

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»
Кафедра химии

**О.М. Балаева-Тихомирова,
Т.А. Толкачёва**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Основные понятия
о высокомолекулярных
соединениях

*Методические рекомендации
к выполнению самостоятельных работ*

*Витебск
ВГУ имени П.М. Машерова
2016*

УДК 547(075.8)+544.777(075.8)

ББК 24.2я73+24.7я73

Б20

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 1 от 25.10.2016 г.

Авторы: заведующий кафедрой химии ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат биологических наук, доцент **О.М. Балаева-Тихомирова**; доцент кафедры химии ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат биологических наук **Т.А. Толкачёва**

Рецензент:

профессор кафедры химии ВГУ имени П.М. Машерова,
доктор биологических наук, профессор *А.А. Чиркин*

Балаева-Тихомирова, О.М.

Б20 Органическая химия: Основные понятия о высокомолекулярных соединениях : методические рекомендации к выполнению самостоятельных работ / О.М. Балаева-Тихомирова, Т.А. Толкачёва. – Витебск : ВГУ имени П.М. Машерова, 2016. – 49 с.

Методические рекомендации составлены в соответствии с учебной программой по дисциплине «Органическая химия». Предназначены для студентов биологического факультета специальности 1-02 04 04 «Биология и химия».

УДК 547(075.8)+544.777(075.8)

ББК 24.2я73+24.7я73

© Балаева-Тихомирова О.М., Толкачёва Т.А., 2016

© ВГУ имени П.М. Машерова, 2016

Содержание

Введение	4
1 Химия полимеров как раздел органической химии	5
1.1 Основные понятия химии полимеров	5
1.2. Классификация высокомолекулярных соединений	5
1.3. Идентификация полимеров	7
1.4. Номенклатура полимеров	8
2 Реакции получения высокомолекулярных соединений	11
2.1. Полимеризация	11
2.2. Поликонденсация	12
3 Коллоидно-химические свойства полимеров и их растворов	15
3.1. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы ...	15
4. Физико-химические свойства полимеров	18
4.1. Гели и студни	18
4.2. Набухание полимеров	20
4.3. Растворы амфотерных полиэлектролитов	22
4.4. Особенности физических свойств полимеров	24
5 Органические молекулы полимерного строения	28
5.1. Полимеры на основе алкенов	28
5.2. Полимеры на основе алкадиенов	29
5.3. Полимеры на основе карбоновых кислот	31
5.4. Фенолформальдегидные смолы	33
6 Биополимеры	36
6.1. Полисахариды	36
6.2. Белки	37
6.3. Нуклеиновые кислоты	39
Приложения	41
Рекомендуемая литература	47

Введение

Методические рекомендации к выполнению самостоятельных работ «Органическая химия: основные понятия о высокомолекулярных соединениях» предназначены для студентов биологического факультета специальности 1-02 04 04 «Биология и химия».

Одним из критериев повышения качества выпускаемых специалистов является активизация самостоятельной работы студентов. В связи с этим особое значение приобретает методическое обеспечение учебного процесса.

При изучении органической химии недостаточно внимания в аудиторное время уделяется рассмотрению высокомолекулярных соединений, часть материала выносится на самостоятельное изучение. Структура издания построена таким образом, чтобы максимально соответствовать требованиям учебной программы для тем, которые не входят в аудиторные часы.

Методические рекомендации охватывают 6 тем и включают теоретическую часть и вопросы и задания для самостоятельной работы. Задания дифференцированы по уровню сложности. Информация по всем темам должна быть проработана студентом самостоятельно вне аудитории, что способствует более глубокому усвоению материала.

В методических рекомендациях приводятся основы строения полимеров – структура и классификация, молекулярные массы, конфигурация и конформация макромолекул. Изложены основы получения и модификации полимеров, а также их практического применения. Приведен список рекомендуемой литературы. Теоретическая часть методических рекомендаций включает ознакомление с основными классами и типами полимеров, и особенно с биополимерами – полисахаридами, белками, нуклеиновыми кислотами.

В результате работы с методическими рекомендациями, студент должен получить сведения о классификации полимеров, способах их получения, о строении макромолекул полимеров, свойствах полимеров, а также приобрести знания о способах получения полимеров и их растворов. Студент должен научиться решать теоретические задачи по определению вязкости растворов полимеров, определению их молекулярной массы, степени набухания, критической концентрации мицеллообразования, получению гелей полимеров.

1 Химия полимеров как раздел органической химии

1.1. Основные понятия химии полимеров

Полимеры – вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок, соединенных между собой химическими связями (от греч. "поли" – много, "мерос" – часть).

Высокомолекулярные вещества состоят из больших молекул цепного строения.

Макромолекула – молекула с высокой относительной молекулярной массой, структура которой включает многократно повторяющиеся звенья (от греч. "макрос" – большой, длинный).

Цепное строение макромолекулы выражают общей формулой:



где А – повторяющийся элемент цепи (структурное звено), n – целочисленный параметр, называемый степенью полимеризации.

Структурное звено – группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле.

Степень полимеризации – это число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

Молекулярная масса макромолекулы и полимера рассчитывается по формуле:

$$M(\text{макромолекулы}) = M(\text{звена}) \cdot n,$$

где n – степень полимеризации, M – относительная молекулярная масса.

1.2. Классификация высокомолекулярных соединений

По происхождению:

1) природные, биополимеры (полисахариды, белки, каучук, нуклеиновые кислоты);

2) искусственные: получают из природных путем химических превращений (целлулоид, ацетатное, медноаммиачное, вискозное волокна);

3) синтетические: получают из мономеров (синтетические каучуки, волокна: капрон, лавсан, пластмассы).

По составу:

1) органические;

2) элементоорганические (поликарбораны, кремнийорганические);

3) неорганические (полимерные олово, селен, теллур, аморфная сера, черный фосфор, карбин, кварц, корунд, алюмосиликаты – сетчатые).

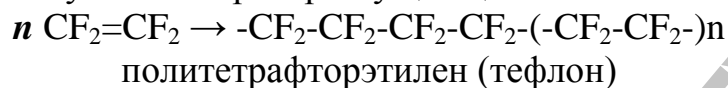
По составу цепи:

1) карбоцепные: макромолекулы имеют скелет из атомов углерода (полиэтилен, поливиниловый спирт, полипропилен);

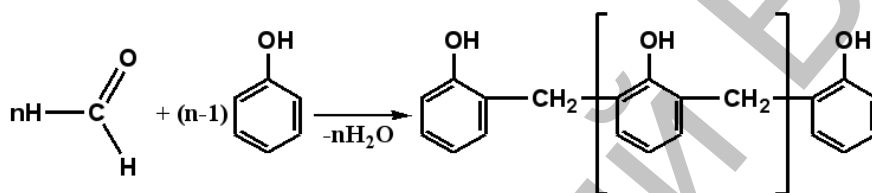
желатин; искусственные полимеры производные целлюлозы: метилцеллюлоза, соли карбоксиметилцеллюлозы).

По способу получения:

1) реакцией полимеризации – реакция образования высокомолекулярных соединений путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи:



2) реакцией поликонденсации – процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов:



По отношению к нагреванию:

1) термопластичные: при нагревании размягчаются (полиэтилен, поливинилхлорид);

2) термореактивные: при нагревании разлагаются (резина).

1.3. Идентификация полимеров

При исследовании высокомолекулярных соединений возникает практическая задача по распознаванию природы, состава и свойств полимерных материалов. Основные свойства полимерных материалов определяются составом и структурой их макромолекулярных цепей. При идентификации полимеров на начальных этапах работы достаточно оценки функциональных групп, входящих в состав макромолекул. Некоторые полимеры благодаря наличию гидроксильных групп (-ОН) обладают высокой гигроскопичностью, например, целлюлозные пленки, что изменяет их эксплуатационные характеристики при увлажнении. В таких полимерах как полиэтилентерефталат, полиэтилены, полипропилен такие группы отсутствуют, что объясняет их достаточно хорошую водостойкость.

Экспериментальные способы определения высокомолекулярных материалов основаны на том, что полимерные материалы отличаются друг от друга по своим внешним признакам, физико-механическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру их горения и растворимости в органических и неорганических растворителях.

Предположить состав и строение полимерных материалов возможно при изучении элементного состава полимера на основе качественных реакций характерных для элементов.

1.4. Номенклатура полимеров

1. **Тривиальная** (торговое название) – не содержит информации о химическом строении полимера (тефлон, поликарбонат, аминопласт).

2. **Рациональная** – применима для полимеров, полученных цепной полимеризацией. Перед названием мономера ставится приставка «поли-» (полистирол, полиметилметакрилат), а в случае неорганического полимера приставка «катена-поли».

3. **Систематическая** – основана на описании строения составного повторяющегося звена (СПЗ) полимерной цепи.

СПЗ – группа атомов с двумя валентностями, повторением которой может быть образована полимерная цепь (СПЗ может не совпадать с мономерным звеном).

Пример: $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$.

Элементарное звено ($-CH_2-CH_2-$), а структурное повторяющееся звено $-CH_2-$. По функциональной номенклатуре это полиэтилен, а по систематической – полиметилен, т.к. группа CH_2 называется метиленовой.

Порядок составления названий:

1. выделить в полимерной цепи СПЗ;
2. ориентировать СПЗ (выбрать такую запись СПЗ, чтобы соблюдались правила старшинства);
3. описать СПЗ (впереди приставка «поли-»).

Правила старшинства.

1. Все гетероатомы более старшие, чем C. Среди гетероатомов старшинство определяется положением в периодической системе, оно убывает при движении от правого верхнего угла периодической таблицы к левому нижнему по группам. Ряд старшинства начинается со фтора, старшинство убывает в последовательности: *F, Cl, Br, ... , O, S, Se, ... , N, P, As, Sb, ..., Fr.*

2. Старшинство подзвеньев определяется рядом: гетероциклы > гетероатомы или линейные подзвенья, включающие гетероатомы > карбоциклы > ациклические подзвенья. Наличие любых заместителей не изменяет порядок старшинства подзвеньев. При прочих равных условиях преимуществом обладают те из них, у которых число, характеризующее положение заместителя, является наименьшим.

3. Гетероциклы по старшинству расположены в ряд: азотсодержащие > гетероциклы, содержащие, наряду с азотом, другие гетероатомы, старшинство которых определяется в соответствии с пунктом 1 > системы с наибольшим количеством колец > системы с наибольшим циклом > цикл с наибольшим количеством гетероатомов > системы с наибольшим

количество гетероатомов > системы с наибольшим ассортиментом гетероатомов. При иных равных условиях ненасыщенные циклы имеют преимущество.

4. Среди карбоциклических группировок главенствуют имеющие наибольшее количество циклов, далее идут системы: с наибольшим индивидуальным циклом > с наибольшим количеством общих атомов у всех циклов > с наименьшим числом, характеризующим места соединения циклов, > системы с наибольшей ненасыщенностью.

Если в основной цепи имеются атомы и циклы одного типа, последовательность их расположения определяется алфавитным порядком названия заместителей.

В случае рациональной номенклатуры название полимеров с неорганической главной цепью складывается из:

- приставки «поли-»;
- числа и названия боковых радикалов, присоединенных к каждому из атомов основной цепи;
- корневых названий элементов, образующих основную цепь;
- суффикса, указывающего на характер связи между элементами основной цепи («-ан» - одинарная связь, «-ен» - двойная, «-ин» - тройная);
- в случае разных радикалов у одного атома их названия дают в алфавитном порядке латинского алфавита.

Сополимеры представляют собой полимеры, полученные из мономеров более одного типа. Структура сополимерных молекул значительно сложнее, и практически невозможно знать строение всех составных звеньев и последовательность их расположения по цепи для сополимеров.

Вопросы и задания для самостоятельной работы.

1. Для полиметилметакрилата изобразите формулы: а) повторяющегося составного звена; б) мономера; в) полимера.

2. Определите степень полимеризации, если молекулярная масса макромолекулы $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)$ равна 54000.

3. Определите среднюю молекулярную массу полиэтилена, состоящего из 10 макромолекул со степенью полимеризации 10000 и 100 макромолекул со степенью полимеризации 1000.

4*. Приведите примеры полимеров, структуры макромолекул которых являются регулярными и нерегулярными, стереорегулярными и стереонерегулярными (атактическими).

5*. Дайте определение и изобразите формулы цепей макромолекул: а) линейного и разветвленного полиэтилена, полипропилена; б) привитого и блоксополимера.

6**. Составьте формулы полимеров:

- а) полиоксиэтилен-1,4-диоксофенилен; б) полиоксиметилен;
в) полиметоксикарбонилэтилен; г) полиацетоксиэтилен.

*Примечание: вопросы без звездочек - основной уровень, * - повышенный уровень, ** - углубленный уровень.*

2 Реакции получения высокомолекулярных соединений

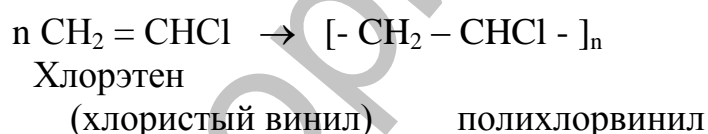
2.1. Полимеризация

Реакция образования полимера без образования низкомолекулярных продуктов. В качестве мономера используется молекула, содержащая кратную связь. При полимеризации этилена роль бифункциональной структурной единицы играет двойная связь, которая под влиянием инициатора (например, органического пероксида пероксисбензола (C₆H₅COO)₂), легко переходит в радикальное состояние R[•] что создает условия для роста цепи.

Полимеризация – частный случай реакции присоединения. Она заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или напряженные циклы.

Примеры мономеров: CH₂ = CH₂ (этилен), C₆H₅ – CH = CH₂ (стирол), CH₂ = CH (CH₃) – COO – CH₃ (метилметакрилат).

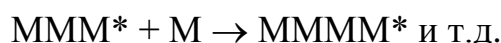
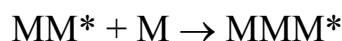
Процесс полимеризации протекает без выделения побочных продуктов, поэтому состав мономера совпадает с составом элементарного звена.



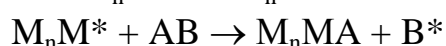
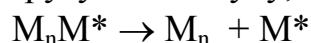
Процесс полимеризации протекает, как правило, по цепному механизму. Процесс цепной полимеризации включает следующие основные стадии: образование активных центров, рост цепи, передача цепи, обрыв цепи.

1) Образование активного центра протекает при взаимодействии инициатора или катализатора с мономером: M → M*, где M - мономер, M* – частица, содержащая активный центр (радикал или ион). Иницирование может протекать и под физическим воздействием, в этом случае выделяют термическое, радиационное и фото- иницирование.

2) Рост цепи происходит путем присоединения к активным центрам молекул мономера, активный центр при этом перемещается на присоединившуюся молекулу: M* + M → MM*



3) Передача цепи происходит путем переноса активного центра от растущей полимерной цепи на другую молекулу, например, мономер.



4) Обрыв цепи заключается в уничтожении (деактивации) активных центров, он может протекать при взаимодействии активного

центра с другой активной частицей или стенкой реактора, молекулой растворителя и т.п.:



Этот тип полимеризации называется **радикальным**.

Полимеризация может инициироваться катионами или анионами (ионами). **Ионная** полимеризация включает те же стадии (инициирование, рост цепи, обрыв цепи). Инициаторами **катионной** полимеризации могут быть H^+ , неорганические апротонные кислоты $SnCl_4$, $AlCl_3$, металлоорганические соединения $Al(C_2H_5)_3$. Инициаторами анионной полимеризации обычно служат электронодонорные соединения (щелочные металлы, их алкоголяты и т. д.).

Исходя из состава исходных мономеров, процесс полимеризации подразделяют на *гомополимеризацию* и *сополимеризацию*. В процесс гомополимеризации вступают мономеры одного вида: $nM \rightarrow [-M-]_n$.

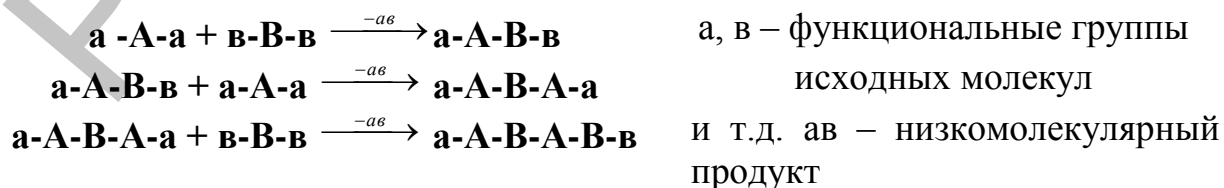
В сополимеризации участвуют мономеры двух и более видов:



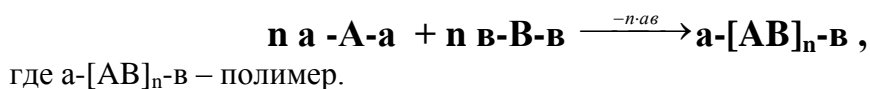
2.2. Поликонденсация

Поликонденсация – процесс присоединения молекул одного или нескольких типов мономеров. Мономеры должны содержать две или более функциональные группы (-ОН, -СООН, -NH₂, -СОН и др.), способные к химическому взаимодействию. При поликонденсации происходит отщепление низкомолекулярных продуктов (H₂O, HCl и др.), поэтому элементарное звено полимера по элементному составу не соответствует исходному мономеру.

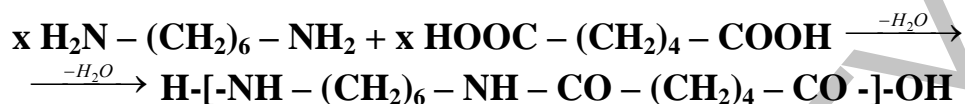
В общем виде этот процесс можно представить следующим образом:



Объединив стадии, получим уравнение:



Пример процесса гетерополиконденсации – синтез полиамидов из диаминов и дикарбоновых кислот.



При поликонденсации молекулы мономера участвуют в реакциях составления цепи макромолекулы с той же вероятностью, что и молекулы других реагентов (олигомеров, n-меров). Поэтому при поликонденсации после присоединения молекулы мономера, например, к тримеру могут последовать реакции взаимодействия образовавшегося тетрамера с n₁, n₂, n₃-мерами, и только после этого может вновь произойти взаимодействие образовавшегося олигомера с мономером. При поликонденсации мономер исчезает из реакционной системы практически на ранних стадиях (на стадиях образования олигомеров), и поэтому основными реагентами в этих процессах (особенно на глубоких стадиях) становятся реакционноспособные олигомеры, взаимодействующие за счет концевых реакционных центров.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. В таблице приведены примеры мономеров из которых реакцией полимеризации получают полимеры и сополимеры, допишите соответствующие мономерные звенья и названия образующихся полимеров.

Мономер	Мономерное звено	Полимер
этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$		
винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$		
стирол $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$		

2. Перечислите реакции, составляющие различные стадии процессов синтеза полимеров.

Стадия процесса	Поликонденсация	Полимеризация
Создание реакционных центров		
Образование макромолекулы		
Прекращение образования макромолекулы		

3*. Составьте схемы полимеризации для: бутена-2, хлорэтена, 1,2-дифторэтена. Выделите в них: мономер, полимер, элементарное звено, степень полимеризации.

4**. Приведите по 2 примера реакций полимеризации, сополимеризации, поликонденсации.

3 Коллоидно-химические свойства полимеров и их растворов

Молекулярная масса ВМС является их важной характеристикой, влияющей на физико-химические и механические свойства.

3.1. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы

Метод основан на том, что молекулы полимеров линейного строения, значительно повышают вязкость растворителя. Повышение вязкости раствора пропорционально увеличению концентрации полимера. Для определения вязкости раствора используют вискозиметр капиллярный стеклянный (рисунок 3.1), который представляет собой U-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр 4. Измерение вязкости при помощи вискозиметра основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара 3 от отметки А до отметки В.

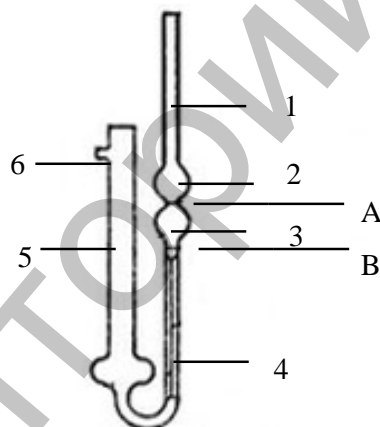


Рисунок 3.1. – Вискозиметр капиллярный стеклянный.

1 – колено; 2 – резервуар; 3 – измерительный резервуар; 4 – капилляр; 5 – колено; 6 – отводная трубка

На практике определяют относительную вязкость ($\eta_{отн}$), т.е. отношение вязкости исследуемой жидкости (η) к вязкости стандартной жидкости (η_0). В качестве стандартной жидкости обычно используют дистиллированную воду. Относительную вязкость определяют по времени истечения одинаковых объёмов исследуемой и стандартной жидкости через один и тот же капилляр. Для одного и того же вискозиметра для разбавленных растворов уравнение Пуазейля имеет вид:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где τ – время истечения раствора ВМС; τ_0 – время истечения дистиллированной воды.

Рассчитывают удельную вязкость растворов по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

Разделив удельную вязкость на концентрацию полимера, получают приведённую вязкость:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Вязкостные свойства линейных макромолекул характеризуются величиной, не зависящей от концентрации – характеристической вязкостью $[\eta]$. Характеристическая вязкость является пределом приведённой вязкости при концентрации полимера, стремящейся к нулю:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют графическим методом откладывая на графике зависимость $\eta_{пр} - f(C)$ и экстраполируя прямую на ось ординат (рисунок 3.2).

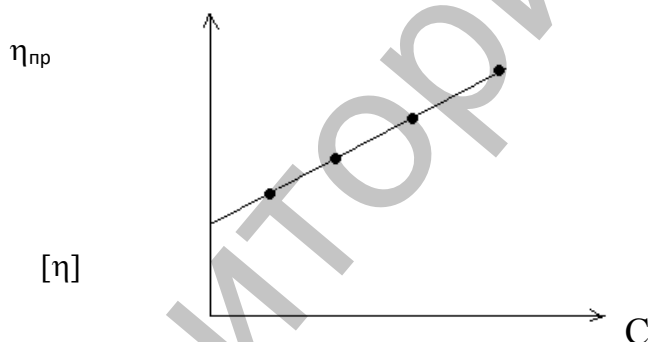


Рисунок 3.2. – Графический метод определения характеристической вязкости

Установлено, что характеристическая вязкость связана с молекулярной массой полимера уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где K – константа отражающая особенности химического строения макромолекул, ее значение зависит от молекулярной массы полимера; α – константа, зависящая от строения полимера и его взаимодействия с растворителем; характеризует форму макромолекул в растворе и зависит от гибкости цепей.

Прологарифмировав данное уравнение можно выразить из него молекулярную массу полимера:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M ; \lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}$$

Вопросы и задания для самостоятельной работы.

1. Дайте определения следующим понятиям:

Вискозиметрический метод _____

Относительная вязкость _____

Удельная вязкость _____

Приведённая вязкость _____

Характеристическая вязкостью _____

Изоэлектрическая точка _____

Реактопласты _____

Флуктуационные структуры _____

Надмолекулярная структура полимеров _____

2*. Аморфное состояние полимеров, характеризуется следующими особенностями: _____

3**. Кристаллическое состояние полимеров, характеризуется следующими особенностями: _____

4 Физико-химические свойства полимеров

4.1. Гели и студни

Коллоидные системы, утратившие текучесть в результате возникновения в них внутренних структур, называются гелями (от латинского *gelare* – замерзать) или студнями, а процесс структурообразования – гелеобразованием, желатинированием или студнеобразованием.

Гель – это связнодисперсная система, которая содержит сплошную пространственную сетку, образованную частицами дисперсной фазы (обладает механической прочностью и придает системе свойства твердого тела), в свободном пространстве которой находится жидкость – дисперсионная среда).

Термин «студень» чаще всего используют применительно к структурам в растворах ВМС, для которых структурообразование весьма характерно.

Структурирование в растворах полимеров происходит в результате возникновения связей между макромолекулами ВМС за счет взаимодействия полярных, либо ионогенных групп. Студни образуются также в процессе ограниченного набухания зольей. Системы близкие к гелям (псевдогели) могут образовывать грубодисперсные суспензии.

Для процесса студнеобразования характерны некоторые, приведенные ниже закономерности.

1. С повышением температуры время образования студня увеличивается.

2. С повышением концентрации скорость застудневания существенно повышается. Для каждой системы при данной температуре существует определенная (пороговая) концентрация ниже которой система не образует студень (0,2% агар- агар, 0,5% желатин).

3. Быстрее всего структурирование идет в изоэлектрической точке.

4. Чем больше способность иона к гидратации, тем быстрее в его присутствии в растворе ВМС образуются внутренние структуры.

5. Образованию геля препятствует механическое воздействие.

Образовавшийся гель может быть разрушен при перемешивании и вновь превращен в золь. Однако, если на какое-то время золь оставить в покое, он вновь застудневает и превращается в гель. **Тиксотропия** (от греч. «тиксос» – трогать и «тропос» – меняться) – это изотермический процесс, которой характеризуется схемой структурирование – деструктурирование (студень – разжиженный раствор ВМС, золь – гель), происходящий при механическом воздействии.

6. Для систем с коагуляционными структурами характерен синерезис.

Синерезис – это необратимый процесс старения геля, сопровождающийся самопроизвольным уплотнением структуры с выделением из него дисперсионной среды. Этот процесс термодинамически выгоден и возможен вследствие теплового движения. Синерезису способствуют: низкая температура, большая концентрация полимера в студне и длительный покой в системе. Продукт синерезиса – «синергетический сгусток» обычно сохраняет форму исходного геля, изменяются только его размеры.

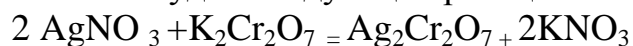
По количеству дисперсионной фазы, содержащейся в геле, различают:

1. *ксерогели* – бедные жидкостью или совершенно сухие гели;
2. *лиогели* – богатые жидкостью студнеобразные системы;
3. *коагели* – студенистые осадки, образующиеся при коагуляции зольей, а также хлопья ВМС при высаливании растворов; содержат до 80% дисперсионной среды, не вполне однородны.

Характерной особенностью эластичных студней является способность к набуханию при поглощении некоторых жидкостей, чаще всего тех, в которых эта система нерастворима. Такие студни способны восстанавливать свои формы после насильственной деформации (желатин, каучук). В отличие от эластичных студней, неэластичные студни, впитывают все смачивающие их жидкости, объем их при этом почти не изменяется. Такие студни, потеряв некоторое количество жидкости, становятся хрупкими (силикагель).

Различают также необратимые и обратимые гели. Обратимые гели в отличие от необратимых гелей теряют способности к набуханию после высушивания.

Студни являются средой, в которой, как и в жидкостях, протекают различные физические и химические процессы. Студни, содержащие электролиты, обладают хорошей электропроводностью. В них происходит диффузия ионов и молекул. Химические реакции в студнях не отличаются от реакций в растворах. Однако, вследствие отсутствия конвекционных токов, реакции в студнях протекают без перемешивания, с небольшой скоростью. Их протекание зависит от растворимости продуктов реакции. Если образуются нерастворимые вещества, то наблюдается периодичность образования осадка (периодические реакции). При растворении белка желатины в растворе $K_2Cr_2O_7$ и последующем охлаждении образуется студень. Лизеганг нанес на такой студень раствор азотнокислого серебра и через некоторое время наблюдал образование в нем колец красно-коричневого цвета (кольца Лизеганга). Красно-коричневые кольца представляют собой осадок $Ag_2Cr_2O_7$, который образуется в процессе протекания в студне следующей реакции:



Общепринятого объяснения механизма ритмических реакций в гелях до сих пор нет, но большинство авторов связывают эти реакции с двусторонней диффузией реагирующих веществ. Считают, что к месту образования осадка диффундирует бихромат калия, в результате чего в соседнем слое геля концентрация бихромата калия уменьшается и становится недостаточной, чтобы образовать осадок с диффундирующим сюда азотнокислым серебром. Новый слой осадка образуется только на некотором расстоянии от первого слоя, где концентрация бихромата калия достаточна для образования осадка.

4.2. Набухание полимеров

Набухание – самопроизвольный процесс поглощения высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости, сопровождающихся увеличением его массы и объема.

Набухание – избирательное явление, т.е. полимеры способны набухать в тех жидкостях, которые по отношению к ним служат растворителями, например желатина, агар-агар набухают в воде, каучук, резина – в углеводородных жидкостях. При этом различают два вида набухания – неограниченное и ограниченное.

Неограниченное представляет собой набухание, переходящее в полное растворение (например, каучук в бензоле, бензине). При ограниченном набухании не происходит полного растворения, набухание идет до какого-то определенного (максимального) значения и дальнейший контакт с растворителем не изменяет ни массы, ни объема полимера (например, набухание желатина в воде при комнатной температуре; резина в бензине и т.п.).

Набухание характеризуется степенью набухания, под которой понимают количество жидкости в граммах, поглощенной к данному моменту времени при данной температуре одним граммом полимера.

В случае ограниченного набухания рассчитывают на предельное (максимальное) набухание при данной температуре. Ограниченное набухание можно характеризовать скоростью набухания.

На степень и скорость набухания в одном и том же растворителе влияют температура, давление, рН среды, наличие электролитов, физическое состояние полимера.

За процессом набухания можно наблюдать, либо периодически взвешивая набухающее вещество (гравиметрический метод), либо измеряя объем жидкости, оставшейся после набухания (объемный метод).

Набухание полимеров, увеличение объема или массы полимерного тела в результате поглощения жидкости или ее пара при сохранении им свойства нетекучести (т.е. форма образца обычно не изменяется). Характеризуется степенью набухания – отношением объема полимера к его исходному объему (массе); степень набухания увеличивается во

времени, постепенно приближаясь к равновесному значению. Поглощение жидкости полимером ограничивается или конечным содержанием аморфной фазы в частично закристаллизованном полимере, или наличием поперечных химических связей между макромолекулами (сшивками) в сетчатых полимерах. В первом случае набухания, как правило, невелико даже при относительно большом содержании аморфной фазы (набухание до 2- 3-кратного объема). Во втором – при малом числе поперечных химических связей полимер может поглощать очень большое количество жидкости, иногда значительно (в десятке раз) превосходящее массу самого полимера. Предел набухания обусловлен, при этом изменением энтропии из-за нарушения равновесной конформации отрезков цепи между узлами сетки при изменении объема полимера во время набухания.

Давление, развивающееся в полимере при набухании, может достигать в начальной стадии нескольких сотен МПа. Кинетика набухания определяется сродством жидкости к полимеру и скоростью диффузионных процессов. В пористых полимерах набухание ускоряется в результате капиллярного проникновения в них жидкости. В полимерах сохраняющих внутреннее напряжение, наблюдается временное превышение степени набухания над ее равновесным значением.

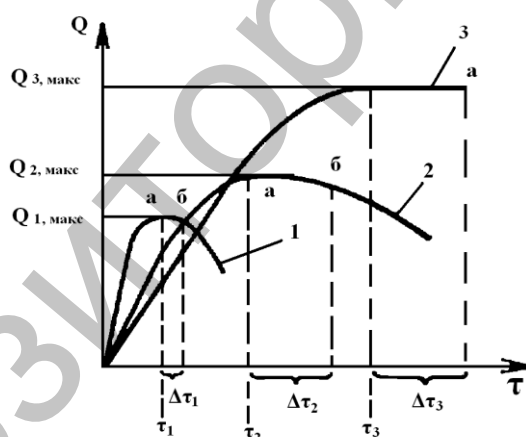


Рисунок 4.1. – Кинетика набухания полимеров:

- 1 – неограниченно набухающие или с невысокой молекулярной массой;
- 2 – с высокой молекулярной массой или разветвленные;
- 3 – ограничено набухающие с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием

До точки *a* для всех полимеров наблюдается постепенно замедляющееся увеличение степени набухания (вследствие более интенсивного набухания в начале процесса) (рисунок 4.1). В точке *a* скорость растворения становится равной скорости набухания и некоторое время степень набухания не изменяется. В точке *б* скорость растворения начинает превышать скорость набухания, и масса образцов уменьшается. Между точками *a* и *б* образцы имеют максимальную степень набухания $Q_{\text{макс}}$ в течение времени $\Delta\tau$. Из сопоставления кривых набухания можно

сделать вывод, что чем ниже молекулярная масса, меньше разветвленность макромолекул и межмолекулярное взаимодействие и выше термодинамическое сродство между полимером и растворителем – тем меньше Q_{\max} и Δt . При очень высокой молекулярной массе или сильном межмолекулярном взаимодействии некоторые полимеры (например, белки) растворяются крайне медленно (кривая 3) и могут сохранять максимальную степень набухания в течение длительного времени, т.е. характеризуются ограниченным набуханием. Для растворения таких набухших полимеров требуется перемешивание, повышенная температура; при этом межмолекулярное взаимодействие ослабляется и повышается подвижность макромолекул, что ускоряет их растворение.

Набухание можно исследовать при помощи различных методов. Наиболее точным является гравиметрический метод. Сущность метода заключается в взвешивании образца полимера до и после набухания, затем рассчитывают степень набухания (Q , %).

Более простым методом является метод удлинения нитей. Образец полимера в виде тонкой нити помещают в трубку и опускают в пробирку с растворителем. Измеряя длину нити после набухания можно рассчитать степень набухания полимера по формуле.

Самым удобным способом является объемный метод исследования. Образец полимера помещают в специальный прибор и измеряют объем растворителя, поглощенный полимером через определенный промежуток времени.

Степень набухания полимеров сначала быстро возрастает, а затем в случае ограниченного набухания достигает определенного предела.

Скорость набухания подчиняется уравнению:

$$U = dQ/dt = K(Q_{\max} - Q_t),$$

где Q_t - степень набухания в момент времени t , Q_{\max} - максимальная степень набухания, K - константа скорости набухания.

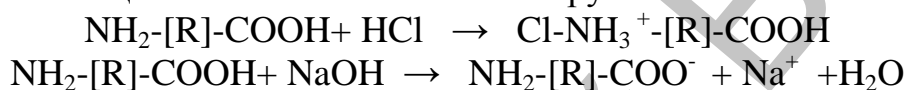
4.3. Растворы амфотерных полиэлектролитов

Полиэлектролиты благодаря наличию ионогенных групп диссоциируют в воде или других полярных растворителях. Степень диссоциации групп амфотерных полиэлектролитов зависит от их природы, рН и ионного состава растворов. Если рН раствора поддерживают постоянным, то в результате электростатического взаимодействия ионизированной части полярных групп теплового движения устанавливаются определенные конфигурации молекул. Состояние равновесия зависит от величины заряда полииона, состава раствора, температуры.

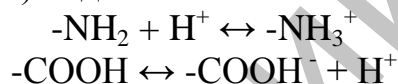
Желатин, в том числе молекулы белковых веществ настолько велики, что в растворе обладают коллоидными свойствами в растворах эти молекулы способны диссоциировать на ионы. Желатин представляет собой

продукт переработки коллагена – распространенного в природе белкового вещества. В молекулах желатина содержатся как кислотные (карбоксильные), так и основные (аминогруппы). Так, строение коллоидной частицы белка может представлено формулой: $\text{NH}_2\text{-[R]-COOH}$.

Вследствие разнообразия белковых веществ и сложности их состава в приведенной формуле указано только наличие amino- и карбоксильных групп, но не обозначены ни части этих групп, ни состав радикала R, ни его величины. Наличие в молекуле белков групп -NH_2 и -COOH обуславливает их амфотерный характер, поэтому в водных растворах они проявляют свойства, присущие амфотерным полиэлектролитам, т.е. происходит ионизация кислотных и основных групп:



в кратком (ионном) виде:



Таким образом, при избытке водородных ионов преобладает положительно заряженный, в щелочной же среде отрицательно заряженный белок.

Степень ионизации каждой группы зависит от pH среды и ионной силы раствора. Для полиамфолитов характерным является такое состояние, когда число ионизированных кислотных групп равно числу ионизированных основных, т.е. суммарный заряд макромолекул равен нулю. Это наблюдается при определенной концентрации ионов водорода, отвечающей **изоэлектрической точке**. В изоэлектрическом состоянии макромолекула стремится свернуться в наиболее плотный клубок. При изоэлектрической точке не происходит передвижения молекул под действием внешнего электрического поля, наблюдается минимальная вязкость раствора, максимальное светорассеивание и набухание, наибольшее осмотическое давление.

В кислой среде (относительно изоэлектрической точки), например в присутствии HCl, диссоциация карбоксильных групп подавлена и макромолекулы содержат в основном положительно заряженные группы – RNH_3^+ .

В слабокислой среде с увеличением содержания в растворе HCl степень диссоциации аминогруппы повышается. В результате электростатическое отталкивание групп -RNH_3^+ возрастает и происходит развертывание молекулярных клубков полиамфолита. Это сопровождается увеличением вязкости и уменьшением мутности раствора. При возрастании pH раствора относительно изоэлектрической точки (изменяется от нейтральной до слабощелочной) преобладает процесс

диссоциации кислотных групп, что приводит к постепенному разворачиванию молекулярных клубков.

4.4. Особенности физических свойств полимеров

В органической химии и химии высокомолекулярных соединений применяют спектральные методы анализа, которые являются наиболее эффективными.

Основную роль в спектральном анализе полимеров играют методы абсорбционной молекулярной спектроскопии. ИК- и Уф-спектры поглощения содержат информацию о строении макромолекул полимера, наличии функциональных групп и их природе, составе сополимеров, последовательности присоединения мономерных звеньев и т. п.

Спектроскопические данные позволяют судить об изменении молекулярной структуры конечного продукта при варьировании условий полимеризации или поликонденсации. Это помогает выбрать технологический режим, оптимальный для получения полимерного материала с требуемыми свойствами. Спектры поглощения используют также для анализа примесей в полимерах, дефектности макромолекул (разветвленности, ненасыщенности), остатков реакционной смеси. Все это способствует повышению качества полимерных материалов и, дает возможность при разработке новой техники и технологии более полно использовать возможности материалов с заранее заданными свойствами, особенно прогрессивных конструкционных, в том числе синтетических, композиционных, сверхчистых и других, обуславливающих высокий экономический эффект в народном хозяйстве.

Полимеры характеризуются особенностями строения и свойств для них характерных.

Первая особенность – наличие у полимеров одновременно свойств твердого тела и жидкости. Эта особенность свойств полимеров проявляется очень широко и может быть иллюстрирована следующими примерами. Например, значение вязкости этого же полимера можно определить методом диффузии малых молекул в полимер. В этом случае вязкость того же самого полимера окажется значительно более низкой, но более высокой чем вязкостью обычных жидкостей.

Вторым примером, иллюстрирующим наличие у полимеров одновременно свойств твердых тел и жидкостей, является волокно или пленка ориентированного, растянутого карбоцепного полимера (полиизобутилена или др.). Такое расположение атомов и макромолекул, должно привести к анизотропии свойств вдоль и поперек волокна (оси растяжения). Действительно, вдоль волокна коэффициент линейного расширения оказывается примерно того же порядка, что и у алмаза. Это является следствием того, что межатомные расстояния в алмазе и вдоль цепи макромолекул одни и те же. В направлении перпендикулярном оси

ориентации волокна коэффициент его линейного расширения оказывается того же порядка, что и корень кубический $\sqrt[3]{\beta}$ коэффициента объемного расширения такой органической жидкости как октан; т. е. линейные коэффициенты расширения жидкости и ориентированного полиизобутилена в направлении перпендикулярном оси ориентации оказываются примерно одинаковыми.

Вторая особенность полимеров – это очень высокие значения вязкости их даже разбавленных растворов по сравнению с вязкостью исходного растворителя. Растворы полимеров концентрацией менее 10% имеют в 10-100 раз большую вязкость, чем исходный растворитель. Например, вязкость 1%-ного раствора натурального каучука в бензоле в 18 раз больше вязкости бензола.

Третья особенность – способность полимеров к набуханию при растворении. В отличие от растворения низкомолекулярных веществ, представляющего двусторонний процесс взаимной диффузии молекул растворителя и растворяемого вещества, растворение полимера начинается с одностороннего процесса набухания полимера – последний вбирает в себя объемы растворителя, превышающие его собственный в несколько раз. И только после этого может образоваться раствор – т.е. система с молекулярным распределением полимера в растворителе.

Способность к проявлению сильной анизотропии свойств – следующая особенность полимеров. Наиболее ярко она проявляется в способности полимеров к образованию пленок и волокон в изотермических условиях и часто без растворителя. Низкомолекулярные соединения в указанных условиях пленок и волокон образовывать не могут.

В настоящее время имеется много методов, позволяющих совершенно однозначно подтвердить или доказать наличие у полимеров молекул длинноцепочечного строения.

Метод рентгенографии (снятие рентгенограмм с растянутой пленки образца полимера) позволяет получить подробнейшие сведения о всей геометрии молекулы: о взаимном расположении и расстоянии ядер друг от друга и даже о строении электронной оболочки молекулы. Электронно-микроскопическое исследование полимеров позволяет в ряде случаев непосредственно наблюдать отдельные макромолекулы и определить их размеры. Химический метод доказательства макромолекулярного строения полимеров основан на определении содержания концевых групп, которое постепенно уменьшается с увеличением длины цепей. Подтверждением длинноцепочечного строения полимерных молекул может служить и высокая вязкость полимеров. В многочисленных гомологических рядах, известных в химии, всегда наблюдается постепенное увеличение вязкости гомологов с возрастанием молекулярного веса. Высокая вязкость

полимеров, достигающая 10¹²–10¹³ пуаз, подтверждает наличие у них частиц большого молекулярного веса и соответственно размеров.

Однако поиски и создание новых полимеров с улучшенными свойствами и организация крупнотоннажных производств таких известных представителей этого класса веществ, как каучуки, полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиэферы и т.п. – это только одна сторона вопроса их использования. Другая заключается в том, чтобы от синтезированных полимеров перейти к определенным изделиям, создание которых является конечной целью производства полимеров и определяет необходимость этого производства.

Решение задач, связанных с переработкой синтезированных полимеров в изделия и создание соответствующих высокоэффективных процессов требует знания их физических и физико-химических свойств в широком диапазоне температур и различных внешних воздействиях. Выбор оптимальных условий эксплуатации полученных изделий из полимеров также связан с их физическими свойствами и зависимостью этих свойств от многих факторов. В то же время химики-синтетики широко используют различные физико-химические и физические методы исследования для изучения многих свойств полимеров, таких как структура и строение макромолекул, величина молекул, величина молекулярного веса и т.п. Таким образом, физика и физико-химия полимеров как наука оказывается тесно связанной с практикой, имеет самое непосредственное отношение к производству и переработке полимеров и в то же время тесно связана с химией высокомолекулярных соединений, а также физикой и физико-химией.

Вопросы и задания для самостоятельной работы.

1. Укажите, от каких факторов зависит скорость проникновения растворителя вглубь полимера: _____

2. Приведите показатели, которыми характеризуется процесс набухания: _____

3. Укажите, как влияет рН раствора на формулу молекул полиамфолитов. Что такое изоэлектрическая точка полиэлектролитов, приведите примеры: _____

4*. Запишите, как влияют индифферентные электролиты на заряд и форму молекул полиэлектролитов. Приведите примеры:

5*. Перечислите направления практического применения растворов полимеров. Рассмотрите факторы, обеспечивающие агрегативную устойчивость дисперсных систем при стабилизации полимеров.

6**. Укажите основные отличия студней от концентрированных растворов:

7**. Перечислите и объясните закономерности, которые характерны для процесса студнеобразования: _____

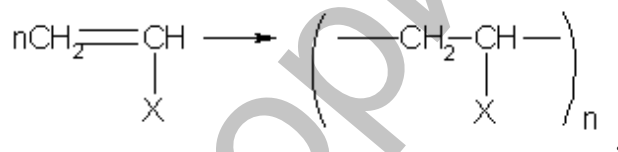
5 Органические молекулы полимерного строения

5.1. Полимеры на основе алкенов

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – один из простейших полимеров. Его молекулярная масса колеблется от 20 тыс. до 3 млн. в зависимости от способа получения. Полиэтилен с низкой молекулярной массой и разветвленной структурой получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении (120-150 МПа) в присутствии кислорода или органических пероксидов. Если процесс полимеризации проходит при низком давлении в присутствии металлоорганических катализаторов, то получается полиэтилен с высокой молекулярной массой и строго линейной структурой. Этот процесс протекает по ионному механизму.

Полиэтилен – прозрачный термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий тепло и электричество. Его применяют для изоляции электрических проводов, изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов.

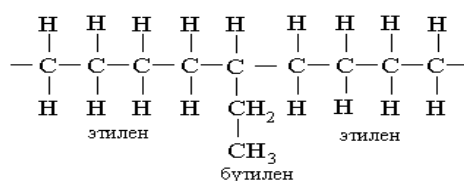
Монозамещенные производные этилена полимеризуются по общему уравнению:



где X – заместитель.

В результате полимеризации в главной цепи появляются асимметрические атомы углерода, которые отличаются положением связанной с ними группы X относительно главной цепи. Различают изотактические, синдиотактические и атактические полимеры. В изотактических полимерах заместители находятся строго по одну сторону от главной цепи, в синдиотактических полимерах – поочередно по разные стороны от цепи, и в атактических – хаотично по ту или другую сторону от цепи.

В первых двух случаях полимер имеет стереорегулярное строение. Изотактические полимеры отличаются особенно ценными физико-механическими свойствами. Разработаны способы получения полиэтилена низкой плотности при низком давлении и умеренных температурах. Путем сополимеризации этилена с другим олефином, например бутиленом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Где встраивается бутиленовая единица в цепь, там образуется короткая боковая цепь. В данном случае укладка цепей не такая плотная, как в чистом полиэтилене.



Полиэтилен низкой плотности широко применяется в производстве упаковочных материалов и изделий, изготавливаемых методом литьевого формования, так же в производстве покрытий. Этот материал очень пластичный и слегка упругий термопласт, прочный, легче формуемый и выдавливаемый, более мягкий, чем полиэтилен высокой плотности.

Упаковочный материал, детали к электронным устройствам, упаковочные пленки и игрушки, покрытие картонных молочных пакетов – это то, что делают из полиэтилена, и, естественно, это далеко неполный список. На сегодняшний день полиэтилен является одним из важных и полезных материалов, используемых в широчайшем диапазоне мировой промышленности.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ получают полимеризацией пропилена под давлением в присутствии металлоорганических катализаторов. При этом образуется стереорегулярный полимер. Полипропилен по свойствам похож на полиэтилен, однако отличается от него более высокой температурой размягчения (160-170 °С против 100-130 °С). Полипропилен используют для изготовления изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры, канатов.

5.2. Полимеры, на основе алкадиенов

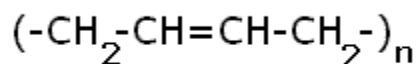
В настоящее время производится широкий ассортимент синтетических каучуков, различных по составу и потребительским свойствам. Обычно каучуки классифицируют и называют по названию мономеров, использованных для их получения (изопреновые, бутадиеновые каучуки) или по характерной группе атомов, входящих в их состав (полисульфидные, кремнийорганические и т.д.).

Основным методом получения синтетических каучуков является полимеризация диенов и алкенов. Наиболее широко в качестве мономеров для производства каучуков используются бутадиен, изопрен, стирол, хлоропрен, изобутен, этилен, акрилонитрил и др.

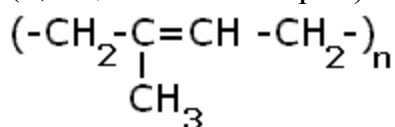
Полисульфидные, полиуретановые и некоторые другие каучуки синтезируют с помощью реакции поликонденсации. По областям применения их принято разделять на каучуки общего и специального назначения. Каучуки общего назначения обладают комплексом свойств, позволяющим применять их для производства широкого круга изделий, для которых необходимо основное свойство резин – высокая эластичность при обычных температурах (шины, транспортёрные ленты, обувь и др.). Каучуки специального назначения должны обладать свойствами, обеспечивающими работоспособность изделий в специфических, часто экстремальных условиях: стойкостью к действию растворителей, масел, кислорода, озона, тепло-и морозостойкостью (т.е. способностью сохранять высокую эластичность в широком диапазоне температур) и др. специфическими свойствами. Существуют особые группы синтетических

каучуков, такие, как водные дисперсии каучуков – латексы; жидкие каучуки – отверждающиеся олигомеры; наполненные каучуки – смеси каучука с наполнителями или пластификаторами.

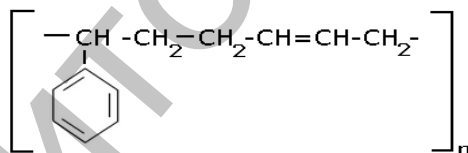
Бутадиеновый каучук (стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен):



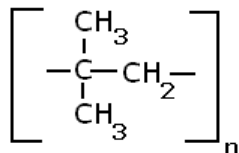
Изопреновый каучук (1,4-цис-полиизопрен):



Они обладают высокой прочностью, эластичностью, износостойкостью и невысокой стоимостью, что обуславливает их широкое применение в производстве разнообразных резиновых изделий. Для модификации потребительских свойств каучуков широко используют сополимеризацию – диен полимеризуют с добавлением какого-либо алкена. Такой полимер состоит из элементарных звеньев двух различных типов, например, бутадиенстирольный каучук: который применяется не только при производстве резиновых изделий, но также является основой строительного латекса и латексно-эмульсионных красок:



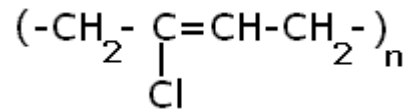
Бутилкаучук – сополимер 2-метилпропена с небольшим количеством изопрена – относится уже к каучукам специального назначения, т.к. обладает высокой стойкостью к различным воздействиям, поэтому его используют для электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий:



Полихлоропреновые каучуки (наирит, неопрен) – один из наиболее давно известных видов синтетических каучуков – разработаны компанией «Дюпон» в 1930-х. Обладают высокой масло-, бензо-, озоностойкостью. С высокой масло-, бензо- и теплостойкостью связано также и применение бутадиенакрилонитрильного каучука.

Высокая прочность при растяжении и стойкость к различным воздействиям полиуретанов обуславливает их разнообразное применение –

от искусственной кожи для производства обуви до изготовления износостойких покрытий, клеев и герметиков:

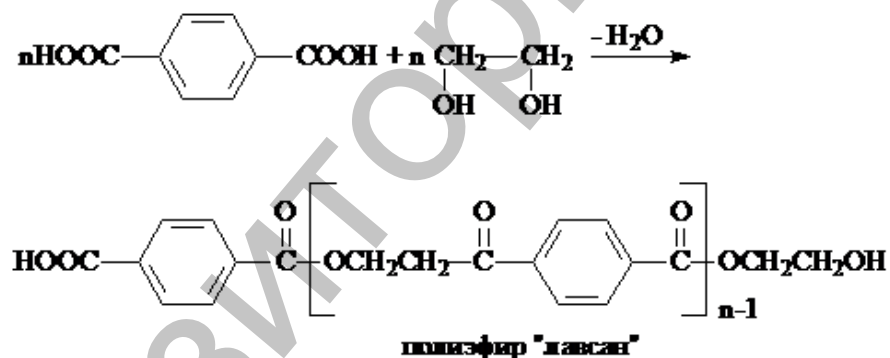


В экстремальных условиях «работают» фторкаучуки – сополимеры фторированных или частично фторированных алкенов. Высокая теплостойкость, инертность к воздействиям агрессивных сред – растворителей, кислот, сильных окислителей, негорючесть, стойкость к УФ-облучению позволяет использовать эти уникальные вещества для работы в условиях высоких температур, в агрессивных средах для изоляции проводов и антикоррозионной защиты аппаратуры.

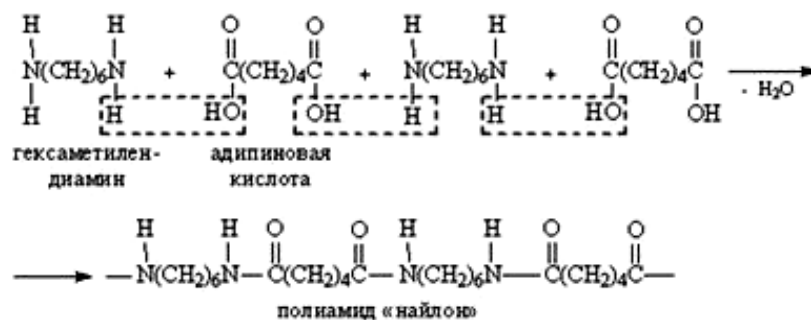
5.3. Полимеры на основе карбоновых кислот

Конденсация дикарбоновой кислоты и алкандиола ведет к образованию полиэфира. Полиэфиры широко используют в производстве синтетических волокон.

Один из наиболее важных полиэфира – лавсан – получают поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля:

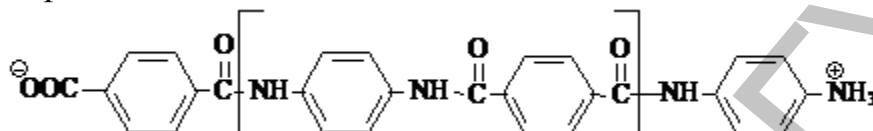


Конденсация дикарбоновой кислоты с диамином ведет к образованию полиамида. Полиамиды служат для получения синтетических материалов (синтетическая шерсть). Важный в практическом отношении полиамид – нейлон-6,6 – получают поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

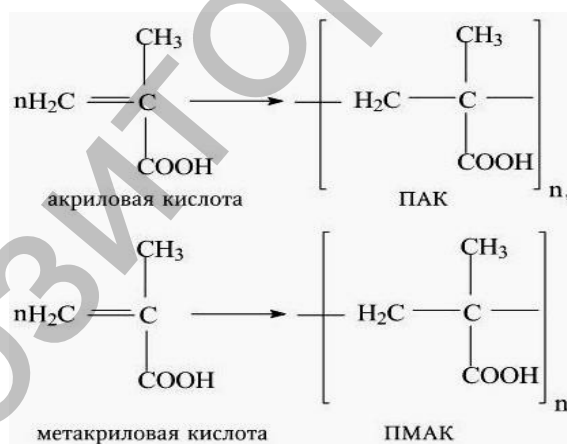


В названии «наилон-6,6» первая цифра указывает на число атомов углерода в дикарбоновой кислоте, а вторая – число углеродных атомов в диамине.

Если процессу поликонденсации подвергают смесь ароматической дикарбоновой кислоты (например, терефталевой кислоты) и ароматического диамина, то получают полиамидные материалы, сравнимые по прочности с изделиями из стали:



Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот или так называемые полиакрилаты представляют собой обширный и разнообразный класс полимеризационных полимеров, широко применяющийся в технике. Значительная асимметричность молекул акриловых и метакриловых эфиров определяет их большую склонность к полимеризации. Полимеризация имеет цепной радикальный характер и проходит под действием света, тепла, перекисей и других факторов, инициирующих рост свободных радикалов. Чисто термическая полимеризация протекает очень медленно, и этот способ применяют редко.



Обычно полимеризацию проводят в присутствии инициаторов – пероксидбензоила и водорастворенных перекисей. Применяются три основных метода инициированной полимеризации эфиров: блочный, водоэмульсионный и в растворителях.

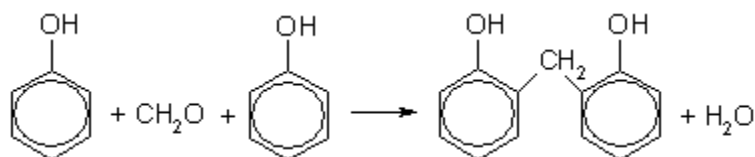
Блочный метод полимеризации целесообразно применять для производства полиметилметакрилата, который выпускают в виде прозрачных и бесцветных пластин и блоков (органическое стекло). Полиметилметакрилат в виде блочного полимера получают тщательным смешением инициатора – пероксидбензоила – с мономером и последующей заливкой смеси в стеклянные формы. Процесс производства органического стекла включает приготовление форм и их заливку, предварительную и окончательную полимеризацию и разъем форм.

Смешивание можно производить в никелевом котле, снабженном пропеллерной или якорной мешалкой, герметически закрываемая сферической крышкой, на которой имеются люк и штуцера для загрузки мономера, инициатора и других компонентов. Перемешивание ведут при обычной температуре в течение 30-60 мин, после чего через сливной нижний штуцер смесь поступает в весовые мерники, а из мерников через воронку – в формы. Полимеризацию проводят путем последовательного прохождения залитыми формами ряда камер с примерно следующим режимом: в первой камере при 45-55 °С они находятся 4-6 ч, во второй при 60-66 °С – 8-10 ч и в третьей при 85-125 °С – 8 ч. По окончании полимеризации формы погружают в воду, после чего блоки можно легко отделять от силикатных стекол. Готовые листы направляют на обрезку краев и на полировку. Листы должны быть прозрачными, без пузырей, вздутий. Полиметилметакрилатные стекла изготовляют различной толщины – от 0,5 до 50 мм и иногда больше.

Помимо описанных выше полимеров акриловой и метакриловой кислот в технике находят применение полимер, известный под названием полиакрилонитрил $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$. Этот полимер нерастворим в неполярных и малополярных растворителях (углеводороды, спирты), растворим в полярных апротонных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде), водных растворах электролитов с высокой ионной силой (50-70% растворах роданидов аммония, калия, натрия, бромида лития, хлорида цинка), с гидролизом нитрильной группы – в водных растворах сильных кислот. Широко применяется в производстве прочных термически стойких волокон, а также в качестве сополимера в производстве дивинилнитрильного каучука.

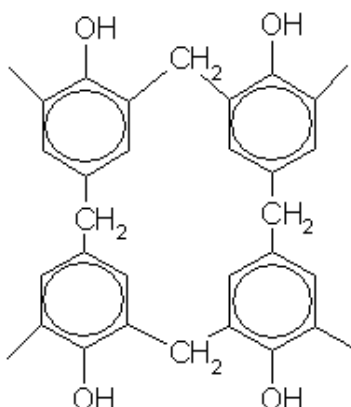
5.4. Фенолформальдегидные смолы

Фенолоформальдегидная смола – термореактивный полимер, который получают по реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислот. Начало процесса поликонденсации можно представить следующим образом:



Образующаяся молекула может через молекулу формальдегида соединяться с другими молекулами фенола. Если процесс соединения происходит только в орто-положениях к ОН-группе, то образуется линейный термопластичный полимер. При нагревании этого полимера

возможно соединение различных линейных цепей через пара-положение с образованием пространственных структур типа:



Данный материал проявляет терморезистивные свойства. Фенолформальдегидные смолы используют как основу различных композиционных материалов, в состав которых входят также наполнители, отвердители и другие компоненты. Изделия из таких материалов отличаются прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

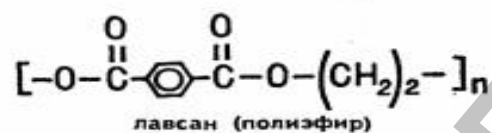
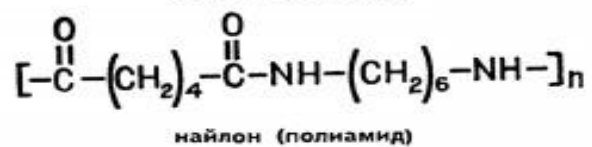
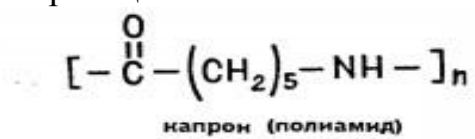
Вопросы и задания для самостоятельной работы.

1. Укажите области применения полимерных алкенов, алкадиенов и карбоновых кислот. _____

2. Какие синтетические волокна находят наибольшее применение? _____

3*. С чем связаны терморезистивные свойства фенолформальдегидных смол? _____

4**. Для приведенных ниже соединений напишите реакции их получения и укажите тип реакции:



6. Биополимеры

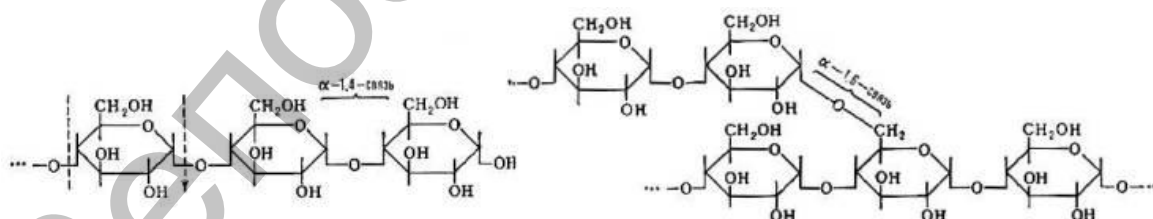
6.1. Полисахариды

Полисахариды, синтезируемые живыми организмами, состоят из большого количества моносахаридов, соединенных гликозидными связями. Зачастую полисахариды нерастворимы в воде. Обычно это очень большие, разветвлённые молекулы. Примерами полисахаридов, которые синтезируют живые организмы, являются запасные вещества крахмал и гликоген, а также структурные полисахариды – целлюлоза и хитин. Так как биологические полисахариды состоят из молекул разной длины, понятия вторичной и третичной структуры к полисахаридам не применяются.

Полисахариды образуются из низкомолекулярных соединений, называемых сахарами или углеводами. Циклические молекулы моносахаридов могут связываться между собой с образованием так называемых гликозидных связей путём конденсации гидроксильных групп.

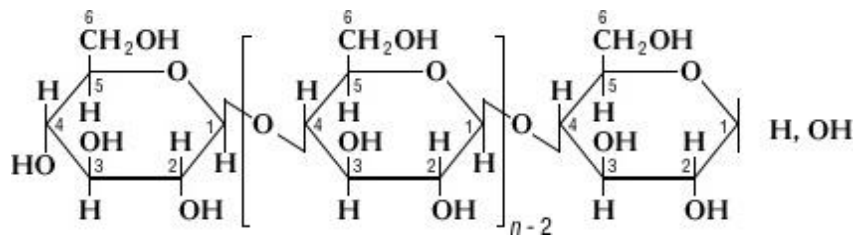
Наиболее распространены полисахариды, повторяющиеся звенья которых являются остатками α -D-глюкопиранозы или ее производных. Наиболее известна и широко применяется целлюлоза. В этом полисахариде кислородный мостик связывает 1-й и 4-й атомы углерода в соседних звеньях, такая связь называется α -1,4-гликозидной.

Крахмал. Резервное питательное вещество растений, состоит из амилозы (α -1,4-гликозидные связи) и амилопектина (α -1,4-гликозидные связи и α -1,6-гликозидные связи). В составе амилозы ≈ 100 -1000 остатков глюкозы, в крахмале содержится 15-20%. В составе амилопектина ≈ 600 -6000 остатков глюкозы, молекулярная масса до 3-х млн, в крахмале содержится 80-85%. Продукты гидролиза крахмала называют декстринами. Они бывают разной длины, и с укорочением постепенно

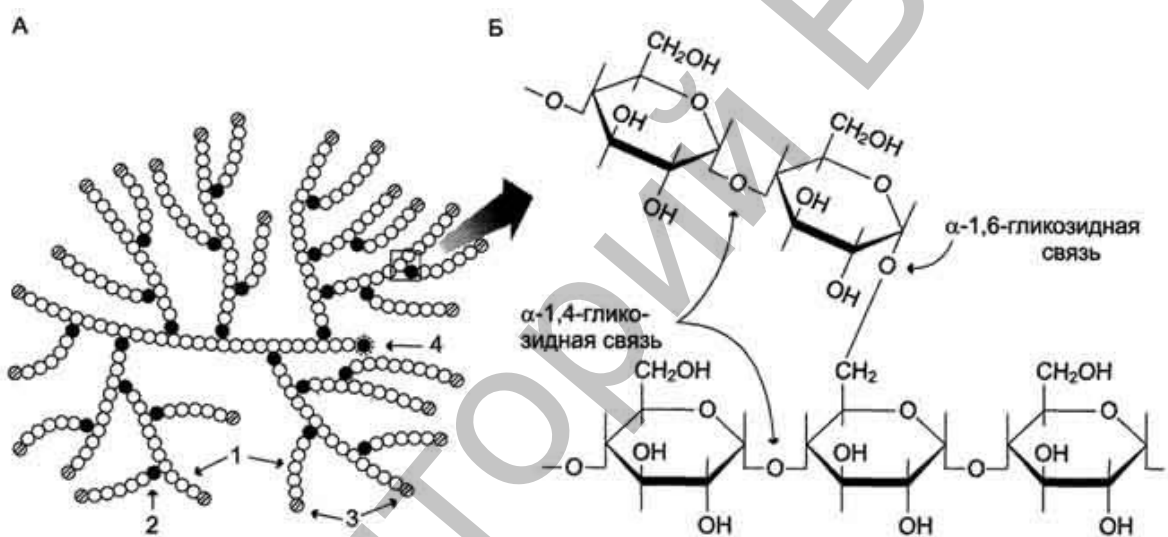


теряют йодофильность (способность окрашиваться йодом в синий цвет).

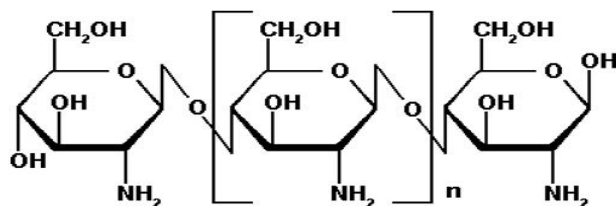
Целлюлоза. Является основной частью клеточной стенки. Состоит из ≈ 2000 -11000 остатков глюкозы, соединенных β -(1-4)-гликозидной связью.



Гликоген. Содержит от 6.000 до 300.000 остатков глюкозы. Имеет более разветвленную структуру, чем у амилопектина (крахмал): α -1-6 связи в гликогене возникают через каждые 8-11 глюкозных остатков. Гликоген – резервный источник энергии животных, запасается в печени, мышцах, сердце.



Хитин. Является вторым после целлюлозы распространенным веществом на планете. Хитин представляет собой азотсодержащий полисахарид с неразветвленной цепью. В естественных условиях является частью сложных органических и неорганических соединений. Хитин в качестве натурального биополимера содержится в основном в экзоскелете (внешняя часть скелета) креветок, крабов, омаров, раков. Также есть в грибах, дрожжах, некоторых бактериях и крыльях бабочек. В человеческом организме необходим для формирования волос и ногтей, а у птиц – оперения. Чистый хитин более хрупкий, чем в сочетании с другими веществами. Экзоскелеты насекомых – это комбинация хитина и белков.



Раковины ракообразных, как правило, состоят из хитина и карбоната кальция.

6.2. Белки

Белки – это биополимеры, состоящие из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями (-CO-NH-). Белки входят в состав клеток и тканей всех живых организмов. В молекулы белков входит 20 остатков различных аминокислот (всего около 300 аминокислот). Известно, что самопроизвольно возникающие связи между аминокислотами только в половине случаев оказываются пригодными для живых систем (α -пептидными).



Количество и порядок соединения аминокислот в белках является специфичным для каждого вида. Некоторые белки (казеин молока, миозин мышц) содержат все 20 аминокислот, другие (белок молока рыб) – менее половины. В организме человека до 5 млн. различных белковых молекул. Среднее количество аминокислот в белке варьирует от 300 до 500 – это тысячи атомов. Если какая-либо связь между аминокислотами оказывается не α -пептидной, белки не в состоянии принимать биологически активную пространственную форму.

Аминокислоты проявляют как кислотные, так и основные свойства, поэтому могут взаимодействовать друг с другом и образовывать длинные цепи. В состав каждой аминокислоты входит, кроме специфического только для нее радикала R, кислотная группа COOH и аминогруппа NH₂, придающая ей основные свойства (в кислых и основных аминокислотах этих групп больше одной, они не амфотерны).

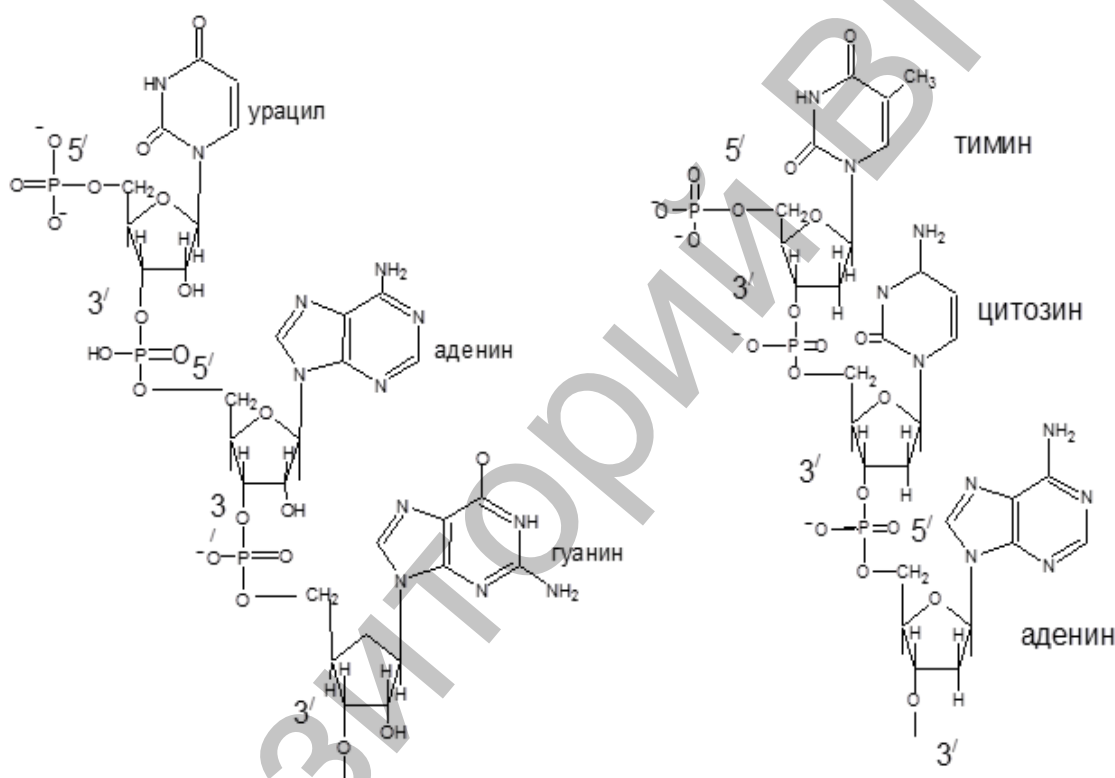
Последовательность аминокислот в белке называют первичной структурой. В виде вытянутой цепи белок не в состоянии выполнять свои специальные функции. В живой клетке белки уложены в α -спирали (или в более сложные складчатые формы – β -сэндвичи), называемые вторичной структурой. Витки спирали прочно скреплены между собой многочисленными водородными связями, возникающими между аминогруппами NH₂ и кислотными группами C=O.

Большинство биологически активных белков дополнительно упакованы в клубок, или глобулу. Каждый белок образует свою

характерную глобулу, со своими изгибами и петлями. Это – третичная структура белка. При средней длине белковой цепи 100-200 нм (1нм = 10⁻⁹ м) диаметр шарика глобулы всего 5-7 нм. В четвертичной структуре последовательно соединены в несколько глобул.

6.3. Нуклеиновые кислоты

Первичная структура ДНК – это линейная последовательность нуклеотидов в цепи. Как правило, последовательность записывают в виде букв (например AGTCATGCCAG), причем запись ведется с 5'- на 3'-конец цепи.



Вторичная структура – это структура, образованная за счет нековалентных взаимодействий нуклеотидов (в большей степени азотистых оснований) между собой, стэкинга и водородных связей. Двойная спираль ДНК является классическим примером вторичной структуры. Это самая распространенная в природе форма ДНК, которая состоит из двух антипаралельных комплементарных полинуклеотидных цепей. Антипараллельность реализуется за счет полярности каждой из цепей. Под комплементарностью понимают соответствие каждому азотистому основанию одной цепи ДНК строго определенного основания другой цепи (напротив А стоит Т, а напротив Г располагается С). ДНК удерживается в двойной спирали за счёт комплементарного спаривания оснований – образования водородных связей, двух в паре А-Т и трех в паре Г-С.

Молекулярная масса нуклеиновых кислот может достигать 10⁹, но чаще колеблется в пределах 10⁵-10⁶. Исходными веществами, из которых

построены нуклеотиды – звенья макромолекул нуклеиновых кислот, являются: углевод, фосфорная кислота, пуриновые и пиримидиновые основания. В одной группе кислот в качестве углевода выступает рибоза (РНК), в другой – дезоксирибоза (ДНК).

С помощью нуклеиновых кислот решаются две важнейшие задачи: хранения и передачи наследственной информации и матричный синтез макромолекул ДНК, РНК и белка.

Вопросы и задания для самостоятельной работы.

1. С помощью каких связей аминокислотные остатки соединяются в молекуле белка?

2. Сколько аминокислот участвуют в образовании белковой молекулы?

3. Перечислите структуры белковой молекулы и их связи:

4. С помощью каких нуклеотидов образуются ДНК и РНК?

5*. Приведите структурную организацию нуклеиновых кислот.

6*. Как организована молекула крахмала?

7**. Какой полимер входит в состав экзоскелета креветок, крабов, омаров, раков.

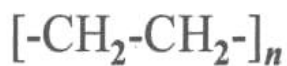
8**. Приведите примеры полимерных запасных источников энергии у растений и животных.

ВАЖНЕЙШИЕ ТИПЫ ПОЛИМЕРОВ

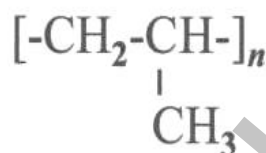
ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ

Предельные углеводороды и их производные

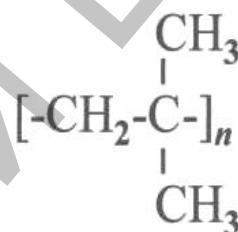
ПОЛИЭТИЛЕН



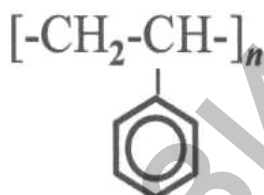
ПОЛИПРОПИЛЕН



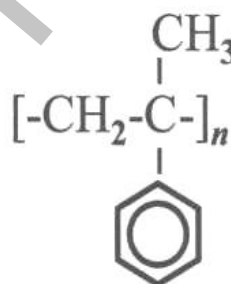
ПОЛИИЗОБУТИЛЕН



ПОЛИСТИРОЛ



ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛ



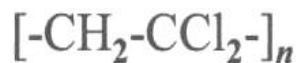
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД



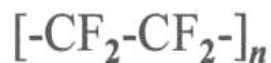
ПОЛИВИНИЛЕНФТОРИД



ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД



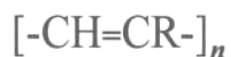
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН



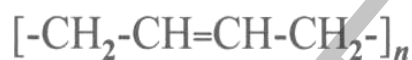
ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ

Непредельные углеводороды и их производные

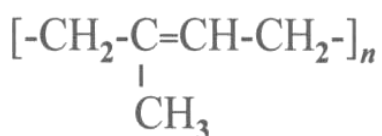
ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ



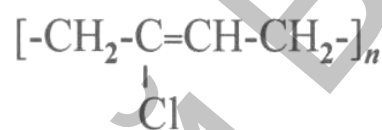
1,4-ПОЛИБУТАДИЕН



1,4-ПОЛИИЗОПРЕН



1,4-ПОЛИХЛОРОПРЕН



цис-натуральный каучук
транс-гуттаперча

Ароматические углеводороды

ПОЛИФЕНИЛЕН



ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕН



Фенолоформальдегидные полимеры

ЛИНЕЙНЫЙ

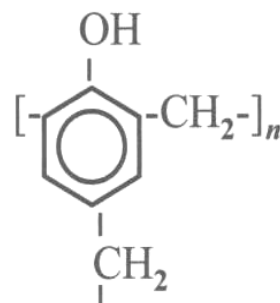
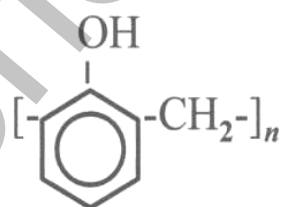
РАЗВЕТВЛЕННЫЙ

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ

(новолак)

(резол)

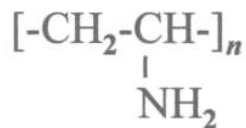
(резит)



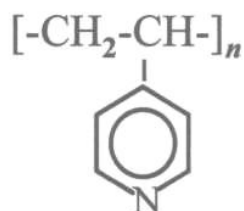
ГОМОЦЕПНЫЕ (КАРБОЦЕПНЫЕ) ПОЛИМЕРЫ

АМИНЫ И НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

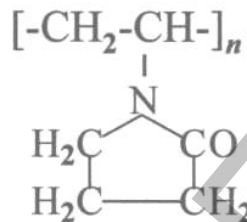
ПОЛИВИНИЛАМИН



ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН



ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН

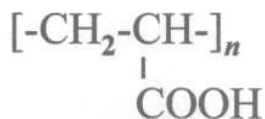


ПОЛИНИТРОЭТИЛЕН

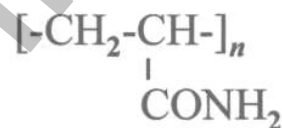


КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

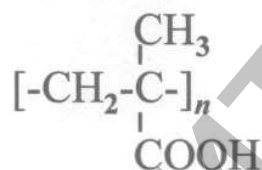
ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА



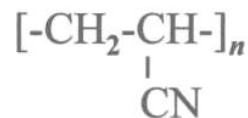
ПОЛИАКРИЛАМИД



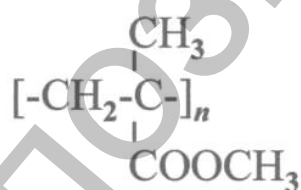
ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА



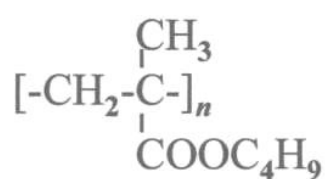
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ



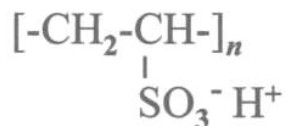
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ



ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТ

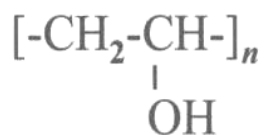


ПОЛИВИНИЛСУЛЬФОКИСЛОТА

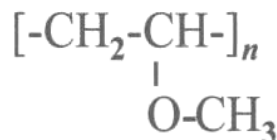


СПИРТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

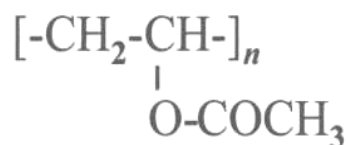
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ



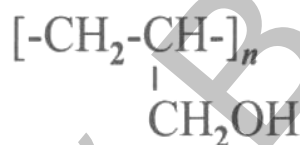
ПОЛИМЕТИЛВИНИЛОВЫЙ ЭФИР



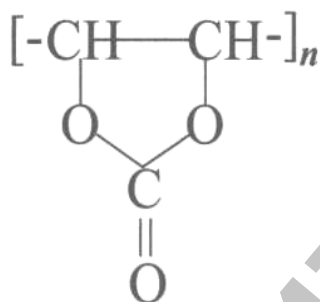
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ



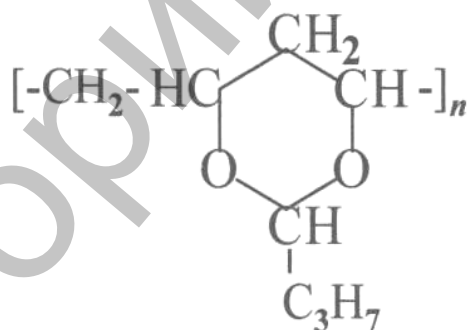
ПОЛИАЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ



ПОЛИВИНИЛЕНКАРБОНАТ

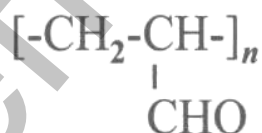


ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ

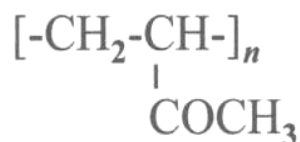


АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ПОЛИАКРОЛЕИН



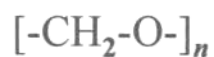
ПОЛИВИНИЛМЕТИЛКЕТОН



ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Кислород содержащие полимеры

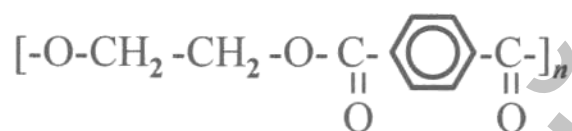
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД



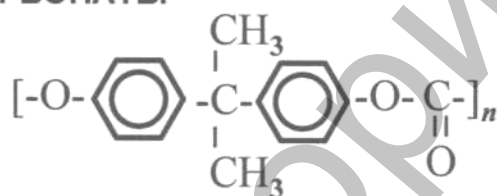
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД



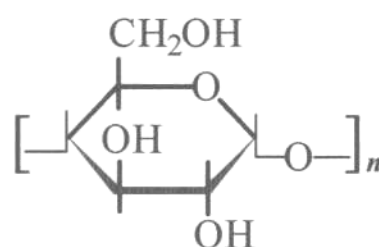
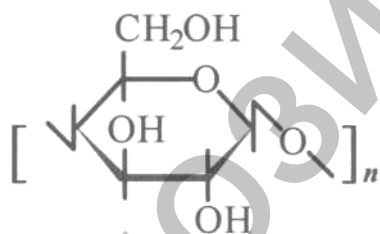
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ



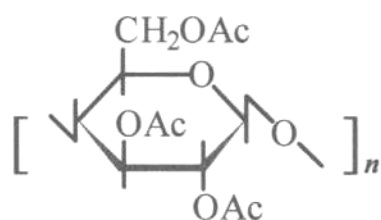
ПОЛИКАРБОНАТЫ



ЦЕЛЛЮЛОЗА- $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ -КРАХМАЛ



ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



Азот содержащие полимеры

ПОЛИАМИДЫ

ПОЛИКАПРОАМИД (ПА-6)



ПОЛИ-ПАРА-БЕНЗАМИД



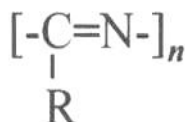
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИД (ПА-6,6)



ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНСЕБАЦИНАМИД (ПА-6,10)



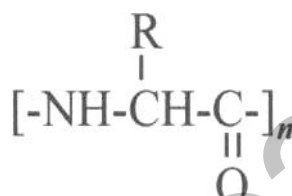
ПОЛИНИТРИЛЫ



ПОЛИУРЕТАНЫ



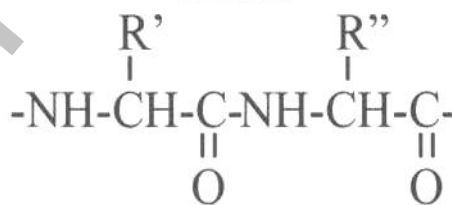
ПОЛИПЕПТИДЫ



ПОЛИМОЧЕВИНЫ



БЕЛКИ



НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ



ДНК

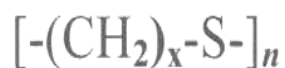
R- аденин, гуанин,
цитозин, урацил
X – H

РНК

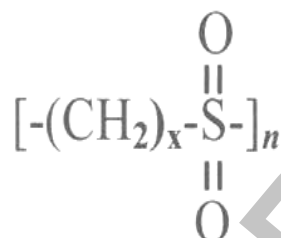
R- аденин, гуанин,
тимин, цитозин
X – OH

Серо содержащие полимеры

ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФИДЫ

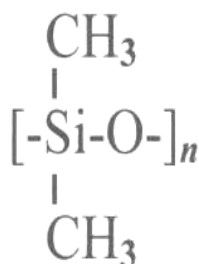


ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФОНЫ

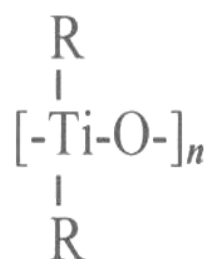


Элементоорганические полимеры

ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН



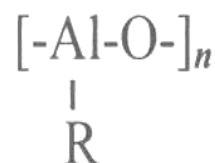
ПОЛИТИТАНОКСАНЫ



ПОЛИФОСФАЗЕНЫ

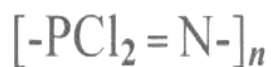


ПОЛИАЛЮМОКСАНЫ

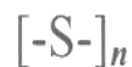


Неорганические полимеры

ПОЛИФОСФОНИТРИЛХЛОРИД



ПЛАСТИЧЕСКАЯ СЕРА



Рекомендуемая литература

1. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М.: Высш. Школа, 1998. – 430 с.
2. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
3. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения соединений / В.В. Киреев. – Москва: Высш.шк., 1992. – 512 с.
4. Минченко, Т.В. Основы химии и физики полимеров / Т.В. Минченко. – Витебск: УО «ВГТУ», 2005. – 252 с.
5. Музафаров, А.М. Введение в химию высокомолекулярных соединений / А.М. Музафаров [и др.]. – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. – 47 с.
6. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, В.Н. Кашаева. М.: Высш. школа, 2001 – 251 с.
7. Степин, С.Г. Растворы высокомолекулярных соединений / С.Г. Степин. – Витебск: ВГУ имени П.М. Машерова, 2009. – 71 с.
8. Шишонок, М.В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / М.В. Шишонок. – Минск: Высш. Шк., 2012. – 535 с.

Учебное издание

БАЛАЕВА-ТИХОМИРОВА Ольга Михайловна

ТОЛКАЧЁВА Татьяна Александровна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ
О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Методические рекомендации
к выполнению самостоятельных работ

Технический редактор

Г.В. Разбоева

Компьютерный дизайн

Е.А. Барышева

Подписано в печать 2016. Формат 60x84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,73. Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

Свидетельство о государственной регистрации в качестве издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/255 от 31.03.2014 г.

Отпечатано на ризографе учреждения образования
«Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

210038, г. Витебск, Московский проспект, 33.