

Вступ. Полімери і їх класифікація

План

- 1. Вступ***
- 2. Основні поняття хімії ВМС***
- 3. Класифікація ВМС***
- 4. Хімічна будова і структура полімерів***

Сучасний науково-технічний прогрес неможливий без створення нових спеціальних матеріалів, що мають специфічні властивості, які, на перший погляд, навіть немислимі. Це жорсткість й еластичність, твердість і надтекучість, розчинність у воді й нерозчинність, газопроникність та газонепроникність тощо. Такі протилежні властивості, які виключають одне одного, поєднуються в полімерах.

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називають речовини, молекули яких складаються з великої кількості атомів (десятки і сотні тисяч), а молярна маса сягає $10^4 \dots 10^6$ г/моль і більше. Молекули ВМС називають макромолекулами, їх розміри знаходяться в інтервалі $-1 \dots 100$ нм. Унаслідок значної молярної маси ВМС нелеткі і не здатні до перегонки. Під дією зовнішніх факторів (температури, кисню, вологості) макромолекули легко піддаються деструкції, тобто змінюють свою форму і розпадаються. Більшість ВМС під час нагрівання поступово розм'якшуються, тобто не мають чіткої температури плавлення. Температура розкладання цих речовин нижча за їх температуру кипіння. ВМС не можуть знаходитися в газоподібному стані.

ВМС, молекули яких побудовані шляхом багаторазового повторення тих чи інших структурних одиниць, називають ***полімерами***.

Основні поняття хімії ВМС.

Мономер – Низькомолекулярні речовини, молекули яких взаємодіють між собою з утворенням макромолекул.

Структурна ланка – Група атомів згідно мономеру, що багаторазово повторюються.

Полімер – Речовина, яка складається з макромолекул з різним ступенем полімеризації.

Макромолекула – Молекула ВМС побудована з структурних ланок, які багаторазово повторюються.

Матеріал на основі полімеру – Полімер у вигляді композиції з іншими речовинами

Вироби з полімерів – Вироби з матеріалу на основі полімеру

У макромолекулах ВМС можуть міститися сотні, тисячі, десятки тисяч і більше молекул мономерного ланцюга. Молекулярна маса (ММ) полімерів може досягати декількох мільйонів. Однак більшість полімерів, що знайшли практичне застосування, мають ММ – 5000–200000.

За походженням ВМС поділяються на **природні і синтетичні**. Особливо велику роль у життєдіяльності людини займають природні ВМС, до яких належать білки і полісахариди – основні поживні речовини, а також нуклеїнові кислоти, натуральний каучук та інші біополімери.

Білки або протеїни – найскладніші за будовою сполуки в природі. Молярна маса деяких білків перевищує 1 млн. г/моль. Макромолекули білків побудовані з залишків α -амінокислот. Виняткова властивість протеїнів – самоорганізація будови, тобто вони здатні самочинно створювати певну властиву тільки даному типу білків просторову структуру.

Найбільш поширеними в природі полісахаридами є крохмаль і целюлоза. Макромолекули крохмалю складаються з ланок α -глюкози і мають різну довжину. Крохмаль – найважливіший харчовий продукт, він складає основну поживну частину хліба, картоплі, різноманітних круп. Фактично природний крохмаль є сумішшю полісахаридів, які відрізняються не тільки розміром макромолекул, але й будовою. У воді крохмаль набрякає, утворюючи однорідну

густу рідину – клейстер. Піддаючи крохмаль гідролізу одержують декстрин, патоку і глюкозу. Целюлоза або клітковина – основна частина рослин, яка надає їм міцності та еластичності. Макромолекули клітковини складаються з ланок β -глюкози і мають значно більшу довжину, ніж макромолекули крохмалю.

До переваг синтетичних ВМС відносять те, що їх можна одержати з заданими властивостями – міцністю, еластичністю, хімічною і термічною стійкістю. Синтетичні ВМС одержують двома методами: полімеризацією і поліконденсацією. Сучасна промисловість синтезує тисячі типів ВМС. Найбільш поширеними з них є поліетилен, полістирол, поліаміди тощо

Термін полімер акцентує увагу на те, що його макромолекула, тобто молекула полімера, це численні лінійні, розгалужені східчасті або сітчасті (дво- або тривимірні) малі системи, які складаються з однакових або різних елементів.

Поняття полімер визначає передусім не склад речовини, а те, як вона побудована. Полімери – це форма організації матерії.

Полімерні матеріали являють собою складні системи, з яких можна виділити ряд важливих підсистем (решітка, атом, атомні групи, макромолекули і інші). Всі ці підсистеми зв'язані між собою, тобто на зовнішню дію відгукуються різними властивостями. В цілому для аналізу властивостей таких матеріалів використовують ідеї і методи фізики твердого тіла, термодинаміки і статистичної фізики.

Полімери побудовані з макромолекул до складу яких входять десятки і сотні тисяч атомів. В зв'язку з цим такі матеріали мають велику відносну молекулярну масу. Лінійні макромолекули являють собою атомні ланцюги, в яких певні ланки, що утворилися в процесі полімеризації з молекул низькомолекулярних сполук мономерів, багаторазово повторюються.

Полімерні матеріали можуть знаходитися в трьох *релаксаційних станах* - склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому. Відмінність між ними проявляється не тільки в інтенсивності теплового руху структурних елементів, а

й в характері деформацій. Так, зовнішня механічна дія на полімер, що перебуває у високоеластичному стані зумовлює пружні деформації а у в'язкотекучому – необоротні, пластичні деформації.

Полімерні матеріали поділяються на три основні класи: органічні, неорганічні і кремнійорганічні. До складу органічних і кремнійорганічних полімерів входить кисень і водень. Органічні полімери, в порівнянні з неорганічними, мають більш ширше застосування в техніці і становлять більший інтерес в науці.

Класифікації ВМС

За типом атомів, які складають основний ланцюг

Гомоланцюгові ВМС – ланцюг складається з однакових атомів

Гетероланцюгові ВМС – ланцюг складається з різних атомів

За походженням

Неорганічні – алмаз, графіт, кварц та ін.

Неорганічні ВМС грають також велику роль і широко розповсюджені у неорганічному світі.

Основна частина земної кори складається з оксидів Силіцію, Алюмінію та інших багатовалентних елементів, з'єднаних у макромолекули. Найбільш розповсюджений $[\text{SiO}_2]_n$, який у природі знаходиться у вигляді кварцу, піску, аметистів, тобто ВМС. Полімерний алюміній оксид зустрічається у вигляді корунду, рубіну, сапфіру. Глина складається з високомолекулярних алюмосилікатів змінного складу. Різні модифікації Карбону (алмаз, графіт, аморфний вуглець, фулерени, графен), також відносяться до ВМС.

***Органічні** – полісахариди (крохмаль, глікоген, целюлоза), білки, нуклеїнові кислоти, натуральний каучук. Органічні ВМС є основою живої природи. Найважливіші сполуки, які входять до складу рослин – полісахариди, лігніни, білки, пектинові речовини, целюлоза, крохмаль, природний каучук –*

високомолекулярні. ВМС у рослинних організмах міститься від 60 до 98 %. Рослинної маси на Землі так багато, що кількість ВМС, які в ній містяться значно більше, ніж сумарна кількість інших органічних сполук. Рослинні організми у наслідок асиміляції карбон (IV) оксиду утворюють велику кількість полісахаридів.

Тваринні організми також складаються з ВМС – білки – головна складова частина майже всіх речовин тваринного походження.

Виключну роль у життєдіяльності рослинних та тваринних організмів грають високомолекулярні нуклеїнові кислоти – поліестери фосфатної кислоти та N-рибозидів.

Широко розповсюджені у рослинному та тваринному світі змішані ВМС. Це – білки, які містять білковий та ліпідний компоненти.

Таким чином, саме існування рослинного та тваринного світу – є процес перетворення та розпаду ВМС , тобто уся природа пов'язана з процесами синтезу та зміни ВМС.

Штучні – хімічна модифікація природних полімерів (волокна, одержані на основі целюлози – ацетатне, віскозне)

Синтетичні одержані синтезом низькомолекулярних сполук (поліетилен, поліпропілен, фенолоформальдегідні смоли)

За складом

Гомополімери – складаються з однакових структурних ланок

Кополімери – складаються з різних структурних ланок

За характером розміщення структурних ланок

Регулярні – певний порядок в сполученні структурних ланок

Нерегулярні – розміщення структурних ланок носить безладний характер

За властивостями

Термопласти – при нагріванні багаторазово змінюють форму.

Реактопласти – при нагріванні не змінюють форму

За просторовим розміщенням

Стереонерегулярні (атактичні)

Стереорегулярні – ізотактичні, синдіотактичні

За методом синтезу

Одержані реакцією полімеризації

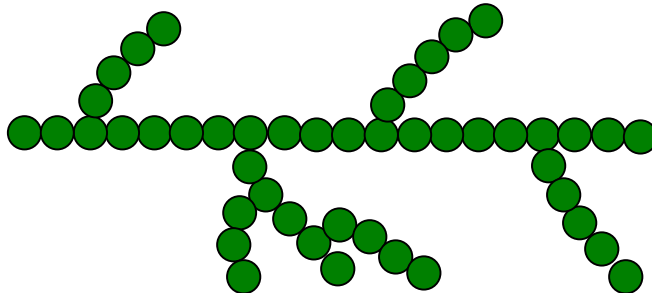
Одержані реакцією поліконденсації

За формою молекул:

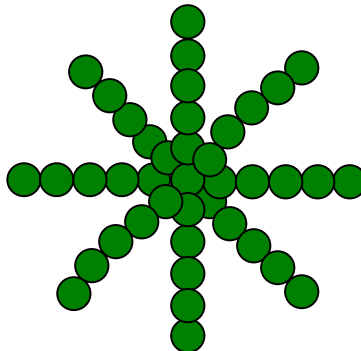
лінійні,



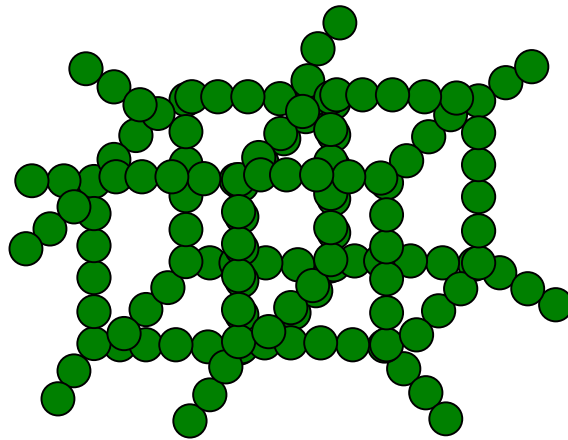
розгалуженні,



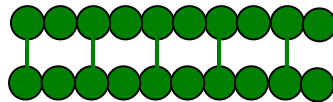
зіркоподібні



сітчасті (дво- і тривимірні)



драбинні

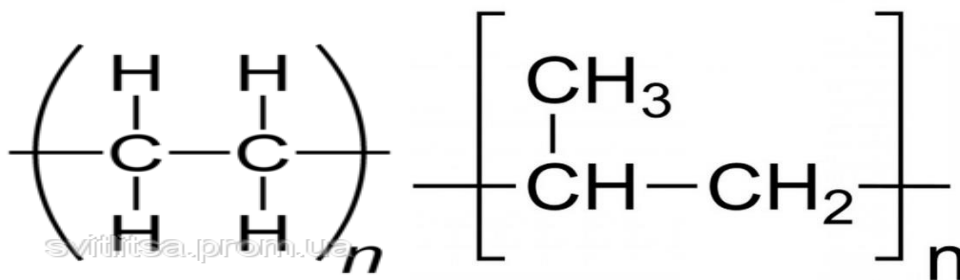


За характеристичними групами

Поліалкани, поліолефіни, поліаміди, поліетери, поліестери, полінітрили.

Карбонанцюгові полімери

Насичені вуглеводні (Поліетилен, поліпропілен)



Ненасичені вуглеводні (Полібутадієн, поліізопрен)

Ароматичні вуглеводні та їх похідні (полістирен)

Галогенопохідні вуглеводів (полівінілхлорид, політетрафторетилен)

Спирти та їх естери (полівініловий спирт, полівінілацетат)

Альдегіди та кетони (поліакролеїн, поліметилвінілкетон)

Кислоти та їх похідні (поліметакрилова кислота, поліметалметакрилат)

Аміни (полівініламін)

Етери (поліетиленоксид)

Естери (поліетилентерефталат)

Аміди (полігексаметиленадіпамід)

Полімери з неорганічним головним ланцюгом

(Полісилоксани, поліалюмоксани)

В залежності від способу отримання, фізичних і хімічних властивостей та застосування органічних полімерів їх поділяють на три групи: еластоміри, пластики (пластмаси) і полімерні волокна.

2. Основні ознаки груп полімерів.

1. **Еластоміри** характеризуються високоеластичними властивостями при звичайній кімнатній температурі, їх температура склування (температура, при якій полімери при охолодженні переходять в склоподібний стан нижча 0° С. Серед еластомірів найбільш практичне значення мають каучуки.

2. **Пластики** характеризуються інтенсивними міжмолекулярними взаємодіями. Тому температура силювання або плавлення цих полімерів вища 80°С. При звичайних температурах пластмаси знаходяться в твердому кристалічному або аморфному (склоподібному) стані. Пластмаси – важливі конструкційні матеріали, часто – замітники металів.

3. **Волокноутворюючі** полімери знаходяться в кристалічному стані і характеризуються сильними міжмолекулярними зв'язками. Температура плавлення цих полімерів 100-300°С. Природні і синтетичні волокна є основою для створення текстильних матеріалів і виробів.

4. **Біополімери** складають основу живої природи і мають специфічну будову.

Хімічна будова і структура полімерів

Незважаючи на величезну кількість атомів, які входять до складу полімерних речовин, хімічна будова їх (порядок з'єднання атомів у макромолекулі) порівняно нескладна. Хімічну будову, наприклад,

полівінілхлориду схематично можна показати так: $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$. Число n вказує на кількість елементарних ланок мономера $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ – вінілхлориду, що входять до макромолекули, і характеризує ступінь полімеризації полімера. Значення коливається у великих межах, наприклад, у полістиролу від 1000 до 3000, полівінілхлориду – від 1500 до 3000. Структурні формули полімерів передають тільки порядок з'єднання атомів, а не передають просторового розміщення їх у макромолекулі. Так, атоми вуглецю, що становлять «кістяк» поліетилену – лінійного полімера, утворюють не прямий ланцюжок, а зигзагоподібний (рис.). Елементарні ланки в просторі розміщені по-різному, але структурною одиницею, що чітко повторюється, є один зигзаг, величина якого визначає період ідентичності.

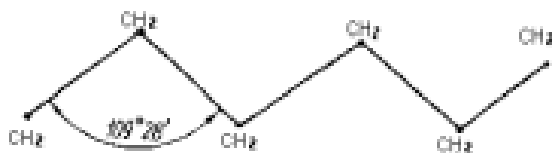


Рис.

Полімери залежно від їхнього походження поділяють на такі:

а) *природні*, які добувають з природних матеріалів, наприклад, полісахариди (целюлоза, крохмаль, білки, нуклеїнові кислоти, пектинові речовини та ін.);

б) *штучні*, які добувають за допомогою хімічної модифікації природних полімерів (наприклад, з целюлози віскозне та ацетатне волокна);

в) *синтетичні*, що їх добувають синтезом низькомолекулярних сполук (мономерів).

За хімічним складом основного, ланцюга полімери поділяють на *гомоланцюгові* і *гетероланцюгові*. Їхній ланцюг побудовано з однакових атомів, наприклад з атомів вуглецю. У гетероланцюгових полімерах головний ланцюг складається з різних атомів, наприклад з Карбону і Оксигену, Карбону і Нітрогену, Карбону і Сульфуру і т. ін. Полімери поділяють також на органічні, неорганічні та елементоорганічні. Ланцюги органічних полімерів містять, крім

атомів Карбону, в комбінаціях з ними атоми Гідрогену, Оксигену, Нітрогену, Сульфуру та ін. Неорганічні полімери не мають атомів Карбону. До них належать різні види скла і близько 80 % мінералів. Атоми їхніх ланцюгів з'єднані хімічними зв'язками, а між самими ланцюгами діють більш слабкі молекулярні сили. Елементоорганічні, або напіворганічні, – неорганічні полімери, бокові радикали яких – це так звані полісілоксани. Зв'язки Si—O—Si називають сілоксановими; вони досить міцні. Практично всі елементоорганічні полімери синтетичні.

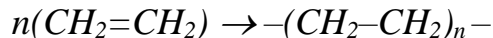
Специфічні властивості полімерів як в конденсованому твердому стані, так і в розчинах, сконцентровані в макромолекулі полімера. В загальному випадку макромолекули являють собою лінійні, розгалужені, східчасті і сітчасті (зшиті) малі системи. Макромолекули з лінійною структурою (поліетилен, полівінілхлорид, целюлоза, натуральний каучук та ін.) являють собою довгі ниткоподібні ланцюги з дуже великим ступенем асиметрії, їхній поперечний розмір у тисячу і більше разів менший від довжини. Макромолекули з розгалуженою структурою – це ланцюги з бічними відгалуженням. Щоб добути їх, в процесі синтезу до лінійної макромолекули одного складу можна «прищепити» бічні ланцюги іншого складу. Такі розгалужені полімери називають прищепленими. Розгалужені полімери за довжиною бічних ланцюгів поділяють на коротко та довголанцюгові, а за характером взаємного розміщення їх – на статистичні, гребенеподібні та зіркоподібні.

Східчасті макромолекули є граничним варіантом циклоланцюгової лінійної макромолекули. Вони містяться в амфілолевих мінералах, які мають стрічкову структуру. Сітчасті полімери побудовані з макромолекулярних ланцюгів, з'єднаних один з одним поперечними хімічними зв'язками. Розрізняють плоскі та просторові сітчасті полімери. Класичними прикладами плоских та сітчастих полімерів є відповідно графіт та алмаз.

4. Макромолекулярні характеристики і топологія полімерів

Властивості, що проявляються полімерами, заковані в макромолекулі полімера. Топологія полімерів базується на основних властивостях макромолекул.

Як правило макромолекули синтетичних полімерів формуються в результаті процесу полімеризації (процес отримання високомолекулярних речовин, при якому макромолекула утворюється шляхом послідовного приєднання молекул одного або декількох низькомолекулярних речовин до розширюючого активного центру) або поліконденсацією (процес утворення полімерів з бі- або поліфункціональних з'єднань, що супроводжуються виділення супутніх низькомолекулярних речовин (води, спирту, галогеноводню і т.д.)) Найчастіше вони являють собою лінійні, розгалужені або сітчасті (двох або тримірні) системи, що складаються з однакових (гомополімерів) або різних (співполімерів) елементів. Найпростішим прикладом полімеризації є утворення поліетилену з етилену:



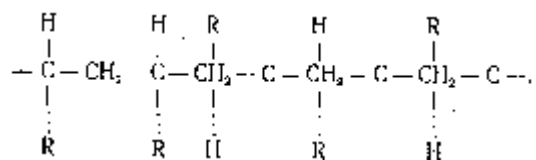
Прикладом поліконденсації є утворення полієфіру з біофункціонального спирту і дикарбоксильної кислоти:



Тут R_1 і R_2 - аліфатичні або ароматичні радикали.

При полімеризації вихідний мономер, хоч і втрачає функціональну властивість, проте зберігає свою хімічну формулу. Однак, при поліконденсації формула повторюючої ланки відрізняється від хімічних формул вихідних компонентів.

Будемо характеризувати полімери молекулярною масою (M) або ступенем полімеризації (P). Крім цих характеристик, важливою характеристикою є конфігурація макромолекул, тобто фіксоване розміщення атомів в полімерному ланцюгу, розгорнутих без спотворення валентних кутів і зв'язках на деякій уявній площині:



Оскільки поліетилен-полімер, який не являється єдиним для характеристики конфігурації, на схемі один із атомів водню кожної ланки замінено на радикал R . Це нестереорегулярний чи атактичний полімер: радикал R розміщений з обох боків площини, в якій знаходиться виправлений ланцюг без будь-якого порядку. У більшості випадків такий полімер не може кристалізуватися.

Полімер з ланкою $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ відноситься до вінілових, для яких характерна стереорегулярність, тобто радикал розміщений з обох боків площини у відповідному порядку. Стереорегулярні або тактичні полімери можуть кристалізуватися, але не завжди: якщо бокові ланки R дуже пасивні, їх електронні оболонки неможна "загнати" в елементарну комірку.

Внаслідок гнучкості макромолекули набувають в процесі теплового руху різні просторові форми, що називаються конформаціями. Чим більшу елективну гнучкість мають полімерні ланцюги, тим швидше вони згортаються в статистичні клубки. Слід розрізнити вимушені конформації, яких, наприклад, набувають стереорегулярні полімери вінілового ряду в кристалічній решітці, і конформації, зумовлені тепловим рухом.

Таким чином, полімери мають цілий ряд характеристик (конфігурація, конформація, молекулярна маса) і характерних ознак:

- *конфігураційні ознаки*- розгалуженість або сітчастість структури
- *будова основного ланцюга*– гомоланцюгові полімери (ланцюг складається з однакових атомів), гетероланцюгові (ланцюг – складається з атомів двох або більше видів).
- *полярність*, визначається будовою як основною ланцюга, так і бокових груп. Граничний варіант полярних полімерів – поліелектроліти.

- *Дифільність* або *амфифільність*, тобто здатність одних частин макромолекули віддавати перевагу, наприклад, полярному оточенню, а інших - неполярному. Дифільність більш характерна для пополімерів, що мають два або більше типів ланок.
- *полідисперсність*, тобто існування деякого статичного розподілу макромолекул по ступенях полімеризації (для гомополімерів), і по складу (для сополімерів).