

Синтетични полимери

Публикувано от **dannyboy** на **29.03.2010**

Синтетични полимери

Високомолекулните съединения са изградени от макромолекули, достигащи понякога молекулни маси до няколко милиона далтона. В зависимост от произхода им те се разделят на две големи групи - природни и синтетични. Към природните, наречени още биополимери, се причисляват олиго - и полизахаридите, полипептидите, белтъчните вещества, нуклеиновите киселини, полиизопрените (напр. естественият каучук) и др. Синтетичните полимери се получават лабораторно или промишлено чрез методите на органичния синтез: полимеризация, полиприсъединяване, поликондензация.

Полимери наричаме синтетичните високомолекулни съединения, изградени от многократно повтарящи се еднакви структурни единици, наречени мономерни звена. Строежът на мономерните звена се определя от строежа на - нискомолекулните изходни вещества (мономери), от които е синтезиран съответният полимер.

Структурно повтарящо се звено е най-малката непрекъснато повтаряща се група от атоми. То не винаги съвпада с мономерното звено. Например даден полимер може да е изграден от двете мономерни звена А и В:

A-B-A-B-A-B-A-B , и тогава повтарящото се звено ще бъде -A-B-.

Повечето синтетични полимери съдържат в краищата на веригата си групи от атоми, различни от повтарящото се звено. Те се наричат крайни групи и техният относителен дял спрямо голямата макромолекула е незначителен. Например молекулите на полиетилената обикновено завършват с винилов остатък:

- - -(—CH₂-CH₂—)_n—CH=CH₂ .

Степента на полимеризация (n) се определя по формулата:

$$n = (\text{отн. маса на макромолекулата} - \text{отн. маса на кр. групи}) / (\text{отн. маса на мономерното звено})$$

1.

Основни понятия в полимерната химия.

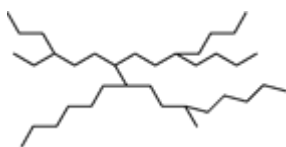
2.

Класификация и номенклатура.

Класификацията се основава на следните няколко принципа. (а) Според строежа на макромолекулата:

Вид	Строеж	Примери
хомоверижни (само C-атоми)	- - -C-C-C-C-C-C- - -	полиетилен, полистирол и др.
хетероверижни (C- и хетероатоми)	- - -C-O-C-O-C-O- - -	полиоксиметилен
хомополимери (от един мономер - A)	- - -A-A-A-A-A-A- - -	полистирол
съполимери (от повече мономерни - A, B)	- - -A-B-A-B-A-B- - -	найлон
линейни полимери		полиамид-6

разклонени полимери



полиетилен -високо налягане

омрежени (съшити) полимери



фенолформалде-хидни смоли

(б) Според конфигурацията:

изотактни - всички хирални въглеродни атоми имат еднаква конфигурация;

синдиотактни - редуват се последователно К- и 5-конфигурации на хиралните центрове;

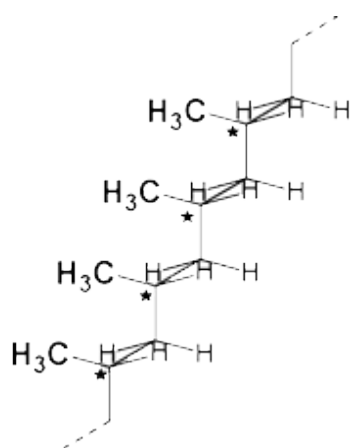
атактни - конфигурациите на хиралните центрове не са подредени по някакво правило.

Ако в макромолекулата има двойни връзки, възможно е различно подреждане на Е- или 2Г-конфигурациите на тези двойни връзки. Тогава се използват следните алтернативни наименования:

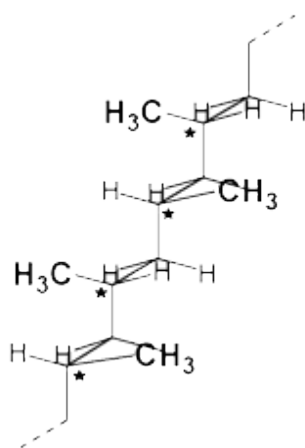
цис-тактни - всички двойни връзки имат 2Г-конфигурация; или

транс-тактни - с .Е-конфигурация на всички двойни връзки.

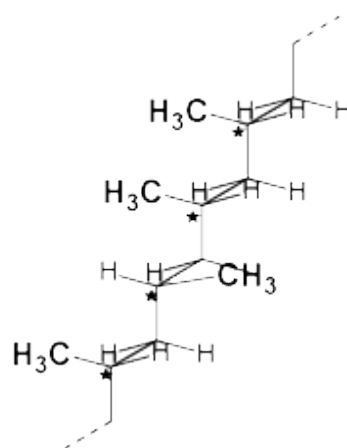
За илюстрация по-долу са дадени частичните перспективни формули на по-липропилен в трите варианта на пространствен строеж, както и формули на полибутадиените, които съдържат двойни връзки.



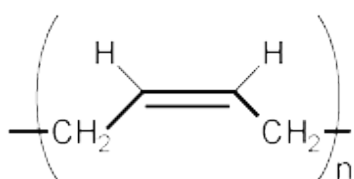
изотактен
полипропилен



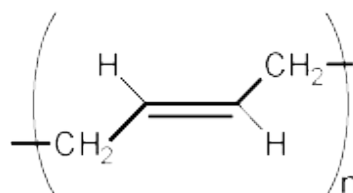
синдиотактен
полипропилен



атактен
полипропилен



цис-тактен
полибутадиен



транс-тактен
полибутадиен

(в) Според свойствата:

Вид	Свойства
♦ Еластомери	Разтегливост, която може да достигне и 1000%; възстановяват първоначалната си форма.
♦ Термопласти	Търпят термична деформация при стапяне и не възвръщат формата си след охлаждане; могат да се обработват многократно.
♦ Реактопласти	Търпят еднократно термично омрежване; не се поддават повече на (термореактив-ни полимери) деформации след това.

- ♦ Синтетични влакна Линејни нишковидни макромолекули, подредени в една посока и образуващи снопи; имат значителна якост на опън.

Номенклатурата на полимерите използва представката поли-, след което се пише слято наименованието на съответния мономер или (по препоръката на ШРАС) в скоби се дава наименованието на повтарящото се звено. Например:

$\text{—}(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})_n\text{—}$ полиетилен (PE) поли(метилен)

$\text{—}(\text{CH}_2\text{—}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\text{—})_n\text{—}$ полистирол (PS) поли(1-фенил етилен)

$\text{—}(\text{CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—})_n\text{—}$ поливинилхлорид (ПВХ) поли(1-хлороетилен)

3. Физикохимични характеристики

Главните фактори, определящи свойствата на полимерите са: типа и разпределението на ковалентните връзки в макромолекулите, тяхната симетрия и пространствен строеж, а също и молекулната маса. Междумолекулните (невалентни) взаимодействия, чиято енергия е значително по-ниска от тази на ковалентните връзки, също оказват съществено влияние върху свойствата.

Много рядко твърдите полимери имат напълно кристален строеж. Рентгеноструктурният анализ е показал, че обикновено в тях има кристални (подредени) и аморфни (неподредени) участъци. Такива структурни особености, като разклоненията на веригата, омрежването, атакните участъци, значително понижават степента на кристалност. Едновременното натрупване на няколко от тези фактори може да доведе до напълно аморфни полимери.

Кристалните термопластични полимери имат сравнително рязка температура на топене, те могат да се обработват само в стопен вид, а в твърдо състояние обикновено са крехки (чупливи) и

нееластични.

Голямата част от некристалните (аморфните) полимери при нагряване не се топят в истинския смисъл на думата, а само омекват, докато пък при достатъчно ниска температура стават твърди и негъвкави. Температурата на тази промяна силно зависи от строежа и може да бъде напр. -70°C при каучука или $+100^{\circ}\text{C}$ за полиметилметакрилата. Тази температура, при която даден аморфен полимер преминава от еластично, гъвкаво състояние в твърдо, стъкловидно, се нарича температура на встъкляване. Стойността ѝ обикновено е по-ниска от температурата на топене, която за аморфните полимери често се разпростира в широк интервал (до няколко десетки $^{\circ}\text{C}$).

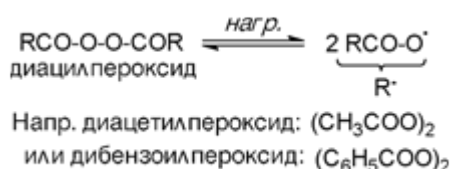
4. Методи за получаване

Познатите ни физикохимични характеристики, като относително тегло (плътност), коефициент на пречупване на светлината, ИЧ спектри и др., се използват също и за охарактеризиране на полимерите.

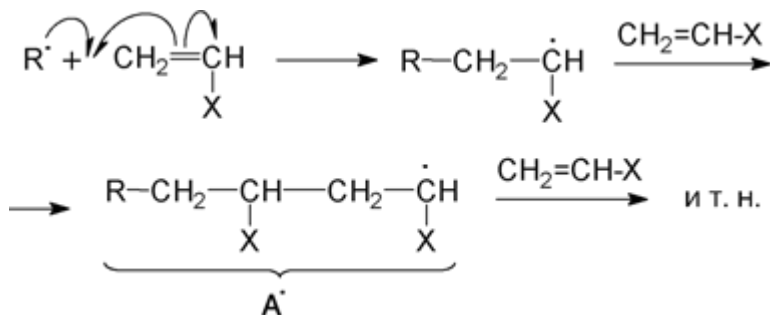
(1) Полимеризация:

(а) радикалова:

- За инициране на процеса е необходимо присъствието на вещества, които лесно образуват свободни радикали при нагряване, напр. диацилпероксиди:

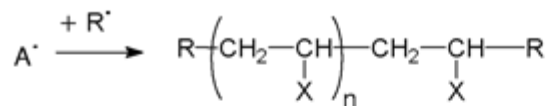


- Развитие на радикало-верижния процес (във всеки междинен стадий се образува свободен радикал!):



- Спиране (прекъсване) на верижния процес е възможно чрез рекомбинация или диспропорциониране на свободните радикали:

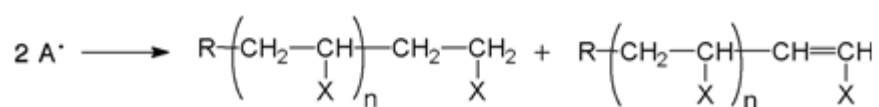
рекомбинация:



или



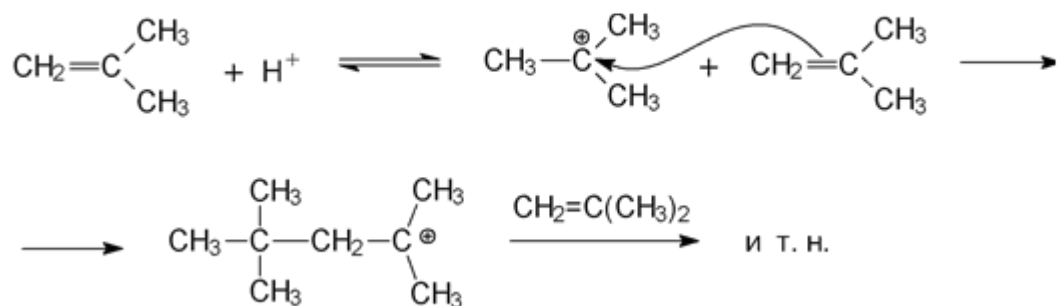
диспропорциониране:



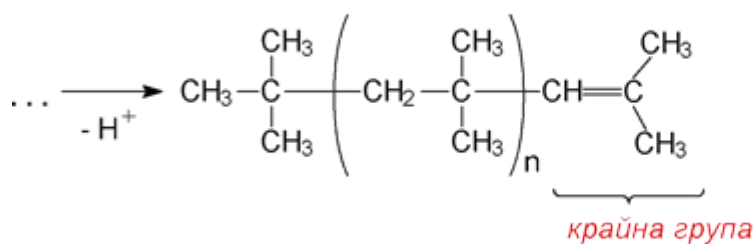
(б) катионна - катализира се от протонова или луисова киселина, напр. бо-рен трифлуорид:



По този метод се получава например полиизобутилен:



Прекъсване на процеса:

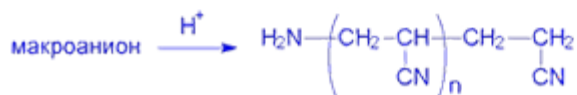


(в) анионна - катализира се от аниони - силни основи или нуклеофили, напр. натриев амид, $\text{Na}+\text{NH}_2$:

По този метод се осъществява напр. синтезът на полиакрилонитрил:



Прекъсване на процеса:

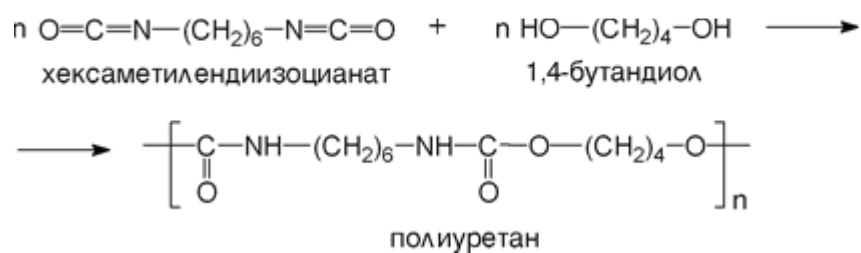


Аналогично протича полимеризацията на стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ до полистирол.

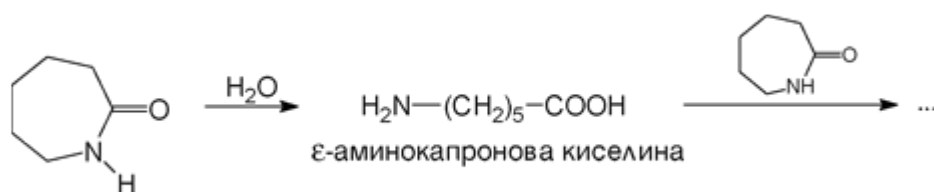
(2) Полиприсъединяване:

Присъединяването става към полярни двойни връзки [напр. (а) - получаване на полиуретан] или към цикличен мономер [(б) - получаване на полиамид-6]:

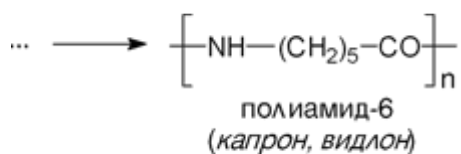
(а) полиприсъединяване на алкохоли към алкилизоцианати:



(б) полиприсъединяване на аминокиселини към лактами: Реакцията се инициира от малки количества вода



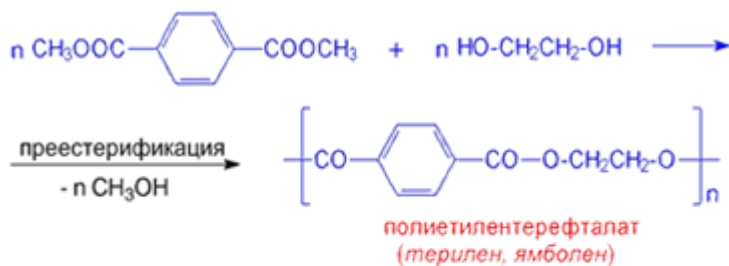
ε-капролактam



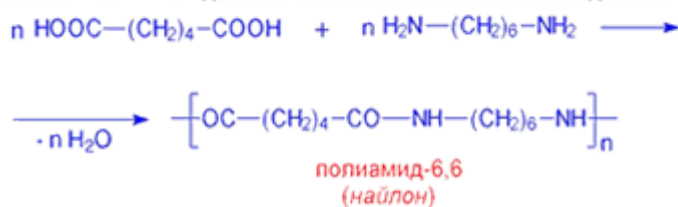
(3) Поликондензация:

Мономерите реагират последователно, като при всяко удължаване на веригата се отделя страничен продукт с малка молекула (вода, метанол, етанол-, амоняк или др.). Типични примери са получаването на полиестери, полиамиди и фенолформалдехидни смоли:

(а) синтез на полиетилентерефталат от диметилтерефталат и етилен-гликол:

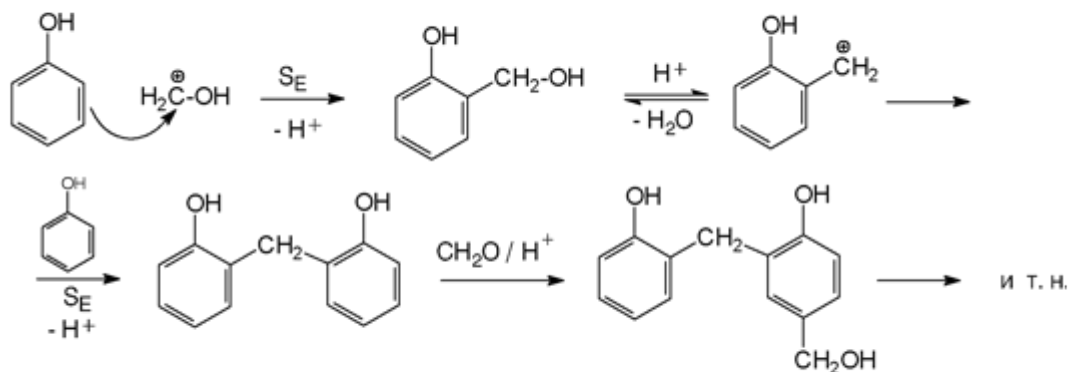


(б) синтез на *найлон* от адипинова киселина и хексаметилендиамин:



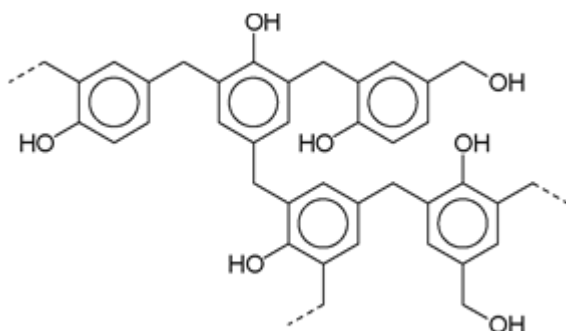
Получените в тези два примера полимери (синтетични влакна) - като типични естери или амиди - при киселинна и алкална хидролиза се разпадат. Затова тъканите от тях лесно се късат или надупчват при напръскване с киселини или основи.





(в) получаване на фенолформалдехидни смоли - необратима поликондензация, катализирана от протонни киселини (напр. солна киселина):

Това е поредица от последователни реакции на електрофилно заместване (SE) в активирани ароматно ядро на фенола. Част от тях са хидроксиметилиране, а други са алкилиране с участието на междинно образувателите се карбениеви йони от бензиеви тип. Всички те протичат на *o* - или *p* - място спрямо фенолната хидроксилна група. В крайна сметка се получава сложно построен частично омержен полимер, съдържащ крайни хидроксиметилни групи:



В този вид полимерът представлява прозрачна вискозна, почти безцветна маса. При нагряване в съответната матрица настъпва допълнително омерзване чрез крайните групи - CH_2OH , което води до необратимо втвърдяване и запазване на формата на съответното изделие. Ето защо фенолформалдехидните смоли се причисляват към т. нар. термореактивни полимери (реактопласти).

