**Полимеры — высокомолекулярные соединения**

**Полимеры** — вещества с очень большой молекулярной массой, содержащие многократно повторяющуюся группировку атомов.

**По способу получения** полимеры бывают:

**природные** — растительного происхождения (целлюлоза, крахмал), животного происхождения (белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук), минеральные (минералы, горные породы, волокно асбест);

**химические** — химические полимеры, полученные переработкой природного полимера, называют искусственными (эфиры, целлюлозы), а химические полимеры, полученные синтезом, называют синтетическими (полиэтилен, полипропилен, капрон).

**По свойствам и применению** полимеры разделяют на пластмассы, эластомеры, волокна.

Какое строение имеют полимеры? Все полимеры синтезируются из мономеров.

**Мономер** — низкомолекулярное вещество, из которого в результате синтеза образуется ВМС.

**Требования к мономеру:**

1) наличие кратной связи одной или нескольких.

Пример. Н2С=СН2 — этилен, синтез полиэтилена.

Н2С=СН—СН=СН - бутадиен-1,3.

Синтез каучука.

2) наличие таких функциональных групп, которые взаимодействуют между собой.

Пример. — аминокислота.

Функциональные группы —СООН и —NH2, способны взаимодействовать друг с другом. Синтез белка, капрона.

**Структурное звено** — группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле ВМС. Структурное звено сходно с мономером по составу, но различно по строению.

Пример: мономер полиэтилена Н2С=СН2.

Структурное звено полиэтилена —СН2—СH2—.

**Степень полимеризации** — число, которое показывает количество структурных звеньев в макромолекуле (сколько мономеров соединены в макромолекуле в полимерах) обозначается n, n— величина не постоянная, как правило средняя, поэтому молекулярная масса полимера средняя Мср.

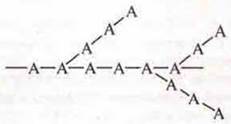


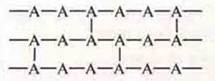
Пример:



**Геометрическая структура макромолекулы** — форма макромолекулы — зависит от строения основной цепи и может быть:

а) линейной: image156(полиэтилен)

б) разветвленной: (крахмал);

в) пространственной (сетчатой, сшитой): 

Пример: резина, макромолекулы линейные «сшиты» между собой при помощи атомов серы.

**Стереорегулярные полимеры** образуются в том случае, если макромолекулы ВМС построены из структуры звеньев одинаковой пространственной конфигурации или структуры звеньев с разной пространственной конфигурацией, но чередующихся в цепи с определенной периодичностью.

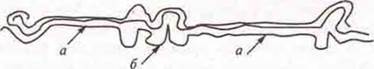
**Нестереорегулярные полимеры** образуются, если структурные звенья с разной конфигурацией чередуются произвольно.

Полимеры могут иметь кристаллическое и аморфное строение.

Под кристалличностью полимера понимается упорядоченное (параллельное) расположение макромолекул.

**Аморфное строение** характеризуется отсутствием упорядоченности макромолекул. Следует отметить, что одни и те же молекулы проходят через кристаллические и аморфные области полимера. У полимера важной характеристикой является степень кристалличности.

Пример: полиэтилен высокого давления — 50—65%; полиэтилен низкого давления — 75—90%.



а — участок кристаллического строения полимера;

б — участок аморфного строения полимера.

Как правило, полимеры твердые, имеющие определенную степень кристалличности и аморфности, что в дальнейшем характеризует их свойства. ВМС не имеет определенной температуры плавления.

Пример: полиэтилен высокого давления от 105—108 °С;

полиэтилен низкого давления от 120—130°С.

При более высокой температуре полимер не перегоняется, а начинает разлагаться и гореть. Полиэтилен вначале размягчается, приобретает прозрачный цвет, затем при дальнейшем повышении температуры плавится, а затем разлагается, горит голубым пламенем, появляется запах горящей свечи, горение продолжается и вне пламени (линейная структура полиэтилена). Если у полимера пространственная структура, он при нагревании сразу разлагается, не переходя в вязкотекучее состояние, и начинают гореть продукты его разложения (пластмассы на основе феноло-формальдегидной смолы).

Вопрос. Почему полимеры не подвергаются перегонке?

Ответ. Чтобы вещество расплавилось и испарилось:



необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия (водородные связи).

**Вода** — низкомолекулярное вещество при нагревании льда, разрушаются межмолекулярные водородные связи в кристаллах, вода становится жидкой, при дальнейшем нагревании разрушаются водородные связи в ассоциатах воды, она переходит в газообразное состояние.

ВМС межмолекулярные силы взаимодействия значительно сильнее, т.к. в отличие от низкомолекулярных веществ они притягиваются друг к другу огромным числом звеньев.

Когда полимер нагревают, он вначале размягчается, это значит, что силы взаимодействия между некоторыми макромолекулами уже ослаблены так, что вследствие теплового движения они могут перемещаться относительно друг друга. Более крупные макромолекулы вещества взаимодействуют между собой еще сильнее, и чтобы приобрести такую подвижность они требуют дальнейшего нагревания. В этом причина того, что полимеры не имеют определенной точки плавления. Для того чтобы осуществить перегонку вещества, необходимо его нагреть до более высокой температуры. Большие макромолекулы стали бы летучи при очень сильном нагревании. Но они не выдерживают этого, химические связи между атомами начинают рваться и разложение вещества наступает раньше, чем его перегонка.

Большинство полимеров трудно растворить в органических растворителях все по той же причине. Трудно разъединить макромолекулы низкомолекулярными растворителями. В полимерах линейной структуры это еще возможно. А вот если сетчатого пространственного строения ВМС, то молекулы растворителя могут только проникнуть в полимер, что приводит к его набуханию (резина). Все это связано с огромными силами межмолекулярного взаимодействия макромолекул.

Так же объясняется и высокая механическая прочность ВМС. Все полимеры инертны в агрессивных средах — кислотах, щелочах сильнейших окислителях, а также устойчивы к воздействию окружающей среды. Полимеры имеют невысокую плотность, их отличает легкость.

Пример: полиэтилен низкого давления — 0,91—0,93 г/см3, полиэтилен высокого давления — 0,95—0,97 г/см3.

Для правильного обращения с полимерами необходимо знать отношение к нагреванию их макромолекул. Различают термопластичные и термореактивные полимеры.

**Термопластичные полимеры** при нагревании размягчаются и в этом состоянии легко изменяют форму. При охлаждении они снова затвердевают, сохраняя приданную форму. При следующем нагревании они снова размягчаются и им можно придать новую форму. Макромолекулы не претерпевают изменений при нагревании.

Пример: полиэтилен, полипропилен, капрон и т. д.

**Термореактивные полимеры** при нагревании становятся пластичными, но затем утрачивают пластичность, становятся неплавкими, нерастворимыми, т. к. происходит взаимодействие линейных макромолекул с образованием пространственной структуры полимера. Повторно переработать такое изделие уже невозможно.

Пример: полимеры на основе феноло-формальдегидной смолы.

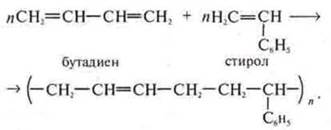
**Рассмотрим некоторые реакции синтеза полимеров.**

**Реакция полимеризации** — процесс соединения множества молекул мономеров в крупные молекулы — макромолекулы, т. е. образование высокомолекулярного соединения. В реакции полимеризации участвуют мономеры с кратными связями, различают гомополимеризацию, А + А + А — участвуют мономеры одного вещества — и гетерополимеризацию А—В—А—В — участвуют мономеры разных веществ.

Пример: реакция гомополимеризации, синтез полиэтилена:

image160

Пример: реакция гетерополимеризации (сополимеризации), синтез бутадиен-стирольного каучука:



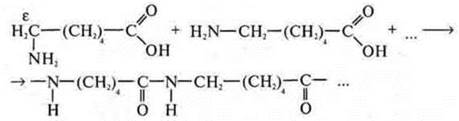
**Реакция поликонденсации** — химический процесс соединения исходных молекул мономеров в макромолекуле, идущий с образованием побочного низкомолекулярного вещества (чаще воды).

Мономеры для реакции поликонденсации должны иметь функциональные группы, взаимодействующие между собой. Различают реакцию гомополиконденсации — синтез крахмала, капрона.

Пример: синтез крахмала.

image162

Пример: синтез капрона из е-аминокапроновой кислоты.



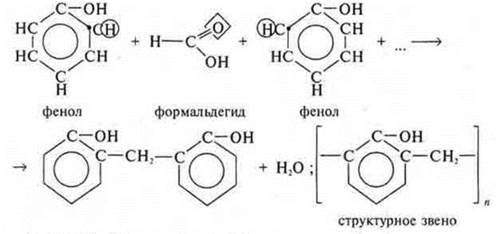
Структурное звено капрона:

image166

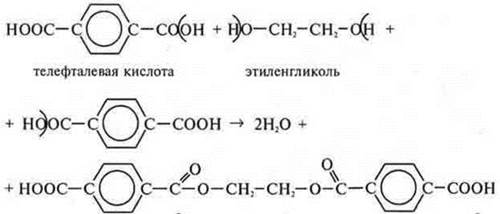
Реакция гетерополиконденсации, сополиконденсации.

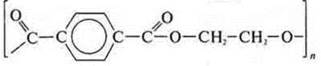
Синтез фенолоформальдегидной смолы, волокна лавсан.

Пример: синтез фенолоформальдегидной смолы:



Пример: синтез волокна лавсан:



Структурное звено: 

Примером неорганического полимера может быть пластическая сера Sn; структурное звено — атом серы, главная цель макромолекулы — неорганическая:

image168

Следует сделать вывод, что понятие полимер — универсальное.

Полимеры бывают не только органические, но и неорганические. Углерод образует соединения: алмаз, графит, карбин, фуллерен, кремний кристаллический. Все эти полимеры имеют атомную структуру. Но есть и сложные вещества с атомной структурой — полимеры: оксид кремния (SiO2) и его разновидности: кварц, кремнезем, горный хрусталь. Алюмосиликаты — два полимера вместе.

Следует отметить, что кремний — второй по распространенности элемент в природе (после кислорода) — 27,6 % от массы земной коры. Его соединения: силикаты, алюмосиликаты — составляют 75 % литосферы. К ним относятся около 500 минералов, в том числе породообразующие: полевые шпаты, слюды, пироксены (силикаты): песок, глина, асбест, тальк, изумруд, топаз.

К образованию неорганических полимеров наиболее склонны этилены III, IV групп главных подгрупп II, III периода В, Al, Si.

Неорганические полимеры могут иметь макромолекулы в виде гомо- и гетероцепей. Сами макромолекулы линейные, разветвленные, сетчатые.

Пример: алмаз, бор, фосфор горный, карбин (—С≡С—)n, поликумулен (=С=С=С=)n, пластическая сера, полимерное олово — гомоцепные.

Более устойчивые — гетероцепные полимеры, оксид бора содержит фрагменты (кремнезем), (оксид алюминия); карборунд SiC, поликремниевая кислота (H2SiO3)n.

Известно множество элементоорганических полимеров. В основе таких полимеров кремний, фосфор, сера включены в основную или боковые цепи.

**Пластмассы. Эластомеры. Волокна. Биополимеры**

**Пластмассы** — конструкционные материалы, содержащие полимер, который при формировании изделия находится в вязкотекучем состоянии, а при его эксплуатации — стеклообразное. Кроме полимера в состав пластмассы входят компоненты: пластификаторы, стабилизаторы, красители, наполнители. При нагревании пластмассы приобретают заданную форму.

**Наполнители** — древесная мука, ткань, асбест, стекловолокно и др. Улучшают механическую прочность, снижают стоимость полимера.

**Пластификаторы** — высококипящие эфиры. Они повышают эластичность, устраняющие хрупкость.

**Стабилизаторы** — антиоксиданты, светостабилизаторы. Способствуют сокращению свойств полимеров в процессе их переработки и использования.

Красители сообщают материалу требуемую окраску, товарный вид.

Следует знать, является ли полимер термопластичным или термореактивным. На основе полимеров: полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полипропилен, полиметилметакрилат — основано производство пластмасс.

**Эластомеры (каучуки)** — полимерные материалы, способные к высокоэластичным и обратимым деформациям в широком интервале температур.

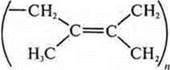
Классификация эластомеров:

а) натуральные; б) синтетические.

**Каучук** (от индейских слов «кау» — дерево, «учу» — плакать, течь) — так майя называли дерево гевея, которое при многократном надрезании коры «плакало» молочным соком — латексом (лат. «жидкость»). Название дерева было перенесено первооткрывателями на скоагулированную из латекса массу — каучук. Многие растения выделяют латекс: одуванчик, фикус.

Важные свойства каучука — эластичность и клеящая способность — лежат в основе его применения для производства резины. Известны и другие области применения каучука — производство непромокаемой ткани, т. к. каучук не пропускает воду и воздух. В 1823 г. К. Макинтош организовал в г. Глазго производство непромокаемой ткани для плащей, пропитанных каучуком. Их стали называть макинтошами. А еще 50 лет назад выяснили, что написанное карандашом легче стирать натуральным каучуком. Стали изготавливать стиральные резинки. Однако при низких температурах каучук становится хрупким, при повышении температуры размягчается. Эти недостатки сказывались на одежде, изготовленной из пропитанной каучуком ткани, она теряла износостойкость. В 1839 г. американец Ч. Гудьир разработал способ вулканизации каучука, в результате которого скрученные молекулы «сшиваются в структуру пространственного строения» — «объемную». Образуется резина. В отличие от каучука она в растворителях набухает, но при перепаде температуры не изменяется по свойствам.

Формула натурального каучука:



В 1910 г. С.В. Лебедев получил первый каучукоподобный полимер из дивинила.

image173

Сырьем для дивинила явился этиловый спирт.

В начале 30-х годов создано промышленное производство синтетического каучука. На данный момент производят каучуки изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, хлоропреновые, полиуретановые, силиконовые, акриловые, этиленпропиленовые и т. д.

Многие из них применимы для изготовления имплантантов:

— кости и суставы — полиакрилаты; полиуретаны;

— суставы пальцев рук — полисилоксаны, полиэтилен;

— сердце и его части — полиуретаны; полисилоксаны и т.д.

— кровеносные сосуды — полипропилен, политетрафтор этилен. Учащиеся знакомятся с эластомерами из коллекции «Пластмассы», «Эластомеры»; описывают внешний вид.

**Волокна** — это гибкие и прочные ВМС ограниченной длины и малых поперечных размеров, пригодные для изготовления пряжи и текстильных изделий.

Классификация волокон:

а) натуральные:

— растительного происхождения — хлопок, лен, конопля;

— животного происхождения — шерсть, шелк; и нереального происхождения — асбест;

б) химические:

— искусственные — ацетатное, вискозное;

— синтетические — капрон, лавсан, нитрон, полипропилен.

Учащиеся рассматривают ткани на основе волокон: хлопчатобумажного (хлопка); шерсти, ацетата, вискозы, лавсана. Описывают их внешний вид.

**Биополимеры** — ВМС живой природы.

Классификация:

а) **полисахариды:** крахмал, целлюлоза. Признак полисахаридов — подвергаются гидролизу:

image174

Строение макромолекул обеспечивает свойства: линейные (целлюлоза) не растворяются в Н2О из-за прочного межмолекулярного взаимодействия; разветвленные (крахмал) не растворяются в воде, склонны к образованию гелей.

Полисахариды имеют огромную роль в клетке: энергетический резерв, опорная форма: биологически активные вещества, огромная пищевая ценность;

б) **белки** — ВМС, синтезируются в клетках. Мономерами являются аминокислоты. Известно, что полипептидная цепь белка (первичная структура) закручена в спираль (вторичная структура), эта спираль свернута в клубок (третичная структура). И если несколько третичных структур объединяются в одну крупную структуру — это четвертичная структура, обладающая биологической активностью.

Белковые молекулы бывают фибриллярные — волокноподобные и глобулярные — в виде шарика.

Молекулы фибриллярных белков вытянуты в длину, группируются одна возле другой, образуя за счет водородных связей супер-спирали, напоминающие канаты или кабели. Они не растворимы в воде, это конструкционный материал клеток (каротин волос, ногтей, перьев, коллаген сухожилий, мышц). Молекулы глобулярных белков соединены в компактные клубочки, растворимы в воде, в разбавленных кислотах, щелочах, солях, но осаждаются в концентрированных растворах. Они участвуют в регуляции жизненных процессов клетки (гемоглобин, фермент, гормоны).

Свойства белка: гидролиз до простых белков и до аминокислот, денатурация — разрушение их структур.

Цветные реакции: биуретовая — красно-фиолетовое окрашивание при приливании раствора щелочной Сu(ОН)2 в щелочной среде. Реакция на пентидную связь.

в) **нуклеиновые кислоты** — биополимеры, мономерами которых служат остатки нуклеотидов. Известны две нуклеиновые кислоты. ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота, носитель информации о структуре белка, в ядре клетки в хромосомах. РНК — рибонуклеиновая кислота и в ядре и в цитоплазме, отвечает за передачу информации о структуре белка с ДНК и РНК, транспортировку аминокислот Т—РНК, Р—РНК (рибосомальная).

ДНК — двойная спираль, азотистые основания; аденин—тимин, гуанин—цитозин, сахар—дезоксирибоза. Отвечает за хранение наследственной информации.

РНК — одна спираль, азотистые основания: аденин—урацил, гуанин—цитозин, сахар—рибоза.

Макромолекулы ДНК и РНК — это гигантские углеводно-фосфатные цепи с присоединенной к ним «бахромой» азотистых оснований. Постоянный состав и комплементарность цепей молекулы ДНК в ее спирали определяет ее уникальную и фундаментальную биохимическую роль — быть хранителем всей совокупности генетической информации в каждой клетке и организме в целом. Следует знать, что состав ДНК постоянен для всех клеток данного организма в любом возрасте и в любых физиологических условиях. Он заметно отличается для различных биологических видов. Последовательность и число азотистых оснований в полинуклеотидной цепи также носит индивидуальный характер для каждого организма.