

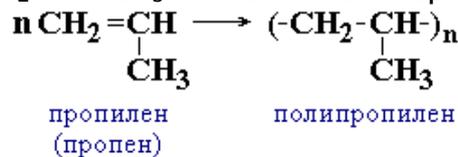
## Полимеризация. Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки.

Высокомолекулярные вещества, состоящие из больших молекул цепного строения, называются **полимерами** (от греч. "поли" - много, "мерос" - часть).

Например, полиэтилен, получаемый при полимеризации этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ :  
 $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$  или  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$

Молекула полимера называется **макромолекулой** (от греч. "макрос" - большой, длинный). Молекулярная масса макромолекул достигает десятков - сотен тысяч (и даже миллионов) атомных единиц.

Соединения, из которых образуются полимеры, называются **мономерами**. Например, пропилен (пропен)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  является мономером полипропилена:

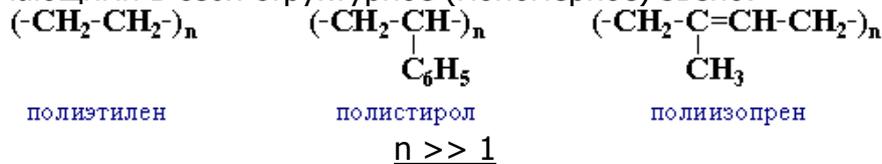


Группа атомов, многократно повторяющаяся в цепной макромолекуле, называется ее **структурным звеном**.  
 $\dots-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\dots$   
поливинилхлорид

В формуле макромолекулы это звено обычно выделяют скобками:  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$

**Степень полимеризации** — это число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

В формуле макромолекулы степень полимеризации обычно обозначается индексом "n" за скобками, включающими в себя структурное (мономерное) звено:



Химическое строение макромолекул - это порядок соединения структурных звеньев в цепи.

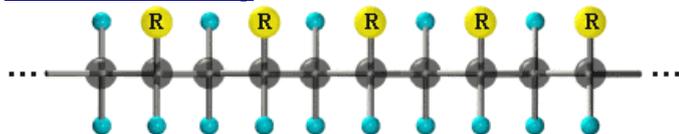
Структурные звенья несимметричного строения, например,  
 $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$   
могут соединяться между собой двумя способами:  
 $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$        $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$   
**голова-хвост**                                      **голова-голова**

Полимеры, макромолекулы которых построены строго одним из этих способов, называют **регулярными**. Полимеры нерегулярного строения образованы произвольным сочетанием обоих способов соединения звеньев.

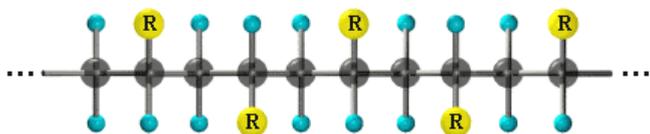
Пространственное строение макромолекулы - это определенное расположение в пространстве атомов или атомных групп, связанных с главной цепью макромолекулы.

Полимер называется **стереорегулярным**, если заместители R в основной цепи макромолекул  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  расположены упорядоченно:

-или все они находятся по одну сторону от плоскости цепи (такие полимеры называют **изотактическими**)

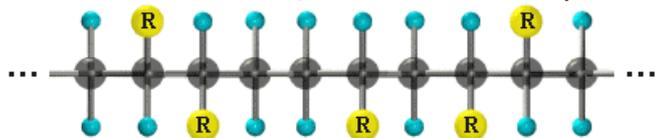


-или строго очередно по одну и другую стороны от этой плоскости (**синдиотактические** полимеры)



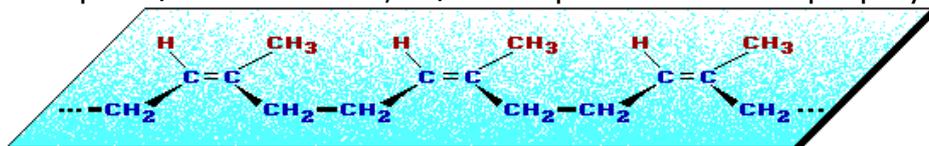
["синдио" означает "над-под"]

Если боковые заместители в макромолекулах располагаются в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то такой полимер является **стереонерегулярным** или **атактическим**.



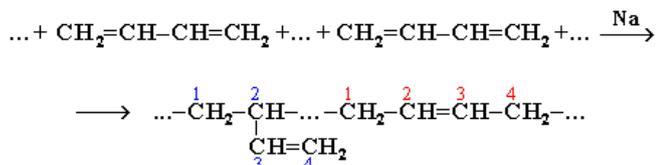
**Каучуки** – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

**Натуральный каучук** – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава  $(C_5H_8)_n$ , где n составляет 1000-3000 единиц. Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-цис-изопрена и имеет стереорегулярное строение:



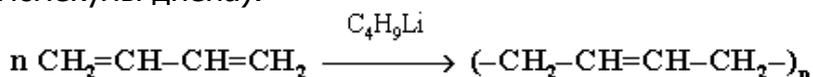
В природных условиях натуральный каучук образуется не путем полимеризации изопрена, а другим, более сложным способом.

Первый синтетический каучук, полученный **по методу С.В. Лебедева** при полимеризации **дивинила под действием металлического натрия**, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:



В присутствии **органических пероксидов (радикальная полимеризация)** также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4- присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации.

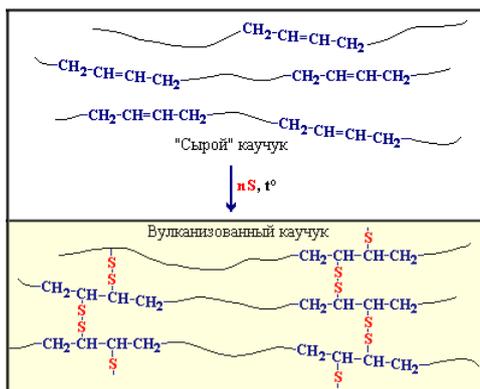
Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании **металлорганических катализаторов** (например, **бутиллития  $C_4H_9Li$** , который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Таким способом получен **стереорегулярный 1,4-цис-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука**. Данный процесс идет как **ионная полимеризация**.

Для практического использования каучуки превращают в резину.

**Резина** – это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа).



Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики:

Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям). В зависимости от количества сшивающего агента (серы)



**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ** - процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов.

Например, получение капрона из ε-аминокапроновой кислоты:



или лавсана из терефталевой кислоты и этиленгликоля:



### Характерные признаки поликонденсации.

1. В основе поликонденсации лежит **реакция замещения**.

Например, при поликонденсации двухосновной кислоты и двухатомного спирта группа -ОН в кислоте замещается на остаток спирта -О-Р-ОН:



Образовавшийся димер является одновременно и кислотой (-COOH) и спиртом (-ОН).

Поэтому он может вступать в новую реакцию как с мономерами, так и с другими димерами, тримерами или n-мерами.

2. Поликонденсация – **процесс ступенчатый**, т.к. образование макромолекул происходит в результате ряда реакций последовательного взаимодействия мономеров, димеров или n-меров как между собой, так и друг с другом.

3. Элементные составы исходных мономеров и полимера отличаются на группу атомов, выделившихся в виде **низкомолекулярного продукта (в данном примере – H<sub>2</sub>O)**.

### Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

ПОЛИМЕР		Формулы мономеров
Название	Формула	
Лавсан	$[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Капрон (полиамид-6)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{matrix} + \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ (полимеризация) (поликонденсация)
Найлон (полиамид-6,6)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + \text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Феноло-формаль-дегидные смолы	$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2]_n$ новолак, резол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O}$
	$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3-\text{CH}_2]_n$ резит	