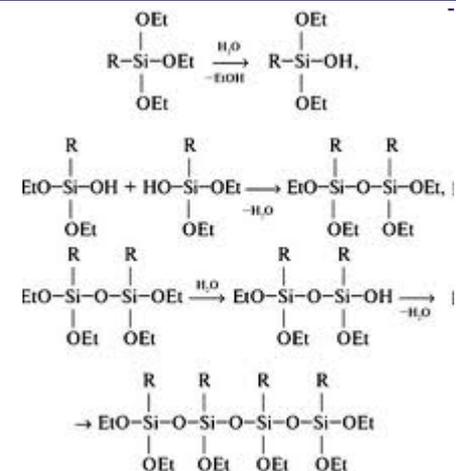


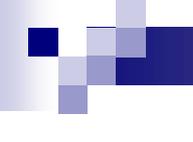
Полимеры



Полимеры (греч. πολύ- — много; μέρος — часть) неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, получаемые путём многократного повторения различных групп атомов, называемых «мономерными звеньями», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями.

Полимер — это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико.

Обычно считается, что молекулу можно отнести к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются.



В строении полимера можно выделить мономерное звено — повторяющийся структурный фрагмент, включающий несколько атомов.

Полимеры состоят из большого числа повторяющихся группировок (звеньев) одинакового строения, например поливинилхлорид ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n, каучук натуральный и др.

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок, называют сополимерами или гетерополимерами

Особенности полимеров

Особые механические свойства:

эластичность — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);

малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);

способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

Особенности растворов полимеров:

высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера; растворение полимера происходит через стадию набухания.

Особые химические свойства:

способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т. п.).

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают гибкостью.

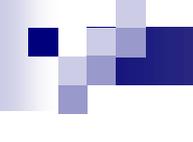
Классификация полимеров

По химическому составу все полимеры подразделяются на *органические, элементоорганические, неорганические*.

Элементоорганические полимеры. Они содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами. В природе их нет. Искусственно полученный представитель — кремнийорганические соединения.

Следует отметить, что в технических материалах часто используют сочетания разных групп полимеров. Это *композиционные* материалы (например, стеклопластики).

По форме макромолекул полимеры делят на линейные, разветвленные (частный случай — звездообразные), ленточные, плоские, гребнеобразные, полимерные сетки и так далее.



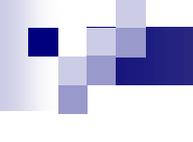
Полимеры подразделяют по полярности (влияющей на растворимость в различных жидкостях).

Полимеры, звенья которых обладают значительной полярностью, называют *гидрофильными* или *полярными*.

Полимеры с неполярными звеньями — *неполярными*, *гидрофобными*.

Полимеры, содержащие как полярные, так и неполярные звенья, называются *амфифильными*.

Гомополимеры, каждое звено которых содержит как полярные, так и неполярные крупные группы, предложено называть *амфифильными гомополимерами*.



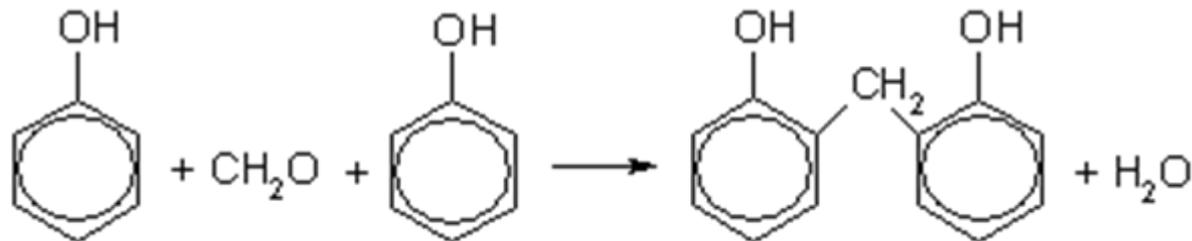
По отношению к нагреву полимеры подразделяют на *термопластичные* и *терморреактивные*.

Термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол) при нагреве размягчаются, даже плавятся, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс обратим.

Терморреактивные полимеры при нагреве подвергаются необратимому химическому разрушению без плавления. Молекулы терморреактивных полимеров имеют нелинейную структуру, полученную путём сшивки (например, вулканизация) цепных полимерных молекул. Упругие свойства терморреактивных полимеров выше, чем у термопластов.

Фенолоформальдегидная смола — терморезистивный полимер, который получают по реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислот.

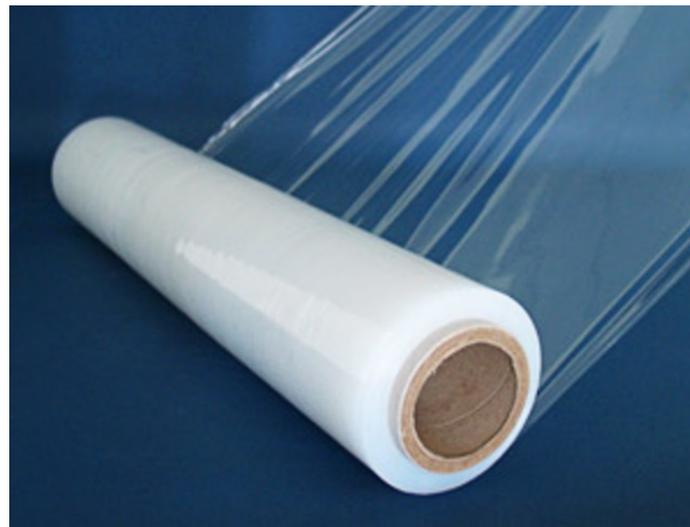
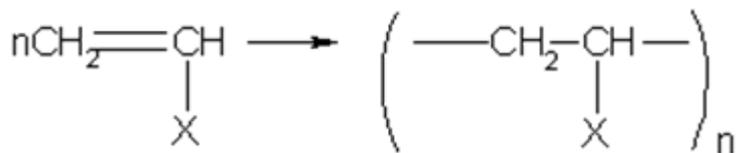
Фенолоформальдегидные смолы используют как основу различных композиционных материалов, в состав которых входят также наполнители, отвердители и другие компоненты. Изделия из таких материалов отличаются прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами.



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 — прозрачный термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий тепло и электричество. Его применяют для изоляции электрических проводов, изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов. 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 говорят, что полимер имеет стереорегулярное строение. Изотактические полимеры отличаются особенно ценными физико-механическими свойствами.



Поливинилхлорид (ПВХ, винил, полихлорвинил, виннол, корвик, сикрон, вестолит, хосталит, джеон, сумилит, луковил, ниппеон, хелвик, норвик и др.) является пластмассой белого цвета, термопластичным полимером винилхлорида.

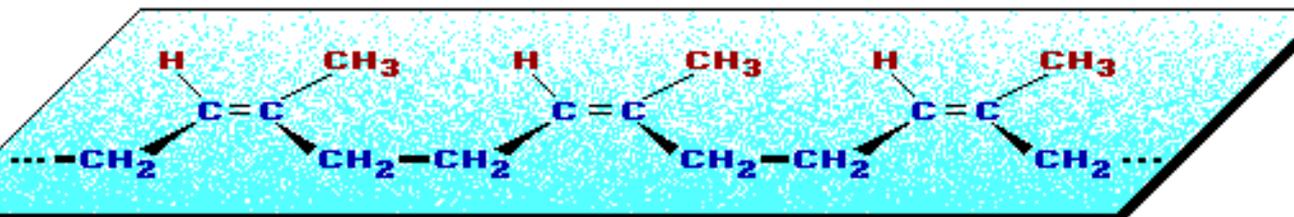
Применяется поливинилхлорид (ПВХ) для производства труб, листов, пленок, поливинилхлоридного волокна, обувных пластикатов, пенополивинилхлорида, линолеума, мебельной кромки и т. д. Также сферой применения ПВХ является производство грампластинок, широкого ассортимента профилей для изготовления окон и дверей, гофрированных труб для электроизоляции проводов и кабелей.

ПВХ отличается высокой химической стойкостью к минеральным маслам, щелочам и многим видам кислот, а так же к растворителям. Поливинилхлорид не горит на воздухе, но при этом обладает малой морозостойкостью (около минус 15 °С). Стойкость к нагреву составляет до плюс 65 °С. Температурные показатели легко можно изменять, изготавливая композитный материал с различным составом под необходимые условия.

Химическая формула поливинилхлорида $[-CH_2-CHCl-]_n$



Каучуки



- **Натуральный каучук** - природный высокомолекулярный неопредельный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где $n = 1000 - 3000$. Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение.
- **Бутадиеновый каучук (СКБ)** выпускается двух видов: стереорегулярный и нестереорегулярный. Бутадиеновый каучук стереорегулярный, в основном применяют в изготовлении шин, которые по износостойкости значительно превышают шины из натуральных каучуков. Бутадиеновый каучук нестереорегулярный применяют для производства, например, эбонита, щелоче- и кислотостойкой резины.
- **Бутадиен-стирольный каучук** применяется в производстве резиновой обуви, автомобильных шин и конвейерных лент, и отличается повышенной износостойкостью.

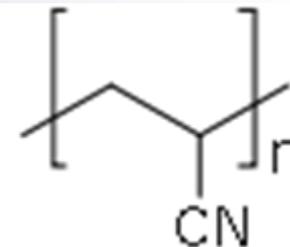


- **Бутадиен-нитрильные каучуки** имеют высокую масло- и бензостойкость, поэтому находят применение, например, в производстве сальников.
- **Винилпиридиновые каучуки** – это результат совместной полимеризации винилпиридина с диеновыми углеводородами, в основном это бутадиен с 2-метил-5-винилпиридином. Из таких каучуков резины получают морозо-, бензо- и маслостойкими, имеют отличную склеиваемость с другими материалами. Их главным образом используют для пропитки машинного корда в виде латекса.
- **Кремнийорганические каучуки**, или силоксановые каучуки используются в производстве оболочек кабелей и проводов, трубок для переливания крови, так же протезов (искусственных клапанов сердца и т.д.). Жидкие кремнийорганические каучуки имеют применение как герметики. В основе износостойчивой резины используется полиуретановый каучук
- **Фторсодержащие каучуки**, из-за повышенной термостойкости, применяются в изготовлении различных уплотнителей и герметиков, работающих в температурах более 200°С.

Полиакрилонитрил $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$ — полимер акрилонитрила, в промышленности используется полимер с молекулярной массой 30-100 кДа, плотностью 1.14-1.17 г/см³.

Нитроновые волокна имеют шерстоподобный вид, низкую теплопроводность, показатели которой близки к теплопроводности шерсти. Они обладают инертностью к загрязнителям, поэтому изделия из них легко очищаются. Используются нитроновые волокна главным образом как заменители шерсти при производстве ковров, искусственного меха, как теплоизоляционный материал и добавка к шерстяным волокнам.

Для изменения свойств волокон используют различные методы модификации, в частности синтез сополимеров, синтез привитых сополимеров, формование из смеси полимеров. В результате модификации улучшается окрашиваемость, повышается гидрофильность, эластичность волокон, устойчивость их к истиранию и многократным деформациям.



Биополимеры

Биополимерами являются материалы, способные к биологическому расщеплению, которые полностью или в значительной степени изготавливаются из сельскохозяйственных продуктов или древесины. Основой для них обычно являются крахмал, сахар, растительные масла и целлюлоза, а также такие специальные биоматериалы, например, лигнин или каучук. Доля биологических составляющих в материалах равна как минимум 20 %. Многие биоматериалы в настоящее время достигли высокой технологической и экономической зрелости. К тому же они обладают особыми и отчасти несравненными свойствами в плане внешнего вида, осязания, а также биологического расщепления. Понятие „Биополимер“ может быть подразделено на три категории. Решающими критериями для подразделения являются различные исходные материалы и их способность к биологическому расщеплению.

Различают:

- Биополимеры из возобновляемых ресурсов, биологически разлагаемые
- Биополимеры из возобновляемых ресурсов, однако биологически не разлагаемые
- Биополимеры из ископаемого сырья, биологически разлагаемые

Биополимеры из возобновляемых ресурсов, биологически разлагаемые, микроорганического происхождения:

- Полимолочная кислота (PLA)
- Полигидроксиалканоаты (PHB)
- Полигидроксикислоты жирного ряда (PHF)

Биополимеры из возобновляемых ресурсов, биологически разлагаемые, растительного происхождения:

- Производные крахмала
- Целлюлозные полимеры (CA)
- Полимеры на основе лигнина

Биополимеры из возобновляемых ресурсов, биологически разлагаемые, животного происхождения

- Хитин и хитозан

Биополимеры, биологически разлагаемые, из ископаемого сырья

- Полиэфир
- Этанол (PVA)

Преимущества: Сохранение нефтяных ресурсов, Возобновляемое сырье нейтрально в отношении эмиссии CO₂, Уменьшение количества отходов, биологическое разложение, Сокращение количества токсичных ядовитых и аллергенных промежуточных продуктов, Возможность комбинации биополимеров с натуральными волокнами, Возможность оптимизации свойств (акустика, осязаемость и т. д.)

Типичные сферы применения

В настоящее время ежегодно перерабатывается около 500 000 тонн современных биоматериалов. Однако объем производства гораздо больше, биополимеры находят все большее распространение в разных сферах. Возрастает их использование во всех областях, так, например, в автомобилестроении, при производстве упаковок или товаров широкого потребления:

- Автомобилестроение (например, корпуса, держатели обшивок, солнцезащитные козырьки)
- Упаковки (например, биологически разлагающиеся чашки, столовые приборы, стаканы, поддоны)
- Строительная промышленность (например, перила для террас, инструменты, опалубочные щиты)
- Мебельная промышленность (например, стулья, столы, полки, шкафы)
- Товары широкого потребления (например, корпуса электроприборов, штекеры, музыкальные инструменты)
- Садоводство и огородничество (например, цветочные горшки, поддоны, урны)
- Спортивные изделия (например, кану, клюшки для гольфа, спортивная обувь)
- Текстильная промышленность (например, пуговицы, клипсы, подтяжки)

1. 28,2 г фенола нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно, и фенол полностью вступает в реакцию.
2. При изготовлении боевого самолета используется примерно 600 кг каучука. Вычислите, какой объем этанола (его плотность 0,8 г/см³) потребуется для **получения каучука** такой массы по способу Лебедева, если практический выход дивинила из этанола 70%, а выход каучука при полимеризации 95%