Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ

Е. Б. ХОБОТОВА
Л. М. ЄГОРОВА
Т. О. НЕНАСТІНА
В. В. ДАЦЕНКО

Конспект лекцій з дисципліни «Хімія»
Розділ
«Високомолекулярні сполуки»

Харків, 2014

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

1.1 Хімічна будова полімерів

Полімери, або високомолекулярні сполуки – це речовини, молекули яких побудовані з великої кількості атомних угрупувань, які повторюються та пов'язані між собою хімічним зв'язком у довгі гнучкі ланцюги („poly" – багато, „meros" – частин). Оскільки молекула полімеру має великі розміри та високу молекулярну масу, то її називають макромолекулою. Однак не усі речовини з високою молекулярною масою відносяться до полімерів, а лише ті які мають ланцюгову будову.

Будову макромолекули можна представити декількома способами:

……..–А–А–А–А–А–А–….. або $[–А–]_n$,

де А – елементарна ланка полімеру – група атомів регулярним повторенням яких побудовано полімерний ланцюг або молекула;

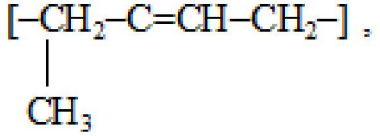
n – ступінь полімеризації, що показує число ланок у полімерному ланцюзі. Молекулярна маса полімера M_n дорівнює:

$$M_n = M_{лан} \cdot n, \qquad (1.1)$$

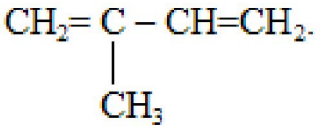
де $M_{лан}$ – молекулярна маса елементарної ланки полімеру.

Ступінь полімеризації полімерів вимірюється у межах від декількох десятків до 10^5, а *M* від 5000 до 10^6. У залежності від величини молекулярної маси полімери діляться на високополімери, коли $M \approx 10^4$-10^6 та *олігомери*, якщо $500 < M < 5000$.

Мономери («монос» – один) – це низькомолекулярні речовини, з яких одержують полімери. Наприклад, у молекулі поліетилену елементарною ланкою є група $–CH_2–CH_2–$, а полімером, з якого він одержаний, – етилен $CH_2=CH_2$. Елементарною ланкою натурального каучука є

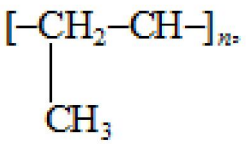


а мономером – ізопрен або 2-метилбутадієн – 1,3



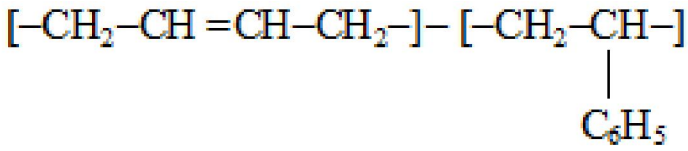
Назва полімеру походить від назви мономеру плюс приставка «полі» (поліетилен, поліізопрен). Елементарна ланка полімеру і молекула мономеру можуть відрізнятися один від одного не тільки по будові, наприклад, як у поліетилену, але або по складу і по будові одночасно, як у поліамідів: ланка [–NH–R–NHCO–R_1–CO–], а мономери із яких їх одержують кислоти HOOC–R_1–COOH та аміни H_2N–R–NH_2 не містять групи –NHCO–.

Молекула полімеру може бути побудована з однакових або різних елементарних ланок. Якщо молекула побудована з однакових елементарних ланок, що відповідають тільки одному мономеру, полімери називають гомополімерами («гомос» – однорідний) –A–A–A–A–A–A–, наприклад полістирол

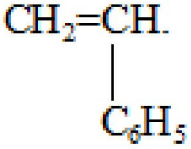


поліетилен та ін.

Якщо макромолекула побудована з різних елементарних ланок, що відповідають двом або більшому числу мономерів, які поєднані між собою у вільному порядку полімер називається сополімером –A–B–A–A–A–B–. Наприклад, бутадієнстирольний каучук:



має дві елементарні ланки, які відповідають мономерам: бутадієну CH_2=CH–CH=CH_2 і стиролу



Їх властивості усереднюються.

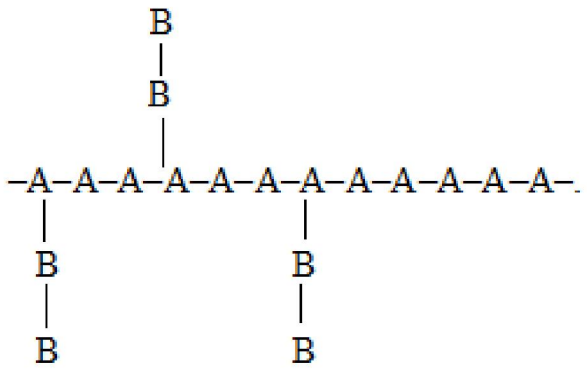
Бутадієнстирольний каучук високоеластичний, а полістирол крихкий. При звичайному змішуванні полімерів поєднання власти-

востей гомополімерів досягнути не вдається, так як гомополімери несумісні (система двофазна і розшаровується).

Блоксополімери – це сополімери, макромолекула яких утворена з блоків однакових ланок кожного типу мономерів, що змінюють один одного:

$$–(A)_x–(B)_y–(A)_z–(B)_\rho–$$ або –А–В–В–В–А–А–А–В–В–В–.

Сополімери, у яких основний ланцюг побудований з одних ланок, а бокові відгалуження з інших, називаються прищеплені сополімери. Наприклад:



Блоксополімери та прищеплені сополімери не втрачають властивості гомополімерів. Ці властивості сумуються.

1.2 Класифікація полімерів

Класифікувати полімери можна по великій кількості ознак. Розглянемо деякі з них.

*Класифікація полімерів в залежності від походження***:**

– природні, ті, що виділенні з природних матеріалів (целлюлоза, натуральний каучук);

– штучні, ті, що одержані при модифікуванні природних полімерів (нітроклітковина);

– синтетичні**,** ті, які одержані шляхом синтезу з мономерів (поліетилен, полістирол).

Класифікація полімерів в залежності від будови та геометричної форми макромолекули (рис. 1.1):

Рис. 1.1. Схематичне зображення будови полімерів: 1 – лінійних; 2 – розгалужених; 3 – сітчастих

– лінійні, коли молекули полімеру представляють собою довгі лінійні ланцюги з високою асиметрією (асиметрія дорівнює *n*-ступеню полімерізації), наприклад, поліетилен, капрон та ін.;

– розгалужені, коли молекули – довгі ланцюги з боковими відгалуженями, при цьому $n_{\text{гол. ланцюга}} > n_{\text{бок. ланцюга}}$, наприклад, крохмаль, прищеплені полімери, фенолформальдегідна смола;

– сітчасті (зшиті), вони побудовані з лінійних ланцюгів, які з'єднані між собою короткими поперечними зв'язками, при цьому $n_{\text{гол. ланцюга}} > n_{\text{зшивки}}$, наприклад, тверді фенолформальдегідні та епоксидні смоли. Якщо $n_{\text{гол. ланцюга}} \approx n_{\text{зшивки}}$ – це не полімер, а кристал з атомарним типом зв'язку, як, наприклад, алмаз.

Трьохмірні сітчасті полімери, наприклад, резит, вулканізований каучук, називаються просторові. Для них поняття молекулярної маси втрачає зміст, так як увесь полімер одна гігантська макромолекула.

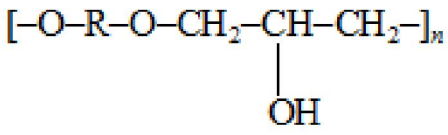
Класифікація полімерів в залежності від складу головного ланцюга: органічні, неорганічні та елементоорганічні полімери.

Органічні полімери поділяють на декілька типів:

– *карболанцюгові полімери*, ланцюги яких складаються тільки з атомів вуглецю (поліетилен, полістирол та ін.);

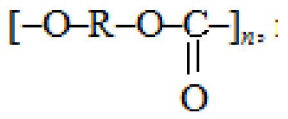
– *гетероланцюгові полімери*, ланцюги яких, крім атомів вуглецю, містять O, P, N, S. Класифікують їх по елементам, атоми яких входять до головного ланцюга: кисневмісні, сірковмісні, азотовмісні та ін. Всередині кожної з приведених груп класифікацію ведуть по функціональним групам, що входять в основний полімерний ланцюг. Наприклад, кисневмісні полімери:

1) прості поліефіри $[–O–R–]_n$, такі як епоксидна смола

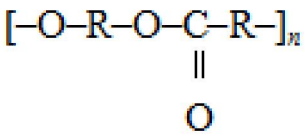


(формулу приведено без кінцевих груп);

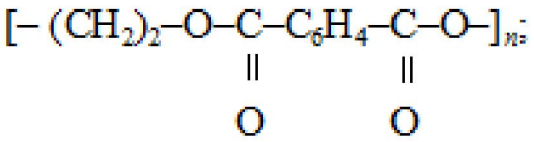
2)складні поліефіри



полікарбонати

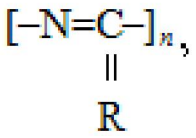


або політилентерефталат (лавсан)



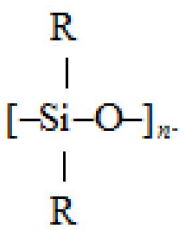
Азотовмісні полімери: поліаміди $[–R–NH–CO–]_n$, такі як полікапрамід $[– (CH_2)_5–CO–NH–]_n$, поліаміди та ін.

– *полімери з системою кратних зв'язків*, які можуть бути як карболанцюгові, наприклад, полівінілен $[–CH=CH–]_n$, так і гетероланцюгові, наприклад, полінітрил та ін.

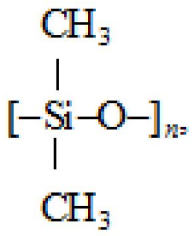


– *елементоорганічні полімери*, в основний ланцюг яких входять атоми інших елементів періодичної системи, але в бокових ланцюгах є вуглеводневі радикали. Їх класифікують по елементам, атоми яких входять в основний ланцюг:

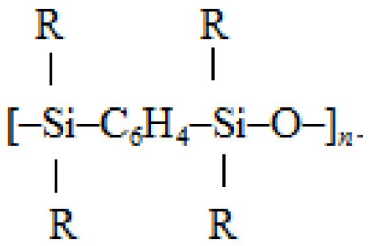
1) кремнійорганічні – поліорганосілоксани:



Як, приклад, поліметилсілоксан:

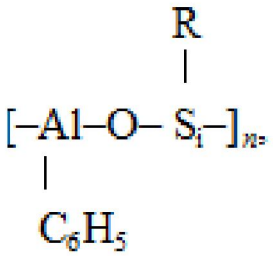


та поліорганофенілсілоксан:

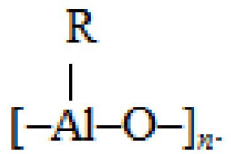


Кремнійорганічні полімери високоеластичні (каучуки), яким притаманна висока термо-, абляційна та радіаційна стійкість. У авіабудуванні вони використовуються як абляційностійкі теплозахисні покриття і герметики;

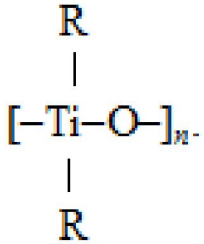
2) алюмоорганічні – поліалюмосилоксани:



та поліалюмооксани:



3) тітаноорганічні – політітаноксани:



Алюмо- і тітаноорганічні полімери також наділені високою термостійкістю (високою температурою розкладу).

Класифікація полімерів в залежності від способу одержання: полімерізаційні (аддиційні), одержані по реакції полімеризації (поліетилен, полістирол); поліконденсаційні, одержані по реакції поліконденсації (поліаміди, поліефіри та ін.).

Класифікація полімерів в залежності від відношення до термообробки розрізняє полімери термореактивні та термопластичні. *Термореактивні полімери* здатні при нагріванні переходить у неплавкий нерозчинний стан внаслідок зшивання їх ланцюгів. Це розгалуженні полімери, у бокових ланцюгах яких є реакційноздатні функціональні групи, які при нагріванні зшивають ланцюги полімеру. У результаті цього полімер переходить із розгалудженного у просторовий і втрачає здатність розчинятися. Відбувається процес твердіння полімеру. При повторному нагріванні він розкладається – підлягає термічної деструкції.

Термопластичні полімери здатні при неодноразовому нагріванні розм'якшуватися. Після охолодження вони зберігають здатність до розчинення та високоеластичної деформації. Це лінійні полімери (полістирол, новолак). При їх нагріванні хімічні зміни не відбуваються, не відбувається зшивання.

1.3 Методи синтезу полімерів

Існує дві реакції, за допомогою яких одержують полімери: реакція полімерізації і реакція поліконденсації. Різниця між ними полягає у механізмі процесу.

Реакція полімеризації – це реакція з'єднання великої кількості молекул мономера в молекулу полімера внаслідок розриву кратних зв'язків або циклів. Полімерізація у більшості випадків не супроводжується виділенням побочних продуктів. Молекули мономеру повинні містити групи або зв'язки –C=C–, C≡N, C=O та інші, здатні до полімерізації.

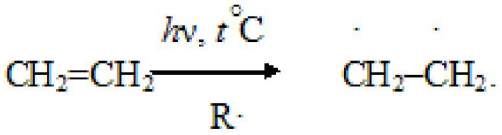
Реакція полімерізаціїї завжди екзотермічна. Це має важливе значення при синтезі полімеру у блоці (у масі), де необхідне рівномірне відведення тепла, щоб зняти напругу у готовому полімері.

Механізм реакції полімерізації буває двох видів: ланцюговий та ступінчастий. Якщо проміжні продукти реакції стійкі та їх можна виділити у вільному стані, реакція іде по ступінчастому механізму. Молекулярна маса полімеру зростає повільно від стадії до стадії. Якщо проміжні продукти реакції не стійкі, механізм реакції

ланцюговий. Полімер з дуже високою молекулярною масою утворюється вже на перших хвилинах реакції.

Теорія ланцюгових процесів розроблена радянським академіком М. М. Семеновим. Полімерізаційні полімери в основному одержують по ланцюговому механізму. В залежності від характеру активних центрів ланцюговий процес реакції полімерізації буває двох видів: вільнорадикальний і іонний. У першому випадку активним центром є вільні радикали – частки, що мають неспарені електрони, і полімеризація називається вільнорадикальною. У другому випадку активними центрам є іони. Для радикальної і іонної реакцій полімеризації характерні усі стадії ланцюгового процесу: ініціювання або початок ланцюга; зростання ланцюга; передача ланцюга; обрив ланцюга.

Вільнорадикальна полімеризація протікає за участю вільних радикалів. Серед усіх стадій ланцюгового процесу найбільша енергія активації притаманна реакції ініціювання. Ініціювання – це перетворення невеликої долі молекул мономеру у активні центри, що здатні приєднувати до себе нові молекули мономеру. Існує декілька способів зменшення енергії активації реакції ініціювання:



До них відносяться:

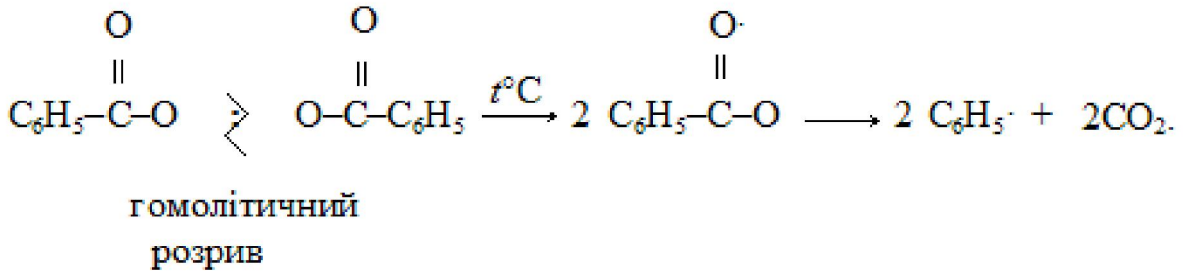
а) нагрівання (полімерізація називається термічною);

б) опромінювання мономеру (полімерізація називається або фотохімічною, або радіаційною в залежності від енергії кванта світла *h*ν);

в) введення активних часток – вільних радикалів, або речовин, які легко розпадаються на вільні радикали під впливом тепла (реакція називається ініційованою). У якості ініціаторів використовують органічні перекиси R–O–O–R або гідроперекиси R–O–O–H, азотні сполуки R–N=N–R та ін.

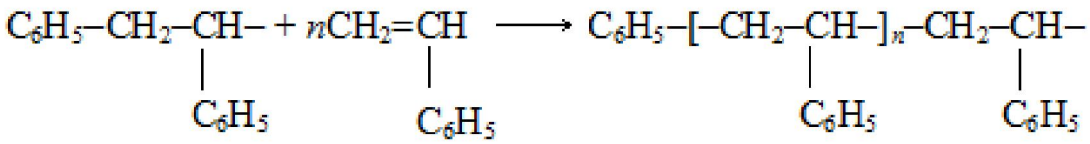
Розглянемо ініційовану полімеризацію стиролу у присутності ініціатору перекису бензоілу $(C_6H_5COO)_2$.

І. Реакція ініціювання, який передує розпад ініціатора по схемі:

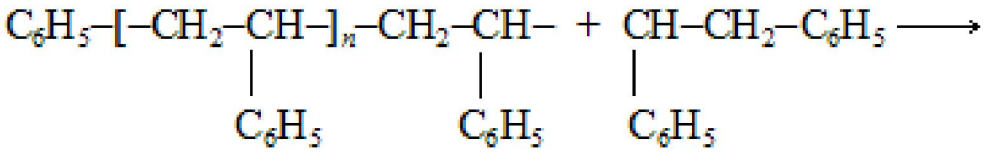


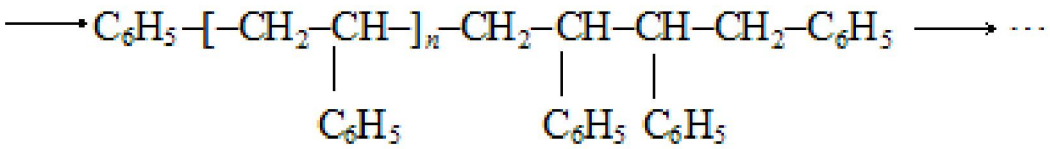
У реакції ініціювання молекула мономера перетворюється у вільний радикал.

2. Реакція росту ланцюга – ряд однотипових реакцій приєднання молекул мономера до активного центру, які повторюються багато разів:



3. Реакція обриву ланцюга – це загибель активного центру – радикала під час зустрічі з іншим активним центром, наприклад, рекомбінація радикалів:





Так як утворення активних центрів розтягнуто у часі, зростаючі радиали мають різну двожину. Об’єднавшись вони утворюють ланцюги різної довжини, тому синтетичні полімери полімолекулярні. Вони представляють собою суміш гомологів з різним ступенем полімерізації (гомологічна різниця – елементарна ланка полімера) і характеризуються величиною середньої молекулярної маси. Полімолекулярність полімера характеризується кривою молекулярно-масового розподілу (рис. 1.2), що показує яка частка молекул володіє визначенною молекулярною масою.

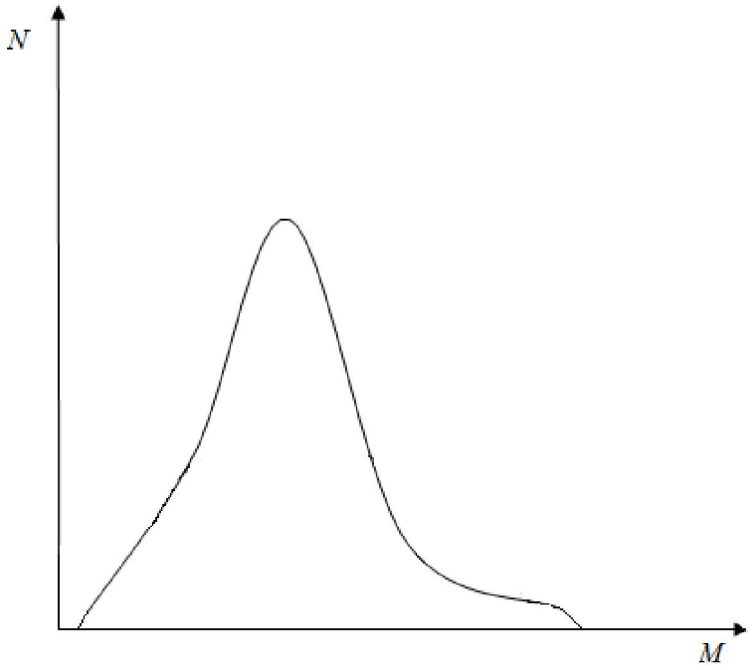


Рис. 1.2. Крива молекулярно-масового розподілу полімеру: *N* – число молекул; *M* – молекулярна маса

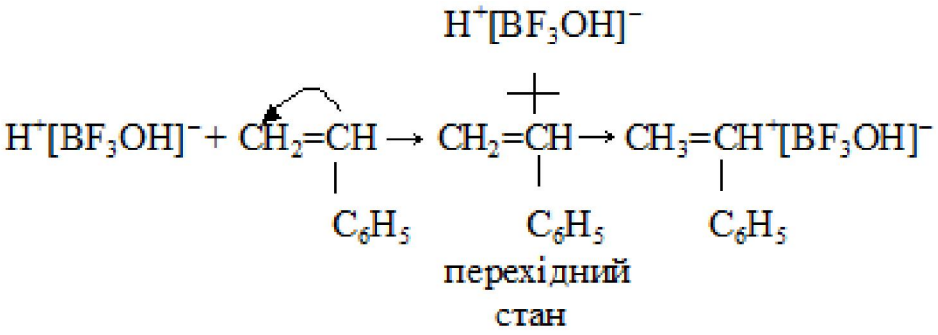
Чим вуже пік кривої, тим більш однорідна молекулярна маса полімеру, тим більш однорідні його властивості.

Іонна полімеризація – це полімеризація, у процесі якої для зниження енергії активації реакції ініціювання застосовують каталізатори – речовини, які легко дисоціюють на іони та сприяють прискоренню процесу.

У катіоній полімеризації активним центром є іонна пара – позитивно заряджений атом вуглецю (карбоній-іон) зростаючого полімерного ланцюга, безпосередньо у якого знаходиться протиіон каталізатора. Каталізаторами данної реакції є речовини, які мають сильні електроноакцепторні властивості. Наприклад, у катіонній полімерізації стирола каталізатор BF_3 у присутності слідів H_2O (активатора) утворює комплексну кислоту, яка дисоціює на іони:

$$H_2O + BF_3 \rightarrow H[BF_3OH] \leftrightarrow H^+[BF_3OH]^-.$$

Реакція ініціювання іде по схемі:

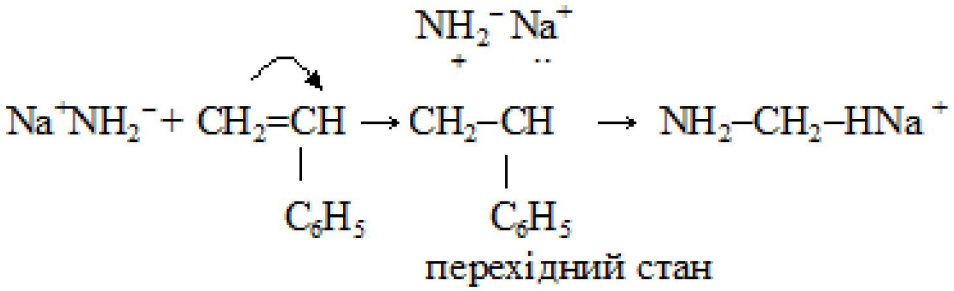


Далі іде реакція зростання ланцюга – послідовне приєднання до активного центру молекул мономеру.

У аніоній полімеризації активним центром є іонна пара – негативно заряджений іон вуглецю (карбаніон) зростаючого полімерного ланцюга і протиіон каталізатора. Каталізатори даної реакції – речовини з електронодонорними властивостями. Наприклад, при аніонній полімерізації стиролу у рідкому аміаку у присутності аміду натрію $NaNH_2$

$$NaNH_2 \leftrightarrow Na^+ + NH_2^-$$

ініціювання проходить по схемі:



Далі іде реакція зростання ланцюга.

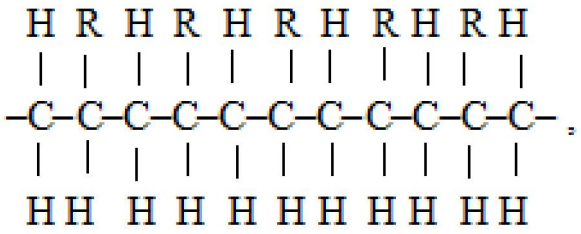
Іонна полімерізація, як правило проходить при низьких температурах, а полімери, що утворюються мають стереорегулярну будову – молекули мономеру приєднуються по типу «голова до хвоста» (1,2 – приєднання):

$$–CH_2–CHX–CH_2–CHX–CH_2–CHX–\textbf{.....},$$

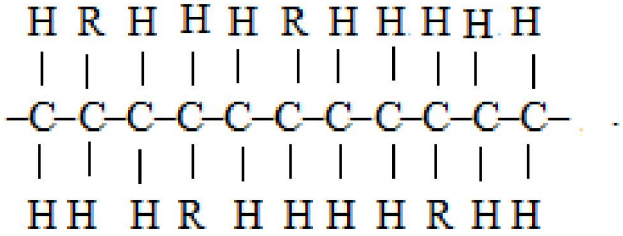
а не в довільному порядку, як у нерегулярному атактичному полімері:

$$–CH_2–CHX–CHX–CH_2–CH_2–CHX–.$$

Усі замісники у ланцюзі розташовані в просторі у визначеному порядку відносно площини молекул. Наприклад, у ізотактичному полімері усі замісники лежать по одну сторону площини молекули:

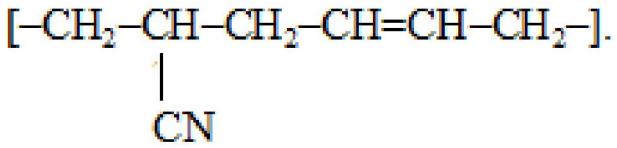


а у синдиотактичному полімері усі замісники регулярно розташовані по обидві сторони площини молекули:

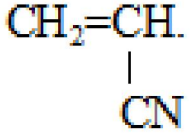


У процесі іонної полімерізації у перехідному комплексі мономер суворо орієнтується і фіксується у активного центра, що і є причиною регулярності будови полімерів, які утворюються. По механізму іонної полімерізації був синтезований натуральний каучук.

Сополімеризація використовується для одержання полімерів з визначеними властивостями. Частіше реакція сополімеризації є вільнорадикальної, коли у кожній стадії ланцюгового процесу приймає участь не один, а два і більше полімерів. Наприклад, сополімеризація при синтезі маслобензостійкого каучука



Процес проводять при сополімерізації дивінілу $CH_2=CH–CH=CH_2$ з акрилонітрилом



Особливості ланцюгової реакції (радикальної або іонної):

– Реакція проходить по ланцюговому механізму. Полімер з великою молекулярною масою утворюється на початку реакції.

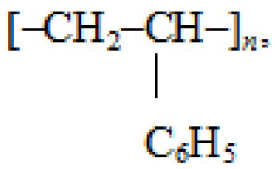
– Мономер повинен бути не менше, ніж біфункціональним, т.є. здатним утворювати два зв’язки.

– Якщо мономер біфункціональний, утворюється полімер лінійної будови; якщо три- і поліфункціональний – розгалужений або сітчастий.

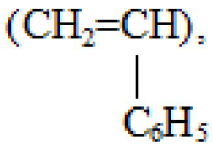
– Для зниження енергії активації необхідна присутність ініціаторів (або каталізаторів) або ж підведення енергії зовні (нагрівання, опромінювання).

– За невеликим виключенням у процесі реакції полімерізації не відбувається виділення побочних продуктів.

Склад елементарної ланки полімеру полістиролу



співпадає зі складом мономеру



є тільки різниця в будові.

У процесі полімерізації у полімері знижується ненасиченість у порівнянні з мономером. Таким чином зникають подвійні зв'язки, якщо мономер був біфункціональний, і зменшується їх число, якщо мономер був поліфункціональний, як у дивінільного (бутадієнового) каучука:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \rightarrow [\mathrm{-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-}]_n.$$

В залежності від призначення на практиці полімерів існують такі *способи проведення полімеризації*:

– у блоці;

– у розчині;

– у газовій фазі;

– в емульсії.

Кожний спосіб має свої переваги та недоліки.

Полімеризація в блоці протікає при зануренні мономера і каталізатора у необхідну форму. Систему гріють, іноді під тиском; вона перетворюється у суцільну масу, твердіє після відведення тепла.

Так одержують прозорі полімери, наприклад полістирол, поліметилметакрилати.

Переваги способу: одержують полімери прозорі, заданої форми (блоки, листи). Недоліки: полімер містить залишки мономера і каталізатора, із-за труднощів при відведенні тепла, утворюються на поверхні полімеру щілини, – це приводить до його швидкого старіння.

Полімеризація в розчині здійснюється в двох напрямках:

1. Лаковий спосіб, якщо підбірають такий розчинник, в якому добре розчиняється одержаний полімер, з одержанням лаку. Систему у присутності каталізатора гріють до завершення реакції, і виливають суміш у рідину, в якій одержаний полімер не розчиняється. Полімер миють, висушують.

Переваги лакового способу: можна одержувати низькомолекулярні сполуки, регулювати молекулярну масу одержаного полімеру, точніше регулювати температуру, зменшувати швидкість процесу одержання полімерів за рахунок поглинання енергії розчинником. Як розчинник використовують карбон чотирьох-хлористий, хлороформ.

2. Використання таких розчинників, які розчиняють мономер і не розчиняють полімер. При цьому одержують полімер з великою молекулярною масою. Сам процес полімеризації проходить таким чином: при нагріванні енергійно перемішують розчин мономера в присутності каталізатора. Коли полімеризація закінчується, полімер, якій випав у осад, промивають свіжим розчином та висушують.

Полімеризація у газовій фазі відбувається як при наявності каталізаторів, так без них. Процес одержання полімерів пов’язаний з високою температурою, тому полімери – низькомолекулярні. Так вчені С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянський, Я. М. Слободин, Ф. Ю. Рачинський вивчали полімеризацію ряду олеорінів під впливом флоридину у паровій фазі. Були одержані полімери від димерів до пентамерів.

Полімеризація в емульсіях – це один зі способів одержання полімерів. Вперше одержав полімер цим способом Н. Н. Остроградський в 1915 р. Використовується такий розчинник, в якому не розчиняється ні мономер, ні полімер. Процес відбувається так: мономер за допомогою механічної мішалки розподіляється у воді, яка містить емульгатор, ініціатор та регулятор. При цьому одержують так званий «латекс», тобто колоїдну систему, в якій дисперсійною середою є вода, а дисперсною фазою – частинки

полімера. Цей «латекс» застосовують для пропитки тканин. Щоб відділити полімер, латекс обробляють різними кислотами або сіллю, відбувається коагуляція і полімер одержано. Можна одержати полімер і центрифугуючи латекс.

Емульгатори – це сполуки з полярними молекулами. Одна частина молекули – гідрофільна, а інша – гідрофобна, вона і розчиняється в мономері. Так утворюється захисний шар навколо капель емульсії. На практиці застосовують мило, олеати амонію, натрію, магнію, сапонін, солі лінолевої кислоти та ін. А. І. Юрченко за активністю розподілив емульгатори у такий ряд: олеати калію та натрію > олеат амонію > каніфольне мило > некаль > азеїнат натрію.

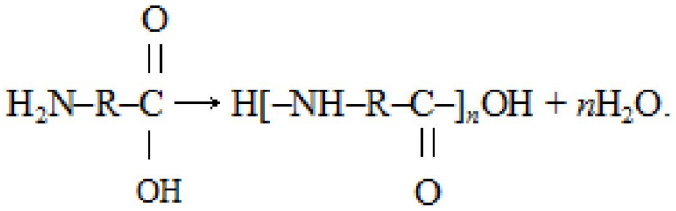
Ініціатори – це сполуки, які можуть утворювати вільні радикали, деякі з них належать до окисників, і під їх впливом утворюються пероксиди ненасичених мономерів, а вони і є джерелом вільних радикалів. Одночасно ініціатори повинні бути емульгаторами. Взагалі використовують перекисні сполуки, які розчиняються у воді або в мономері: гідрогену пероксид, калію персульфат, бензолу та сечовини пероксид, натрію перборат, диазоамінобензол, окислений натуральний каучук та ін.

Регулятори призначені усунути розгалужений ланцюг у молекулі, що зростає. Це розгалуження може привести до утворювання поперечних зв’язків між ланцюгам: так може утворитися полімер з підвищеною твердістю та заниженою розчинністю. Регуляторами можуть бути меркаптани, сірка, полісульфіди, карбон чотирьох-хлористий та ін.

Реакція середовища впливає на швидкість полімеризації, вихід полімера та його властивості. Це пояснюється тим, що швидкість розкладу таких каталізаторів, як пероксид водню, персульфат калію та інших залежить від pH середовища. Чим більше значення pH, тим швидше розклад цих сполук, тим більше буде утворено активних центрів і швидкість полімеризації підвищиться. Для кожного каталізатора існує таке значення pH, при якому швидкість розкладу каталізатора оптимальна. Крім того, pH середовища суттєво виливає на стійкість латексу. Під час полімеризації необхідно підтримувати постійне значення pH. Збільшення швидкості реакції можна досягти, якщо у суміш внести фосфати, вони осаджують іони важних металів, та виступають як інгібітори.

Реакція поліконденсації – це процес утворення полімеру із бі- та поліфункціональних сполук внаслідок взаємодії функціональних груп, що проходить з виділенням побічної низькомолекулярної

речовини (води, спирту, галогеноводню та ін.). Наприклад, синтез поліаміду:



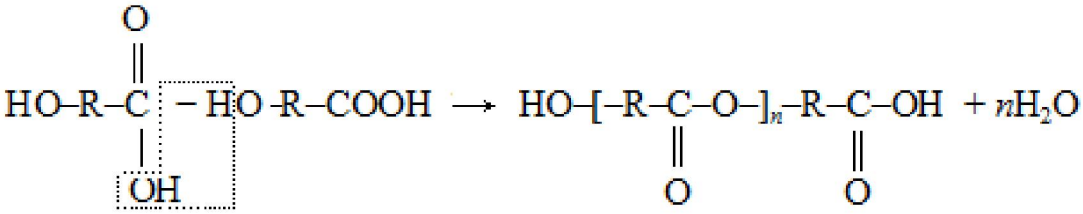
Особливості реакції поліконденсації:

– Реакція протікає по ступінчастому механізму через стадії утворення димера, тримера, полімера. Молекулярна маса полімера зростає поступово.

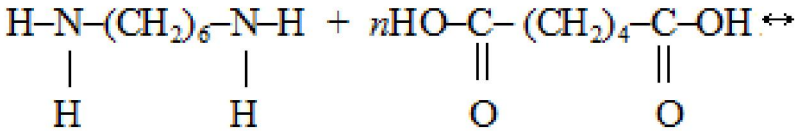
– Реакція зворотня, рівноважна, підлягає принципу Ле-Шателье. Для одержання полімеру з високою молекулярною масою необхідно здвигати рівновагу вправо, що досягається усуненням зі сфери реакції низькомолекулярної речовини.

– Мономер повинен бути не менше ніж біфункціональним. Якщо мономер не багатофункціональний, полімер не утворюється. Для біфункціонального мономеру можливі два випадки:

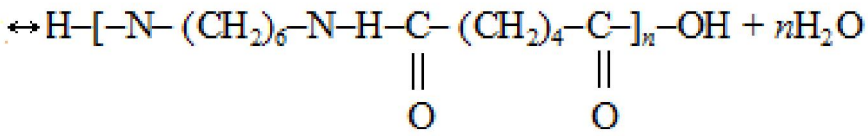
1) в молекулу мономеру входять дві різні функціональні групи, здатні взаємодіяти між собою, наприклад, оксікислоти HO–R–COOH, амінокислоти H_2N–R–COOH. Реакція поліконденсації іде внаслідок взаємодії різних груп однієї молекули мономера. Нприклад, синтез поліефіру:



2) в молекулу мономеру входять дві однакові групи, наприклад, дікарбонові кислоти HOOC–R–COOH, діаміни H_2N–R–NH_2, двохатомні спирти HO–R–OH та ін. Для одержання полімеру необхідно мати два мономери, функціональні групи яких здатні взаємодяти один з одним, наприклад, при одержанні поліаміду із діаміна та дікарбонової кислоти:



гексаметілендіамін адіпінова кислота



поліамід–6,6 або полігексаадіпамід

Якщо у реакції поліконденсації приймає участь мінімальне для данної реакції число мономерів (1 або 2), реакція називається гомополіконденсацією. Якщо у реакції крім мономерів, необхідних для данної реакції, приймає участь, хоч би ще один мономер, процес називають сополіконденсацією, яка, наприклад, протікає при поліконденсації двох амінів і однієї карбонової кислоти.

– Елементарна ланка поліконденсаційного полімеру відрізняється від молекул мономеру по складу і по будові.

– Поліконденсаційні полімери мають вузький молекулярно-масовий розподіл, що дуже важливо при одержанні з них волокна.

– Якщо мономер, який приймає участь у поліконденсації є біфункціональним, то утворюється лінійний полімер, якщо три- та більше функціональний – розгалужений (термореактивний) або сітчастий полімер.

1.4 Фізико-хімічні властивості полімерів

На відміну від низькомолекулярних речовин полімери володіють цілим рядом специфічних властивостей. Властивості ці обумовлені ланцюговою будовою молекул полімеру. Ланцюгова будова забезпечує макромолекулі велику гнучкість з наступних причин:

– із-за високої асиметрії молекул. Матеріал будь-якої твердості при такому співвідношенні довжини до поперечних розмірів володів би високою гнучкістю;

– у результаті вільного внутрішнього обертання окремих ділянок молекул навколо одинарних С–С зв’язків. Оскільки довжина ланцюга полімеру велика, а ланцюг гнучкий, у результаті теплового руху окремі віддалені ділянки ланцюга полімеру можуть рухатися поступово як незалежні малі молекули (рис. 1.3).

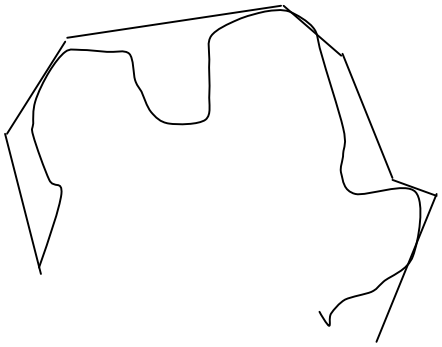
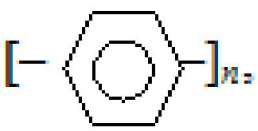


Рис. 1.3. Макромолекула та її сегменти

Макромолекулу умовно можна розбити на такі ділянки. Відрізок ланцюга полімеру, положення якого у просторі не залежить від положення сусідних ланок, називається сегментом. Із-за великої гнучкості під впливом теплового руху макромолекула легко закручується у клубок тим сильніше, чим більш гнучка макромолекула. Це її найбільш вірогідна конфігурація (рис. 1.3). Гнучкі молекули завжди скручені у клубок, жорсткі – витягнуті. Жорсткість молекули оцінюється довжиною сегменту: чим сегмент коротший, тим більш гнучкий ланцюг, чим він більш довгий, тим більш жорстка макромолекула. Довжина сегменту визначає фізико-хімічні властивості полімерів: розчинність, тип деформації, діелектричні властивості та ін.

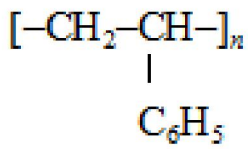
Гнучкість молекули полімеру залежить від наступних факторів хімічної будови:

– від характеру ланцюга. Аліфатичний ланцюг гнучкий: у поліетилену $[–CH_2–CH_2–]_n$, у політетрафторетилену $[–CF_2–CF_2–]_n$. Ароматичний ланцюг жорсткий: у поліфенілена



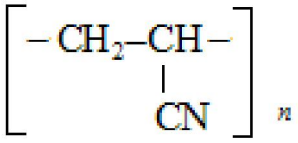
ведення гетероатому у ланцюг полімеру збільшує її гнучкість в ряду
O > N > S >C;

– від розміру замісників. У полістиролу



ланцюг жорсткий, так як замісник $–C_6H_5$ має великі розміри, а у політетрафторетилену ланцюг гнучкий, так як атоми фтору мають малі розміри, як і атоми водня;

– від полярності груп, що входять до молекули. Чим більше полярний полімер, інакше кажучи, чим більше дипольний момент його ланки, тим більш жорсткий ланцюг. У політетрафторетилену елементарна ланка симетрична, її дипольний момент μ=0, тому ланцюг гнучкий. Поліакрилонітрил (μ=3,5 *D*):



Поліаміди $[–R–CO–NH–]_n$ (μ=3,7 *D*), полівінілхлорид $[–CH_2–CHCl–]_n$ (μ_{Cl}=1,470 *D*) мають жорсткі ланцюги із-за наявності полярних груп (–CN, –CO–NH–, CCl–). Жорсткість зростає, якщо між ланцюгами можливе утворення водневих зв'язків, нариклад, між групами –OH у полівінілового спирту $[–CH_2–CH–OH]_n$ та –NHCO– групами у поліамідів. По міцності водневі зв'язки розташовуються у ряд:

O….H> S…..H>N…..H>F……H.

Гнучкість ланцюгів зростає при підвищенні температури внаслідок підсилення теплового руху сегментів. Виходячи з властивостей і будови макромолекули, у полімері можуть спостерігатися два види теплових поступових рухів: рух сегментів як окремих малих часток та рух макромолекули у цілому.

Полімери можуть знаходитися тільки у конденсованному стані: у рідкому та твердому агрегатному. В залежності від характеру розташування (орієнтації) макромолекул один відносно другого існують *аморфні та кристалічні полімери*. У кристалічних полімерів є кристалічні гратки, спостерігається дальній порядок, тому вони знаходяться у кристалічному фазовому стані. Коли полімер плавиться, у нього зникає кристалічна гратка. Відбувається фазовий перехід з кристалічної фази у рідку. У аморфних полімерів

кристалічна гратка відсутня, в наявності є тільки ближній порядок – порядок на відстані, що співпадає по розміру з розмірами малих молекул (як у рідини). При усіх температурах вони знаходяться у рідкому стані. Тому у них немає температури плавлення і немає фазового переходу. При підвищенні температури властивості їх міняються поступово, у інтервалі температур (рис. 1.4).

Для полімерів існує поняття надмолекулярні структури – це будь-які структури, що утворюються у результаті різної укладки макромолекул одна відносно іншої.

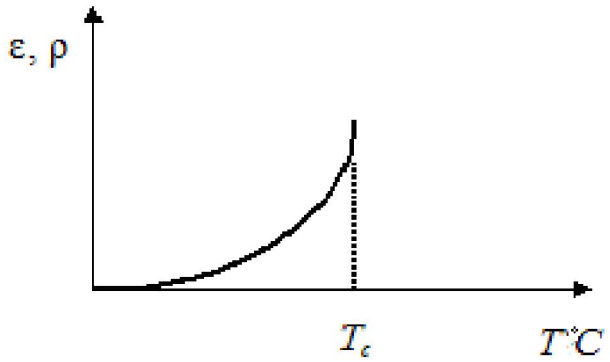


Рис. 1.4. Змінення властивостей аморфних полімерів з ростом температури: ε – деформація; ρ – густина

У аморфних полімерів спостерігається тільки первинні елементи надмолекулярних структур: глобули і пачки (рис. 1.5; 1, 2).

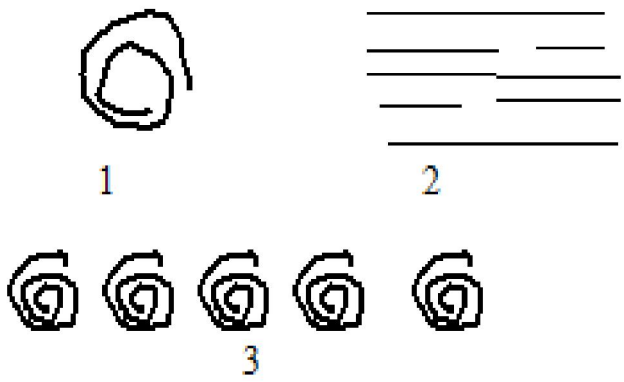


Рис. 1.5. Схематичне зображення структур: 1 – глобула; 2 – пачка; 3 – глобулярні кристали

Глобула складається з однієї макромолекули, що зкручена у хаотичний або в упорядкований клубок (видно в електронний мікроскоп). При контактуванні глобул можуть виникати полімолекулярні глобулярні структури (кристали) – ланцюги з

окремих кульок (рис. 1.5; 3). У пачках по 10-15 макромолекул, вони орієнтовані паралельно (рис. 1.5; 2). Довжина пачки більше довжини макромолекули. Пачка має високу гнучкість, так як вона має велику асиметрію.

Найбільше число надмолекулярних структур спостерігається у кристалічних полімерів. Кристалізуються тільки стереорегулярні полімери. Кристалізація починається в середині пачки. При цьому відбувається два види орієнтації у полімері:

1. орієнтація макромолекул одна відносно іншої;
2. орієнтація ланок одного полімерного ланцюга відносно ланок іншого ланцюга (рис. 1.6):

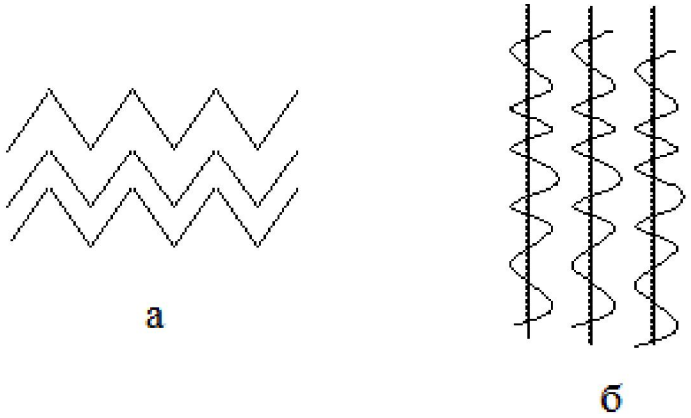


Рис. 1.6. Схема орієнтації ланцюгів полімера під час кристалізації: а – в пачці; б – гвинтова структура

Кристалізація полімерів може проходити по двом механізмам: пластинчатому і фібрілярному. При фібрілярному механізмі пачки кристалізуються вздовж фібрил. В середині пачки молекулярні ланцюги розташовуються у вигляді спіралі по гвинтовій вісі. Ці витягнуті пачки, що закристалізувалися і є фібріли. Під час пластинчатого механізму кристалізації полімеру пачки складуються у стрічки поворотом на 180° (рис. 1.7 а), тим самим зменшується загальна поверхня пачки. Стрічки накладуються одна на одну і утворюють пластини (рис. 1.7 б). Так утворюються одиничні кристали поліетилену. Існують і більш складні кристалічні полімерні утворення – сфероліти, коли кристалізація пачок йде від центра по радіусу (рис. 1.7 в)

Гнучкі полімери можуть кристалізуватися як по пластинчатому так і по фібрілярному (під час їх витяжки) механізму; жорсткі полімери – переважно по фібрілярному механізму (поліаміди,

поліефіри). Різні види надмолекулярних структур можуть співіснувати у одному полімері і переходити один в одного під впливом механічних впливів. Особливістю кристалічних полімерів є те, що вони неповністю кристалічні. Одна

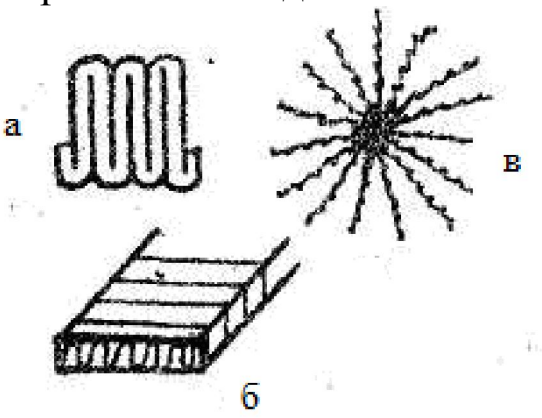


Рис. 1.7. Схеми кристалічних структур

пачка може відноситися до кристалічної і аморфної фази одночасно.

1.5 Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві

Враховуючи особливості структури і властивостей аморфних полімерів, розрізняють три їх фізичних стани: склоподібне, високоеластичне та в'язко-текуче. Вони різняться між собою по видам теплового поступового руху: по енергії молекулярної взаємодії і по типам деформації полімерів. Один і той же полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при зміненні температури. Тому дуже зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої, яка відображає залежність деформації полімера ε від температури при постійній напрузі σ (рис. 1.8). Термомеханічна крива аморфного високополімеру ділиться на три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімера.

І ділянка – *склоподібний стан полімерів* (рис. 1.8), у якому у полімера дуже велика міжмолекулярна взаємодія, тому відсутній поступовий рух сегментів і ланцюга у цілому. У відповідності до закону Гука вид деформації полімеру буде пружним:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \qquad (1.2)$$

де σ – напруга;

ε – деформація;

E – модуль пружності.

Пружна деформація – це зворотня деформація, коли тіло повністю відновлює свою форму одразу після зняття навантаження.

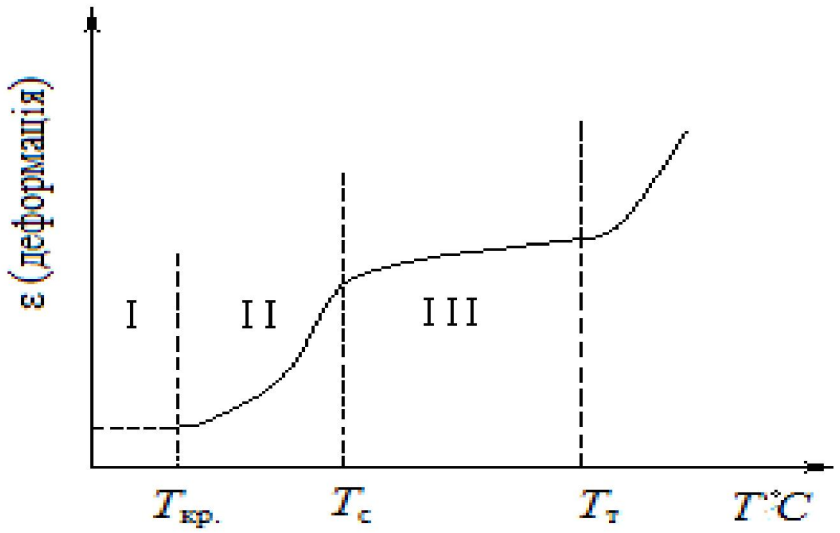
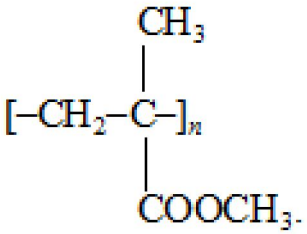


Рис. 14.8. Термомеханічна крива аморфного полімеру σ=const

Вона характеризується великим модулем пружності *E*. У її процесі відбувається деформація валентних кутів у молекулі і натяг валентних та міжмолекулярних зв'язків.

У склоподібному стані знаходиться полістирол, поліметилметакрилат, плексиглаз:



Дії пружної деформації підлягають і кристалічні полімери: поліетилен, поліаміди (капрон) та ін.

II ділянка – *високоеластичний стан полімерів*, який притаманний тільки полімерам та характеризується здатністю полімера до високоеластичної деформації. Високоеластична деформація – це значне зворотнє змінення форми тіла під впливом порівнянно невеликих напруг, які приложені. Виражається воно рівнянням подібним до закону Гука:

$$\sigma_{ел} = E_{ел} \cdot \varepsilon_{ел}, \qquad (1.3)$$

де величини σ, E, ε мають той же зміст, що і в рівнянні Гука, але відносяться до вискоеластичної деформації, котра має такі особливості:

– малий модуль пружності $E_{ел}$. Наприклад, каучук або гума при невеликих навантаженнях під час розтягу можуть збільшувати свою довжину у 5-6 разів;

– нерівноважний релаксаційний характер: під впливом механічної напруги максимального рівноважного значення деформація досягає не одразу, а через деякий час – час релаксації τ. Після зняття напруги полімер не одразу відновлює свою довжину, а через час релаксації τ.

На графіку залежності деформування від напруги (рис. 1.9) криві навантаження та розвантаження не співпадають – утворюється петля гистерезісу.

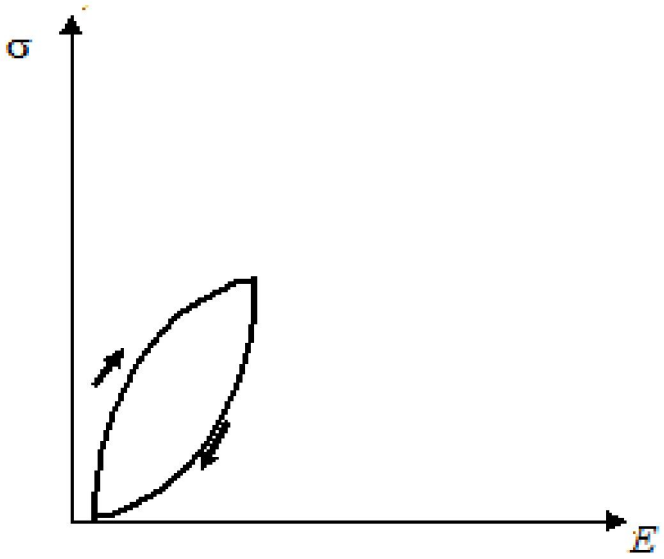


Рис. 1.9. Петля гистерезіса

При подальшому збільшенні напруги полімер починає руйнуватися – досягає межі міцності. Звідси поняття „пам’ять” полімерів. Тому випробовувати полімери небхідно в умовах їх експлуатації. У високоеластичному стані у полімера є рух сегментів один відносно одного, відсутнє рух макромолекул у цілому. У процесі високоеластичної деформації відбувається розпрямлення гнучких ланцюгів полімера при накладенні навантаженні та скручування їх у клубок після зняття напруги. Це здійснюється тільки за рахунок пересування сегментів – змінення конфігурації ланцюга.

Прагнення макромолекули звернутися у клубок під впливом теплового руху сегментів протидіє напрузі, яка приложена а отже вискоеластичної деформації. Цим пояснюється те, що тканини з синтетичних волокон не зминаються. З підвищенням температури рухомість сегментів зростає, збільшується гнучкість ланцюга і здатність до високоеластичної деформації. Полімер при нагрівнанні зменшує свою довжину внаслідок скручування молекул, а при охолодженні збільшує її внаслідок розпрямлення молекул (аномалія). У високоеластичному стані при кімнатній температурі знаходяться каучуки.

III ділянка – *в'язко-текучий стан полімерів* (рис. 1.8), який характеризується рухомістю макромолекули як єдиного цілого і здатністю до пластичної незворотньої (остаточної) деформації. Даний стан притаманний тільки лінійним (але не зшитим) полімерам. Особливості в'язко-текучого стану полімерів :

1. висока в'язкість, що обумовлена великою молекулярною масою;

2. у процесі течії полімеру в'язкість зростає настільки, що процес течії може зупинитися. Процес течії полімеру відбувається шляхом переміщення сегментів: молекула розпрямляється, орієнтується відносно інших ланцюгів, що приводить до різкого збільшення міжмолекулярної взаємодії та кристалізації полімерів. Цю властивість використовують для одержання ниток та плівок.

Термомеханічна крива дозволяє визначити температури, при яких відбувається перехід полімеру з одного фізичного стану в інший. У аморфних полімерів ці переходи відповідають не одному значенню температури, а інтервалу температур. Температура, що відповідає переходу полімера зі склоподібного стану у високоеластичний, називають температурою склування $T_с$, а температура, яка відповідає переходу з високоеластичного у в'язко-текучий стан – температурою текучості $T_т$ (рис. 1.10).

Температура, при якій відбувається крихке руйнування полімеру без деформування, називається температурою крихкості $T_{кр}$. Вона знаходиться у області склоподібного стану.

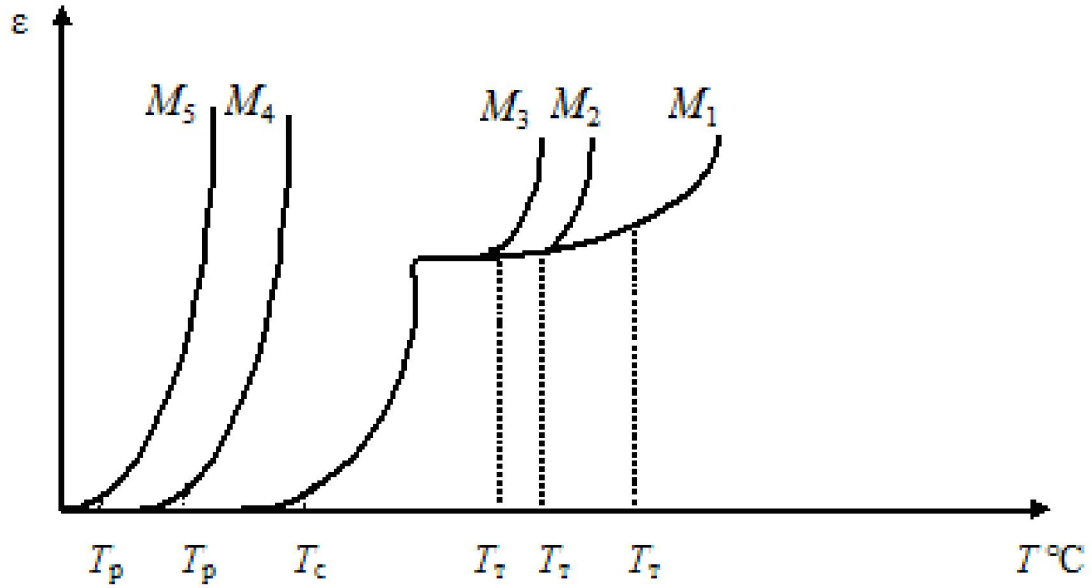


Рис. 1.10. Термомеханічні криві аморфних полімерів в залежності від молекулярної маси ($M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$)

Для різних полімерів температурний інтервал трьох фізичних станів різний і залежить від гнучкості ланцюга і від молекулярної маси. В усіх трьох фізичних станах полімер може знаходитися тільки якщо його молекулярна маса досить велика. Якщо ж молекулярна маса мала, то полімер із склоподібного стану переходить безпосередньо одразу у в'язко- текучий стан (рис 1.10).

У олігомерів немає високоеластичного стану. Під час нагрівання вони одразу переходять у в'язко-текучий стан. Температура їх розм'якшення $T_р$ співпадає з $T_с$. З ростом молекулярної маси зростає $T_с$, а потім її зростання припиняється і з'являється область високоеластичного стану. При подальшому збільшенні молекулярної маси зростає $T_т$ і розширюється область високоеластичного стану – інтервал $T_с$–$T_т$. Чим більше гнучкі полімери, тим нижче їх $T_с$, тим ширше область високоеластичного стану: для каучуків $T_с$ = –70 °С, для полістиролу $T_с$ = +80 °С, для полівінілхлориду $T_с$ = +80 °С, для поліакрилонітрилу $T_с$ вище температури розкладу, для полівінілового спирту $T_с$ = +80 °С, для поліаміду $T_{пл}$ = 130-160 °С.

В залежності від фізичного стану при кімнатній температури полімери діляться на три групи:

1. В'язко-текучі (олігомери) – епоксидні, фенолформальдегідні смоли: новолак, резол.

2. Високоеластичні (еластомери) – каучуки.

3. Пластики або пластмаси (пластомери) – аморфні і кристалічні – полістирол, поліаміди. При підвищенні температури пластмаси можуть переходити у каучуки, а при зниженні температури каучуки переходять у пластмаси.

Фізико-хімічні властивості кристалічних полімерів залежать від типу (форми) надмолекулярних структур. Найбільш міцні полімери з фібрілярною структурою, так як щільна упаковка і орієнтація макромолекул один відносно одного забезпечує більше число контактів і високе значення енергії міжмолекулярної взаємодії – енергії когезії.

Найменш міцні полімери з глобулярною структурою, вони крихкі, руйнуються при ударах. Міцність полімеру залежить від розміру надмолекулярних структур: чим вони меньше, тим вище еластичність і міцність. Зменшення міцності полімера внаслідок збільшення розмірів сферолітів відбувається при прогрівнні полімеру при температурах, близьких до $T_{пл}$.

Питання для самоконтролю

1. Що означають поняття: полімер, елементарна ланка полімеру, ступінь полімерізації, молекулярна маса полімеру?
2. Що таке гомополімер, сополімер, блоксополімер, прищеплений сополімер? Як відрізняються властивості кожного з вказаних типів сополімерів від властивостей гомополімерів?
3. Написати формули елементарних ланок наступних полімерів і молекул мономерів, з яких вони одержані: а) поліетилена; б) полівінілхлорида; г) поліаміда. Які функціональні групи входять до їх складу? Як відрізняється елементарна ланка полімера від молекули мономера?
4. Які фізичні стани спостерігаються у аморфних полімерів? У чому їх особливості?
5. Що таке термомеханічна крива і як вона дозволяє досліджувати властивості полімерів?
6. Як впливають молекулярна маса, жорсткість полімерного ланцюга і температура на вид термомеханічної кривої і на фізичний стан аморфного полімера?
7. Які типи полімерів існують в залежності від їх фізичного стану при кімнатній температурі?

8. Які фактори і яким чином впливають на гнучкість (жорсткість) ланцюга полімеру?

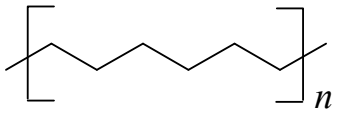
Тестові завдання за змістовним модулем «Високомолекулярні сполуки»

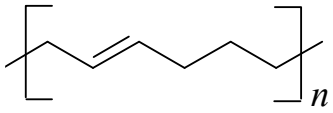
Виберіть літеру правильної відповіді

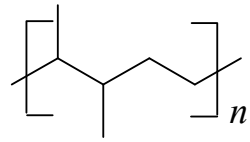
1. В РЕЗУЛЬТАТІ РЕАКЦІЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ ОТРИМУЮТЬ

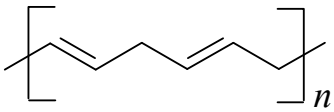
А. фенолформальдегідні смоли
Б. ізопреновий каучук
В. нітроцелюлозу
Г. поліпропілен

2. ФОРМУЛА, ЯКА ВІДОБРАЖУЄ БУДОВУ ПРОДУКТУ СУМІСНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БУТЕН-2-ОНУ ТА ЕТИЛЕНУ

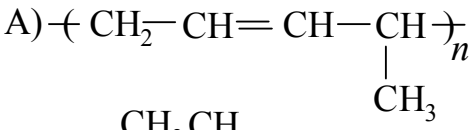
А) 

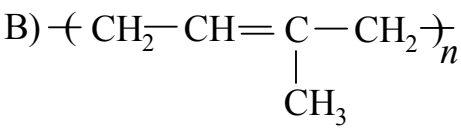
В) 

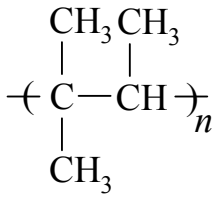
Б) 

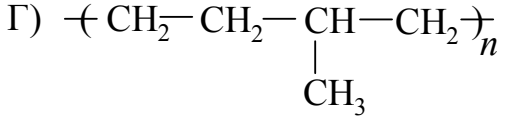
Г) 

3. БУДОВА ПОЛІМЕРУ, ЯКИЙ УТВОРЮЄТЬСЯ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ 2-МЕТИЛБУТА-1,3-ДІЄНУ

А) 

В) 

Б) 

Г) 

4. В ЯКОСТІ ВИХІДНИХ СПОЛУК ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ ВИКОРИСТОВУЮТЬ

А. етиленгліколь та гліцерол
Б. гліцерол та терефталеву кислоту
В. етиленгліколь та оцтову кислоту
Г. терефталеву кислоту та етиленгліколь

5. ПОЛІМЕРОМ СИНТЕТИЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ Є

А. крохмаль
Б. глікоген
В. целюлоза
Г. поліпропілен

6. НАЗВА МОНОМЕРУ, ПОЛІМЕРИЗУЮЧИ ЯКИЙ МОЖНА ЗДОБУТИ ПОЛІМЕР БУДОВИ

$$-\left(-CH_2-CH=CH-\right)_n-:$$

А. етилен
Б. бут-1-ен
В. бут-2-ен
Г. бут-1,3-дієн

7. СМОЛОПОДІБНІ СПОЛУКИ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ФЕНОЛУ З

1. формальдегідом
2. хлорангідридом оцтової кислоти
3. ацетальдегідом
4. адипіновою кислотою

ПРАВИЛЬНО:
А. 1, 2
Б. 2, 3
В. 1, 3
Г. 1, 2, 4

ЛІТЕРАТУРА

1. Хоботова Е. Б., Нікітін В. І. Пакети тестів за окремими заліковими модулями дисципліни «Хімія» / Навчальний посібник. – Харків: ХНАДУ, 2008. – 292 с.

2. Гриценко А. В., Хоботова Е. Б., Маракіна Л. Д., Гнилицька А. І. Методичні вказівки до самостійної роботи з хімії. Розділ «Основи хімії неорганічних в′яжучих речовин» – Харків: ХГАДТУ, 2000. – 35 с.

3. Слободяник М. С., Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.

4. Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.