

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС)

Химия ВМС – сравнительно новый раздел химической науки. Её развитие связано с широким проникновением полимерных материалов в технику и быт человека. Синтезированы тысячи разнообразных по своим свойствам полимеров, и число их постоянно возрастает.

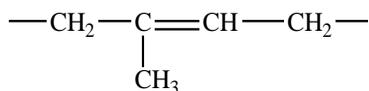
Свойства ВМС имеют свою специфику, что и выделяет химию ВМС в самостоятельный раздел.

### ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ ВМС

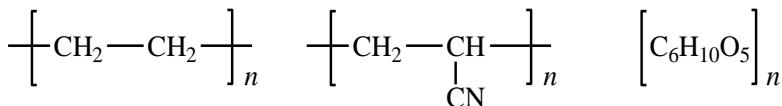
Высокомолекулярные соединения – химические вещества с большой молекулярной массой, обладающие особыми свойствами.

Здесь рассматриваются органические ВМС, в молекулах которых атомы соединены между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называют макромолекулами (мегамолекулами) – полимерами.

Большинство макромолекул построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных (мономерных) звеньев, – связанных между собой. Например, молекулы каучука имеют в качестве элементарного звена остаток изопрена:



Поэтому для изображения состава многих полимеров используют суммарные формулы, например:



полиэтилен

полиакрилонитрил

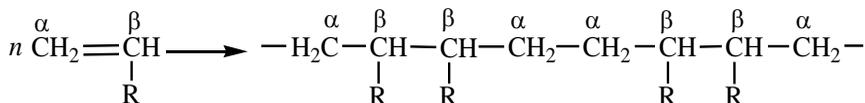
крахмал

Степень полимеризации  $n$  – число элементарных звеньев в макромолекуле, – одна из главных характеристик полимера.

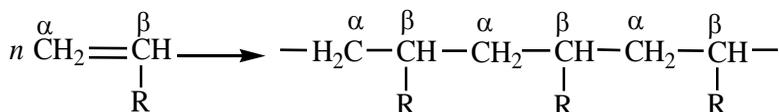
В зависимости от порядка размещения монозвеньев в полимерной цепи различают регулярные и нерегулярные полимеры.

Регулярность строения выражается в правильно повторяющемся расположении атомов в макроцепи. Так, молекулы типа  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  могут присоединяться к друг другу двумя способами:

по типу  $\alpha, \alpha$  («голова к голове») и  $\beta, \beta$  («хвост к хвосту»)



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



Заместители  $R$  в макроцепи могут занимать различное положение в пространстве. С этим связано понятие стереорегулярности полимеров. Если углеродный скелет молекулы полипропилена представить расположенным в одной плоскости, то относительно него возможны три вида пространственного расположения  $\text{CH}_3$ -групп. При этом могут быть три типа конфигураций (или стереоизомеров) полимерных молекул:

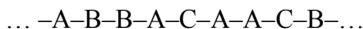
а) изотактический – все боковые группы – заместители расположены по одну сторону от главной макроцепи;

б) синдиотактический – боковые группы попеременно чередуются по обе стороны от макроцепи;

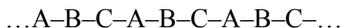
в) атактический – расположение боковых заместителей беспорядочное.

Первые две структуры являются стереорегулярными. Полимеры с такими структурами обладают способностью кристаллизоваться; они обычно построены по типу  $\alpha, \beta$ . Стереорегулярный высококристаллический полипропилен обладает высокими механическими свойствами и прекрасной теплостойкостью; применяется как конструкционный материал. Атактический полипропилен с неупорядоченным строением – мягкий материал типа каучука; используется в качестве дешевой добавки к асфальту.

Сополимеры, в отличие от гомополимеров, имеют макроцепи, построенные из разных мономеров. Если различные элементарные звенья (А, В, С) расположены в главной цепи без видимого порядка, то сополимеры называют нерегулярными



Элементарные звенья могут иметь и строгую последовательность (регулярность)



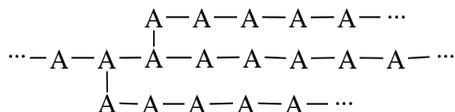
Часто в состав полимеров входят целые «блоки», построенные из мономеров только одного вида



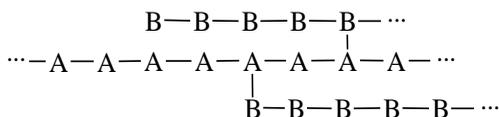
Такие сополимеры называют блок-сополимерами.

В зависимости от формы макромолекул ВМС бывают не только линейными, состоящими из длинных цепных молекул (целлюлоза, каучук), но и разветвленными и пространственно «сшитыми» (трехмерными).

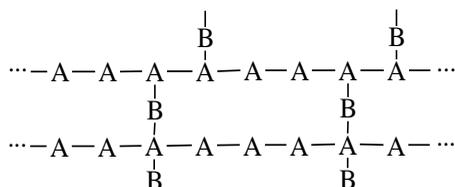
Разветвленные полимеры имеют длинные цепи с боковыми ответвлениями



К числу таких полимеров относятся, например, амилопектин (компонент крахмала), некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры



Пространственные (трехмерные) полимеры построены из соединений между собой макроцепей. В качестве «мостиков», осуществляющих поперечную химическую связь («сшивку») могут выступать как отдельные атомы, так и группы атомов



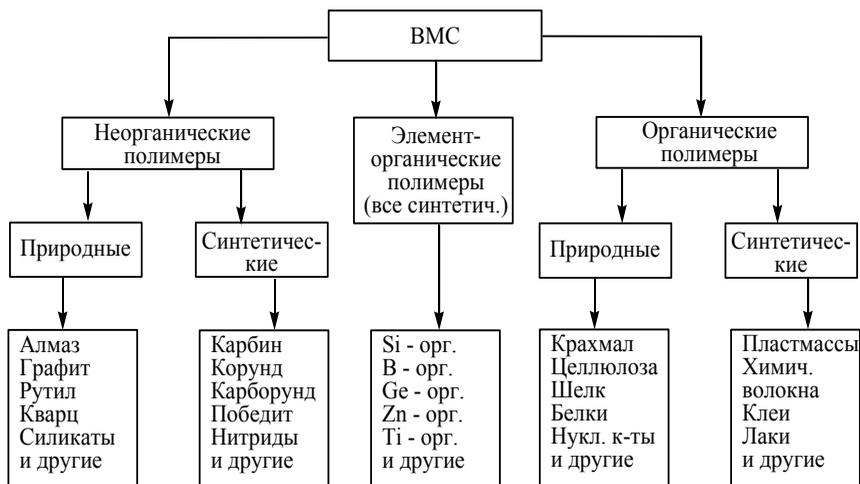
К числу таких полимеров относятся, например, фенолформальдегидные смолы; резина, молекулы которой сшиты при вулканизации каучука мостиками из атомов серы.

ВМС часто применяют в качестве связующего компонента. ВМС с добавками наполнителей, красителей, пластификаторов, – пластмассы (конструкционные пластики).

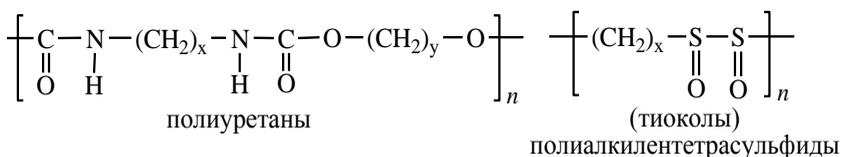
Полимерные композиционные материалы (композиты) – состоят из армирующего компонента (наполнителя) и связующего полимера, – фибергласс, текстолит и т.д.

## КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ВМС

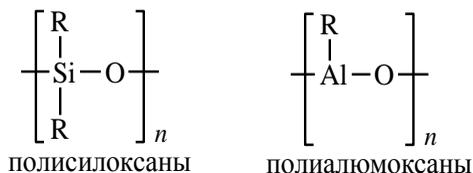
I) По происхождению и составу:







С неорганической цепью – полимеры содержат в цепи «неорганические» элементы и органические боковые группы. Например:



Названия карбоцепных полимеров составляют из названий исходного мономера и приставки поли- (полиэтилен, полистирол). Гетероцепные полимеры называют по названию класса соединений с приставкой поли- (полиэферы, полиамиды).

## ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВМС

Специфика свойств полимеров, обусловленная гигантскими размерами их молекул, весьма значительна.

Так, ВМС растворяются гораздо медленнее, чем обычные вещества. Растворителями для них, как правило, служат низкомолекулярные соединения. На первой стадии растворения ВМС идет процесс их набухания, при котором полимер, многократно увеличивая объем, сохраняет свою форму. Вязкость самих ВМС во много раз превышает вязкость концентрированных растворов ВМС. При добавлении значительного количества растворителя достигается достаточная текучесть полимера (клеи, лаки).

В отличие от НМС, под действием механической нагрузки полимеры деформируются не сразу, а с течением времени. Это явление, называемое релаксацией, связано со спецификой проявления упругих свойств полимера: перестройка его структуры связана не с разрывом химических связей, а обусловлена изменением пространственной структуры ВМС в результате вращения атомов вокруг простой

$\sigma$ -связи, – конформационная перестройка. Происходит распрямление скрученных линейных макромолекул и перемещение их относительно друг друга. В это же время, действие теплового движения вызывает их обратное скручивание.

При наступлении равновесия между действиями механического напряжения и теплового движения в полимерном материале начинается процесс стационарного вязкого течения. Он состоит в том, что частично выпрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться, не меняя при этом средней степени своей скрученности.

При снятии внешней нагрузки, благодаря тепловым колебательно-вращательным движениям звеньев, макромолекулы стремятся вернуться в исходное состояние, что требует определенного времени (время релаксации).

**Молекулярная масса полимеров** – совершенно новое понятие. Если для НМС молекулярная масса – константа, которая строго характеризует индивидуальность химического вещества, то для ВМС молекулярная масса – величина среднестатистическая. Это связано с тем, что полимеры обычно состоят из смеси макромолекул, имеющих различные размеры и массу, – полимергомологов. Поэтому для полимеров пользуются понятием средней молекулярной массы.

Свойства полимеров зависят от геометрической формы макромолекул. Так, сетчатые полимеры резко отличаются по свойствам от линейных и разветвленных полимеров. Они не растворяются и не плавятся без разложения, практически не кристаллизуются.

В отличие от низкомолекулярных веществ ВМС могут находиться только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

По характеру поведения полимерных материалов под воздействием механических нагрузок (при комнатной температуре) все ВМС делятся на три группы.

1. Текучие полимеры, имеющие аморфное строение, необратимо изменяющие свою форму даже при незначительных нагрузках, (например, фенолформальдегидные смолы, низкомолекулярный полиизобутилен).

2. Высокоэластичные полимеры – *эластомеры*, имеющие в ненапряженном состоянии аморфное строение (например, резины) и обратимо деформируемые под действием относительно небольших

нагрузок. При нагревании многие твердые полимеры становятся высокоэластичными (полистирол, ПВХ).

3. Твердые полимеры, имеющие аморфное или кристаллическое строение; мало изменяют свою форму даже при больших нагрузках. Твердые аморфные полимеры, не успевшие при охлаждении закристаллизоваться, но потерявшие текучесть, называют *стеклообразными* полимерами.

Кристаллическое строение имеют полимеры только со стереорегулярной структурой. Полимерный кристалл – это область, в которой отдельные участки макромолекул имеют плотную упаковку. Обычно в полимерных веществах области кристалличности соседствуют с основной – аморфной – массой полимера.

Аморфное строение имеют полимеры с неупорядоченным (хаотичным) строением макромолекул.

По отношению к воздействию теплоты ВМС делят на *термопластичные* и *термореактивные*.

**Термопластичные** полимеры способны размягчаться при нагревании и вновь затвердевать при охлаждении, сохраняя все свои свойства: растворимость, плавкость и т.д. **Термореактивные** полимеры при повышении температуры сначала становятся пластичными, но затем, затвердевая (под влиянием катализаторов или отвердителей), переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

## 18.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВМС

Исходными веществами для получения синтетических полимеров являются мономеры, основным источником которых служит нефтехимический синтез. Задачей последнего является получение из нефти и газов (природных и попутных) различных продуктов: топлив, синтетических моющих средств, растворителей, смазочных масел, присадок, водорода и др.

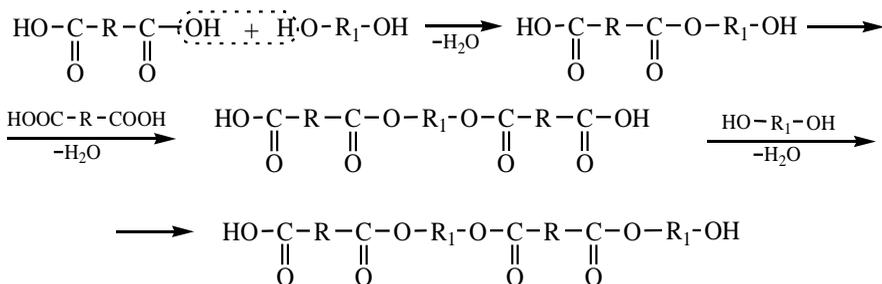
Для получения мономеров используются процессы пиролиза газообразных углеводородов ( $C_2 - C_4$ ) и нефтяных фракций – от бензиновых ( $C_5 - C_{10}$ ) до газойлевых ( $C_{18} - C_{25}$ ). Основными продуктами пиролиза (крекинга) являются: этилен, пропилен, бутилены, амилены, изопрен, бензол и его производные, ацетилен и др.

Используется для синтеза мономеров также сырье растительного происхождения, прежде всего, различные отходы сельского хозяйства, являющиеся источниками ценных химических продуктов, например, фурфурола.

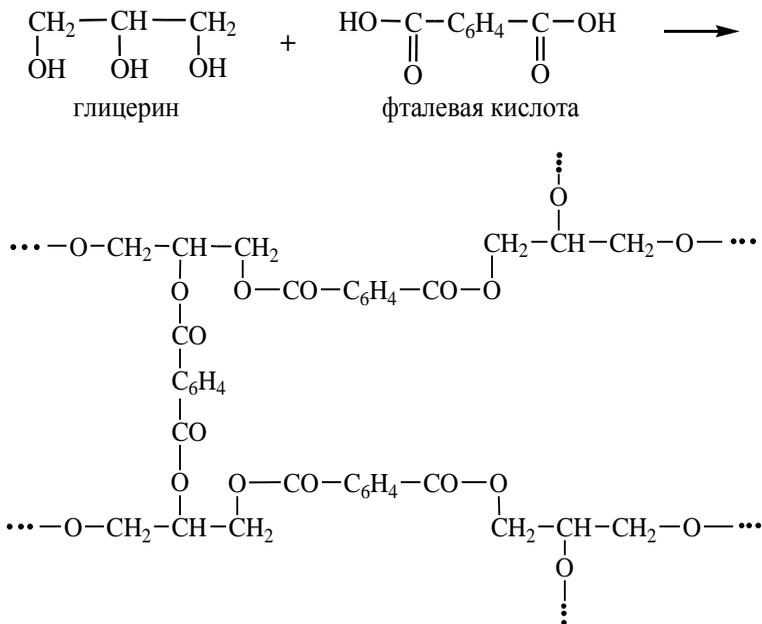
Другим источником для получения полимеров служат природные ВМС, подвергаемые впоследствии химической переработке (например, целлюлоза, из которой получают ацетатный шелк, целлофан и т.д.).

### СТРОЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ИХ СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ ПОЛИМЕРОВ

Мономеры должны отвечать нескольким требованиям. Главное из них – содержать кратную связь или не менее двух функциональных групп, способных взаимодействовать по крайней мере с двумя другими мономерами. В качестве таких групп могут выступать  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др. Число таких групп определяет *функциональность* мономера. Так,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  являются монофункциональными соединениями и, реагируя между собой, образуют сложный эфир, – низкомолекулярное соединение, не имеющее реакционноспособных групп и соответственно не способное к дальнейшей конденсации. При реакции же дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (гликолями) образуются сложные эфиры, содержащие в молекуле по-прежнему две функциональные группы, которые могут снова вступать в реакцию конденсации с очередными мономерами



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

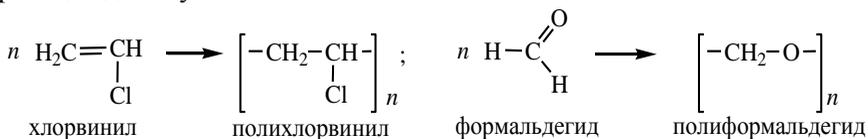


Таким образом, геометрическая форма макромолекул и структура полимера зависит от функциональности мономеров.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

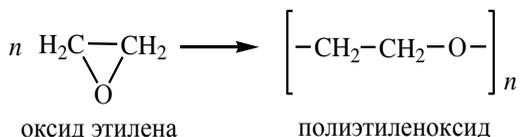
**Полимеризация** – реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет разрыва кратных связей или малых циклов и не приводящая к изменению элементного состава мономера, т.е. не сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

В реакцию полимеризации вступают, в основном, соединения, содержащие двойную связь



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

Возможна полимеризация и предельных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. Их полимеризация происходит за счет размыкания цикла



Как и любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва химических связей. Такой разрыв может происходить или гомолитически, или гетеролитически. В первом случае образуются свободные радикалы, во втором – ионы. Соответственно процессы называются:

- а) радикальная полимеризация;
- б) ионная полимеризация.

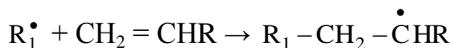
Эти процессы различаются природой *активного* центра, начинающего и ведущего макромолекулярную цепь.

И радикальная, и ионная полимеризация – цепные реакции.

### Радикальная полимеризация

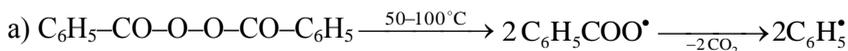
Как и всякий цепной процесс, радикальная полимеризация идет через три основные стадии.

1. *Иницирование* – образование активного центра. На этой стадии происходит образование свободного радикала ( $R_1^\bullet$ ), который легко взаимодействует с различными мономерами



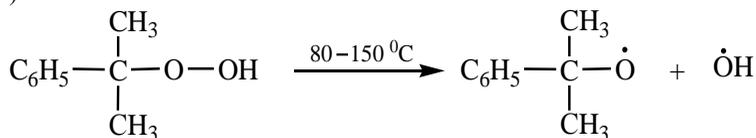
По способам образования свободных радикалов, начинающих реакционную цепь, различают несколько видов полимеризации: термическую (700–1000 °С), фотохимическую (возбуждение молекул мономера излучением света  $h\nu$ ), радиационную ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучение).

Однако наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является инициированная полимеризация. Она активируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации. Такие соединения называют инициаторами полимеризации. Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (O=O, N=N, S–S, O–N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это нужно для образования свободного радикала из молекулы самого мономера (при её активации). Инициаторами могут быть пероксиды и гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения и др.



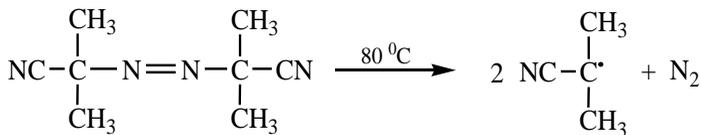
перекись бензоила

б)

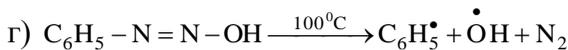


гидропероксид  
изопропилбензола

в)



2, 2 - азо-бис-изобутиронитрил

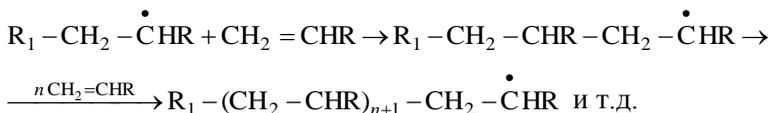


диазогидрат

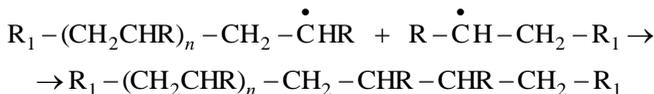
Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакци-

онную среду специальных восстановителей – промоторов (возбуждают начало реакции) или активаторов (поддерживают активность инициатора в течение всего процесса). Роль таких добавок могут выполнять соли  $Fe^{2+}$  и других металлов, а также пирогаллол, третичные амины, аскорбиновая кислота и др.

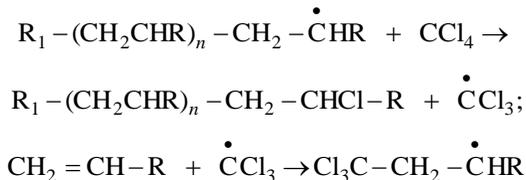
2. *Рост цепи* заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением свободного (неспаренного) электрона в концевом звене растущей макромолекулы, которая в период роста остается свободным макрорадикалом



3. *Обрыв цепи* связан с исчезновением свободного (неспаренного) электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов (рекомбинация), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту.



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



Этот процесс называется *реакцией передачи цепи*. При этом заметно снижается степень полимеризации. Изменяя таким образом соотношение количества мономера и растворителя, можно получать полимеры с заданной молекулярной массой. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называют регуляторами. В этом качестве используют  $\text{CCl}_4$ , тиолы, тиодигликолевую кислоту и др.

Реакции обрыва и передачи цепи часто используют для стабилизации мономеров при их хранении, что необходимо для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров, и для управления процессом полимеризации в целом.

Методом радикальной полимеризации получены такие полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутадиенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др.

### Ионная полимеризация

В этом случае активным центром является не радикал, а ион.

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

Растущая молекула представляет собой ион – катион или анион. Соответственно, различают катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризации.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, способствующих образованию ионов (каталитическая полимеризация).

Катионная (карбониевая) полимеризация – реакционноспособный конец растущей цепи заряжен положительно



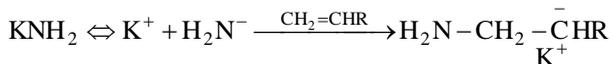
В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют ион карбония. В качестве веществ, катализирующих катионную полимеризацию, могут выступать кислоты и катализаторы Фриделя-Крафтса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др.). Ускоряется процесс добавками – сокатализаторами (вода, кислоты и другие доноры протонов).



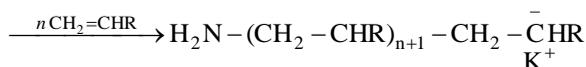
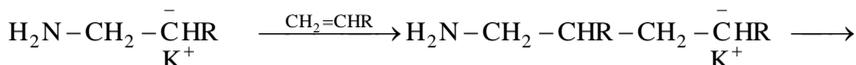
ские соединения (бутиллитий и бутилнатрий, триэтилалюминий, гидриды и амиды лития и натрия и др.).

В качестве примера, – катализатор  $\text{KNH}_2$  (реакция в жидком аммиаке).

### 1. Инициирование

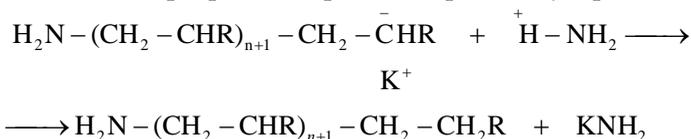


### 2. Рост цепи



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

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



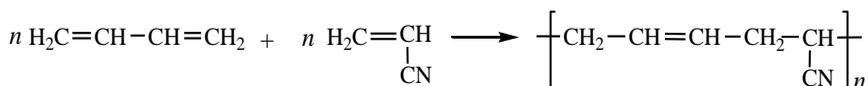
Методом ионной полимеризации получают полиакрилаты, полиметакрилаты, полистирол, бутадиеновый и бутадиенстирольный каучук и др.

Важную роль в технологии получения полимеров анионокоординационной полимеризацией выполняют катализаторы Циглера-Натта. Это – комплексы металлорганических соединений с солями переходных металлов. Наиболее известен комплекс  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4]$ . Так, его применение для синтеза полиэтилена позволило снизить давление с 200 до 1 МПа и температуру с 300 до 60 °С. Такой полиэтилен – полиэтилен низкого давления – жесткий, прочный, высокой плотности.

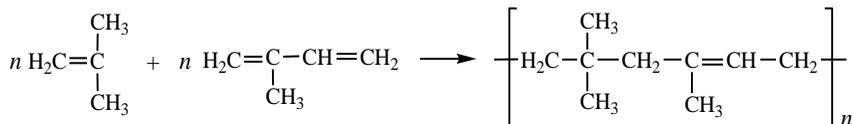
Катализаторы Циглера-Натта являются незаменимыми при получении полимеров с высокорегулярным строением – стереоспецифические катализаторы.

## Сополимеризация

Сополимеризация – процесс образования полимеров совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров. Этим методом получают ВМС с широким диапазоном физических и химических свойств. Так, сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом получают бутадиеннитрильный каучук, обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам. Из него делают уплотнительные прокладки для деталей, соприкасающиеся с маслами и растворителями



Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью

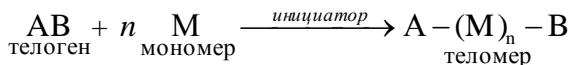


При сополимеризации мономеры ведут себя иначе, чем при раздельной полимеризации. Значительно их взаимное влияние на свойства друг друга: реакционная способность одного зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется при участии с реакции большего числа мономеров.

## ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

Теломеризация – цепная реакция непредельных соединений (мономеров) с веществом – передатчиком цепи реакции (телогеном). В результате образуются продукты различной молекулярной массы (теломеры), молекулы которых построены из молекул мономеров и концевых групп, представляющих собой фрагменты телогена.

В общем виде теломеризация может быть представлена схемой



Таким образом, между структурными фрагментами молекулы телогена (между А и В) может быть встроено, в принципе, любое (регулируемое) количество звеньев мономера. В результате могут быть получены необходимые для практики разнообразные моно-, ди- и полифункциональные соединения: высшие спирты, амины, карбоновые и дикарбоновые кислоты, аминокислоты, оксикислоты и др., используемые (непосредственно или после предварительной переработки) для синтеза полимеров, синтетических восков, моющих средств, лаков, смазок, растворителей, пластификаторов, теплоносителей, душистых веществ.

В качестве теломеров могут быть использованы очень многие соединения, которые группируются по видам разрывающихся связей:

а) связь элемент-галоген: четыреххлористый углерод (Cl-CCl<sub>3</sub>); хлорциан (Cl-CN); хлористый сульфурил (Cl-SO<sub>2</sub>Cl); бромтрихлорметан (Br-CCl<sub>3</sub>); хлористый водород (H-Cl) и др.;

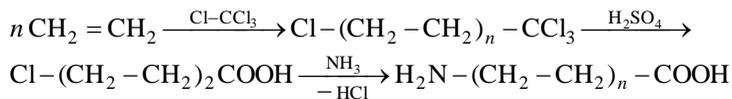
б) связь элемент-водород: хлороформ (H-CCl<sub>3</sub>), карбоновые кислоты, их эфиры и ангидриды, альдегиды, первичные и вторичные спирты, меркаптаны и др.;

в) связь элемент-элемент: дициан (NC-CN), дисульфиды (R<sub>1</sub>S-SR), хлористый иод (I-Cl) и др.

В качестве мономеров используются различные непредельные соединения (олефины, диены, сложные эфиры акриловой, фумаровой и малеиновой кислот, виниловые эфиры).

Для инициирования радикальной теломеризации используют перекиси алкилов и ацилов; азосоединения жирного ряда; металлоорганические соединения; ультрафиолетовый свет.

Примером может служить теломеризация этилена с CCl<sub>4</sub>



Этим путем получены такие труднодоступные для синтеза соединения, как ω-аминоэнантовая ( $n = 3$ ), ω-аминопеларгоновая ( $n = 4$ ), ω-оксипентадекановая ( $n = 7$ ) кислоты, являющиеся исходными соединениями для получения полиамидных волокон – энант, пеларгон, ундекан, и душистых веществ. (Примечание: Буква ω используется для названия бифункциональных производных, в молекулах которых

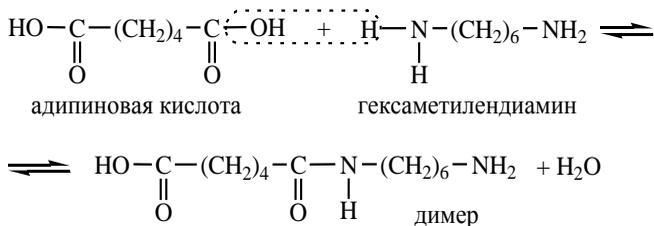
функциональные группы находятся на противоположных концах длинной углеродной цепи).

В 1971 г в нашей стране (А. Оловников) разработана теория теломерного механизма старения клеток. Было доказано, что способностью к делению обладают клетки, наделенные специальным ферментом – теломеразой. Одним из многообещающих приемов борьбы с раковыми болезнями является подавление теломеразой активности раковых клеток, что вызывает быстрое старение (потерю способности делиться) последних.

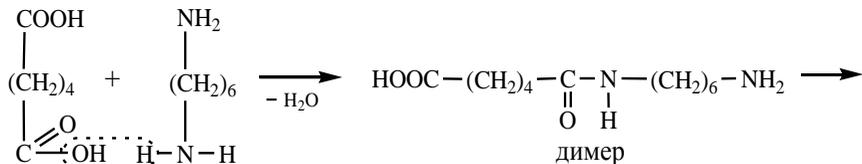
## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

**Поликонденсация** – процесс образования полимеров химическим взаимодействием молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ , спирта и др.).

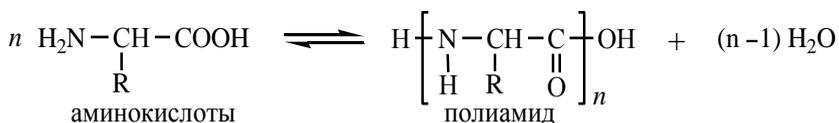
В процессе поликонденсации происходит взаимодействие между собой функциональных групп би- или полифункциональных мономеров:



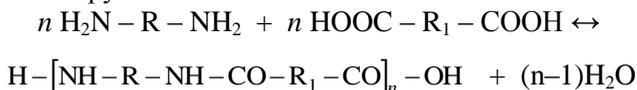
На первой стадии образуется бифункциональный димер. При дальнейшей конденсации процесс наращивания полимерной цепи может идти различными путями – или взаимодействием образовавшегося димера с каждым из исходных мономеров, или взаимодействием димеров между собой







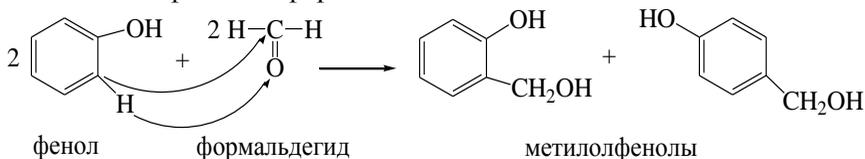
3. мономеры с однородными невзаимодействующими функциональными группами



Поликонденсация также протекает через три основные стадии.

1. Образование активных центров (функциональных групп).

Как правило, при поликонденсации исходные мономеры уже содержат активные функциональные группы. Однако бывает и так, что эти группы создаются (образуются) непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолформальдегидных полимеров активные центры (метилольные группы  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом



2. Рост цепи сопровождается отщеплением низкомолекулярных веществ. (Здесь конденсационная вода образуется из OH метилольных групп молекул метилолфенола и атомов H бензольного кольца молекул фенола в орто- и пара-положении относительно фенольного гидроксильного атома). Это приводит к тому, что состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходного мономера. В этом и заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации.

3. Прекращение роста и обрыв цепи.

Вторая характерная особенность реакции поликонденсации, – ее обратимый характер. При достижении равновесия скорость образова-

ния полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения (деструкции).

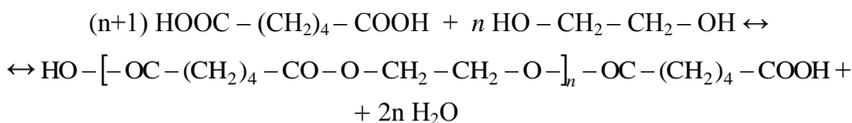
Для сдвига равновесия вправо нужно удалять низкомолекулярные продукты из сферы реакции. Это реализуется или повышением температуры (чем снижается вязкость), или ведением процесса поликонденсации при пониженном давлении (в вакууме), когда не разрушается мономер, и легко удаляются конденсаты.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: из-за установления равновесия, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности макромолекул. Продукты – сложная смесь. В ее состав могут входить фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, какое-то количество мономеров и даже побочные продукты.

#### Сополиконденсация и блок–сополиконденсация

Для получения полимеров с разнообразными полезными свойствами в реакцию поликонденсации входят несколько различных по природе мономеров, – сополиконденсация.

В состав макромолекул звенья различного происхождения входят обычно в случайном сочетании. Для получения полимеров с регулярным расположением звеньев поступают так: сначала из двух видов мономеров получают сравнительно низкомолекулярные гомополимеры – блоки. Затем их соединяют мономером третьего вида – блок-сополиконденсация. Так, например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макромолекулы карбоксильные группы



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

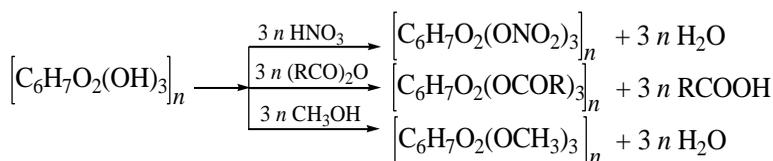


комолекулярными веществами. При этом исходное и образующееся соединения называют полимераналогами.

В общем виде схема такого типа реакций изображается так:



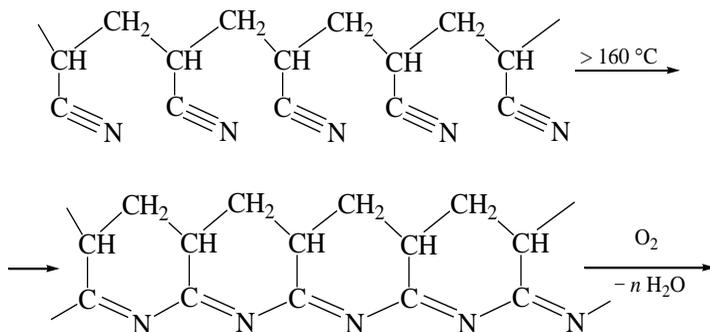
Наиболее хорошо изучены (и реализуются на практике) превращения природных полимеров, например, целлюлозы

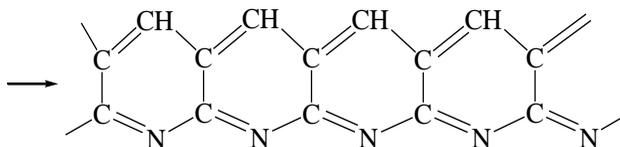


Так получают различные сложные эфиры целлюлозы (ди- и тринитраты, ди- и триацетаты) и простые эфиры целлюлозы (метилловые, этиловые), применяемые для производства пластмасс, волокон, пленок, лаков и других материалов.

Используют полимераналогичные превращения и для синтетических полимеров.

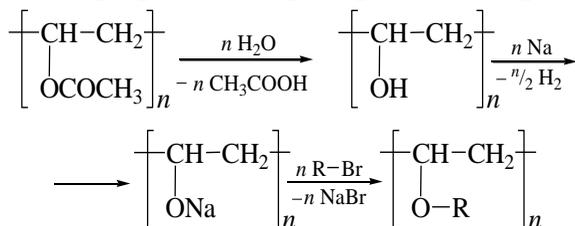
Так, например, из полиакрилонитрильного волокна – нитрона – при нагревании в присутствии небольшого количества кислорода получают черный нитрон – волокно, которое разрушается лишь при 900°C. Процесс превращения можно представить так:





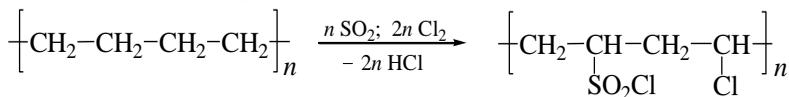
Полученное таким путем волокно употребляется для изготовления огнестойкой одежды (пожарных костюмов), фильтровальных и изоляционных тканей.

Как упоминалось, из поливинилацетата можно получить поливиниловый спирт, который, в свою очередь, может претерпевать и дальнейшие химические превращения, характерные для спиртов



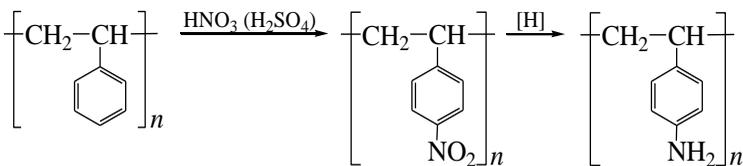
Так как простые эфиры химически более прочны, чем сложные, резко увеличивается химическая стойкость полимера. Вообще прием замены активных групп на менее активные широко используется в полимераналогичных превращениях для повышения химической стойкости полимеров.

Сульфохлорирование полиэтилена дает продукт, способный в дальнейшем вступать в процесс вулканизации



На основе этого полимера изготавливают композиции для антикоррозионной защиты строительных материалов. Такой модифицированный полимер аналогичен резинам, но превосходит их по всем показателям.

Получение анионообменных смол основано на превращении полистирола в полиаминостирол



С помощью таких превращений получают и катионообменные смолы.

### Макромолекулярные реакции

Такого типа реакции, в отличие от полимераналогичных превращений, ведут к образованию пространственных структур и резкому возрастанию молекулярной массы – межмолекулярные реакции – «сшивание» полимерных цепей.

Наиболее распространенным примером межмолекулярных реакций является вулканизация каучука.

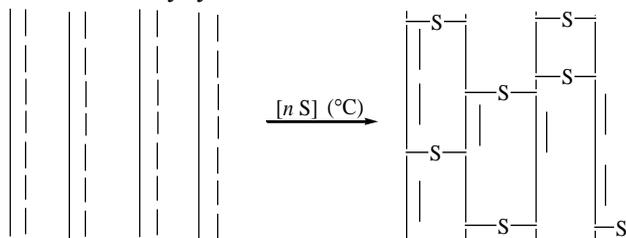


Рис. 2. Условная схема процесса вулканизации каучука

Поперечная «сшивка» полимерных цепей каучука сульфидными или дисульфидными «мостиками» дает пространственно-структурируемый продукт – *резину*. В результате уменьшаются пластические деформации и возрастают высокоэластичные.

В эти реакции макромолекулы вступают как единое целое, после чего лишаются кинетической самостоятельности.

## Деструкция полимеров

Деструкция – разрушение (резкое или постепенное) полимеров под действием различных факторов: химических реагентов, температуры, механических нагрузок, облучений ( $h\nu$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, R- лучи), биологических воздействий и др.

Эти процессы протекают с разрывом связей как основной молекулярной цепи, так и «сшивок» между цепями, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера.

Деструкция – один из видов «старения» полимеров. Процесс зависит от природы и строения полимера.

Химическая деструкция (действие  $H_2O$ , R-NH<sub>2</sub>, R-OH, Ar-OH, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и др.) наиболее характерна для гетероцепных полимеров (белки и полиамиды, целлюлоза и полиэферы и др.).

Окислительная деструкция характерна и для гетероцепных, и для карбоцепных полимеров, которая особенно опасна для полимеров, содержащих кратные связи, и значительно ускоряется с нагревом (термоокислительная деструкция) и при освещении (фотоокисление).

Биологические факторы также могут способствовать деструкции. Некоторые полимеры (нитрат целлюлозы, ПВА, каучуки) разрушаются микроорганизмами, другие (тефлон, полиэтилен, полистирол и др.) устойчивы к действию микроорганизмов.

Процессы деполимеризации могут приносить как вред (ухудшение качества изделия), так и пользу (благоприятные изменения свойств полимеров). Так, длительная стойкость резины, пластмасс, волокон полезна при их эксплуатации, но мешает при утилизации отходов, что, в свою очередь, является проблемой.

Процессы деполимеризации широко используются в пищевом: гидролиз крахмалов, умягчение многих продуктов и изделий.

С целью уменьшения скорости старения полимеров в процессе их эксплуатации в них добавляют различные вещества – стабилизаторы – антиоксиданты, фотостабилизаторы, пассиваторы и т.д. Для предотвращения горючести полимеров – антипирены, как правило, галогениды (например, октабромдифенил).

## ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Распространение полимеров приобрело огромные масштабы в самых разных областях техники и быта человека. По массе их потребление давно превзошло металлы. Это, естественно, связано с набором технически ценных свойств ВМС.

Набор и диапазон свойств ВМС еще более расширяется комбинированием полимеров с другими различными материалами в изделиях – пластмассах и композиционных материалах.

1. Диапазон плотностей полимеров (собственный 0,9-2,2 г/см<sup>3</sup>) расширяется до 0,005-10 г/см<sup>3</sup> за счет различных наполнителей – от газов до стекла и металлов.

2. Механическая прочность некоторых полимеров может превышать таковую для стали («выигрыш» увеличивается за счет в 4-5 раз меньшей плотности, чем 8 г/см<sup>3</sup> для стали). Армирующие материалы (например, графитовые или стекловолокно) значительно улучшают механические характеристики полимера.

3. Химическая стойкость полимеров (устойчивость к действию щелочей, кислот, растворителей и т.д.) зависит от их химического состава. Одни устойчивы к действию щелочей, другие – кислот. Есть полимеры, превосходящие по химической стойкости платину (например, фторопласт-4).

4. Гидро- и теплоизолирующие свойства пластиков широко используются в пищевой промышленности (хранение продуктов) и в строительном деле.

5. Способность поглощать и гасить вибрации, выдерживать многократные нагрузки (эластомеры) чрезвычайно широко используются в резинотехнических изделиях.

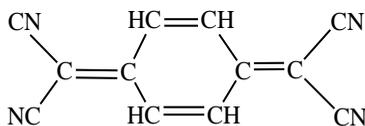
6. Весьма разнообразны оптические свойства – от полимеров, прозрачных для различных лучей (видимых, УФ и ИК) до материалов, хорошо задерживающих рентгеновские и  $\gamma$ -лучи.

7. Есть полимеры с весьма специфическими свойствами, в частности, ионообменными; с очень высокой адгезией («прилипанием») и с очень низкой смачиваемостью различными веществами.

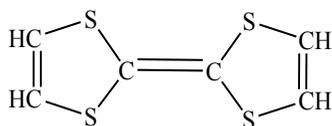
8. Исключительно важен и широк спектр электрических свойств полимеров – от изоляторов до сверхпроводников. Без полимеров –

электроизоляторов невозможно представить электротехническую промышленность.

С другой стороны, синтезированы полимеры, обладающие «металлической проводимостью», например, комплекс тетрацианохинондиметана (ТЦНХ) с тетрадиофульваленом (ТТФ)



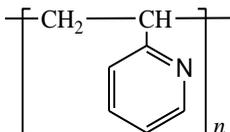
ТЦНХ



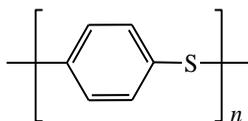
ТТФ

Проводимость комплекса с переносом заряда ТЦНХ/ТТФ составляет 100 Ом/см при комнатной температуре и выше, чем у меди при 50 К ( $-223\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Комплексы поли-2-винилпиридина (П-2-ВП) с иодом имеют проводимость  $10^{-3}$  Ом/см, достаточную для использования их в качестве катода литиево-иодных батарей для вживляемых активаторов и регуляторов сердечной деятельности. Поли-п-фениленсульфид (ПФС), допированный присадкой  $\text{AsF}_5$ , имеет проводимость до 1 Ом/см.



П-2-ВП



ПФС

Добавка  $\text{AsF}_5$  к полиацетилену увеличивает его проводимость на 11 порядков (от  $10^{-8}$  до 1200 Ом/см).

Электропроводящие полимеры в недалеком будущем будут иметь огромное практическое значение. Прогнозируются два направления их использования:

– создание полимерных батарей с весом в 10 раз меньшим и втрое меньшим объемом, чем у свинцовых аккумуляторов. Они будут иметь в 10 раз большую плотность энергии и им можно будет придать любую требуемую форму; они будут сухими – для электромобилей;

– создание сверхбыстрых компьютеров, так называемых наноконпьютеров. Прогноз: создание «молекулярных компьютеров», которые смогут накапливать  $10^{15}$  бит информации на  $1 \text{ см}^3$ .

В 2006 году сообщено о франко-германском изобретении принципиально нового искусственного полимера из крахмала. Новый материал по многим физико-химическим характеристикам аналогичен полиэтилену или его превосходит, но, в отличие от последнего, легко утилизируется. Во Франции планируют к 2014 году полностью перейти в упаковочной промышленности на новый полимер, что обещает решение одной из экологических проблем, а перспективу его широкого внедрения сравнивают с «пластмассовой революцией».