

ОУД.12 Химия

Дата: 15.11.2023

Группа 12-Эл

Тема: Основные понятия химии высокомолекулярных соединений. Каучуки

Задание:

1. Изучить материал.
2. Ответить письменно на вопросы № 1 и № 4.

Работы отправить на электронную почту [Galina.ch65@mail.ru](mailto:Galina.ch65@mail.ru)

Срок выполнения: 15.11.2023

#### 11.4. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений

Первые синтетические полимеры были получены случайно. По мере изучения процесса полимеризации и свойств образующихся продуктов эти исследования становились все более систематическими. В настоящее время нашу жизнь невозможно представить без полимеров. Они всё в большей степени вытесняют из нашего быта природные материалы, поскольку обладают уникальными и самыми разноплановыми свойствами, сравнительно дешевы, легко обрабатываются, многие подлежат вторичной переработке.

! Полимерами (высокомолекулярными соединениями) называют вещества с очень высокой относительной молекулярной массой, молекулы которых состоят из множества повторяющихся структурных фрагментов.

\* Повторяющийся фрагмент полимерной цепи называют *элементарным* (или *структурным*) *звеном* полимера, а число элементарных звеньев в цепи — *степенью полимеризации* ( $n$ ).

Поскольку степень полимеризации для разных молекул не является постоянной, говорят о ее среднем значении для полимера в целом и, следовательно, средней молекулярной массе. Полимеры получают из исходных низкомолекулярных веществ — *мономеров*:



\* Если в результате превращения мономера в полимер не выделяются никакие побочные вещества, реакцию называют **полимеризацией**; если образуются побочные низкомолекулярные продукты (вода, галогеноводороды, аммиак) — **поликонденсацией**.

В зависимости от строения цепи полимеры подразделяют на линейные, разветвленные и сетчатые (сшитые) (рис. 11.6). *Линейные* и в некоторых случаях *разветвленные* полимеры способны образовывать нитевидные волокна и пленки; они эластичны, имеют относительно невысокие температуры плавления, иногда растворяются в различных растворителях. В *сетчатых (сшитых)* полимерах отдельные углеродные цепи связаны (сшиты) поперечными связями, и вещество представляет собой как бы единую гигантскую молекулу. Примером линейного полимера является полиэтилен, разветвленного — крахмал, сетчатого — фенолформальдегидные смолы, с которыми вы познакомитесь в гл. 16, 18.

Свойство полимера изменять свою форму в нагретом состоянии и сохранять ее при охлаждении называют **термопластичностью**. Если полимер при нагревании теряет свою пластичность, становится твердым и последующей обработке уже не поддается, его называют **терморезистивным**.

Ниже приведены свойства некоторых наиболее важных полимеров, которые получают из алкенов и диенов.

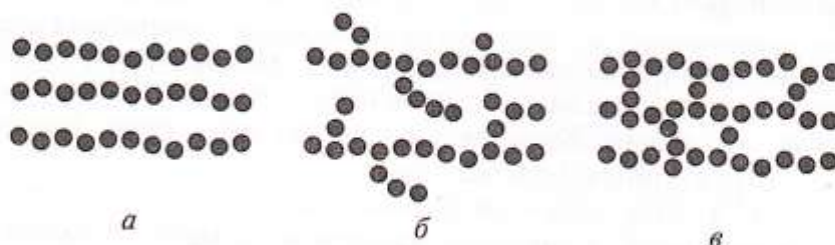
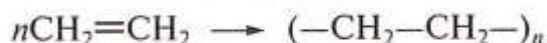


Рис. 11.6. Строение линейного (а), разветвленного (б) и сетчатого (в) полимера

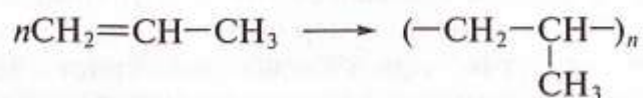
**Полиэтилен.** Один из первых синтетических полимеров — полиэтилен — был синтезирован в 1933 г. американскими исследователями Э. Фоссетом и Р. Гиббсоном. Он представляет собой прозрачный в тонком слое термопластичный материал, получаемый полимеризацией этилена:



В зависимости от условий получения молекулярная масса полимера может составлять от 20 тыс. до нескольких миллионов. Это отражается на физических свойствах полиэтилена. Он может представлять собой вязкую жидкость, используемую для смазки трущихся деталей. Эластичный полиэтилен — незаменимый материал для изготовления водо- и газонепроницаемых пленок, бытовых предметов, упаковочных материалов, изоляции проводов. Поскольку эластичный полиэтилен получают полимеризацией этилена при высоком давлении, его так и называют — полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Из-за сильной разветвленности молекул этот материал имеет небольшую механическую прочность.

Новые перспективы использования полиэтилена появились в 1953 г. с открытием немецким ученым К. Циглером особых катализаторов процесса полимеризации — металлоорганических соединений. К. Циглер установил, что в присутствии очень малых количеств  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (триэтилалюминий) полимеризация протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении. При этом получают полимер молекулярной массой несколько миллионов, большой плотностью за счет компактной упаковки практически линейных молекул и очень высокой механической прочностью. Такой продукт стали называть полиэтиленом низкого давления (ПЭНД). Твердый полиэтилен идет на изготовление химической посуды, труб, различных предметов домашнего обихода. Многие потребительские свойства полиэтилена обусловлены его химической инертностью: он не реагирует с горячими концентрированными кислотами и щелочами, с трудом окисляется.

**Полипропилен.** Следующим логическим шагом в изучении полимеров стала попытка полимеризации пропилена. Впервые это удалось сделать в 1954 г. итальянскому ученому Д. Натта с применением катализатора Циглера. Д. Натта модифицировал катализатор таким образом, что полимерные цепочки стали «расти» с его поверхности, как волосы:

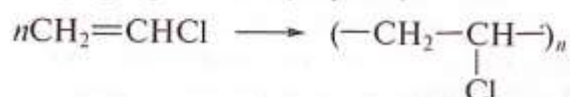


Полипропилен более ценен; обладает кристаллической структурой. Он тверд и прочен, из него изготавливают трубы, пленки,

химическое оборудование, детали машин, канаты, нити для ковровых покрытий, детские игрушки. Однако можно синтезировать полипропилен мягкий и гибкий; он идет на изготовление водостойких покрытий, кровельных материалов.

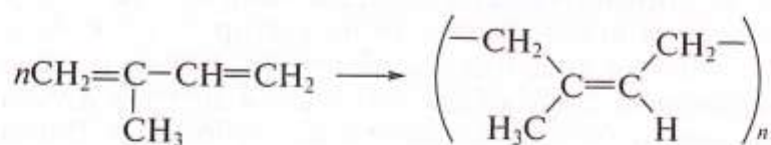
За выдающийся вклад в развитие химии полимерных материалов К. Циглер и Д. Натта в 1963 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.

**Поливинилхлорид и политетрафторэтилен.** Галогенопроизводные алкенов образуют очень ценные полимеры — поливинилхлорид (ПВХ) и политетрафторэтилен (тефлон):



Эти линейные полимеры отличает исключительная химическая устойчивость. Поливинилхлорид используют для изготовления электроизоляционных материалов, трубок, пленок, искусственной кожи. Тефлон более устойчив, чем платина и золото; он устойчив в интервале температуры от  $-250$  до  $+260$  °С, не горит, отличный диэлектрик, имеет очень низкий коэффициент трения, не хрупок. Из него изготавливают детали химических аппаратов, втулки, шайбы, детали машин.

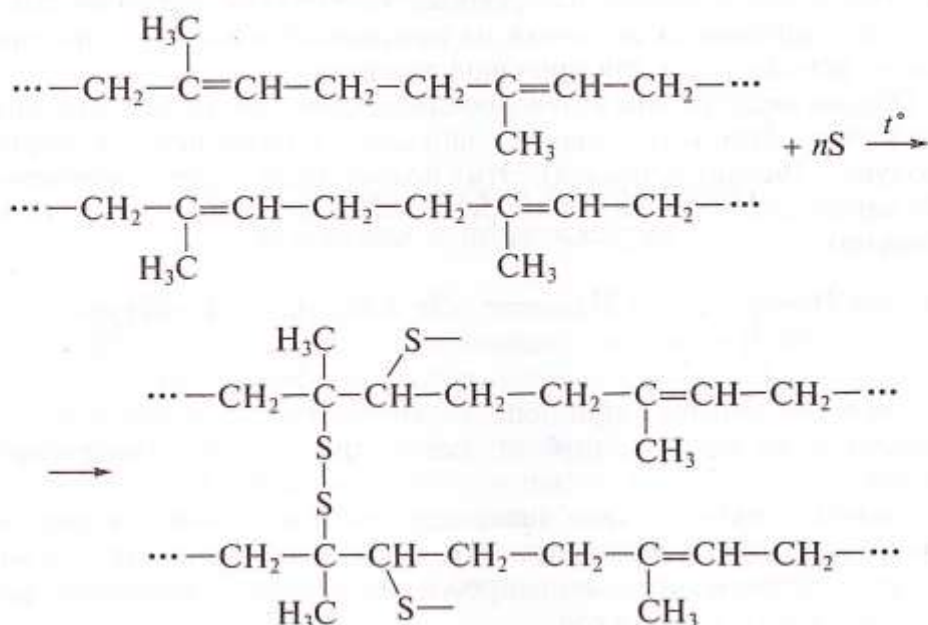
**Натуральный каучук.** *Каучуками* называют продукты полимеризации диеновых углеводородов и их производных. *Природный*, или *натуральный*, каучук получают из млечного сока (*латекса*) каучуконосных растений, например *гевеи*. Химический анализ показал, что элементарным звеном этого линейного полимера является продукт 1,4-присоединения молекул изопрена; практически все звенья имеют *цис*-расположение заместителей при двойной связи:



Каучуки относят к полимерам, называемым *эластомерами*. Такие материалы обладают *эластичностью*, т. е. способностью обратимо изменять форму под действием силы. Применение каучука связано также с другим его качеством — непроницаемостью для воды и газов. Однако этот полимер очень чувствителен к высоким и низким температурам: при охлаждении теряет свою эластичность и становится хрупким, при нагревании размягчается.

Этот недостаток устраняется с помощью процесса, называемого *вулканизацией*. Он заключается в нагревании каучука с серой, при

этом отдельные полимерные цепи сшиваются между собой за счет образования *дисульфидных мостиков*:



Продукт частичной вулканизации каучука называют *резиной*. Она имеет сетчатую структуру и менее эластична, чем каучук, но обладает значительно большей прочностью. При увеличении количества серы продукт вулканизации (*эбонит*) полностью теряет эластичность. Эбонит является хорошим диэлектриком, из него изготавливают детали электрической арматуры.

**Синтетические каучуки.** Потребности промышленности в каучуке значительно превосходят возможности природных источников. Первый синтетический каучук был получен в СССР под руководством академика С. В. Лебедева в 1932 г. Радиальной полимеризацией бутадиена-1,3 в присутствии металлического натрия осуществлен синтез каучука, получившего название *бутадиенового*:

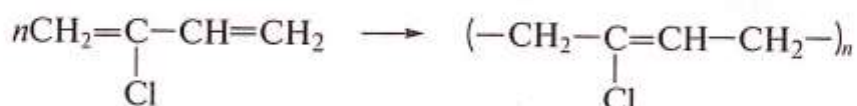


Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук. В его цепи *цис*- и *транс*-звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, при этом образуется полимер с разветвленной структурой.

В 1950-х гг. была разработана технология производства из бутадиена синтетического каучука, имеющего линейную структуру, и по износостойкости и эластичности превосходящего натуральный. Этот каучук назвали *дивиниловый*.

Попытки получить синтетический аналог натурального каучука увенчались успехом. С использованием катализаторов Циглера—Натта был получен *изопреновый каучук*. По эластичности и износоустойчивости он похож на природный и наряду с дивиниловым используется для производства шин.

Общим недостатком углеводородных каучуков является их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах (бензине, маслах). Этим недостатком лишен *хлоропреновый каучук*, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена):



Хлоропреновый каучук используют для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов при перекачке нефтепродуктов.

Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности; из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий; мировое производство каучуков приближается к 10 млн т в год.

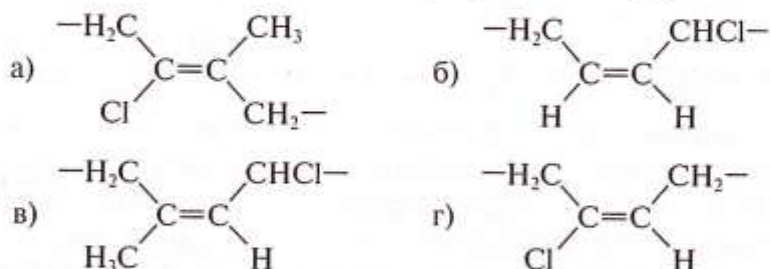
? 1. Дайте определения понятиям: полимер, мономер, полимеризация, элементарное звено, степень полимеризации, стереорегулярность, термореактивность, термопластичность.

2. Средняя относительная молекулярная масса образца полипропилена равна 420 000. Определите среднюю степень полимеризации этого вещества.

3. В природе существует полимер *гуттаперча*, элементарным звеном которого является *транс*-изопреновый фрагмент. Напишите уравнение реакции полимеризации изопрена с образованием гуттаперчи.

4. Какой процесс называют вулканизацией каучука? Какие продукты при этом получают?

5. Укажите элементарное звено хлоропренового каучука:



Напишите уравнение реакции полимеризации хлоропрена.

6. Сколько килограммов 2-метилбутана необходимо подвергнуть каталитическому дегидрированию для получения 1 т синтетического каучука, если массовая доля выхода на стадии дегидрирования составляет 60 %, в процессе полимеризации — 95 %?