



ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Высокомолекулярные соединения

Человеческое общество по мере своего развития входит во все большую зависимость от сырьевых ресурсов окружающей природной среды. Масштабы потребления некоторых веществ минерального происхождения уже в недалеком будущем могут превысить естественные возможности природы. Кроме того, с развитием новых отраслей промышленности все чаще возникает потребность в материалах с таким комплексом свойств, сочетания которых невозможно достигнуть на базе известных веществ. Природные и получаемые при их переработке материалы все меньше удовлетворяют запросы современных технологий.

Совершенно новые перспективы в плане создания материалов с заданными свойствами открывает химия высокомолекулярных соединений (ВМС).

Высокомолекулярные соединения – вещества, имеющие молекулярную массу от нескольких тысяч до нескольких миллионов. К ним относятся как синтетические полимеры, так и вещества природного происхождения – целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты и др.

К ВМС принято относить вещества с молекулярной массой более 5000, а к низкомолекулярным (НМС) – менее 500. Вещества с промежуточными значениями молекулярной массы (500-5000) называют **олигомерами**. Макромолекулы, построенные из одинаковых, многократно повторяющихся, групп атомов, являющихся элементарными мономерными звеньями, называются **высокополимерами**, или просто **полимерами** (греч. πολύ- много; μέρος — часть). Число элементарных звеньев, соединенных в полимерную цепь, называется **степенью полимеризации** (n). Произведение степени полимеризации на молекулярную массу элементарного звена ($M_{зв}$) определяет молекулярную массу полимера ($M_{пол}$):

$$M_{пол} = n \cdot M_{зв}$$

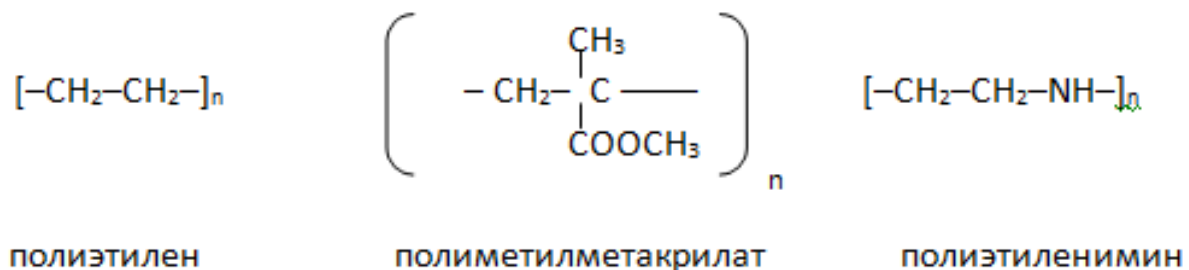
Понятия «ВМС» и «полимер» не всегда совпадают. Полимеры с молекулярной массой более 5000 всегда представляют собой ВМС. Если ВМС построены из различных элементарных звеньев, с неопределенным их соотношением, то понятие «полимер» к ним не следует применять. Некоторые природные ВМС, например

крахмал, целлюлоза, являются полимерами. Другие природные вещества, например белки, по составу и расположению отдельных фрагментов весьма неоднородны и для их обозначения следует использовать термин «ВМС».

Полимеры, состоящие из одинаковых элементарных звеньев, но отличающиеся по молекулярной массе, называются **полимергомологами**. По химическому составу различают **гомополимеры**, молекулы которых состоят из одинаковых элементарных звеньев, и **сополимеры**, содержащие два и более типов звеньев.

Наиболее протяженный участок полимерной макромолекулы называют **главной цепью**. Если главная цепь макромолекулы содержит одинаковые атомы, то такой полимер называют **гомоцепным**, а если разные – то **гетероцепным**. Среди гомоцепных наиболее распространены **карбоцепные** полимеры, главная цепь которых содержит только атомы углерода (полиэтилен, полистирол и др.). Природные ВМС являются, как правило, гетероцепными, главные цепи которых могут содержать атомы азота (белки) или кислорода (полисахариды). Гетероцепными являются также синтетические волокна.

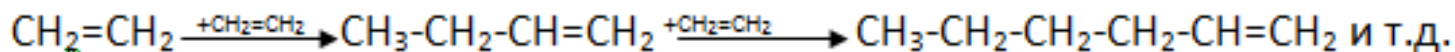
Химический состав полимеров обычно выражают, записывая в скобках формулу элементарного звена с указанием за скобкой степени полимеризации. Например:



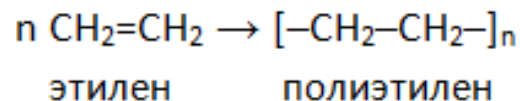
Существует два основных способа получения синтетических полимеров – **полимеризация** и **поликонденсация**.

Реакция **полимеризации** представляет собой частный случай реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа молекул мономеров, содержащих кратные связи или неустойчивые циклические группировки, без выделения каких-либо побочных продуктов. В результате мономер и полимер имеют один и тот же элементарный состав.

Соединение молекул мономеров при их взаимодействии проходит по месту разрыва кратных связей или неустойчивых циклов. Например, начальные стадии образования полиэтилена проходят по следующей схеме:

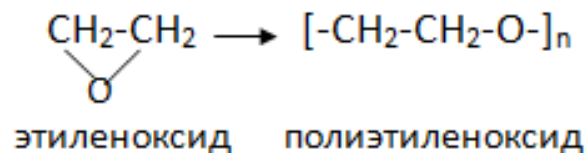


При образовании полимера основную массу продукта составляют фрагменты $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, концевые группы в составе которого не обозначаются, а процесс полимеризации выражается уравнением:



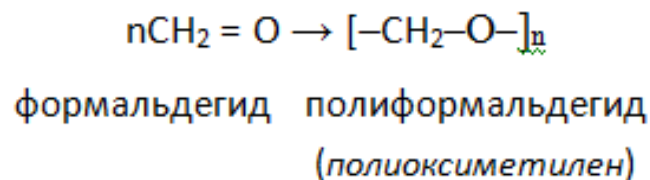
В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. При $n=20$ полиэтилен является жидкостью, обладающей смазочными свойствами; при $n=1500-2000$ полиэтилен – твердое вещество, гибкий пластичный материал, из него изготавливают пленку, бутылки, посуду, эластичные трубы; при $n=5000-6000$ полиэтилен – твердое непластичное вещество, используемое для получения готовых литых изделий, жестких труб и прочных нитей.

В зависимости от природы мономеров и условий реакции полимеризация может проходить или по радикальному, или по ионному механизму. При полимеризации мономеров с кратными углерод-углеродными связями в молекулах образуются **гомоцепные** полимеры (например, полиэтилен), а с неустойчивыми циклами или кратными связями углерод-гетероатом – **гетероцепные**:



Высокомолекулярный полиэтиленоксид применяют как флокулянт и коагулянт при обогащении руд, отделении и концентрировании осадков, взвесей, бумажной массы, угольной пыли, а также как агент для снижения гидродинамического сопротивления (до 70% при концентрации полимера $10^{-3}\%$ и ниже) в технике и медицине при инъекциях. Водорастворимые пленки из полиэтиленоксида используют для упаковки пищевых продуктов, красок и чернил, агрохимикатов. Кроме того, полиэтиленоксид – агент, повышающий эффективность вторичной нефтеотдачи, связующее и загуститель в латексах и красках, основа для ионопроводящих композиций (в смесях с неорганическими солями).

Другим примером получения гетероцепного полимера является реакция полимеризации формальдегида:

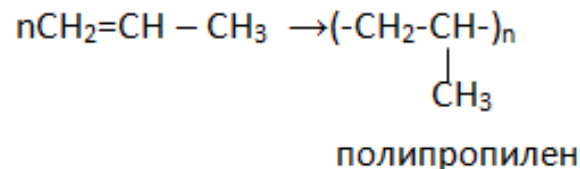


Полиформальдегид – сверхпрочный материал – используют в качестве заменителя металлов и сплавов в конструкциях: для изготовления шестерен, вкладышей подшипников скольжения, деталей автомобилей, корпусов бытовой техники, электротехнических деталей и арматуры.

Для получения полимеров, широко применяемых в технике и для бытовых целей, используют следующие соединения:

Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$.

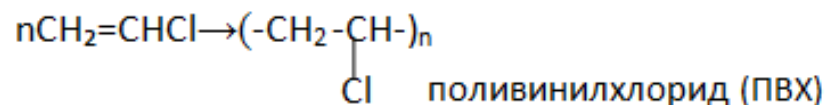
Схема полимеризации:



Из полипропилена изготавливают трубы, шланги, сосуды, тару для сельскохозяйственных продуктов и удобрений, многие бытовые предметы, также синтетическое волокно.

Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

Схема полимеризации:

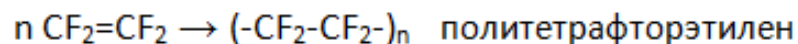


ПВХ применяется для электроизоляции проводов и кабелей, производства труб, пленок, натяжных потолков, искусственных кож, поливинилхлоридного волокна, линолеума, обувных пластикатов, мебельной

кромки, профилей для изготовления окон и дверей. Ранее применялся для производства грампластинок (т. н. «виниловых»). Поливинилхлорид также часто используется в одежде и аксессуарах для создания подобного коже материала, отличающегося гладкостью и блеском. Такая одежда широко распространена в альтернативных направлениях моды. Поливинилхлорид используют как уплотнитель в холодильниках, вместо относительно сложных механических затворов. Это дало возможность применить магнитные затворы в виде намагниченных эластичных вставок, помещаемых в баллоне уплотнителя. Также ПВХ находит широкое применение в пиротехнике как донор хлора, необходимого для создания цветных огней.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$.

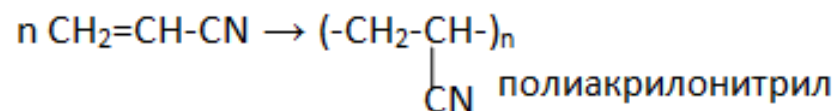
Схема полимеризации:



Политетрафторэтилен (фторопласт, или тефлон¹) – химически стойкий материал, используется для транспортировки агрессивных жидкостей. Фторопласт применяют в химической, электротехнической и пищевой промышленности, в медицине, в транспортных средствах, в военных целях, в основном в качестве покрытий. Наибольшую известность тефлон получил благодаря широкому применению в производстве посуды с антипригарным покрытием. Сополимеры на основе политетрафторэтилена применяются для изготовления мембранных материалов, используемых в технологиях очистки воды, получения щелочи и хлора.

Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$.

Схема полимеризации:



¹ Слово «тефлон» является зарегистрированной торговой маркой корпорации Du Pont. В СССР и России традиционное техническое название этого материала – фторопласт.

Полимеры на основе акрилонитрила бесцветны, светостойки и прозрачны, используются для получения органического стекла. Акрилонитрил является одним из исходных мономеров для получения синтетических волокон, бензостойких синтетических каучуков и особо прочных пластмасс.

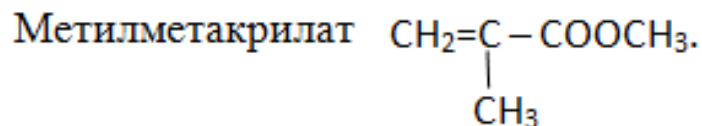
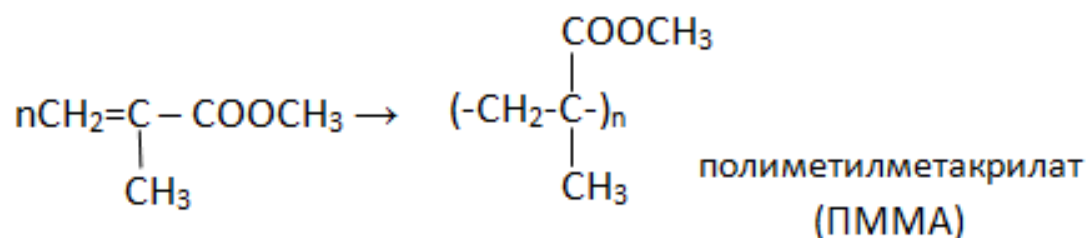


Схема полимеризации:

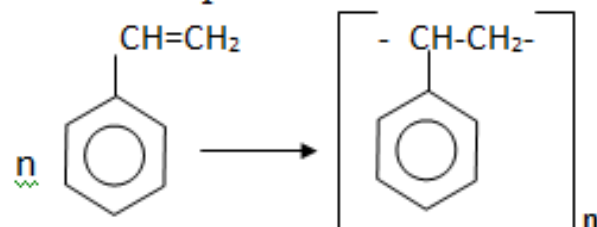


Полиметилметакрилат² применяют для производства прозрачных стекловидных пластических масс – органического стекла и искусственных тканей. Полиметилметакрилатное стекло отличается от обычного силикатного гораздо бóльшей прозрачностью, легкостью, прочностью и способностью пропускать УФ-лучи (74% и 3% соответственно), что позволяет применять его в автомобильной и авиационной промышленности. Оконные стекла из ПММА могут достигать в толщину 33 см, и при этом они будут идеально прозрачными. Это делает полиметилметакрилат превосходным материалом для изготовления больших аквариумов, стекла которых должны быть достаточно толстыми, чтобы выдерживать высокое давление, создаваемое десятками тысяч тонн воды. Самое большое монолитное оконное стекло в мире, окно для наблюдений в аквариуме в заливе Монтеррей, штат Калифорния, сделано из одного большого куска ПММА, размеры которого составляют 16.6 м в длину, 5.5 м в высоту, и 33 см в толщину.

² Полиметилметакрилат производится под торговыми названиями: «дакрил» (Россия), «люсайт» (США), «диакон» (Великобритания), «плексиглас», «плексигум» (Германия), «ведрил» (Италия), «делпет», «парапет» (Япония).

Стирол $C_6H_5CH=CH_2$.

Схема полимеризации:



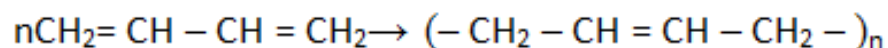
стирол (винилбензол) полистирол

Полистирол используют для изготовления диэлектрических материалов, устойчивых в условиях низких и высоких температур, а также различных бытовых предметов: расчесок, игрушек и др.

Реакции полимеризации используются также в производстве синтетических каучуков³, обладающих совершенно уникальными свойствами. Синтетический каучук получают с помощью реакции полимеризации бутадиена-1,3, 2-метилбутадиена-1,3, 2-хлорбутадиена-1,3 или сополимеризацией перечисленных диеновых углеводородов со стиролом ($C_6H_5-CH=CH_2$), с акрилонитрилом ($CH_2=CH-CN$) и другими непредельными соединениями. Для превращения каучука в резину требуется введение 4-5 % серы от массы каучука (вулканизация). Резина, полученная на основе каучуков, используется для изготовления шин, необходимых для производства автомобилей, самолетов и сельскохозяйственных машин. При добавлении 30-50 % серы из каучука получают эбонит, используемый в качестве изоляционного материала.

Бутадиен-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$.

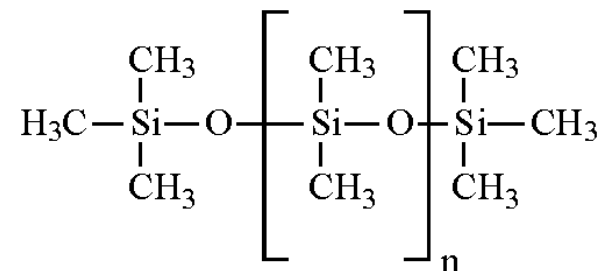
Схема полимеризации:



синтетический каучук

³ Каучук – упругая, аморфная масса, выделяемая из млечного сока (латекса) некоторых тропических растений (напр., гевеи). В нашей зоне к каучуконосам относятся одуванчики. Натуральный каучук – это полимер изопрена (2-метилбутадиена-1,3) с молекулярной массой около 350000 единиц.

Большое значение в настоящее время приобрели силиконовые каучуки - высокомолекулярные, кислородосодержащие кремний-органические соединения. Простейший представитель силиконов - полидиметилсилоксан:

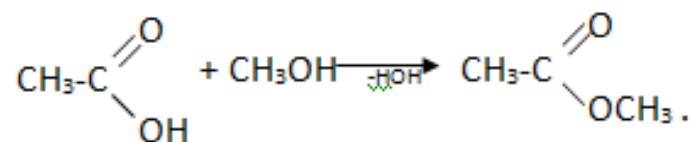


Степень полимеризации в структуре может достигать 15 тысяч. В зависимости от длины цепи полимера, получаются вещества с различными физическими свойствами. Вязкость таких соединений возрастает по мере увеличения длины, чему соответствует переход от очень подвижных, похожих на бензин, жидкостей к более вязким маслам и, наконец, к смолообразным веществам. Силиконы подразделяют на жидкости, пластомеры и смолы. Применяются в качестве различных масел, охлаждающих жидкостей и т.п. Используются также как герметики. Жидким силиконом пропитывают нейлоновую ткань для подушек безопасности автомобилей с целью усиления водоотталкивающих свойств. Силиконовые каучуки (полидиалкилсилоксаны) и резины также нашли широкое применение, как различные уплотнения, прокладки, а также для создания прочных устойчивых покрытий. Силиконовый каучук, будучи физиологически совершенно безвредным, сохраняет свои свойства в широком интервале температур от -55°C до 180°C , применяется, например, для изготовления искусственного сердца.

Поликонденсация - процесс образования макромолекул, протекающий путем взаимодействия молекул одинакового или разного строения, содержащих две и более функциональных группы, и сопровождающийся **выделением низкомолекулярных продуктов** – воды, аммиака, спиртов, солей, кислот и т.д. Поэтому, в отличие от полимеризации, при поликонденсации элементарный состав полимеров не совпадает с составом мономеров.

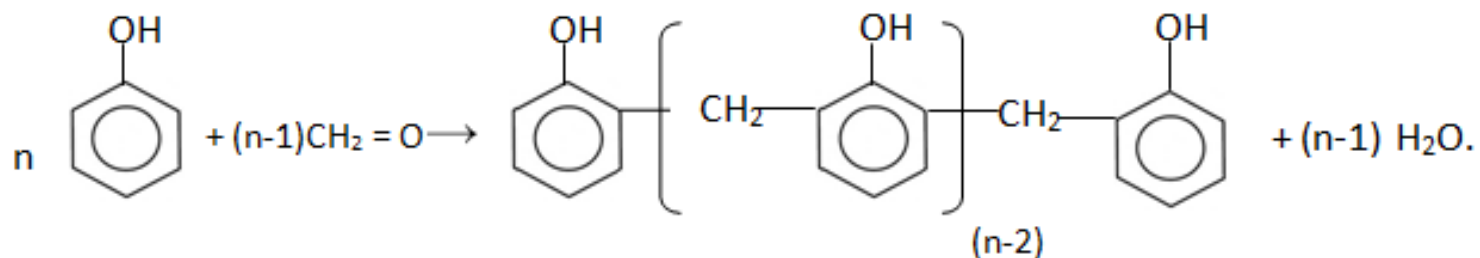
При поликонденсации дифункциональных соединений образуются линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а из три- и тетрафункциональных – ВМС пространственного строения.

Типичным примером реакции конденсации является реакция этерификации между монофункциональными соединениями кислоты и спирта:



Если молекулы каждого из реагирующих веществ содержат не менее двух функциональных групп, то реакция конденсации может повторяться сколько угодно.

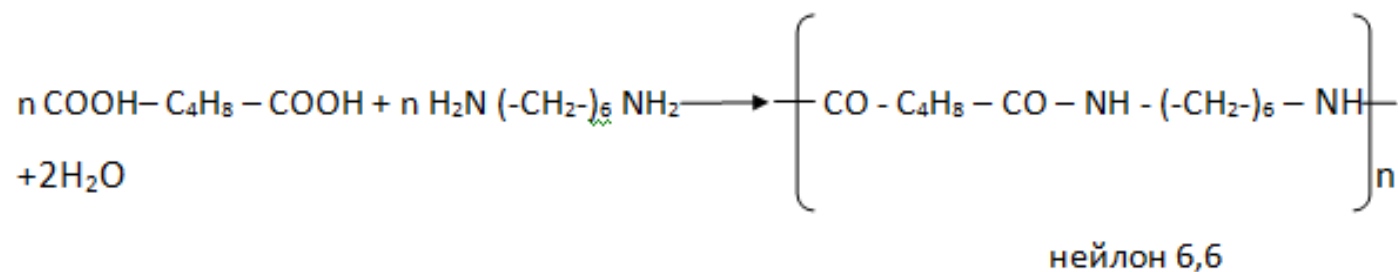
Примером реакции поликонденсации является взаимодействие фенола с формальдегидом с образованием фенолформальдегидной смолы:



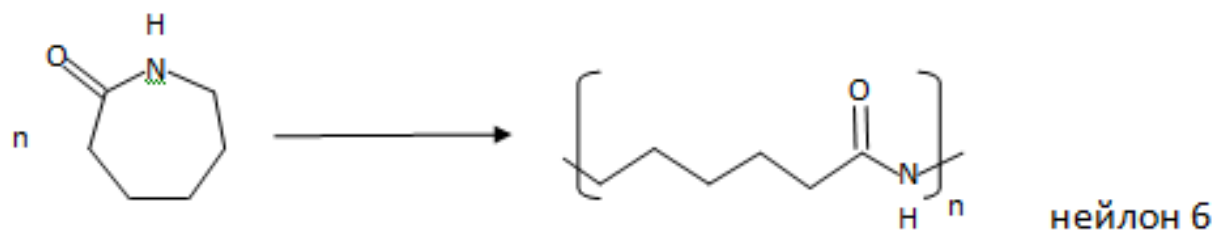
Фенолформальдегидная смола обладает высокой механической устойчивостью и прочностью, коррозионной устойчивостью и высокими электроизоляционными свойствами. Применяют для изготовления строительных и отделочных материалов (ДВП, ДСП, ламинат, паркет), различных синтетических клеев, лаков, полимерных изделий, которые применяются в электротехнике, а также тормозных накладок и различных видов подшипников. Еще одним видом товаров, который изготавливается из фенолформальдегидной смолы, являются бильярдные шары.

Нейлон (найлон) – синтетическое волокно – получают из расплавов полиамидов.

Нейлон 6,6 синтезируется поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



Синтез нейлона 6 (капрона) из капролактама проводится гидролитической полимеризацией капролактама по механизму «раскрытие цикла – присоединение»:



Нейлон обладает высокой прочностью, износостойкостью, формоустойчивостью, низкой гидроскопичностью, устойчивостью к действию микроорганизмов, высокой эластичностью, хорошо окрашивается, легко стирается, быстро сохнет, имеет высокие противопожарные показатели. В промышленности нейлон применяется для изготовления втулок, вкладышей, пленок и тонких покрытий. Нейлон, нанесенный на трущиеся поверхности в виде облицовки или тонкослойного покрытия на тонкие металлические втулки, вкладыши и корпуса подшипников, повышает их эксплуатационные качества. Нейлон, как правило, используется при производстве изделий, которым требуется прочность и надежность в эксплуатации. Из него изготавливают современные подушки безопасности для автомобилей. Воздухозаборные коллекторы автомобилей прежде изготавливали из металла, но в наши дни их часто производят из нейлона 6 на 30-35% армированного стекловолокном. Нейлон 6,6 и 4,6 также используются для производства коллекторов. Замена металла в коллекторах нейлоном снижает издержки производства на 30%, уменьшает массу детали на 50%, снижает системные издержки за счет интеграции деталей и повышает эффективность использования топлива. Для изготовления воздухозаборников компания DSM поставляет марку нейлона 6 обладающего высокой текучестью под торговым названием Akulon.

Другим часто встречающимся применением нейлона 6 являются крышки двигателей. По сравнению с другими видами нейлона, нейлон 6 позволяет проектировать детали с более тонкими стенками, более привлекательным внешним видом поверхности и более широким производственным окном благодаря высокой текучести и более низкому давлению литья. Нейлон 6,6 нашел свое применение в системах охлаждения автомобилей, где он позволяет объединить в одном производстве различные детали, прежде производившиеся из алюминия и пластмассы. Нейлон 6 также применяется при производстве внешних деталей автомобилей. Сюда относятся дверные ручки, внешние зеркала, передние решетки, топливные крышки и пробки, а также колпаки колес.

По прогнозам полимеры и в будущем будут играть огромную роль, в том числе и в автомобилестроении. Полимерам отдается предпочтение в связи с их дешевизной и легкостью переработки. Например, полиолефины превращаются в готовые изделия при повышенной температуре, когда при размягчении их можно перерабатывать методом литья, прессования или формовки, а при охлаждении они обратно твердеют. Такие полимеры называют **термопластичными**. Достоинством термопластичных пластмасс является то, что они после употребления могут быть подвергнуты повторной переработке. Легкая перерабатываемость и широкий спектр использования обусловили в последние годы расширение производства термопластов: к 2010 г. их доля в мировом производстве составила более 80 %.

Терморезистивные полимеры, в отличие от термопластов, при нагревании утрачивают пластичность, становятся неплавкими и нерастворимыми, так как вследствие химического взаимодействия между макромолекулами образуется полимерный каркас, полимер приобретает пространственную структуру. Такие полимеры не могут быть повторно переработаны, но они имеют свои достоинства – повышенную твердость, износостойкость, термическую устойчивость.

Создание новых полимерных материалов с улучшенными и принципиально новыми свойствами продолжается. Очень перспективными являются материалы, созданные на основе полимерных смесей и сплавов, сложных композиционных материалов, в основе которых лежит полимерная матрица. Масштабы открывающихся при этом перспектив сравнимы с переходом металлургии от индивидуальных металлов к сплавам целевого

назначения. Уже сейчас на основе синтетических волокнистых материалов созданы новые высокопрочные материалы – композиты. Жесткость и высокая удельная прочность предопределили области их использования – строительство, авиационная техника, автомобилестроение и т.д.

В настоящее время принято судить о качестве автомобиля при прочих равных условиях – надежности, экономичности, комфортабельности – по общему количеству используемых в нем полимерных материалов. В мировом автомобилестроении средняя «пластмассоемкость» автомобиля составляет 75 кг, а в некоторых моделях доходит до 120 кг. Применение 1 т пластмасс позволяет экономить 5-6 т металла, высвобождает ~25 м³ деловой древесины.

Новые материалы зачастую оказываются лучше традиционных, надежнее, долговечнее. Например, стальная труба может выйти из строя через 3-5 лет, а в особо жестких условиях эксплуатации – через 1,5-2 года, в то время как пластмассовые трубы служат 20-30 лет.

Из полиэфирных волокон с включенным в них титаном созданы ткани, способные выдерживать температуру 1200 °С. Очевидно, что из известных натуральных волокон создать такую ткань совершенно невозможно.

Развитие химии полимеров обеспечило снижение расхода древесины на нужды мебельной промышленности и строительства. Создание композиционных материалов на основе полимеров и древесины позволило использовать не только малоценные породы, но и отходы древесины вплоть до опилок.