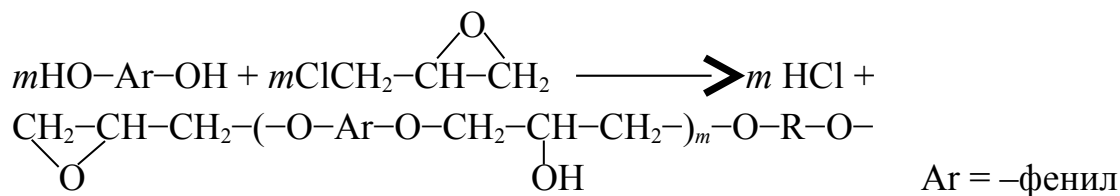


гидрохинон



диан

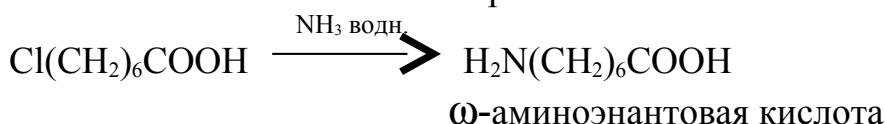
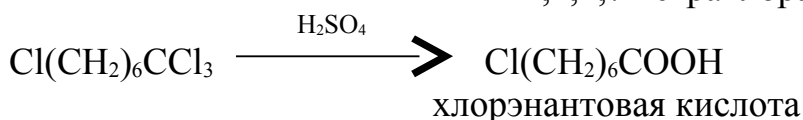
Взаимодействие протекает по схеме:



Получение мономеров для синтеза полиамидных ВМС

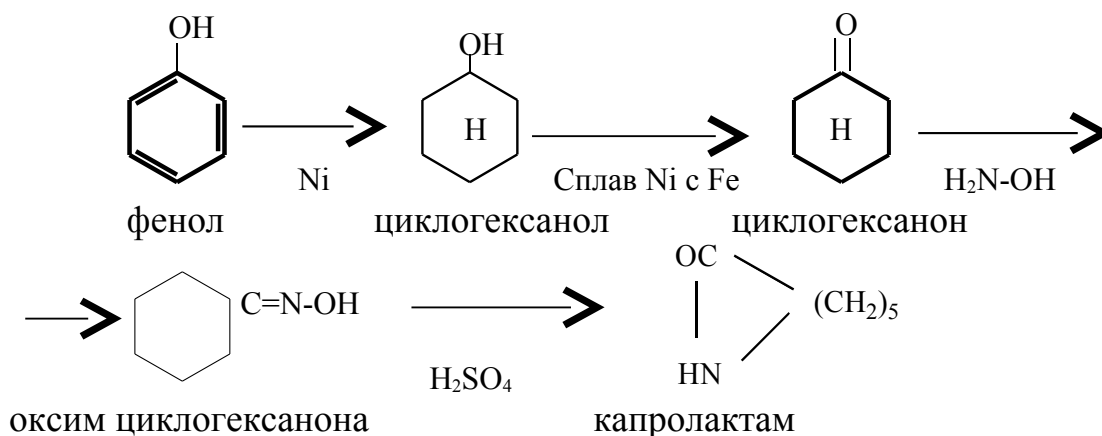
Энант (полиамид-7).

Исходное вещество для получения энанта – ω -аминоэнантовая кислота, которую получают из этилена и CCl_4 в результате реакции теломеризации (оборванной полимеризации):



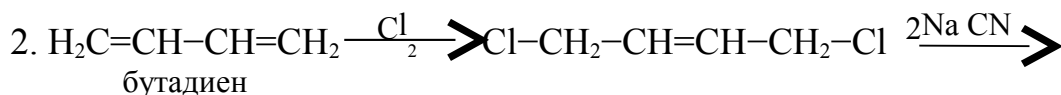
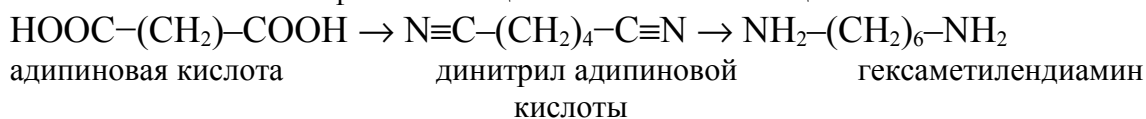
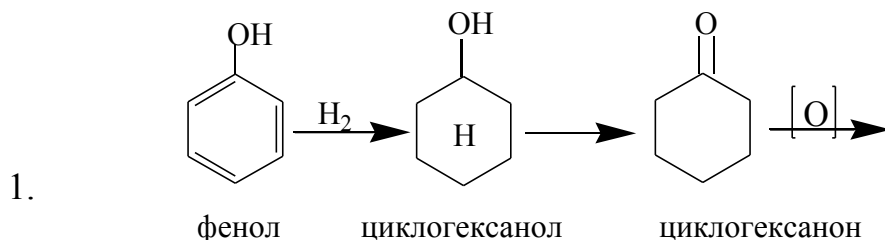
Капрон (полиамид-6, нейлон-6).

Исходное сырье – лактам ϵ -аминокапроновой кислоты – капролактam, который можно получить из фенола, бензола и циклогексана. Наиболее распространено использование в этих целях фенола.



Найлон-6,6 (анид, полиамид-6,6)

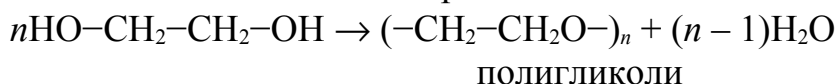
Исходное сырье – адипиновая кислота и гексаметилендиамин, которые получают по схеме:



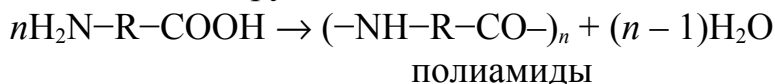
8.5.2. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, молекулы делят на:

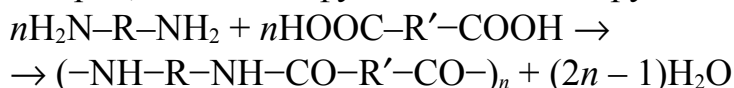
1. Мономеры с *взаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:



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

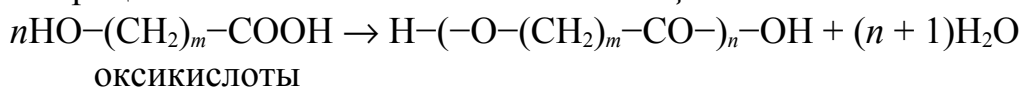


3. Мономеры с *невзаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации протекает лишь при взаимодействии мономеров, имеющих функциональные группы одного типа:



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

Если в поликонденсации участвуют *однотипные* молекулы мономеров, то такой процесс называется *гомополиконденсацией*:



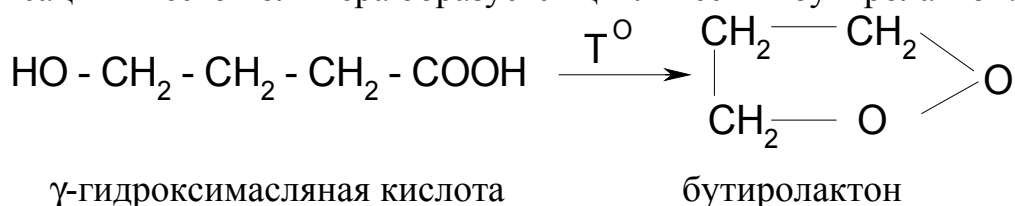
В случае *разнотипных* мономеров имеет место *гетерополиконденсация*:

$$n\text{HOROH} + n\text{HOOCR}'\text{COOH} \rightarrow \text{H}-(-\text{OROOCR}'\text{CO}-)_n-\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$$

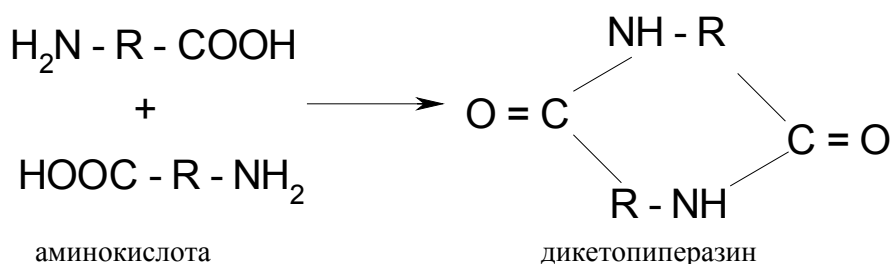
Структура макромолекулярной цепи полимеров определяется функциональностью мономеров. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются линейные полимеры (*линейная поликонденсация*) (см. примеры выше). Если в поликонденсацию вступают мономеры с функ-

циональностью равной трем, четырем и более, то образуются разветвленные или пространственные полимеры (*пространственная поликонденсация*). Чем больше функциональных групп содержит мономер, тем больше образующийся полимер похож на жесткую пространственную сетку с высокой степенью поперечного сшивания. Примером такой структуры может служить полимер, полученный из глицерина и фталевой кислоты.

Для процесса поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп в молекуле мономера, но и расстояние между ними. Действительно, при взаимодействии функциональных групп, отделенных друг от друга тремя или четырьмя атомами углерода, может образоваться (на первой стадии) вместо линейной макромолекулы циклическое соединение (пяти- или шестичленный цикл), устойчивое согласно теории напряжения Байера. Например, из γ -гидроксимасляной кислоты в результате внутримолекулярной конденсации вместо полимера образуется циклический бутиролактон:



Циклическая структура может возникнуть и в результате межмолекулярной конденсации:



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

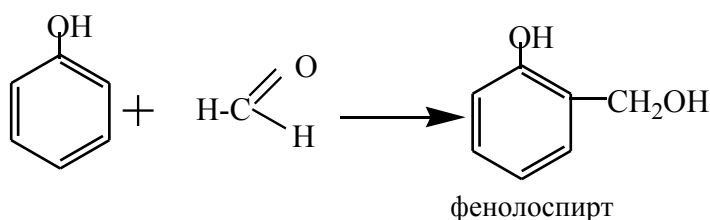
Кроме того, на процесс поликонденсации и на реакционную способность мономеров влияет также расположение функциональных групп. Например, внутримолекулярная циклизация становится невозможной, если две функциональные группы находятся в *n*-положении бензольного кольца. Но циклизация происходит, если эти группы находятся в *o*-положении. Так, если в *o*-положении присутствуют нереакционноспособный заместитель или мешающие друг другу в пространстве функциональные группы, то это сказывается и на процессе поликонденсации.

Например, близость аминогрупп в *о*-фенилендиамине способствуют образованию циклических продуктов, что приводит иногда к полному прекращению линейной поликонденсации.

Таким образом, циклизация затрудняет, а чаще и вообще препятствует процессу поликонденсации в целом. Поэтому при введении в эту реакцию мономеров необходимо учитывать их способность к побочным реакциям, в частности к циклизации.

Поликонденсация также протекает через три основные стадии.

1. *Образование активных центров (функциональных групп)*. Как правило, при поликонденсации исходные момеры уже содержат активные функциональные группы. Но бывает, что эти группы создаются непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолформальдегидных полимеров активные центры (метильные группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом:



Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

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

Особенностью стадии роста цепи при поликонденсации является то, что ее можно представить как сумму однотипных реакций, происходящих между молекулами мономера, димера, тримера и т. д.

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

Повышение концентрации мономера ускоряет достижение равновесия и, следовательно, ускоряет поликонденсацию и получение полимера с максимальной молекулярной массой.

Повышение температуры реакции также ускоряет поликонденсацию. Что касается достижения равновесия, то это зависит от теплового эффекта реакции. Если реакция эндотермическая, то с повышением температуры молекулярная масса уменьшается. Так как тепловые эффекты реакций поликонденсации обычно невелики, то и температура реакции мало влияет на молекулярную массу полимера.

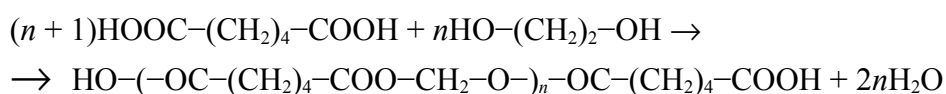
Катализаторы повышают скорость реакции и ускоряют достижение равновесия в системе. Если реакция доводится до равновесия, то катализаторы на молекулярную массу полимера не влияют.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: вследствие установившегося равновесия в системе, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности макромолекул. Продукты поликонденсации представляют собой сложную смесь. В ее состав могут входить фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, некоторое количество не вступивших в поликонденсацию мономеров и даже побочных продуктов.

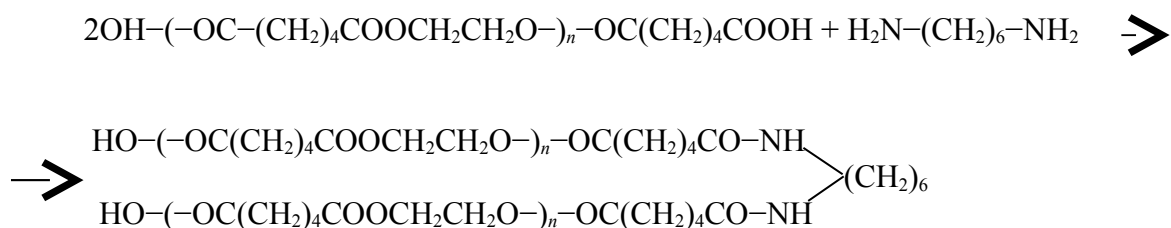
8.5.3. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация

Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется *сополиконденсацией* или *совместной поликонденсацией*.

В результате образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих собой остатки всех мономеров, взятых для проведения поликонденсации. В состав макромолекул эти остатки входят обычно в случайном сочетании, без определенного порядка. Для получения полимеров с регулярным расположением таких звеньев поступают следующим образом. Вначале из двух мономеров синтезируют сравнительно низкомолекулярные гомополимеры – *блоки*. Затем их соединяют между собой звеньями третьего мономера. Такой процесс называется *блок-сополиконденсацией*. Например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации. При этом необходим некоторый избыток адипиновой кислоты. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макромолекулы карбоксильные группы:



Добавляя затем гексаметилендиамин, «сшивают» эти блоки и получают блок-сополимер – полиэфирамид:



8.5.4. Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация проводится несколькими способами: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз, в твердой и газообразной фазах. Поликонденсация в *расплаве* проводится тогда, когда исходные мономеры и полимер устойчивы к высоким температурам, при которых обычно проходит реакция (200–280 °С). По окончании поликонденсации выдавливают полимер в виде блока (ленты, полосы, прутка) и после охлаждения его измельчают. Преимущество способа – отсутствие растворителя, который замедляет реакцию и требует своего удаления после реакции и регенерации.

В *растворе* поликонденсацию можно проводить при более низких температурах, что является преимуществом этого способа.

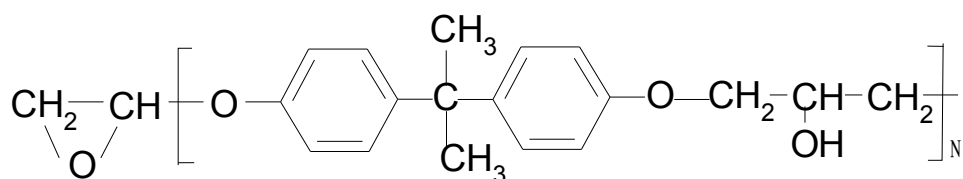
Поликонденсация *на границе раздела фаз* заключается в том, что на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, бензина и воды) поликонденсация протекает мгновенно с образованием пленки полимера. По мере удаления полимера граница раздела фаз освобождается и поликонденсация продолжается.

Поликонденсация *в твердой фазе* изучена недостаточно. Она протекает с большой скоростью при температурах, близких к температурам плавления мономеров.

Поликонденсация *в газообразной фазе* осваивается в производственных условиях для получения мочевино-формальдегидных смол, при котором один из компонентов реакции – формальдегид находится в газообразном состоянии.

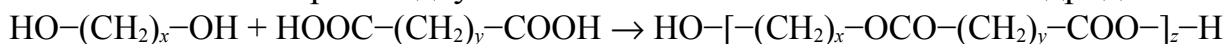
8.5.5. ВМС, получаемые реакцией поликонденсации

Эпоксидные полимеры – полимеры эпихлоргидрина глицерина и 4,4-дигидроксиdifенилпропана



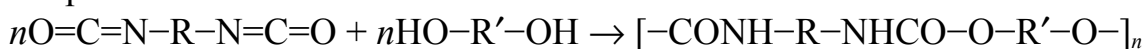
Высокие атмосферо- и водостойкие качества. Обладают инертностью ко многим химическим и агрессивным явлениям, проявляют высокие электроизоляционные свойства. Легко совмещаются с другими полимерами, образуя композиты с антикоррозионными свойствами.

Полиэфирные полимеры – образуются при взаимодействии гликолей или многоатомных спиртов с двухосновными кислотами или их ангидридами.



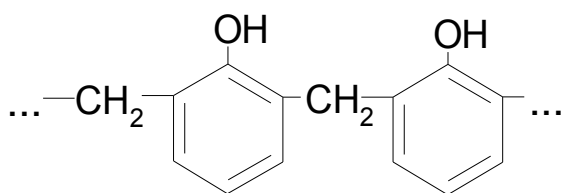
Материалы на их основе обладают высокой атмосферо- и водостойкостью. Волокна не мнутся, не истираются, прочны. Используются при производстве белья, тканей, ковров, лаков, эмалей, грунтовок, материалов для внутренней отделки помещений.

Полиуретаны – полимеры ди- или полиизоцианатов с многоатомными спиртами.

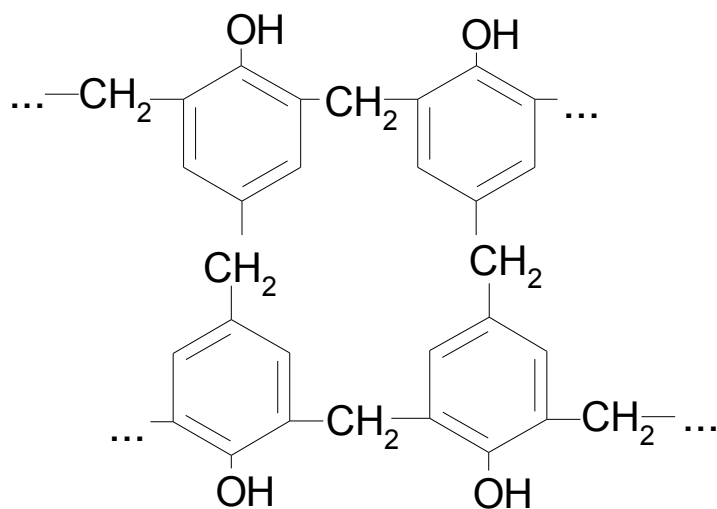


Высокие газо- и атмосферостойкие, тепло- и звукоизоляционные материалы, эластичные и каучукоподобные. Антикоррозионные лаки и клеи, пленкообразующие материалы в лакокрасочной промышленности, изоляционные плиты в строительстве, склеивание резины с металлом и т. д.

Фенолформальдегидные полимеры – продукты поликонденсации фенола или его производных с формальдегидом. Новолачные (линейные) термопластичны и растворимы, резит (пространственные), термореактивны, нерастворимы, резитол – эластичные, резиноподобные соединения, набухающие в органических растворителях. Обладают высокой износ- и коррозионноустойчивостью, электроизоляторы, устойчивы к нагрузкам.

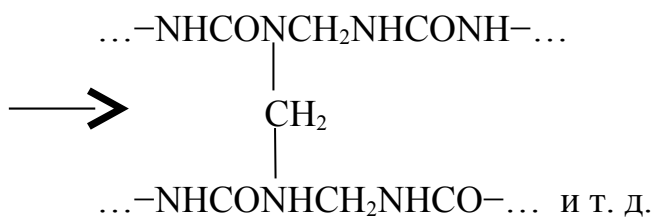


новолачная смола



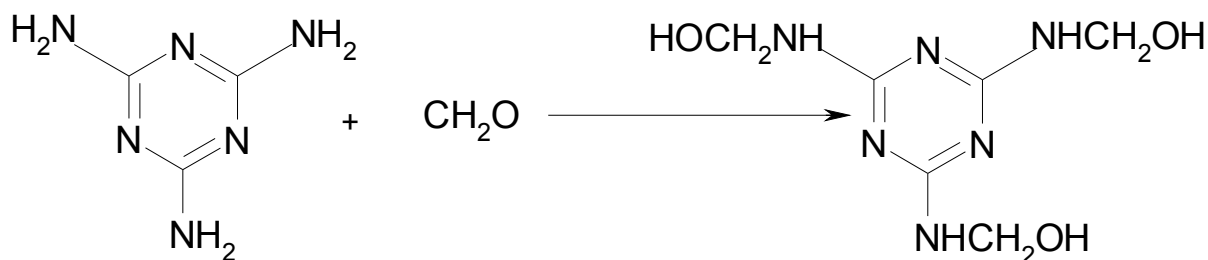
резольная смола

Мочевино-формальдегидные полимеры – получают поликонденсацией мочевины и формальдегида.



Светлоокрашены или бесцветны, светостойки, тверды, термостойки. Отделочные материалы, лаки, клеи, пористые и композиционные материалы.

Меламиноформальдегидные полимеры – продукты взаимодействия меламина с формальдегидом.



Высокие водо- и атмосферостойкие свойства, механически прочны при высокой температуре. В качестве композиционной добавки используются для производства прессматериалов, декоративных бумажно-слоистых пластиков, лаков, красок, водостойкой бумаги и др.

Полиамидные полимеры – продукт поликонденсации ω -аминокарбоновых кислот (см. стр. 50–51). Шелкоподобные, прочные, устойчивые к истиранию ткани.

Полиэфирные волокна (например, полиэтилентерефталатное) – лавсан, терилен, дакрон. Продукт реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Не мнущееся прочное, устойчивое к истиранию волокно. Ткани на его основе применяются в производстве верхней и нижней одежды, ковровых покрытий (в смеси с шерстью).

Полиакрилонитрильные волокна (нитрон, пан, орлон, крилон, акрил) – продукт полимеризации нитрила акриловой кислоты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$). Шерстеподобное, прочное и теплопроводное волокно, не требует глажения, легко электризуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современного человека окружает огромное количество разнообразных товаров, изделий и материалов, полученных с использованием высокомолекулярных соединений (полимеров) – веществ с высокой молекулярной массой (от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов), обладающих уникальным комплексом свойств.

Материалы, которые использовал человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век... Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, особенно военной, чрезвычайно широк. Однако с небольшой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров. Прогресс человечества, сопровождаемый не только возрастанием потребностей каждого человека, но и возникновением сложных экологических проблем, неизбежно привел к нехватке природного сырья. Ответом цивилизованного человека стала разработка и организация промышленного производства искусственных материалов. И для создания таких материалов опять-таки выбраны высокомолекулярные соединения.

ВМС – это природные и синтетические вещества с большой молекулярной массой, от нескольких тысяч до нескольких миллионов. К этим соединениям относятся все полимеры. Но понятие «высокомолекулярные соединения» шире, чем понятие «полимеры». Молекулы полимеров построены из множества звеньев – повторяющихся элементов, образующихся в результате взаимодействия и соединения друг с другом одинаковых или разных сравнительно простых молекул – мономеров. ВМС не обязательно имеют такую структуру макромолекул, но подавляющему большинству их свойственно полимерное строение.

Синтетических полимеров известно намного больше, чем природных. Однако самым массовым полимером, используемым в производстве и быту, остается природный полимер целлюлоза. Ее свойствами и особенностями строения макромолекул в значительной степени объясняются свойства бумаги и хлопчатобумажных тканей. Целлюлоза под действием различных химических реагентов может превращаться в бездымный порох и искусственные волокна.

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров являются нефть, попутный и природный газы, дающие наиболее чистые соединения.

Из синтетических полимеров наибольшее значение в наши дни приобрели полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, синтетические каучуки стереорегулярного строения.

Полимерные материалы делят на три основные группы: пластические массы, каучуки, химические волокна. Важное значение приобрели также полимерные пленки. По физическим свойствам многие из полимеров подобны переохлажденным жидкостям или стеклу. Поэтому у полимеров нет четкой

температуры плавления, а есть температурная область размягчения. Многим полимерам в большей или меньшей степени свойственна способность находиться в высокоэластичном состоянии.

Полимеры, у которых температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное ниже комнатной, называют эластомерами, а те, у которых эта температура выше, – пластиками. Свойства полимеров зависят от строения макромолекулярных цепей, вида химической связи между цепями и элементарными звеньями, молекулярной массы, состава.

Получают полимеры двумя способами.

1. *Полимеризация* – химический процесс, при котором молекулы мономера присоединяются друг к другу без выделения каких-либо химических продуктов. Различают радикальную, ионную, ионно-координационную, ступенчатую полимеризацию и сополимеризацию.

Сейчас синтетические полимеры, выпускаемые в мире, примерно на 80 % состоят из продуктов полимеризации.

2. *Поликонденсация* – химический процесс, при котором происходит побочное выделение молекул небольшого размера. Молекулярная масса нарастает медленно. Процесс можно приостановить на промежуточной стадии, что дает преимущество над реакцией полимеризации.

Значительные достижения различных областей полимерной химии, столь бурно развивающейся в последнее время, повысили интерес работников науки и промышленности к этой отрасли знаний.

До последнего времени объектами производства и исследований являлись исключительно цепные полимеры, длина цепи которых существенно превосходит диаметр. В последнее десятилетие были синтезированы дендримеры – полимеры принципиально иного строения. Дендримеры называют полимерами нового поколения, и им предсказывают большое будущее. Их сейчас уже применяют в биологии, медицине, фармакологии, косметике.

Сегодня область полимерной науки и технологии продолжает активно развиваться. Все это ведет к решению насущной экологической задачи – сохранению живой природы.

Но, несмотря на то, что создание искусственных материалов в какой-то мере обеспечивает природное ресурсосбережение, производство полимеров, а также увеличение отходов полимерной химии вместе с прогрессом человечества убивает и отравляет не только живую природу, но и самого человека, который непосредственно с ней связан.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какие соединения называются высокомолекулярными? В чем их отличие от низкомолекулярных соединений?
2. Какими физико-механическими свойствами обладают каучуки, пластмассы и волокна? В чем их сходства и различия?
3. Дайте определения: полимер, олигомер, макромолекула, мономер, составное повторяющееся звено, молекулярная масса ВМС, полимеризация, степень (коэффициент) полимеризации, период идентичности, гомополимер, сополимер, блоксополимер, привитые и разветвленные полимеры.
4. Напишите участки макроцепей, отражающие строение натурального каучука и гуттаперчи. Укажите период идентичности для этих форм полимеров.
5. Какие полимеры называются стереорегулярными? Напишите формулы полихлоропрена изотактического, синдиотактического и атактического строения.
6. Опишите свойства линейных, разветвленных и сетчатых полимеров. В чем их отличие?
7. Приведите формулы поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, поливинилфторида и политетрафторэтилена.
8. Напишите формулы полибутадиена, *цис*- и *транс*-полиизопрена и полихлоропрена.
9. Какие требования предъявляются к мономерам, используемым в синтезе полимеризационных и поликонденсационных ВМС?
10. Приведите механизм цепной полимеризации. Укажите элементарные акты процесса.
11. Какие методы инициирования применяются при свободно-радикальной полимеризации?
12. Напишите формулы соединений, которые являются регуляторами, замедлителями и ингибиторами при радикальной полимеризации алкенов. Дайте объяснения действию этих веществ.
13. Что такое теломеризация? Приведите механизм процесса.
14. Как влияет концентрация инициатора и мономера, температура и давление на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу образующегося полимера?
15. Напишите формулы катализаторов, которые используются при катионной и анионной полимеризации. В чем их различие?
16. Приведите механизм катионной полимеризации. Какие соединения используются при катионной полимеризации в качестве ингибиторов?
17. Опишите особенности обрыва цепи при анионной полимеризации. Что такое «живые» полимеры?

18. Приведите механизм стереоспецифической полимеризации с использованием катализатора Циглера – Натта.
19. Напишите схему гидролитической полимеризации капролактама.
20. Напишите схему полимеризации циклосилоксанов и циклофосфозенов.
21. Напишите уравнение поликонденсационного равновесия. Как зависит средняя ступень полимеризации от содержания простейшего вещества, выделяющегося при реакции?
22. Напишите схему реакции полирекомбинации на примере диизопропилбензола.
23. Приведите примеры получения блоксополимеров, относящихся к карбоцепному-карбоцепному, гетероцепному-карбоцепному и гетероцепному-гетероцепному типам.
24. Приведите схемы получения привитых сополимеров. Какие методы осуществления привитой сополимеризации без образования гомополимеров используются?
25. Напишите примеры полимераналогичных превращений. Что такое степень превращения, неоднородность по химическому составу?
26. Приведите примеры макромолекулярных реакций. Напишите схему вулканизации природного каучука.
27. Что такое старение полимеров? Приведите формулы стабилизаторов и антиоксидантов. Напишите схемы реакций, в которых они участвуют.
28. Какие полимерные катиониты и аниониты вы знаете? Как осуществляется регенерация ионообменных смол?
29. Приведите формулы сложных эфиров целлюлозы с азотной и уксусной кислотами. Какие тривиальные названия используются для этих производных целлюлозы?
30. Напишите схемы получения полиамидов, полиуретанов и полимочевин.
31. Напишите формулу фрагмента макромолекулы полиметиленоксифенилена (фенолформальдегидной смолы). Какие соединения называются новолаком, резолом и резитом?
32. Нейлон-68 может быть получен при взаимодействии диамина с дихлорангидридом. Напишите схему реакции получения этого полимера.
33. Изобразите схематично участки макроцепей *транс*- и *цис*-полихлоропрена.
34. Напишите формулы фрагментов макромолекулы меламина-формальдегидного полимера линейного и сетчатого строения.
35. Напишите формулы фрагментов макромолекулы мочевино-формальдегидного полимера линейного и сетчатого строения.
36. Изобразите участок макромолекулы полимера, полученного поликонденсацией глицерина и фталевой кислоты.
37. Предложите пути получения из бензола:

- реакцией поликонденсации бифункционального сильнокислотного катионита;
- реакцией сополимеризации моnofункционального слабокислотного катионита;
- реакцией сополимеризации моnofункционального сильноосновного анионита.

38. Приведите два примера амфолита, один из которых – природного характера.

39. Напишите механизм процесса устранения постоянной жесткости воды с использованием соответствующего ионита.

40. Напишите механизм процесса полимеризации пропилена (катализатор бутилнатрий).

41. Изобразите участок макроцепи сополимера изобутилена и изопрена, имеющего стереорегулярное строение.

42. Изобразите участок макроцепи сополимера винилацетата и стирола.

43. Перечислите основные признаки строения и условия синтеза высокомолекулярных соединений, полученных ионно-координационной полимеризацией.

ТИПОВЫЕ ЗАЧЕТНЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Из многочисленных известных форм тестовых заданий здесь используются две: «выбрать правильный ответ» (как правило, из набора не менее 4–8 ответов, из которых правильными могут быть один или несколько) и «установить соответствие». Последняя форма является преобладающей, поскольку дает возможность проверить ассоциативные знания элементов сразу нескольких множеств, т. е. знания не одного, а ряда основных разделов курса «Высокомолекулярные соединения».

А. Установите соответствие

1. Метод синтеза ВМС

Способ получения

А. Поликонденсация

Б. Полимеризация

В. Соплимеризация

ВМС

1. Полиизобутилен
2. Глифталева смола
3. Бутадиен-нитрильный каучук
4. Полиоксиэтилен

5. Капрон
6. Энанти
7. Тетрафторэтилен
8. Полиформальдегид
9. Поливинилацетат
10. Полиакрилонитрил
11. Бутадиен-стирольный каучук
12. Полисахариды
13. Лавсан

2. Происхождение ВМС

Вид ВМС

- А. Искусственные
- Б. Природные
- В. Синтетические

ВМС

1. Бутадиен-стирольный каучук
2. Крахмал
3. Амилопектин
4. Поливинилхлорид
5. Гликоген
6. Поливинилацетат
7. Целлюлоза
8. Ацетилцеллюлоза
9. Тетрафторэтилен
10. Белки
11. Амилоза
12. Вискоза
13. Капрон
14. Эпоксидная смола
15. Полиэтилен
16. Нитроцеллюлоза
17. Полистирол

3. Классификация ВМС

Вид ВМС

- А. Сложноэфирные ВМС
- Б. Полиамидные ВМС
- В. ВМС с простой эфирной связью
- Г. ВМС на основе диеновых мономеров

ВМС

1. Полиизопрен

2. Энанти
3. Амилопектин
4. Капрон
5. Каучук
6. Лавсан
7. Глифталевая смола
8. Энанти
9. Полигликоли
10. Крахмал

4. Номенклатура ВМС

Полиамид

- А. Полиамид-7
- Б. Полиамид-6
- В. Полиамид-6,6

ВМС

1. Нйлон (анид)
2. Капрон
3. Энанти

5. Пластмассы

Наполнители

- А. Хлопчатобумажная ткань
- Б. Стекловолокно
- В. Хлопковая целлюлоза
- Г. Бумага
- Д. Древесная мука

Композиционные пластмассы

1. Карболит
2. Текстолит
3. Стекловолокнит
4. Волокнит
5. Гетинакс

6. Классификация ВМС

Гетероцепные ВМС

- А. Азотсодержащие
- Б. Кислородсодержащие

Карбоцепные ВМС

- В. Полиуглеводороды непредельного ряда
- Г. Галогенпроизводные предельного ряда

Д. Сложные полиэфиры

ВМС

1. Полихлоропрен
2. Полиоксиметилен
3. Полиизобутилен
4. Глифталева смола
5. Поливинилацетат
6. Полибутадиен
7. Политетрафторэтилен
8. Полисахариды
9. Полиизопрен
10. Полиоксиэтилен
11. Полиметилметакрилат
12. Энант
13. Лавсан
14. Поливинилхлорид
15. Капрон

7. Классификация ВМС

Вид ВМС

- А. Природные органические ВМС
- Б. Природные неорганические ВМС
- В. Синтетические ВМС
- Г. Искусственные ВМС

Полимер

1. Полиакрилонитрил
2. Натуральный шелк
3. Карбин
4. Динитроцеллюлоза
5. Графит
6. Полиформальдегид
7. Вискоза
8. Шерсть
9. Ацетилцеллюлоза
10. Целлюлоза
11. Капрон

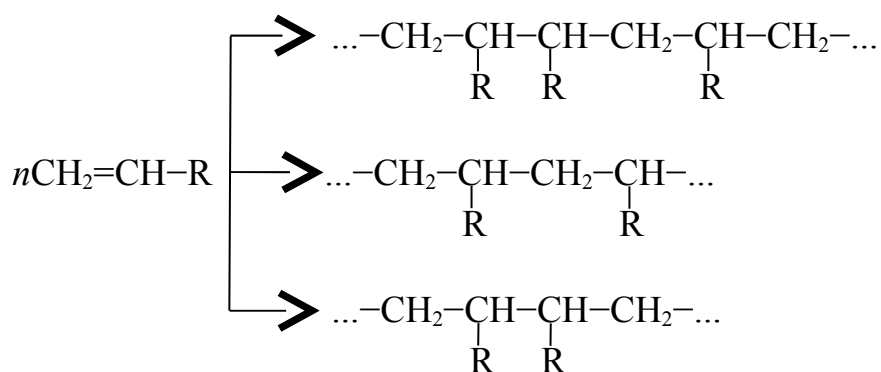
8. Структура ВМС

Последовательность присоединения элементарных звеньев в макроцепи.

- А. «голова – голова»
- Б. «голова – хвост»

В. «неупорядоченное»

Участок макроцепи



9. Структура ВМС

Способ расположения заместителей в элементарных звеньях

- А. Атактический
- Б. Изотактический
- В. Синдиотактический

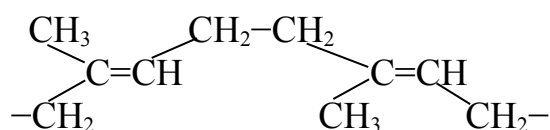
Участок макроцепи

1. $\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3$
2. $\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
3. $\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3$
4. $\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3$

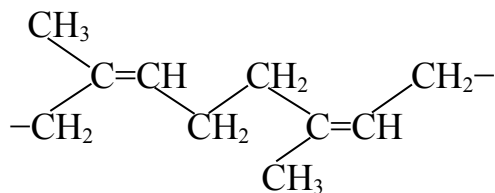
10. Стереизомерия ВМС

Пространственная структура участка макроцепи

А.



Б.



Строение

1. *цис*-строение
2. *транс*-строение

11. Получение поликонденсата

Кислота (мономер)

- А. γ -аминоэнантовая
- Б. ω -аминокапроновая
- В. γ -аминокапроновая
- Г. ε -аминоэнантовая
- Д. ε -аминокапроновая
- Е. ω -аминоэнантовая

Волокно

1. Капрон
2. Энант

12. Получение ВМС

Функциональные группы в мономере, обеспечивающие поликонденсацию или полимеризацию

А. $-\text{C}=\text{C}<$

Б. $-\text{NH}_2$

В. $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$

Г. $-\text{OH}$

Д. $-\text{COOH}$

Полимер

1. Полиакрилонитрил
2. Сахароза
3. Полипропилен
4. Полиамид-6
5. Глифталевая смола
6. Полиформальдегид
7. Полиметилметакрилат
8. Полистирол
9. Энант

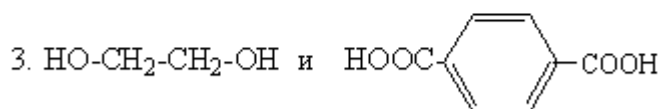
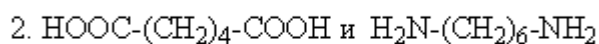
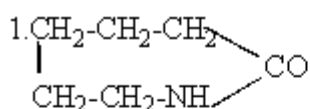
10. Полисахарид
11. Полипептид
12. Полиэтилентерефталат

13. Получение волокон

Волокна

- А. Нйлон
- Б. Капрон
- В. Лавсан
- Г. Энант

Формулы мономеров, из которых получены волокна



14. Получение ВМС

Общая формула мономера $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{X}}{\text{CH}}$, где

- А. $x = -\text{CH}_3$
- Б. $x = -\text{CH}=\text{CH}_2$
- В. $x = -\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
- Г. $x = -\text{C}_6\text{H}_5$
- Д. $x = -\text{C}\equiv\text{N}$
- Е. $x = -\underset{\text{CH}_3}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
- Ж. $x = -\text{OH}$

Полимер

1. Поливиниловый спирт
2. Поливинилацетат
3. Полибутадиен
4. Полиакрилонитрил

5. Полистирол
6. Полиизопрен
7. Полипропилен

15. Получение ВМС

Образование макроцепи полимера происходит за счет:

- А. раскрытия цикла;
- Б. разрыва двойных связей;
- В. взаимодействия одинаковых функциональных групп;
- Г. взаимодействия разных функциональных групп.

Полимер

1. Полиакрилонитрил
2. Полиэтиленгликоль
3. Амилопектин
4. Поливиниловый спирт
5. Глифталевая смола
6. Энанти
7. Полистирол
8. Целлюлоза
9. Капрон
10. Полиметилметакрилат
11. Полиэтиленоксид

16. Получение ВМС

Способ получения ВМС

- А. Сополимеризация
- Б. Поликонденсация
- В. Полимеризация

Полимеры

1. Стирол-метилметакрилат
2. Полиэтиленгликоль
3. Амилопектин
4. Полиамид-6 (капрон)
5. Бутадиен-стирольный каучук
6. Поливинилацетат
7. Полиметилакрилат
8. Полистирол
9. Полиэтилентерефталат
10. Полипропилен

17. Получение ВМС

Для получения поликонденсационных ВМС используются

- А. Мономеры с невзаимодействующими однородными функциональными

группами

Б. Мономеры с невзаимодействующими разнородными функциональными группами

В. Мономеры с взаимодействующими разнородными функциональными группами

Г. Мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами

Общая формула возможного мономера

1. $\text{NH}_2\text{--R--NH}_2$
2. HOOC--R--COOH
3. $\text{H}_2\text{N--R--COOH}$
4. HO--R--OH
5. $\text{H}_2\text{N--R--OH}$
6. HO--R--COOH

18. Механизм полимеризации

Стадии реакции

А. Инициирование

Б. Рост цепи

В. Обрыв цепи

Пример взаимодействия

1. $\text{R}'\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{R}' + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{R}'\text{--CH}_2\text{--CHR--CH}_2\text{--CHR}'$
2. $\text{NH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--CHR}$
3. $\text{R}'\text{[CH}_2\text{--CHR]}_n\text{--CH}_2\text{--CHR}' + \text{R}'\text{--CH}_2\text{--CHR}' \rightarrow \text{R}'\text{[CH}_2\text{--CHR]}_n\text{--CH}_2\text{--CHR--CHR--CH}_2\text{--CHR}'$
4. $\text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--CHR} + n\text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--CHR}_{n+1}\text{--CH}_2\text{CHR}$

19. Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации

Способ получения

А. Полимеризация

Б. Поликонденсация

Схема реакции:

1. $\text{M}_X + \text{M}_Y \rightarrow \text{M}_{X+Y}$
2. $\text{M}_X + \text{M} \rightarrow \text{M}_{X+1}$
3. ВМС образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены.
4. ВМС образуются, как правило, только при практически полном завершении реакции. Мономер исчезает почти сразу вследствие образования не-больших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой,

превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно выделить.

5. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его качество.

6. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.

20. Полимеризация

Вид полимеризации

- А. Катионная
- Б. Анионная
- В. Ионно-координационная
- Г. Радикальная

Условия протекания реакции

- 1. Ультрафиолетовое облучение
- 2. Применение электронодонорных катализаторов
- 3. Применение электроноакцепторных катализаторов
- 4. Применение катализатора Циглера – Натта

21. Полимеризация

Используется при полимеризации

- А. Инициатор
- Б. Катализатор

Формула

- 1. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$
- 2.
$$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$$
- 3.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 4. LiH

22. Поликонденсация

Вид поликонденсационной цепи

- А. Линейная
- Б. Пространственная

Участвуют мономеры

- 1. Глицерин + фталевая кислота
- 2. Фенол (избыток) + формальдегид, катализатор – кислота

3. Этиленгликоль + фталевая кислота
4. Формальдегид (избыток) + фенол, катализатор – основание

23. Полимеризация. Поликонденсация

ВМС

- А. Поливиниловый спирт
- Б. Полиметилметакрилат
- В. Полиакрилонитрил
- Г. Полиэтилентерефталат
- Д. Поливинилацетат

Элементарное звено макроцепи

1. $\dots - \text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \dots$
2. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{CN} \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \dots$
3. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{COOCH}_3}}{\text{C}} - \dots$
4. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{OCOCH}_3}}{\text{CH}} - \dots$
5. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{OH}}}{\text{CH}} - \dots$

24. Поликонденсация

Пара мономеров при поликонденсации

- А. $n\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH} + n\text{HO} - \text{R}' - \text{OH}$
- Б. $n\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH} + n\text{HO} - \underset{\substack{\text{OH}}}{\text{R}'} - \text{OH}$

Структура и свойства поликонденсационных ВМС

1. Сетчатая структура
2. Линейная структура
3. Могут быть использованы для получения волокон
4. Не могут быть использованы для получения волокон
5. Имеют более высокую температуру плавления
6. Имеют более низкую температуру плавления

25. Свойства ВМС

Отношение ВМС к нагреванию

- А. Термопластичные ВМС

Б. Термореактивные ВМС

ВМС

1. Полиакрилонитрил
2. Глифталевая смола
3. Капрон
4. Резит
5. Резол
6. Полистирол

26. Полимеризация. Поликонденсация

Вид связи между элементарными звеньями
в макромолекулах полимеров

А. C—C

Б. $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

В. $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

Г. —C—O—C—

Полимер

1. Полипропилен
2. Полиэтиленоксид
3. Полипептид
4. Энант
5. Полистирол
6. Крахмал
7. Лавсан

27. Получение ВМС

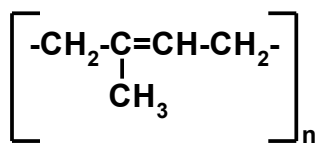
- А. Полимеризация
Б. Поликонденсация

Свойства полимера:

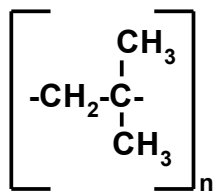
1. Суммарная масса исходных веществ равна массе полимера
2. Суммарная масса исходных веществ не равна массе полимера

28. Общие формулы полимеризационных ВМС

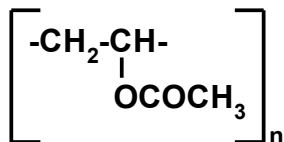
А.



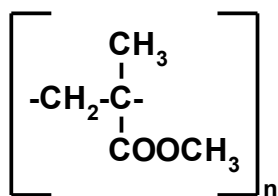
Б.



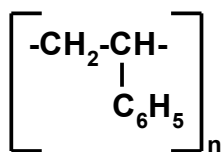
В.



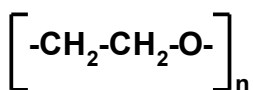
Г.



Д.



Е.

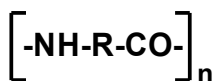


ВМС:

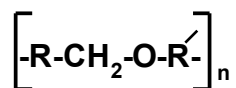
1. поливинилацетат
2. полиизопрен
3. полиизобутилен
4. полистирол
5. полиэтиленоксид
6. полиметилметакрилат

29. Общие формулы ВМС

А.



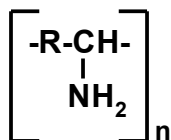
Б.



В.



Г.



ВМС:

1. Полиэфиры (сложные)
2. Полиамид
3. Полиацеталь
4. Полиамины
5. Полиэфиры (простые)

30. Свойства полиэтилена

- А. Низкого давления
- Б. Высокого давления

Структура и свойства:

1. Линейная структура
2. Низкая степень кристалличности
3. Высокая степень кристалличности
4. Более устойчив к высоким температурам
5. Менее устойчив к высоким температурам
6. Плотность низкая
7. Плотность более высокая

31. Происхождение ВМС

- А. Искусственные
- Б. Синтетические
- В. Природные

ВМС:

1. Поливинилхлорид
2. Целлюлоза
3. Вискоза
4. Полиэтилен

- 5. Амилопектин
- 6. Полистирол

32. Получение ВМС

- А. Поликонденсация
- Б. Полимеризация
- В. Сополимеризация

ВМС:

- 1. Полиакрилонитрил
- 2. Лавсан
- 3. Полисахариды
- 4. Бутадиен-нитрильный каучук
- 5. Полиформальдегид

33. Классификация ВМС

- А. Гетероцепные
- Б. Карбоцепные

ВМС:

- 1. Полибутадиен
- 2. Полиэтилентерефталат
- 3. Полиизопрен
- 4. Энант
- 5. Полиоксиэтилен
- 6. Капрон

34. Классификация ВМС

- А. Непредельные галогенпроизводные
- Б. Предельные галогенпроизводные
- В. ВМС с простой эфирной связью

ВМС:

- 1. Полисахариды
- 2. Полихлоропрен
- 3. Поливинилхлорид
- 4. Политетрафторэтилен
- 5. Полиоксиэтилен

35. Получение ВМС

- А. За счет взаимодействия одинаковых функциональных групп
- Б. За счет взаимодействия различных функциональных групп

ВМС:

- 1. Найдон
- 2. Целлюлоза

3. Капрон
4. Полиэтилентерефталат
5. Полигликоли

36. Классификация ВМС

- А. Поликислоты и их производные
- Б. Полиамиды

ВМС:

1. Полипептиды
2. Полиметилметакрилат
3. Поливинилацетат
4. Найдон

Б. Выбор правильного ответа

37. Теломеризация – это:

1. разновидность реакции полимеризации алкенов с образованием больших макроцепей;
2. олигомеризация алкенов;
3. полимеризация, идущая без участия растворителя;
4. полимеризация, идущая с участием растворителя;
5. полимеризация с образованием смеси олигомеров;
6. полимеризация с образованием однородного макропродукта;
7. процесс, в котором концевые группы макроцепи – остатки мономера;
8. процесс, в котором концевые группы макроцепи – части растворителя

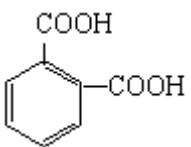
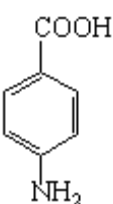
38. Для синтеза «органического стекла» используют

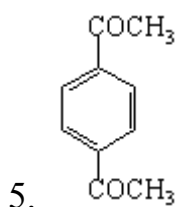
1. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$
2. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_3$
3. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$

39. Волокно нитрон получают

1. Поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина
2. Полимеризацией нитрила акриловой кислоты
3. Поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой кислоты
4. Полимеризацией акриловой кислоты

40. Для синтеза волокна лавсан используют:

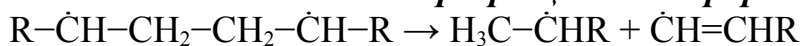
1. 
2. $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
3. $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$
4. 



41. Особенности синтеза и свойств полимеров, полученных ионно-координационной полимеризацией:

1. Процесс идет в отсутствие катализатора
2. Аморфная структура
3. Мягкие условия процесса
4. Стереорегулярное строение макроцепей
5. Пониженная температура плавления
6. Кристаллическая структура
7. Более высокая температура плавления
8. Жесткие условия процесса
9. Процесс идет в присутствии катализатора

42. Превращение макрорадикала:



1. Обрыв цепи
2. Изомеризация
3. Диспропорционирование
4. Инициирование

43. Капрон по сравнению с лавсаном имеет:

1. более высокую кислотостойкость
2. меньшую кислотостойкость
3. большую прочность

44. Мономер натурального каучука:

транс-Бутадиен
цис-Бутадиен
транс-Изопрен
цис-Изопрен

45. Элементарное звено гуттаперчи:

транс-Бутадиен

цис-Бутадиен
транс-Изопрен
цис-Изопрен

46. Для получения капрона используется:

ϵ -Аминокапроновая кислота
 ω -Аминокапроновая кислота
 β -Аминокапроновая кислота

47. Способ получения синтетических каучуков:

Полимеризация
Поликонденсация
Сополимеризация

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. //Ю.Д.Семчиков. М.: Academia, 2008. – 367 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. - М.: Юрайт. -2013.- 602 с.
3. Тугов И.И. Химия и физика полимеров. //И.И.Тугов, Г.И.Кострыкина. М.: Химия, 2002. - 432 с.
4. Сахаров И.Ю. Высокомолекулярные соединения. Лекция. - М.: РЭА, 2003.
5. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. – М.: Колос, 2008.
6. Титорский И.А., Дулина О.А. Высокомолекулярные соединения. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 72 с.
7. Симбирских Е.С. Свойства растворов высокомолекулярных соединений. - Мичуринск: Изд-во МичГАУ, 2006. - 25 с.
8. А. А. Тагер. Физическая химия полимеров. // Под ред. А. А. Аскадского. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Научный мир, 2007
9. Практикум по высокомолекулярным соединениям. // Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1985. – 223 с.
10. Говарикер В.Р. Полимеры. //В.Р.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридхар; пер. с англ. М.: Наука, 1990. – 396 с.
11. Шишонок М.В. Структура полимерных тел. // М. В. Шишонок. Мн.: БГУ, 2003. – 38 с.
12. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. // А. М. Шур. М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Большая советская энциклопедия, 1972. 1224 с. Т. 1; 1974. 1032 с. Т. 2;1977. 1152 с. Т. 3.
14. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
15. Виноградова С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. – 371 с.

Таблица 1

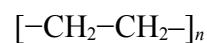
**Некоторые типы связей между элементарными звеньями
в макромолекулах полимеров**

Тип связи между элементарными звеньями	Структура	Полимеры	
		Синтетические	Природные
Углерод-углеродная связь	$-\text{C}-\text{C}-$	Полимеры виниловой группы	Каучук, гуттаперча
Сложноэфирная связь	$-\text{C}-\text{O}-$ \parallel O	Полиэфиры	Нуклеиновые кислоты (фосфорнокислые эфиры замещенных полисахаридов)
Амидная связь (пептидная)	$-\text{C}-\text{N}-$ $\parallel \quad $ $\text{O} \quad \text{H}$	Полиамиды (наylon)	Белки, шерсть, натуральный шелк
Простая эфирная связь	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	Полиоксиметилен, полиоксиэтилен	Полисахариды (целлюлоза, крахмал)

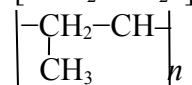
Классификация карбоцепных ВМС

Предельные углеводороды и их производные**Предельные углеводороды:**

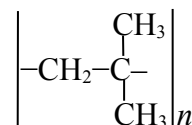
Полиэтилен



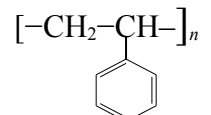
Полипропилен



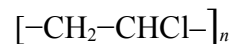
Полиизобутилен



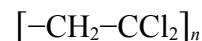
Поливинилбензол (полистирол)

**Галогенпроизводные предельных углеводородов**

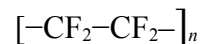
Поливинилхлорид



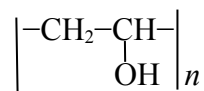
Поливинилиденхлорид



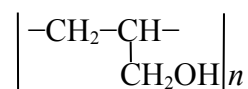
Политетрафторэтилен

**Спирты, их простые и сложные эфиры**

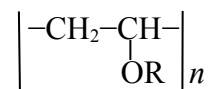
Поливиниловый спирт



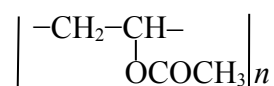
Полиаллиловый спирт



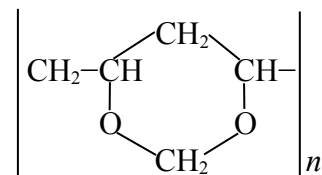
Простые эфиры поливинилового спирта



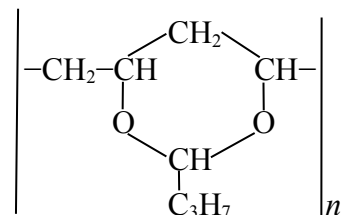
Поливинилацетат

**Ацетали:**

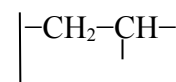
Поливинилформаль



Поливинилбутираль

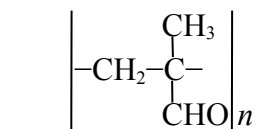
**Альдегиды и кетоны:**

Полиакролеин

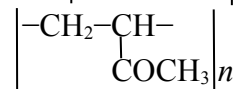




Полиметилакролеин

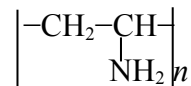


Поливинилметилкетон

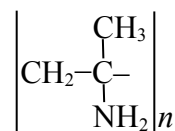


Амины и нитросоединения:

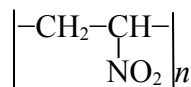
Поливиниламин



Поливинилметиламин

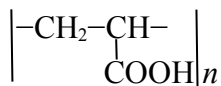


Полинитроэтилен

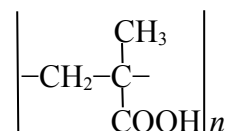


Кислоты и их производные:

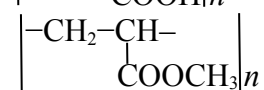
Полиакриловая кислота



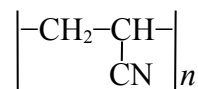
Поли – α – метакриловая кислота



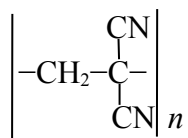
Полиметилакрилат



Полиакрилонитрил



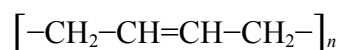
Поливинилиденцианид



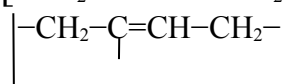
Непредельные углеводороды и их производные

Непредельные углеводороды

Полибутадиен



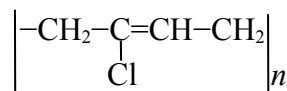
Полиизопрен





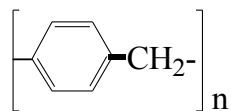
Галогенпроизводные непредельных углеводов

Полихлоропрен

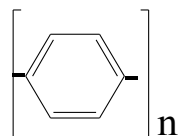


Ароматические углеводороды

Полиметиленилфенилены



Полифенилены

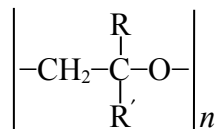


Классификация гетероцепных ВМС

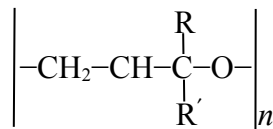
Кислородсодержащие полимеры

Простые полиэфиры:

Полиоксиэтилен и его производные

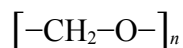


Полиоксипропилен и его производные



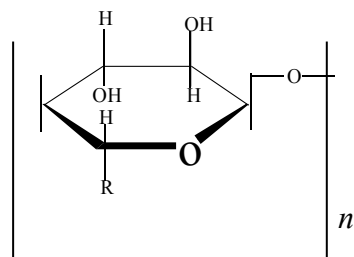
Полиацетали:

Полиоксиметилен

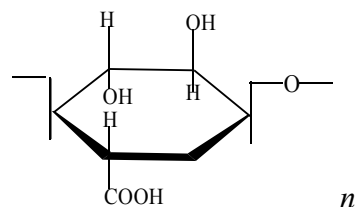


Полисахариды

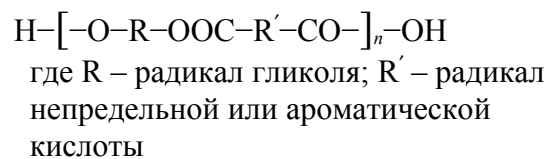
где R = H или CH₂OH



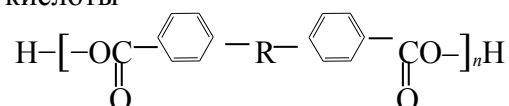
Полиуроновые кислоты



Сложные полиэфиры



Полиангидриды

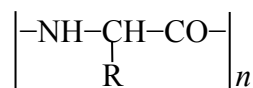


R-двухвалентный радикал
 $-(\text{CH}_2)_m-$ или $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$

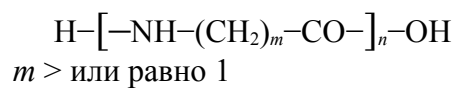
Азотсодержащие полимеры


Белки

Полипептиды

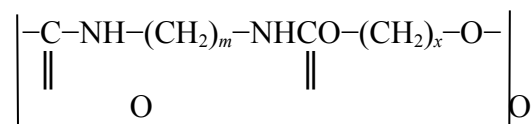


Полиамиды



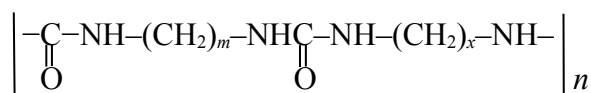
где R и R' – $(\text{CH}_2)_m$ или 

Полиуретаны



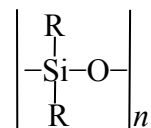
n

Полимочевина



Элементорганические полимеры

Кремнийорганические полимеры



Природные волокна

Название волокна (группы волокон)	Международное торговое название	Вещество, составляющее основу волокна	Формула полимера	Свойства волокон	Изделия из волокна
Хлопок	<i>Cotton</i>	Целлюлоза	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Прочное, мягкое, гигроскопичное, удерживает загрязнения	Белье, трикотаж
Шелк	<i>Silk</i>	Смесь различных белков	$\begin{array}{c} (-NH-CH-CO-) \\ \\ R \end{array}$	Прочное, гладкое, блестящее, шелестящее	Верхний трикотаж, платки, галстуки
Шерсть	<i>Wool</i>	Смесь различных белков	$\begin{array}{c} (-NH-CH-CO-) \\ \\ R \end{array}$	Невысокая прочность, гигроскопичное, «колючее», сохраняет тепло	Верхний трикотаж, пальто, шинели, валенки

Чигорина Татьяна Михайловна

Химия высокомолекулярных соединений

Учебно-методическое пособие
для студентов факультета химии, биологии и биотехнологии

Редактор
Компьютерная верстка

Подписано в печать _____. Формат 60×84 1/16.
Бумага для множительных аппаратов. Гарнитура «Таймс».
Печать на ризографе. Усл. печ. л. _____. Уч.-изд. л. _____.
Тираж 50 экз. Заказ № _____

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском отделе
ФГБОУ ВО «СОГУ»
Адрес: 362025, Владикавказ, ул. Ватутина, 46.