

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Речицький О.Н., Решнова С.Ф.

**ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

В СХЕМАХ

Навчальний посібник

Херсон 2018

УДК 54:678(075.8)

P46

*Рекомендовано Вченою радою
Херсонського державного університету
(протокол № 3 від 29.10.2018 року)*

Укладачі:

**Речицький
Олександр Наумович** доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри
хімії та фармації Херсонського державного
університету

**Решнова
Світлана Федорівна** доцент, кандидат педагогічних наук, доцент
кафедри хімії та фармації Херсонського державного
університету

Рецензенти:

Міщенко Г.В. завідувач кафедри хімії та екології Херсонського
національного технічного університету, доктор
технічних наук, професор

Сарібекова Д.Г. завідувач кафедри хімічних технологій, експертизи та
безпеки харчової продукції Херсонського
національного технічного університету, доктор
технічних наук, професор

Речицький, О.Н.

P 46 Хімія високомолекулярних сполук в схемах: навч. посіб. /
О. Н. Речицький, С. Ф. Решнова. – Херсон: Вишемирський В.С., 2018. –
462 с.

ISBN 978-617-7573-56-1

Посібник у наочній формі – у вигляді блок-схем – розкриває хімію високомолекулярних сполук. Розглянуті загальні поняття з хімії високомолекулярних сполук, шляхи синтезу, окремі представники, матеріали на основі полімерів, методи аналізу, небезпечність та шляхи утилізації полімерів і виробів з них. Висвітлені сучасні проблеми і напрямки розвитку хімії високомолекулярних сполук.

Посібник розрахований на студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти. Він може бути рекомендований студентам інших закладів вищої освіти, що вивчають цю дисципліну, зокрема біологічних та медичних факультетів.

УДК 54:678](075.8)

ISBN 978-617-7573-56-1

©Речицький О.Н., 2018
©Решнова С.Ф., 2018
© ФОП Вишемирський В.С., 2018

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Історія розвитку хімії високомолекулярних сполук	6
2. Рекомендована література	8
3. Основні поняття хімії високомолекулярних сполук	10
3.1. Класифікація високомолекулярних сполук.....	12
3.2. Склад високомолекулярних сполук.....	19
3.3. Будова високомолекулярних сполук.....	21
3.3.1. Хімічна будова.....	22
3.3.2. Стереохімічна будова.....	27
3.3.3. Надмолекулярна будова.....	31
3.4. Номенклатура високомолекулярних сполук.....	34
3.4.1. Тривіальна номенклатура.....	35
3.4.2. Раціональна номенклатура.....	36
3.4.3. IUPAC-номенклатура.....	39
3.5. Стани високомолекулярних сполук.....	48
3.5.1. Фазовий стан.....	48
3.5.2. Фізичний стан.....	51
3.6. Властивості високомолекулярних сполук.....	66
3.6.1. Молярна маса.....	67
3.6.2. Механічні властивості.....	68
3.6.3. Електричні властивості.....	70
3.6.4. Розчини.....	71
3.6.5. Хімічні властивості.....	73
3.6.5.1. Полімераналогічні реакції.....	74
3.6.5.2. Макромолекулярні реакції.....	76
4. Синтез високомолекулярних сполук	88
4.1. Одержання та функціональність мономерів.....	89
4.2. Полімеризація.....	103
4.2.1. Радикальна полімеризація.....	108
4.2.2. Катіонна полімеризація.....	119
4.2.3. Аніонна полімеризація.....	123
4.2.4. Коордінаційна полімеризація.....	126
4.2.5. Полімеризація ініційована йон-радикалами та переносом електрона.....	135
4.2.6. Кополімеризація.....	136
4.2.7. Реакційна здатність мономерів та напрямок полімеризації.....	145
4.2.8. Ступінчаста полімеризація.....	160
4.2.9. Полімеризація циклів.....	163
4.3. Поліконденсація.....	178
4.3.1. Класифікація реакцій поліконденсації.....	178
4.3.2. Фактори, що впливають на проходження поліконденсації.....	179
4.3.3. Найважливіші реакції поліконденсації.....	186
4.4. Проведення реакцій синтезу високомолекулярних сполук.....	191
4.4.1. Способи проведення полімеризації.....	192
4.4.2. Способи проведення поліконденсації.....	198
5. Окремі представники високомолекулярних сполук	201
5.1. Карболанцюгові синтетичні органічні полімери.....	204
5.2. Гетероланцюгові синтетичні органічні полімери.....	256
5.3. Природні полімери.....	301
5.3.1. Натуральний каучук та гутаперча.....	301
5.3.2. Полісахариди.....	305
5.3.3. Білки.....	328

5.3.4. Нуклеїнові кислоти.....	343
5.4. Неорганічні та елементоорганічні полімери.....	357
6. Матеріали на основі високомолекулярних сполук.....	369
6.1. Загальний склад матеріалів на основі високомолекулярних сполук.....	370
6.2. Пластичні маси (пластмаси).....	375
6.2.1. Класифікація пластмас.....	376
6.2.2. Основні властивості пластмас.....	378
6.2.3. Способи переробки пластмас.....	384
6.3. Волокна.....	395
6.3.1. Класифікація волокон.....	395
6.3.2. Одержання волокон.....	398
6.3.3. Застосування волокон.....	401
6.4. Каучуки та гуми.....	402
6.4.1 Класифікація каучуків.....	402
6.4.2. Гуми.....	404
6.5. Полімерні плівки.....	406
6.6. Пінопласти.....	409
6.7. Клеї.....	410
6.8. Лаки.....	415
6.9. Йонообмінні смоли.....	418
6.10. Скло та скляні вироби.....	420
6.11. Кераміка.....	423
6.12. Мазильні матеріали.....	424
7. Аналіз високомолекулярних сполук і матеріалів на їх основі.....	425
7.1. Методи дослідження високомолекулярних сполук і матеріалів на їх основі.....	425
7.2. Ідентифікація високомолекулярних сполук і матеріалів на їх основі.....	430
8. Екологічні проблеми високомолекулярних сполук та матеріалів на їх основі.....	436
8.1. Небезпечність високомолекулярних сполук і матеріалів на їх основі.....	436
8.2. Утилізація та знешкодження високомолекулярних сполук і матеріалів на їх основі.....	442
9. Сучасні проблеми і напрямки розвитку хімії високомолекулярних сполук.....	453
Абетковий показчик.....	456

ВСТУП

Безперервне збільшення інформації в області хімії високомолекулярних сполук висуває нові проблеми в методиці її викладання, які пов'язані з оптимізацією обсягу програмного матеріалу та його систематизацією.

Мета створення посібника – представлення накопиченої інформації у наочній формі. Засобом досягнення мети обрано блок-схеми, які являються засобом наочності і допомагають студентам узагальнити теоретичний матеріал. Блок-схеми сприяють утворенню чітких і точних образів сприйняття і уявлення, полегшують перехід від сприйняття конкретних предметів до сприйняття абстрактних понять про них шляхом виділення і словесного закріплення очевидних, загальних, суттєвих властивостей предметів.

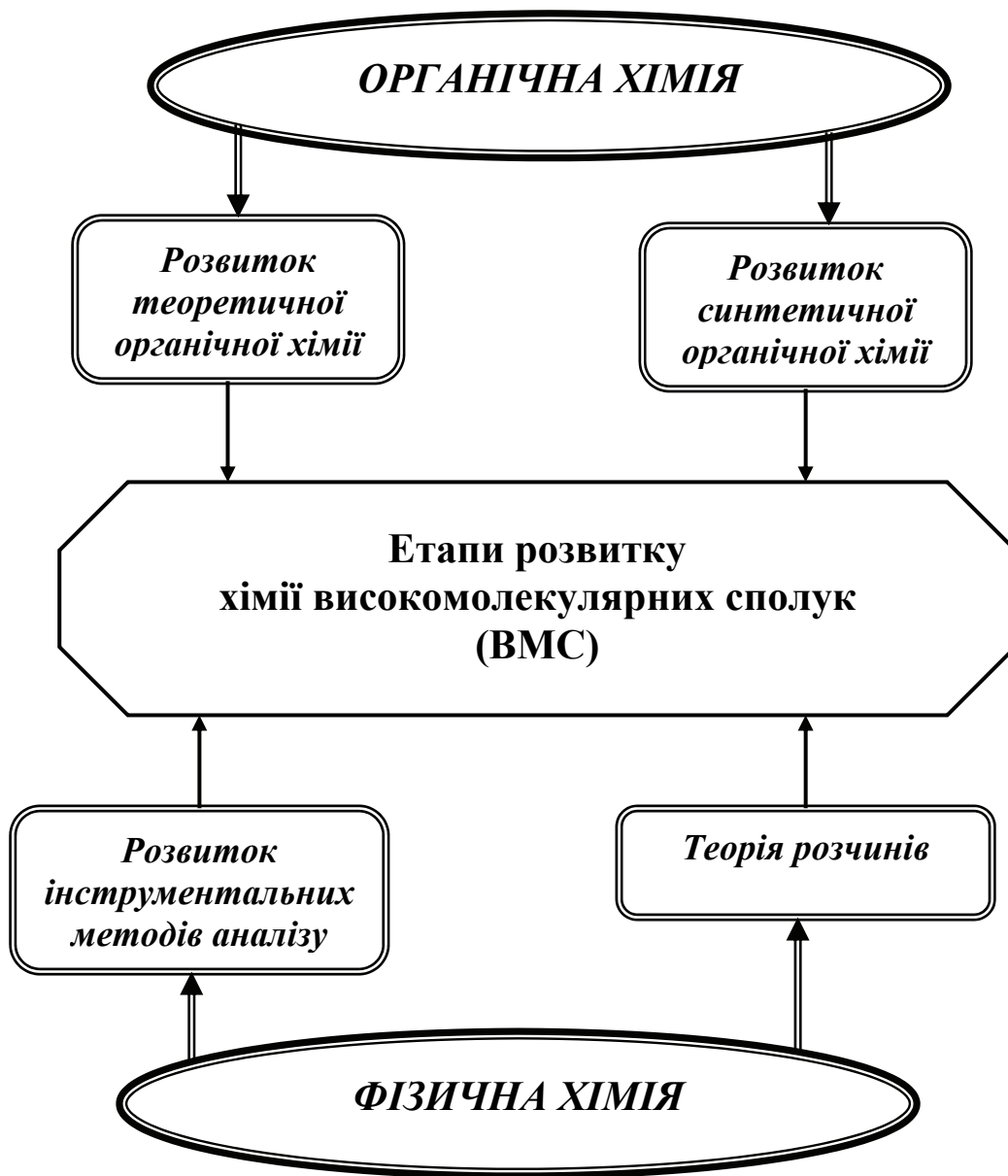
У блок-схемах посібника наочно представлена основна інформація з хімії високомолекулярних сполук у об'ємі університетського курсу.

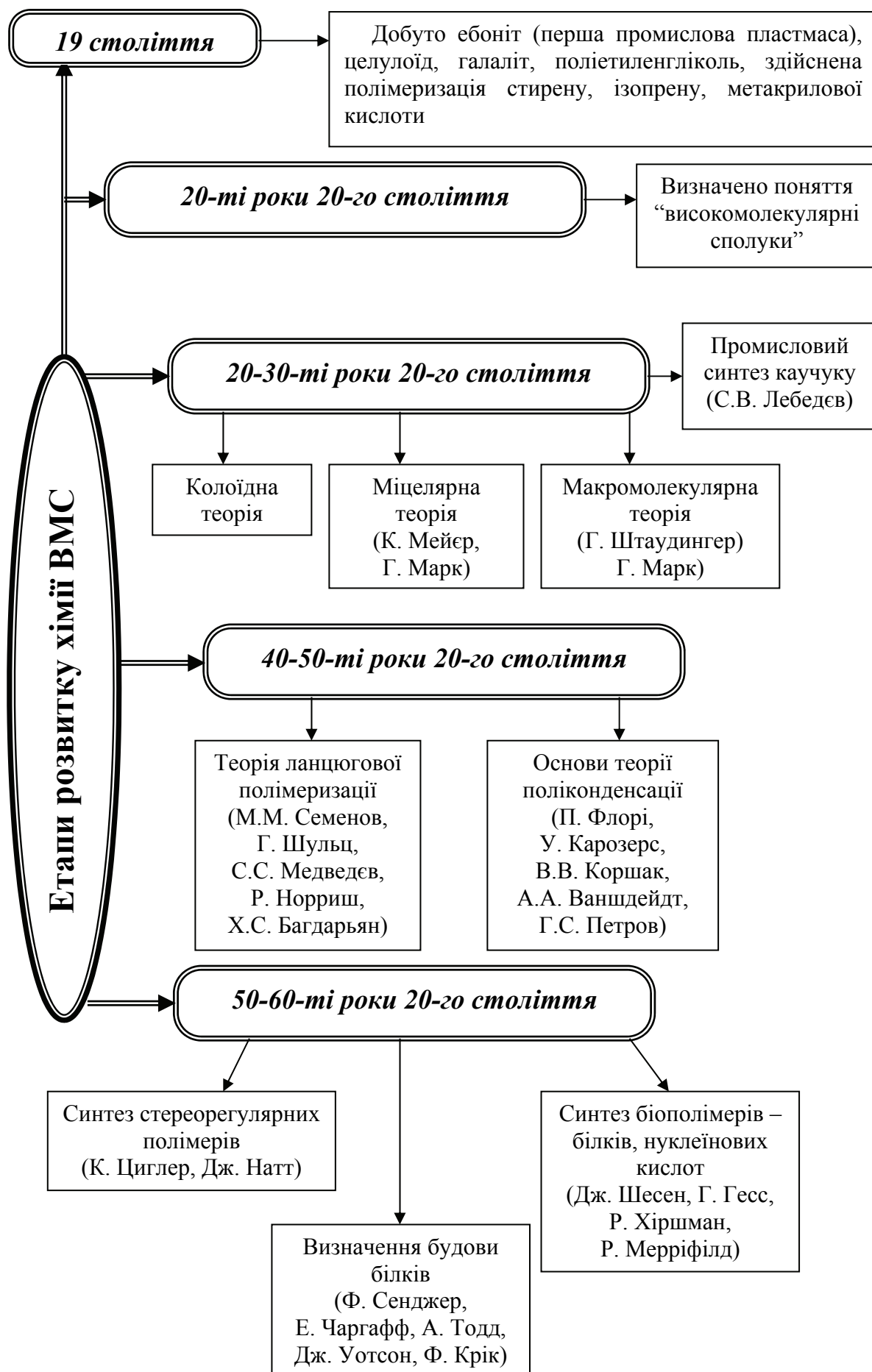
Запропонований посібник містить всі необхідні відомості для набуття фундаментальних знань з хімії високомолекулярних сполук. Враховуючи зростаючий обсяг інформації з цієї дисципліни, автори намагалися викласти у посібнику основні напрямки – від загальних понять, одержання, аналізу до небезпечності та утилізації високомолекулярних сполук і виробів з них. При цьому використовувалися наступні принципи подання матеріалу – від простого до складнішого, від окремих фактів до узагальнення.

Посібник складається з восьми частин. Спочатку викладено загальні поняття з хімії високомолекулярних сполук: класифікація, склад, будова, номенклатура, стани, властивості. Значна увага приділена синтезу високомолекулярних сполук з розглядом реакційної здатності мономерів та факторів, що впливають на проходження реакцій. Після розгляду окремих представників (карболанцюгових, гетероланцюгових, неорганічних, елементоорганічних, природних – біля 30 представників) наведено відомості про матеріали на основі полімерів, а саме: пластмаси, волокна, каучуки, гуми, плівки, пінопласти, клеї, латекси, лаки, мастильні матеріали. Далі розглянуто методи аналізу, небезпечність та шляхи утилізації полімерів і виробів з них. Також висвітлено сучасні проблеми і напрямки розвитку хімії високомолекулярних сполук.

Основне призначення посібника – бути змістовним довідником, який дозволяє оперативно одержувати наочну інформацію з хімії високомолекулярних сполук. В той же час ця книга не замінює класичні підручники, а вдало їх доповнює. Все, що не включено у посібник легко знайти в цих підручниках.

Посібник розрахований на студентів хімічних спеціальностей закладів вищої освіти. Він може бути рекомендований студентам інших закладів вищої освіти, що вивчають цю дисципліну, зокрема біологічних та медичних факультетів.





Рекомендована література

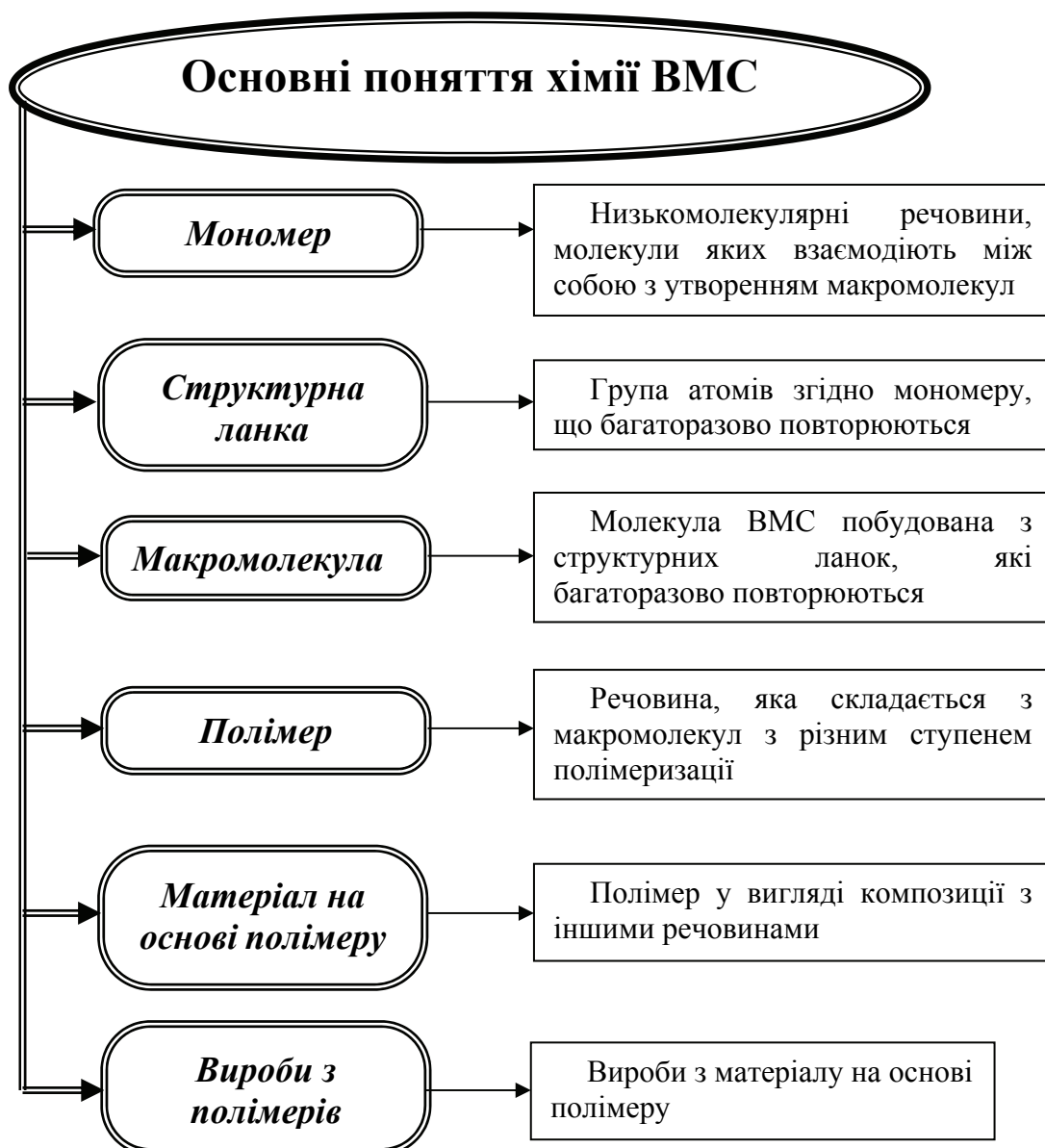
Основна література

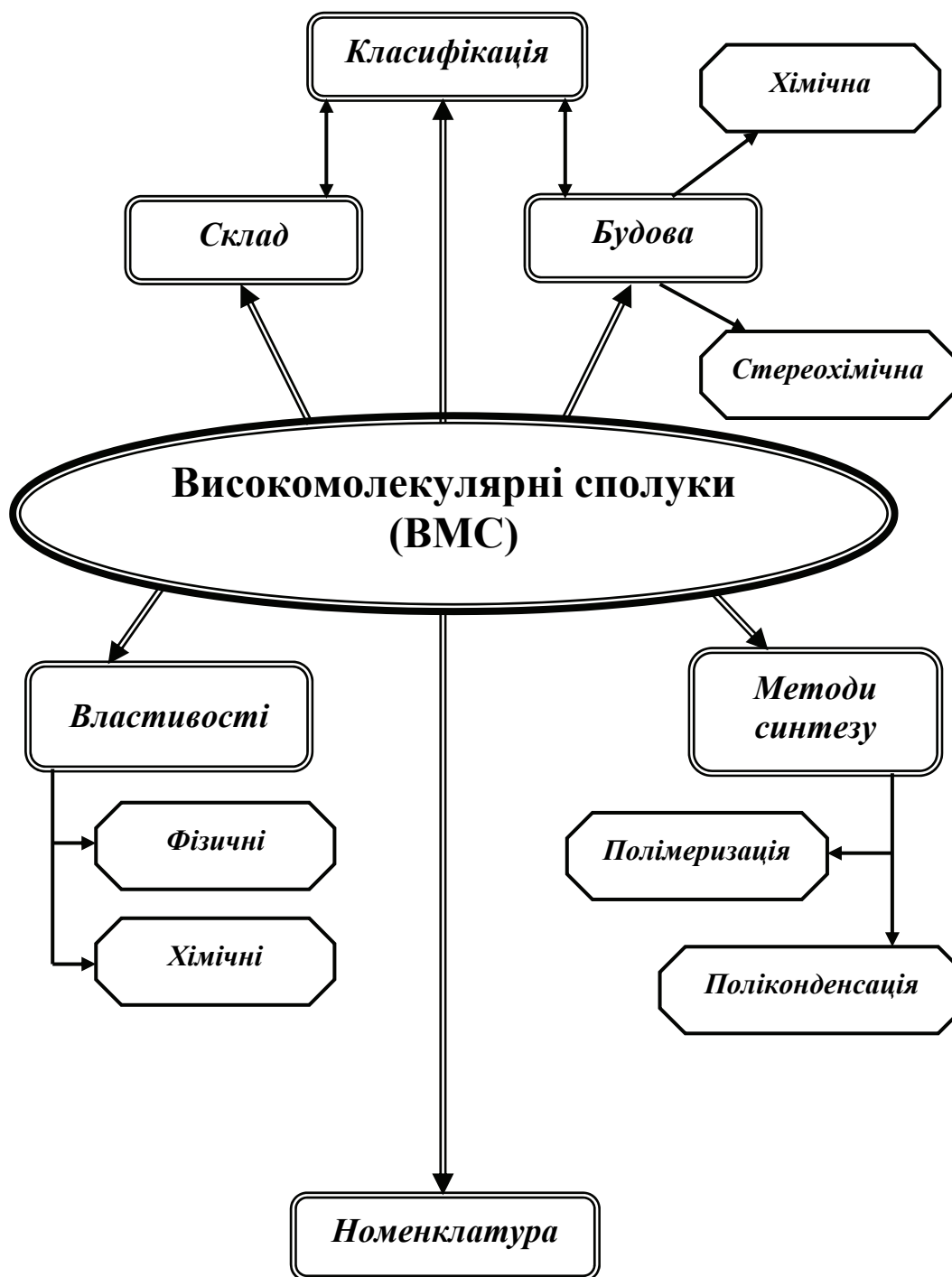
1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 640 с.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Львів: Центр Європи, 2009. – 868 с.
3. Ластухін Ю.О. Хімія природних органічних сполук. – Львів: Інтеллект-захід, 2004. – 557 с.
4. Мигалина Ю.В., Козарь О.П. Основы химии та фізико-хімії полімерів. – К.: Кондор, 2010. – 326 с.
5. Михайлов Н.В., Шершнеv В.А., Шарай Т.А., Кулезнёв В.Н., Заграевская И.М. Основы физики и химии полимеров. – М. Высшая школа, 1977.– 248 с.
6. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. – Т. 1. – Свойства растворов и смесей полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. – 374 с.
7. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. – Т. 2. – Свойства полимеров в блочном состоянии. – К.: Наукова думка, 1984. – 330 с.
8. Речицький О., Бачківський І. Методичні вказівки до лабораторного практикума з хімії ВМС. – Херсон: ХДПУ, 2000. – 46 с.
9. Речицький О., Бачківський І. Програма спецкурсу “Хімія високомолекулярних сполук”. – Херсон: Айлант, 2000. – 12 с.
10. Речицький О.Н., Решнова С.Ф. Органічна хімія в схемах. – Херсон: ХДУ, 2014. – Т. 1.– 438 с.– Т. 2.– 442 с.– Т. 3.– 274 с.
11. Семенович Г.М., Храмова Т.С. Справочник по физической химии полимеров. – Т. 3. – ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. – К.: Наукова думка, 1985. – 390 с.
12. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
13. Смолина Т.А., Васильева Н.В., Куплетская Н.Б. Практические работы по органической химии. – М.: Просвещение, 1986. – 304 с.
14. Стrepихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976.– 438 с.
15. Цветков Л.А. Эксперимент по органической химии. – М.: Просвещение, 1973. – 286 с.
16. Чирва В.Я., Ярмолук С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія. – Львів: Бак., 2009. – 996 с.
17. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М. Высшая школа, 1966.– 504 с.
18. Яцимірський В.К., Павленко В.О., Савченко І.О., Воловенко Ю.М., Сиромятніков В.Г. Хімія для університетів. – К.: Ірпінь: Перун, 2010. – 432 с.

Рекомендована література

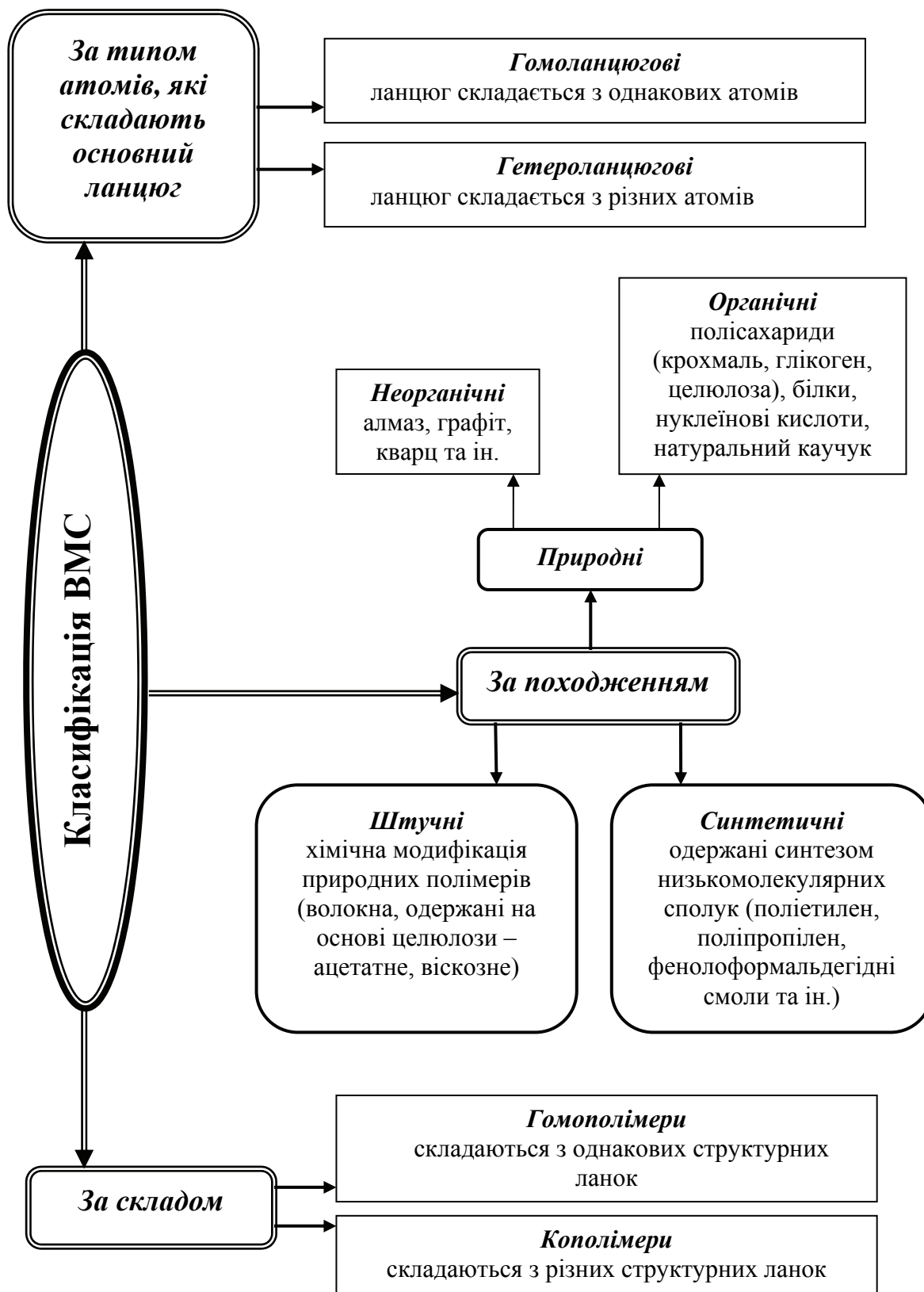
Додаткова література

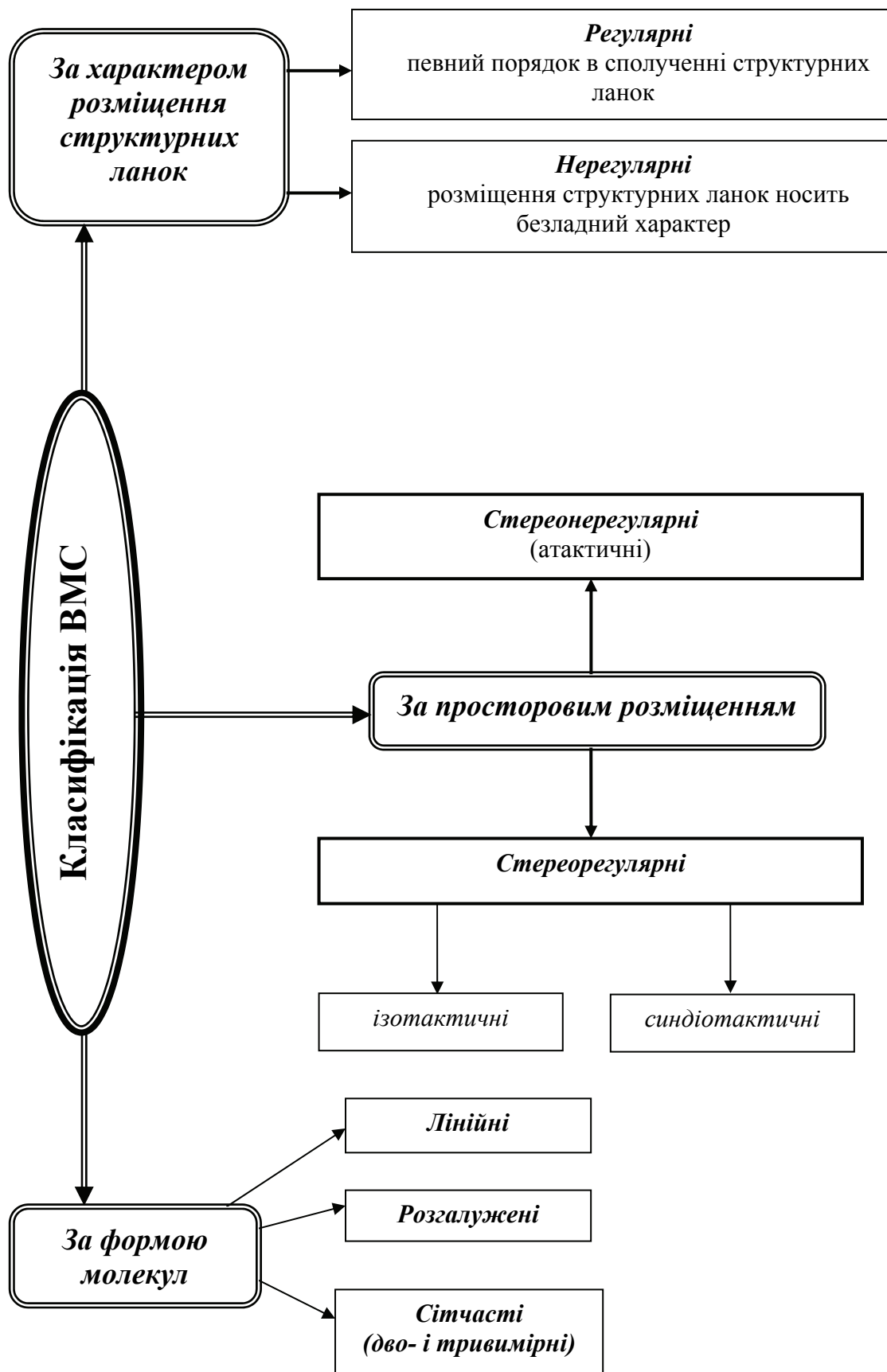
1. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. – М.: Мир, 1977. – 658 с.
2. Веселовская Т.К., Мачинская И.В., Прижилголовская Н.М., Горбунова В.М., Сушкевич Ю.И. Вопросы и задачи по органической химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 256 с.
3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 717 с.
4. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. – М.: Мир, 1979. – 832 с.
5. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1979. – 520 с.
6. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа, 1992. – 503 с.
7. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – Л.: Химия, 1967. – 328 с.
8. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: МГУ, 1979. – 238 с.
9. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи. – К.: Знання, 2009. – 548 с.
10. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2008. – 776 с.
11. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
12. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 752 с.
13. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Химия, 1974. – Т. 1. – 624 с. – Т. 2. – 744 с.
14. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: Просвещение, 1972. – 631 с.
15. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Б. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1973. – 624 с.
16. Потапов В.М. Стереохимия. – М.: Химия, 1976. – 695 с.
17. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1991. – 448 с.

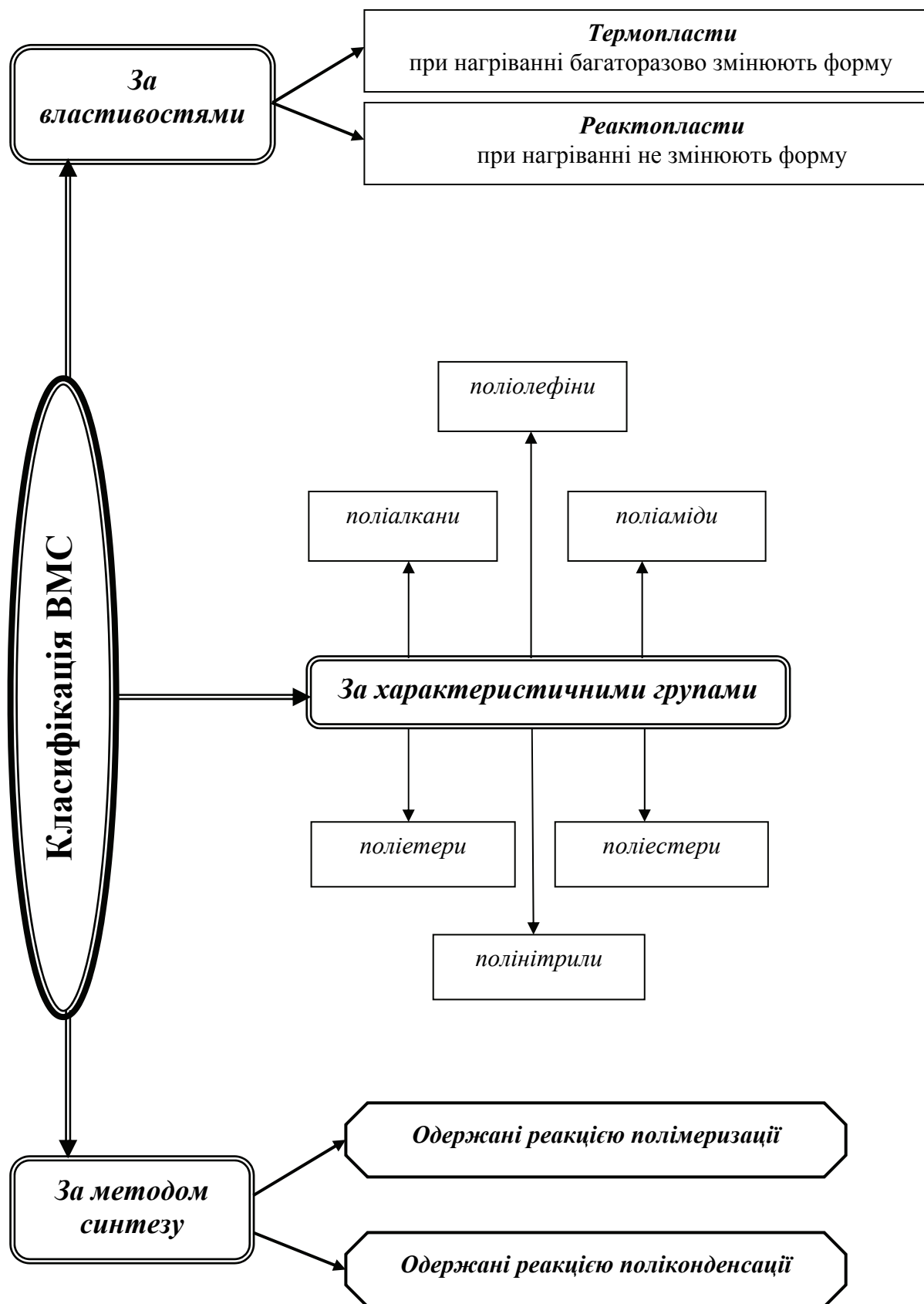








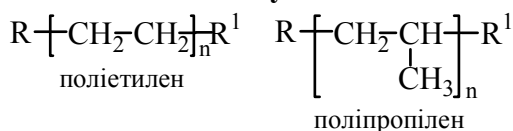




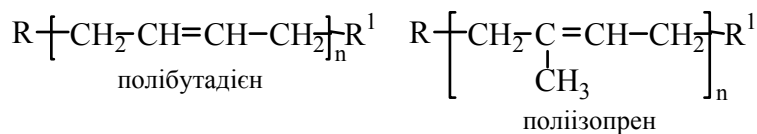
Класифікація ВМС за характеристичними групами

Карболоанцюгові полімери

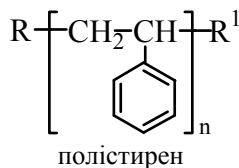
Насичені вуглеводні



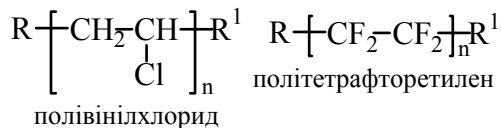
Ненасичені вуглеводні



Ароматичні вуглеводні та їх похідні



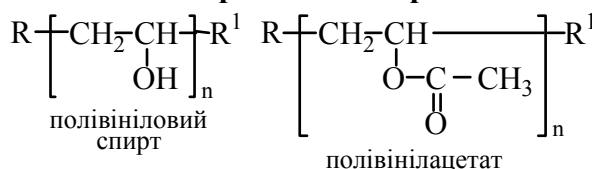
Галогенопохідні вуглеводнів



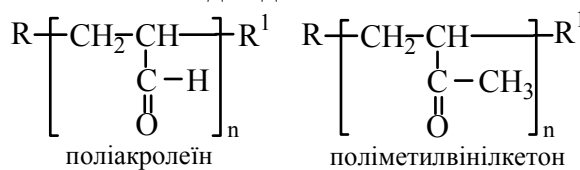
Класифікація ВМС за характеристичними групами

Карбонанцюгові полімери

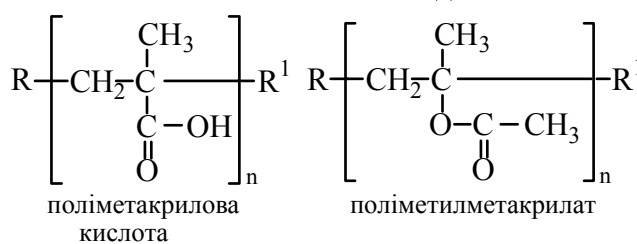
Спирти та їх естери



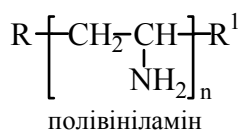
Альдегіди та кетони

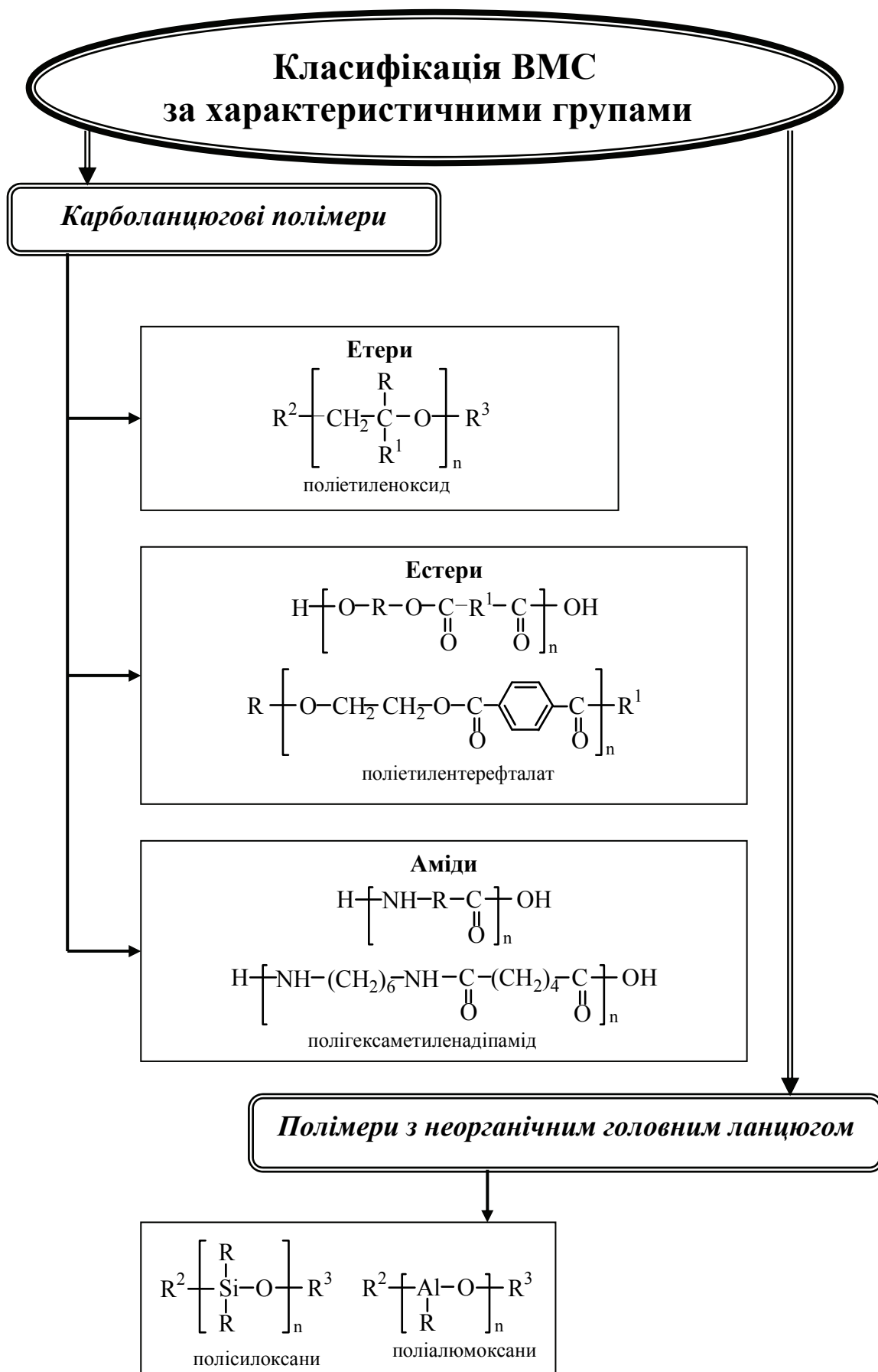


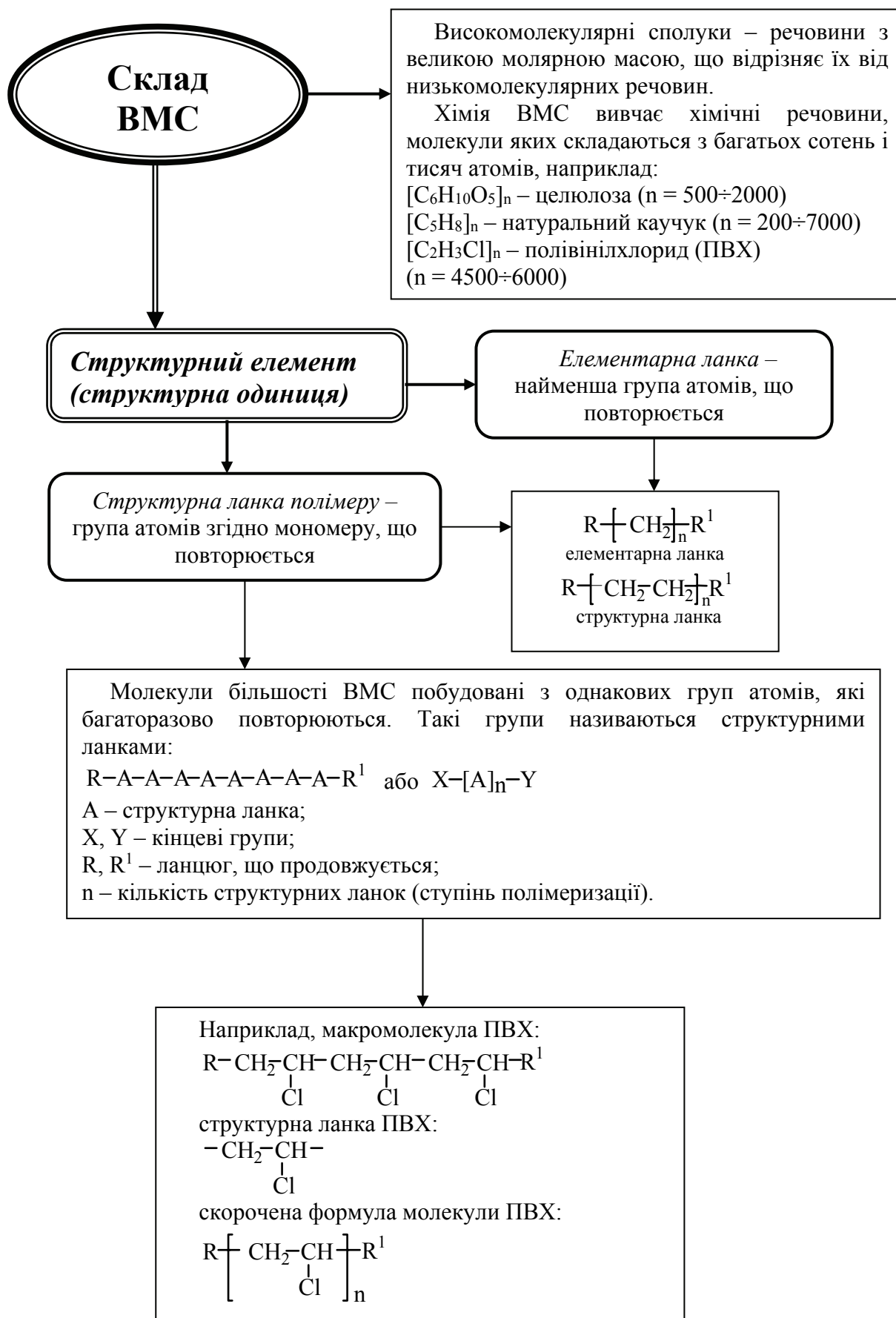
Кислоти та їх похідні

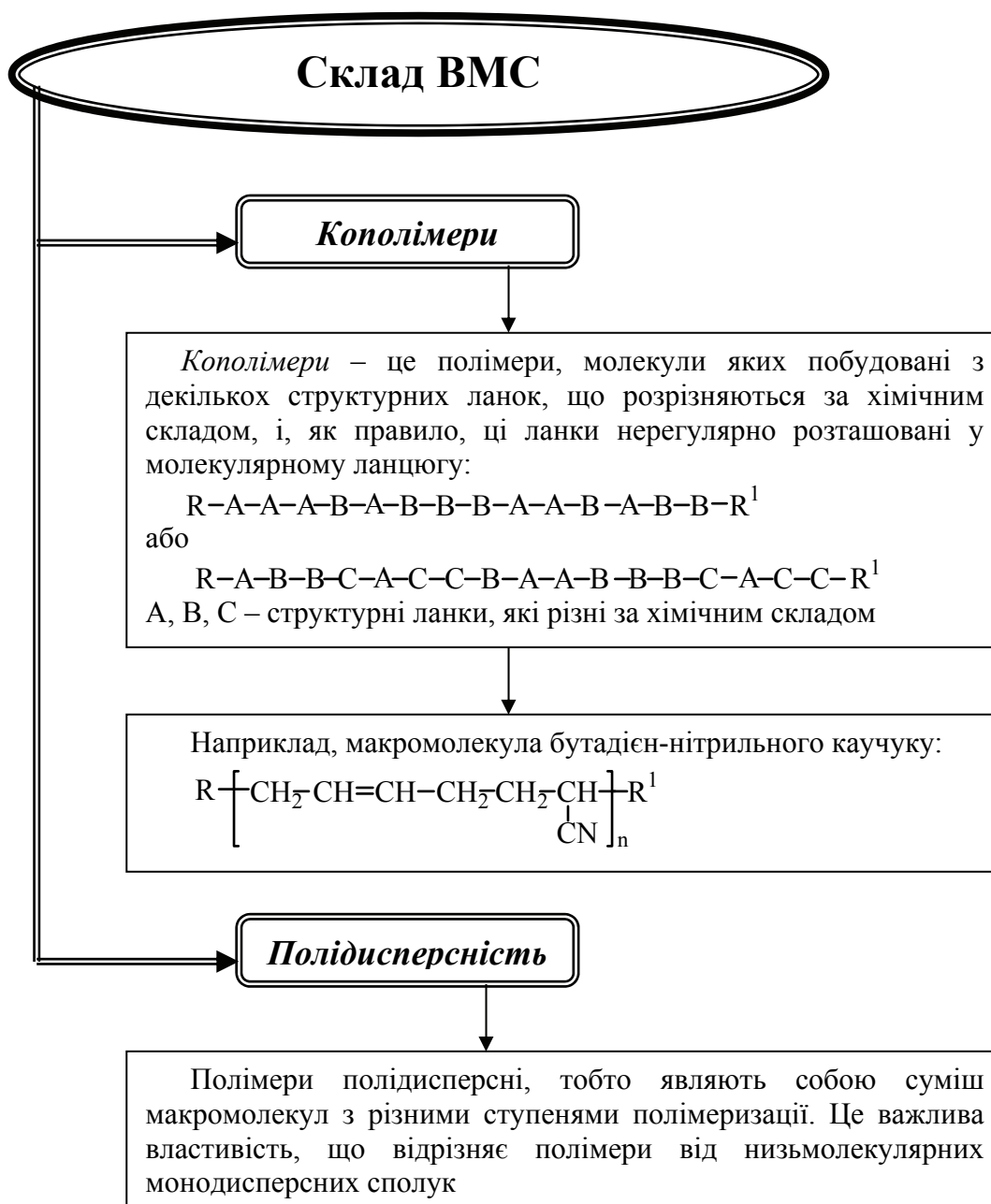


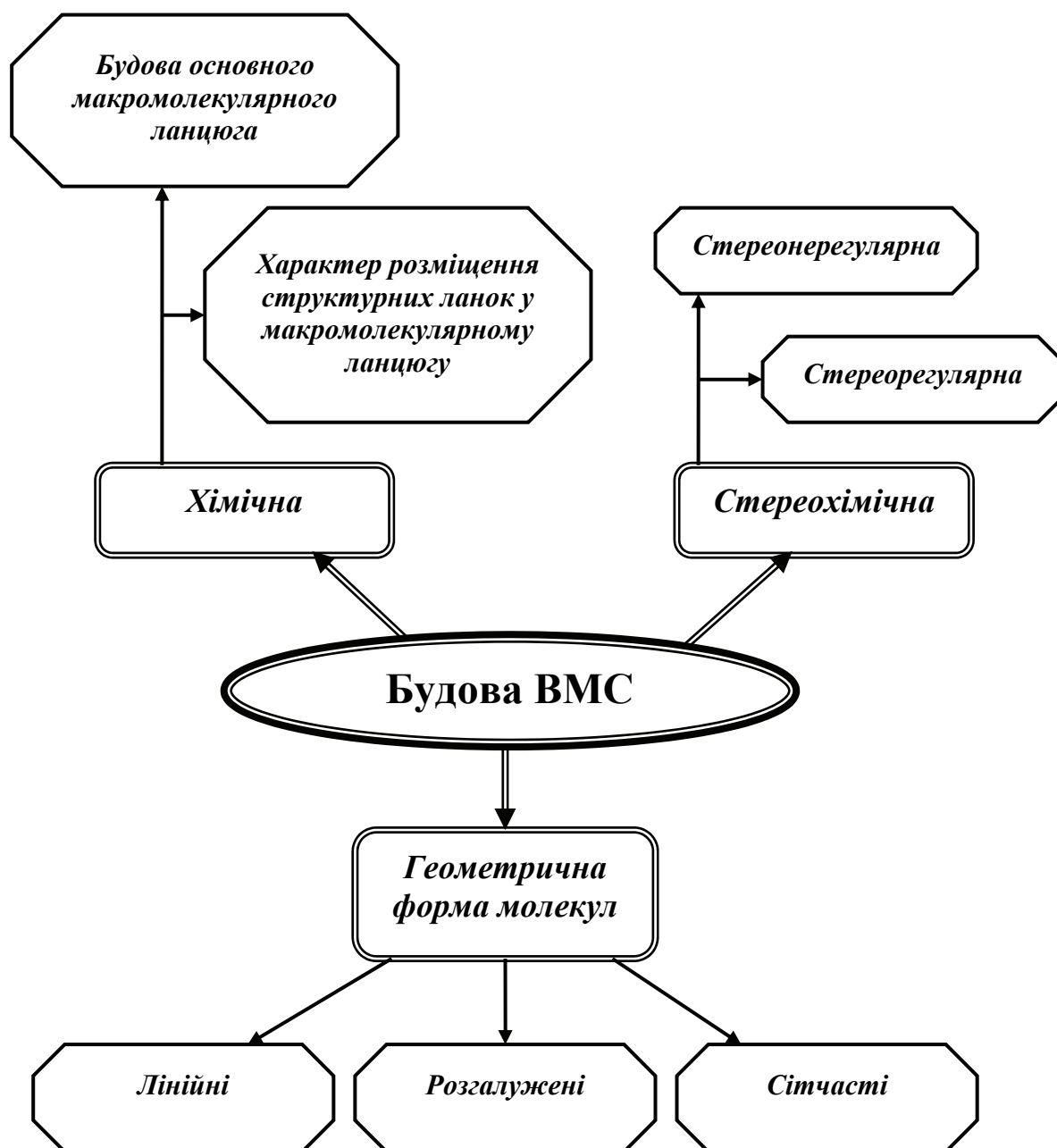
Аміни

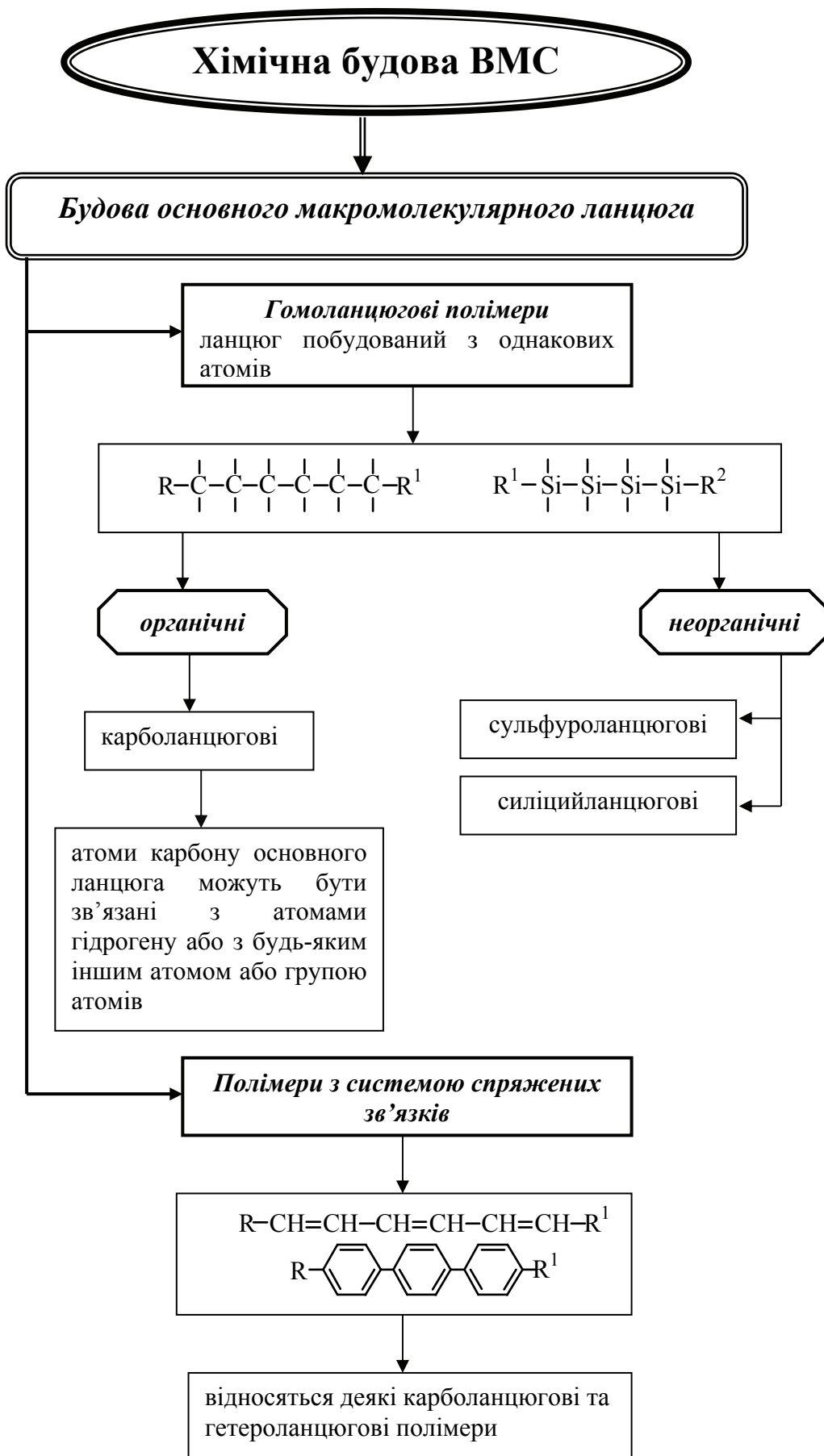


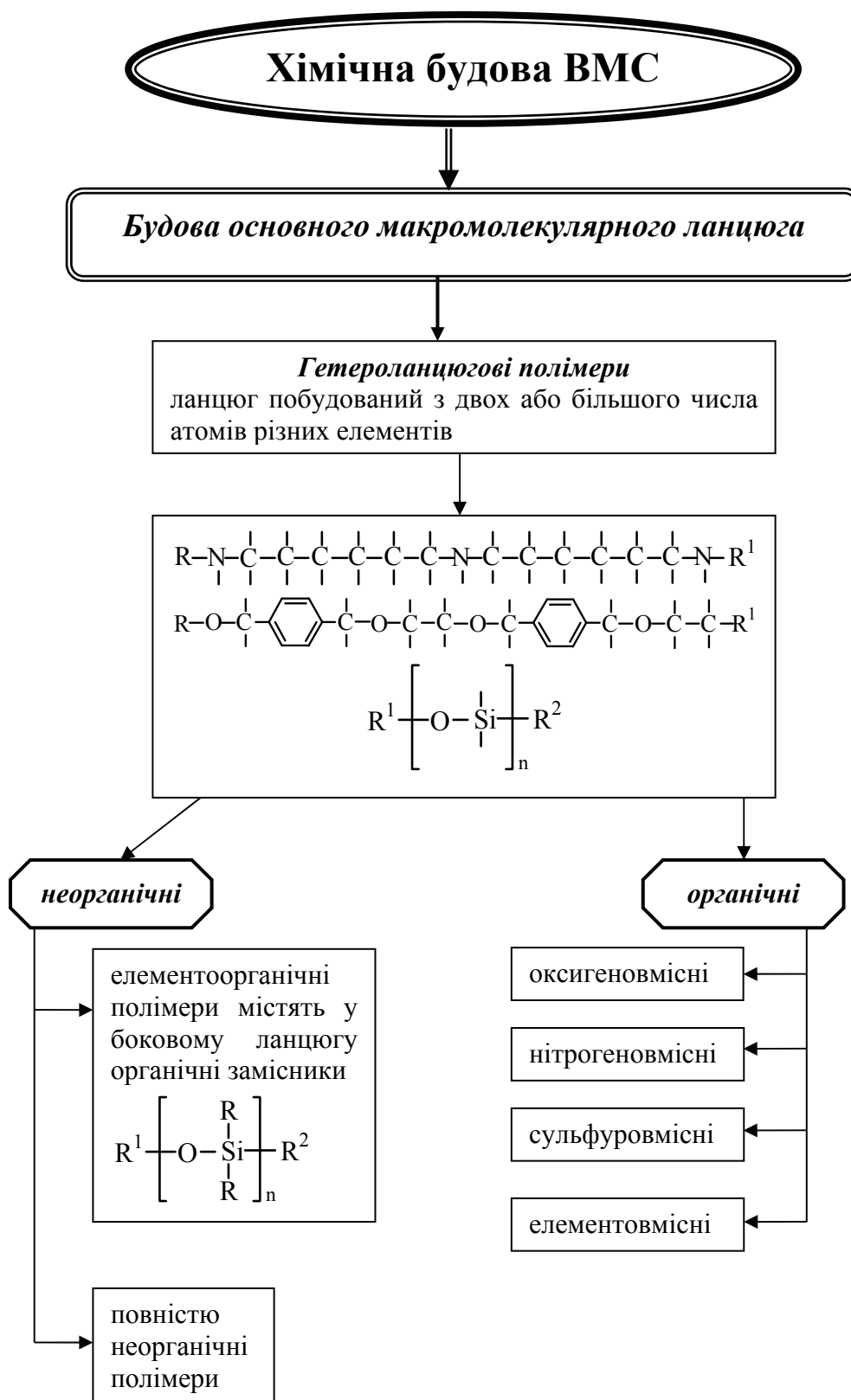










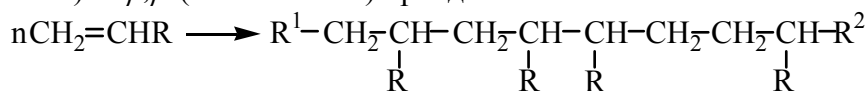


Хімічна будова ВМС

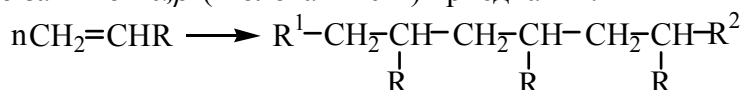
Характер розміщення структурних ланок у макромолекулярному ланцюгу

В полімерах α -заміщених етилену типу $[\text{CH}_2\text{-CHR}]_n$ замісники R (або інші характеристичні групи) в макромолекулярному ланцюгу можуть розташовуватися по різному. Різниця визначається порядком приєднання та конфігурацією структурних ланок в макромолекулі полімеру.

Молекули мономерів можуть з'єднуватися за типом α, α -("голова-голова") та β, β -("хвіст-хвіст") приєднання:



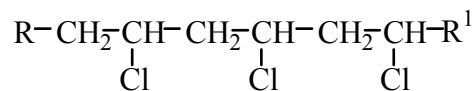
або за типом α, β -("голова-хвіст") приєднання:



Класифікація полімерів за розміщенням структурних ланок в макромолекулі

Регулярні полімери

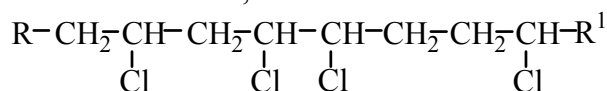
Структурні ланки з'єднані одна з одною в певній послідовності, наприклад, "голова-хвіст":



Відстань між боковими або характеристичними групами однакова на різних ділянках полімерного ланцюга

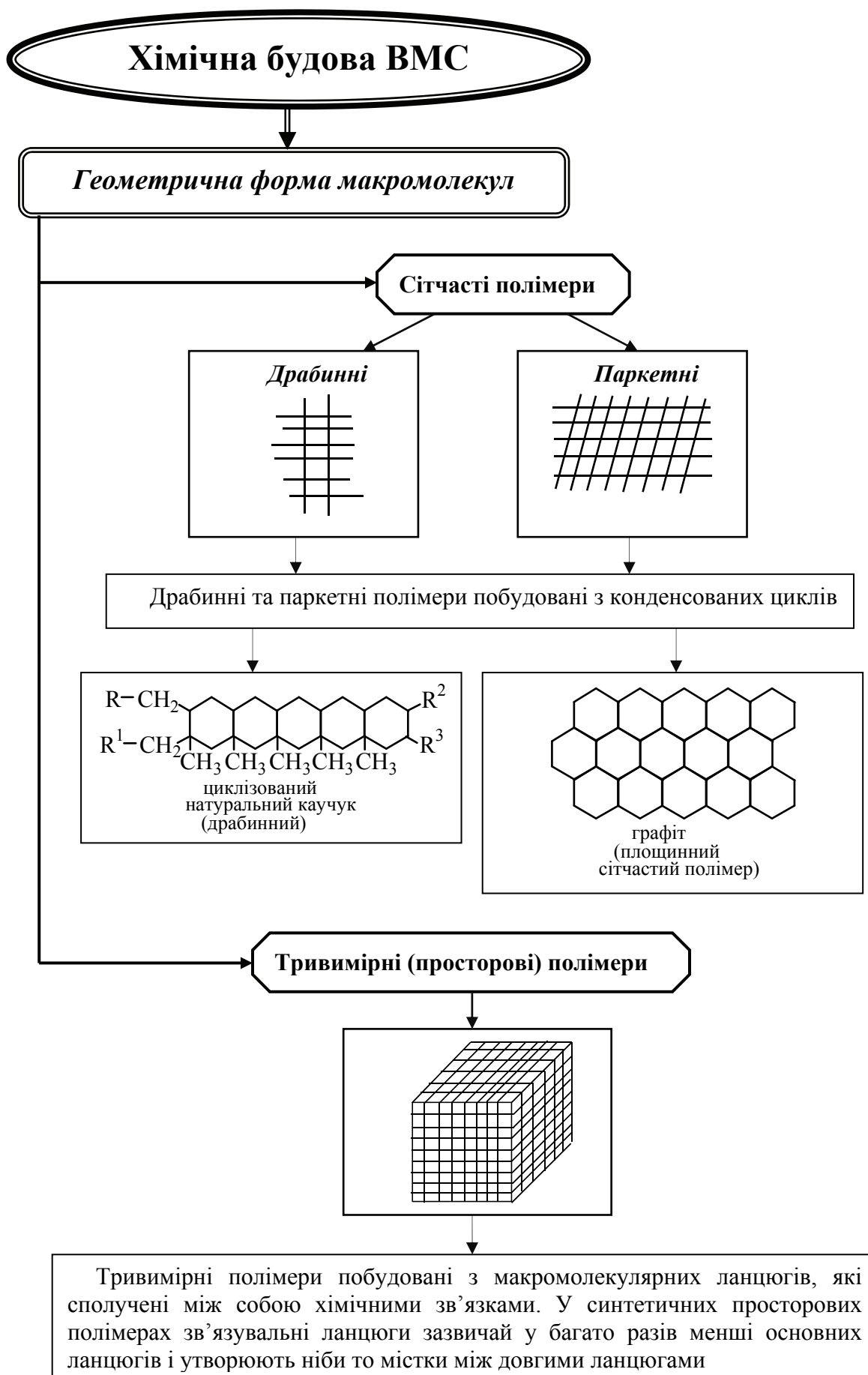
Нерегулярні полімери

Розташування структурних ланок в макромолекулі має безладний характер – то "голова-хвіст", то "голова-голова":



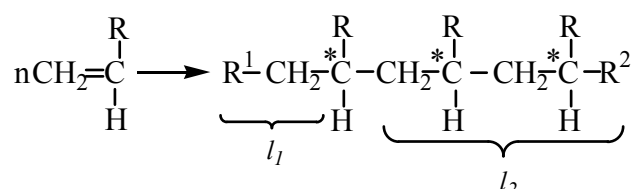
Відстань між боковими або характеристичними групами неоднакова на різних ділянках полімерного ланцюга





Сtereохімічна будова ВМС

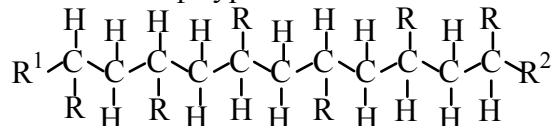
При полімеризації α -заміщених етилену третинні атоми карбону мономеру $=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{R}$ стають в полімері асиметричними:



Атом карбону C^* зв'язаний з чотирма різними замісниками: R , H , l_1 , l_2 (l_1 та l_2 – довжина ланцюга, $l_1 \neq l_2$). З'являється оптична ізомерія структурних ланок. В залежності від взаємного розташування мономерних молекул в момент приєднання, характер чергування R , H , l_1 та l_2 навколо асиметричного атома карбону може бути різним, з'являється або D - або L -конфігурація

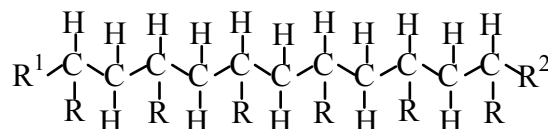
Сtereонерегулярні полімери атактичні

В полімерах безладно чергуються асиметричні атоми карбону D - та L -конфігурацій:



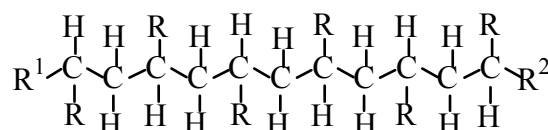
Сtereорегулярні полімери ізоактичні

В полімерах асиметричні атоми карбону мають будь-яку одну (D - або L -) конфігурацію:



сіндіоактичні

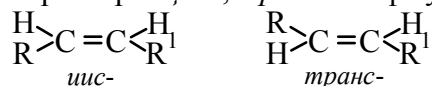
В полімерах асиметричні атоми карбону D - або L -конфігурації чергуються поперемінно:



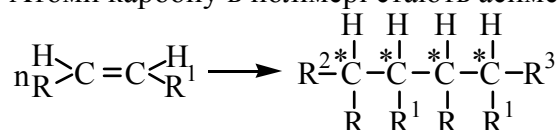
Стереохімічна будова ВМС

Стереорегулярні полімери можуть бути одержані з α,β -дизаміщених етилену типу $R-CH=CH-R^1$ (діізотактичні полімери).

Для таких мономерів характерні *цис*-, *транс*-конфігурації:

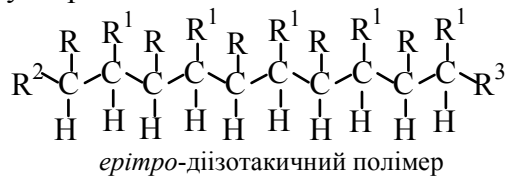


Атоми карбону в полімері стають асиметричними:

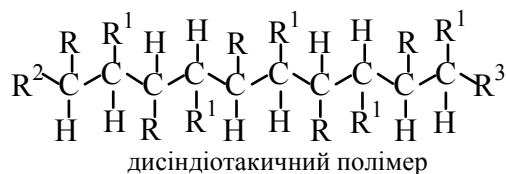


Будова полімерів α,β -дизаміщених етилену залежить не тільки від порядку чергування структурних ланок *D*- та *L*-конфігурації, але й від геометричної (*цис*-, *транс*-) ізомерії вихідного мономера

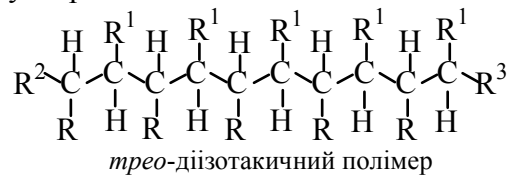
З *цис*-ізомеру мономера утворюється:



та



З *транс*-ізомеру мономера утворюється:

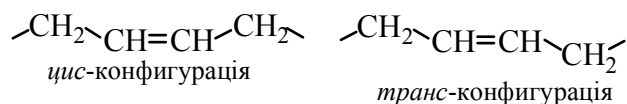


Аналогічні структури можливі при полімеризації мономерів типу $RCH=CHR$. Може відбуватися стереорегулярність по відношенню до одного замісника, але може відбуватися атактичність по відношенню до іншого

Сtereохімічна будова ВМС

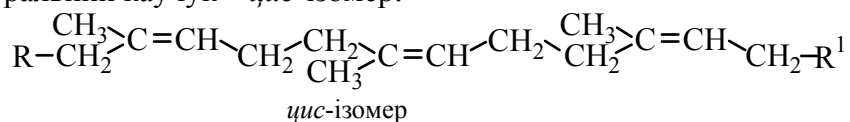
Геометрична ізомерія (цис-, транс-ізомерія)

При полімеризації дієнів, структурна ланка основного ланцюга є ненасиченою і, відповідно, може знаходитись у вигляді двох ізомерів: *цис-* або *транс-*:

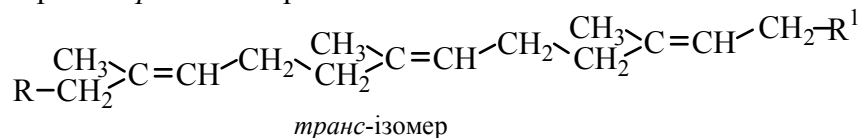


цис-, *транс-*Ізомерія структурних ланок макромолекул суттєво впливає на властивості полімеру.

Натуральний каучук – *цис*-ізомер:



Гутаперча – *транс*-ізомер:

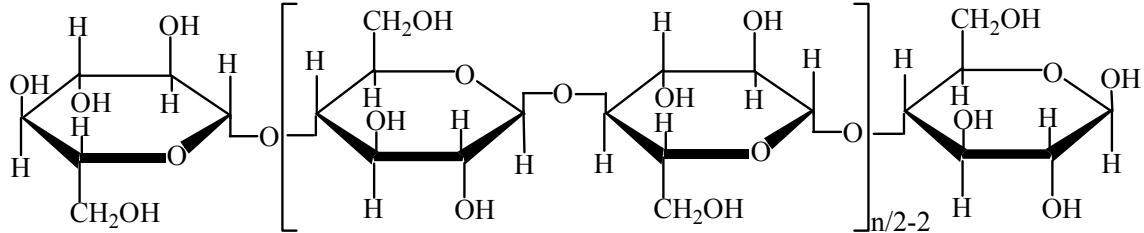


Сtereохімічна будова ВМС

В деяких випадках структурні ланки макромолекул, які мають однаковий хімічний склад, розрізняються за своєю просторовою будовою

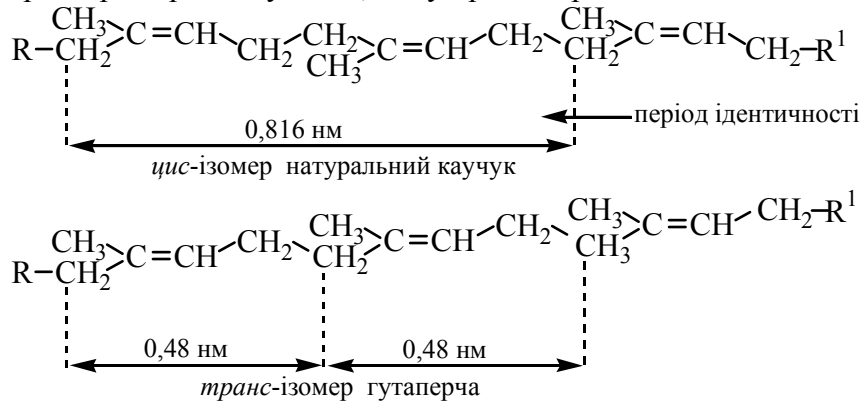
Період ідентичності – ділянки ланцюга макромолекули однакової просторової будови, які повторюються

В молекулі целюлози піранозні цикли β -D-целюлози повернуті відносно один одного на 180° :

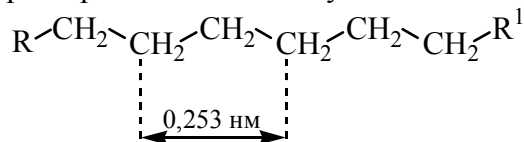


Простіша структурна одиниця макромолекули целюлози складається з двох структурних ланок та визначає період ідентичності

Натуральний каучук та гутаперча – однакові структурні ланки, але мають різне просторове розташування, тому і різні періоди ідентичності:



Макромолекула кристалічного поліетилену являє собою плоский зигзагоподібний карбоновий ланцюг, період ідентичності якого визначається розміром одного зигзагу:



Надмолекулярна будова ВМС

В залежності від співвідношення сил внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії, а також в залежності від того, в яких умовах знаходиться полімер (в розчині, в розплаві або в твердому стані) можна спостерігати як окремі макромолекули, так і певні агрегати, які містять від десятків до сотень і тисяч молекул

Складні агрегати, що утворені з великої кількості макромолекул в результаті дії міжмолекулярних сил, називаються надмолекулярними структурами полімерів.

Характер структуроутворення в полімерах залежить як від властивостей макромолекул, так і від зовнішніх умов, в яких відбувається формування надмолекулярних структур

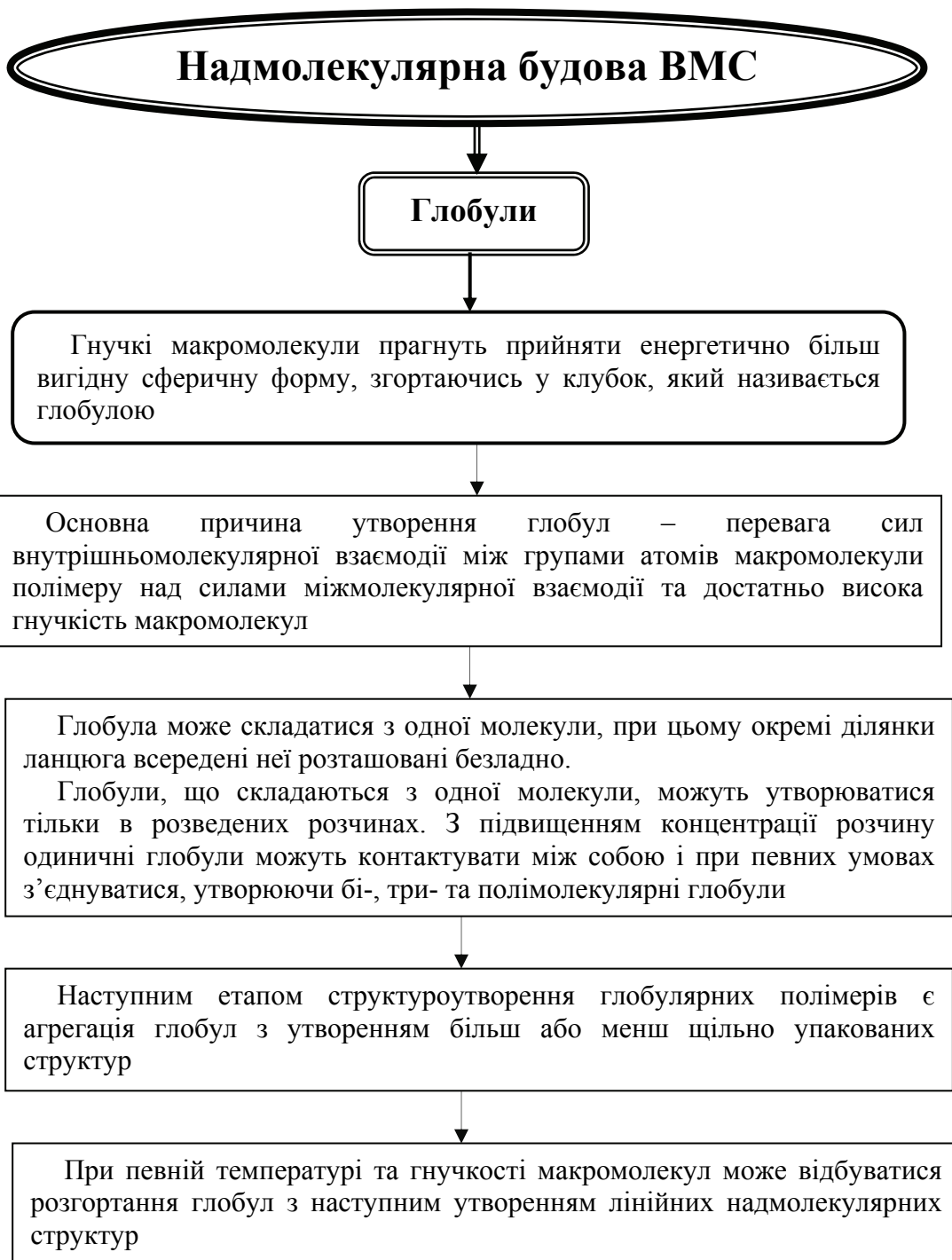
Глобули

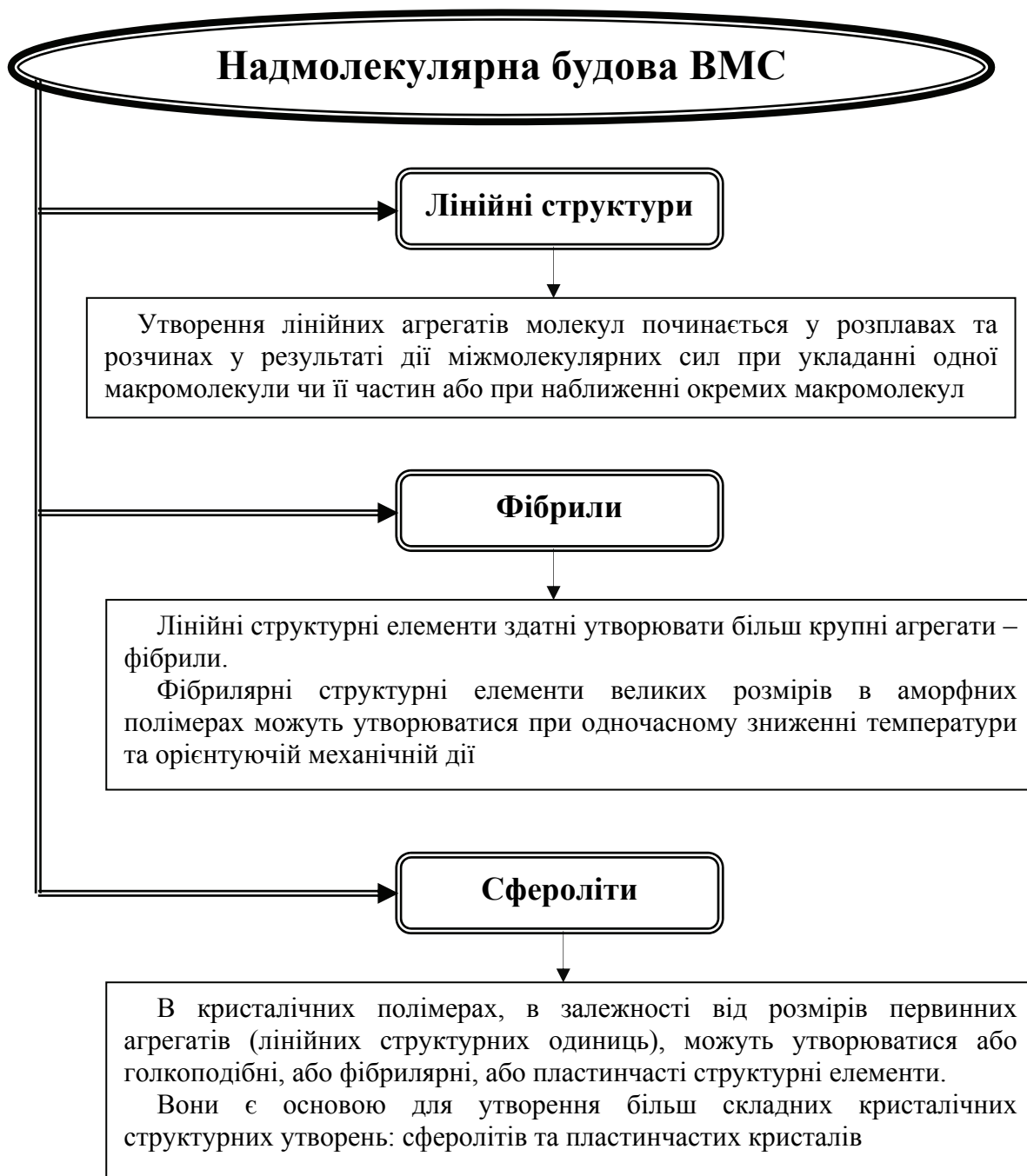
Фібрили

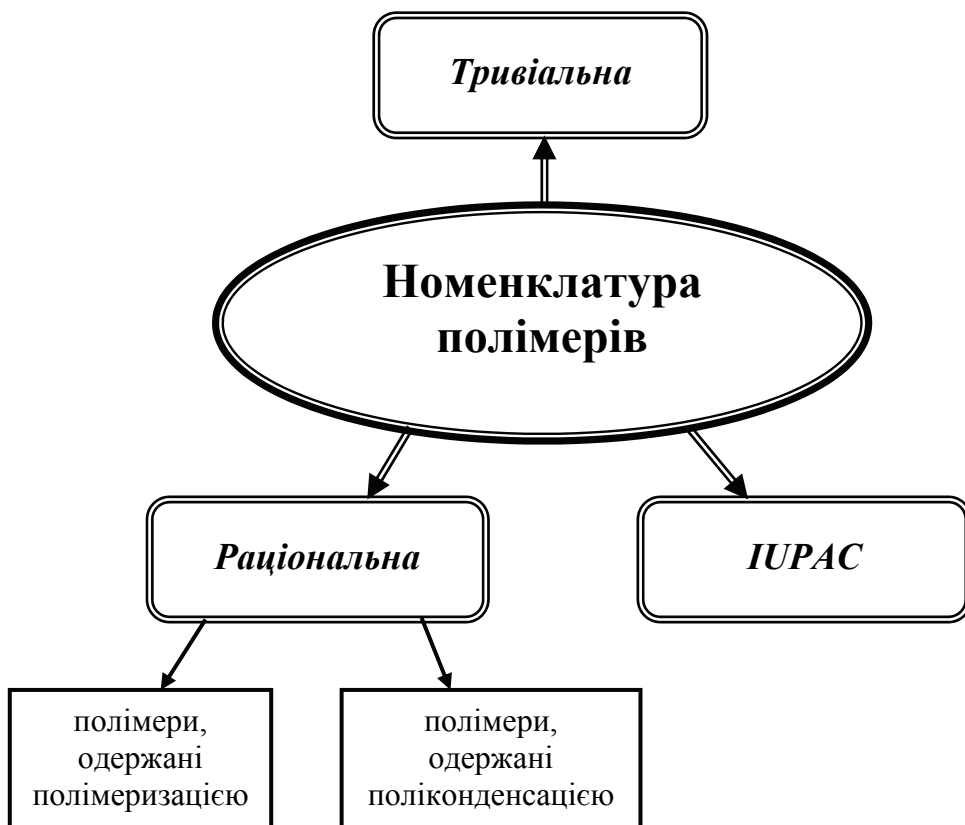
Сфероліти

Пластинчасті
кристали

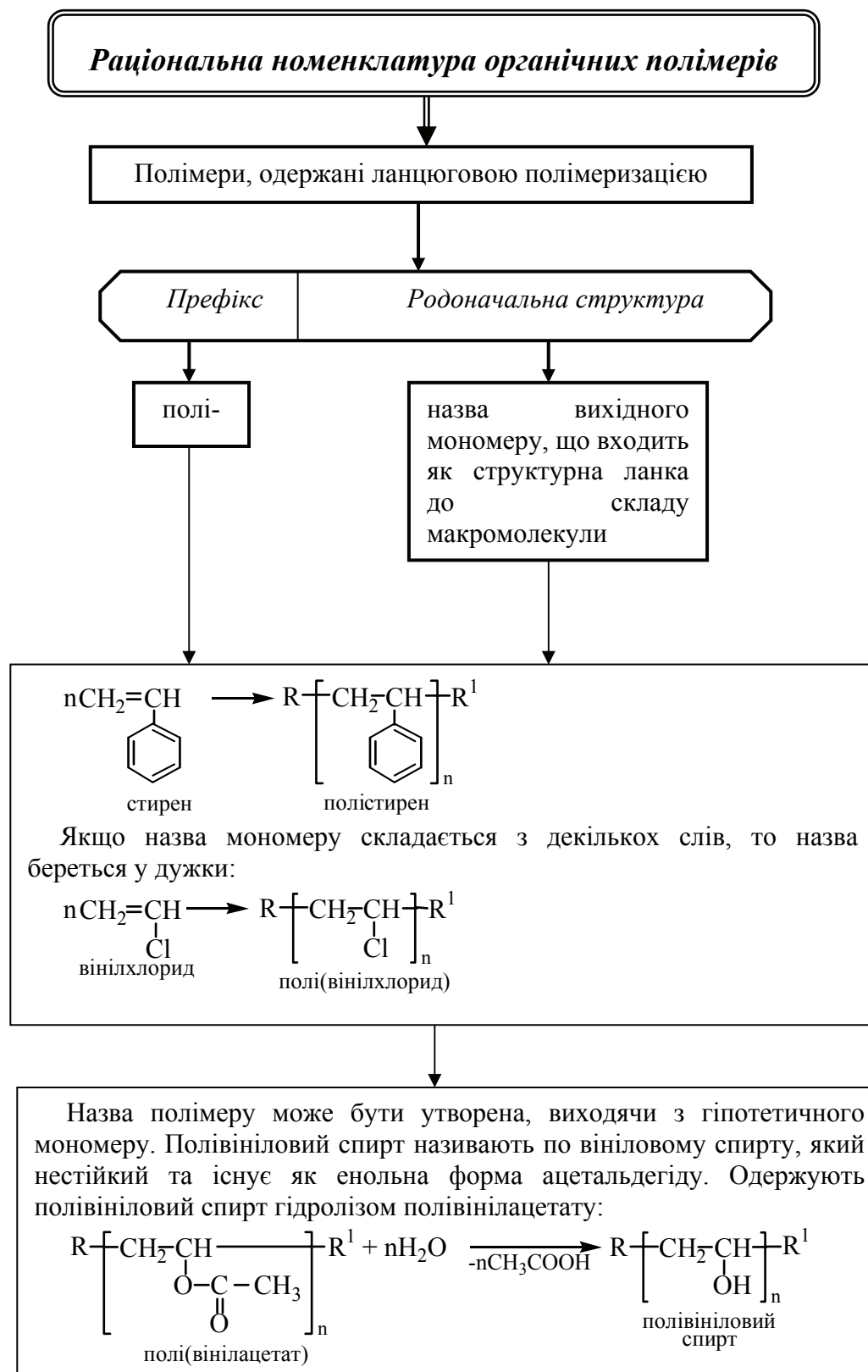
Лінійні
структури





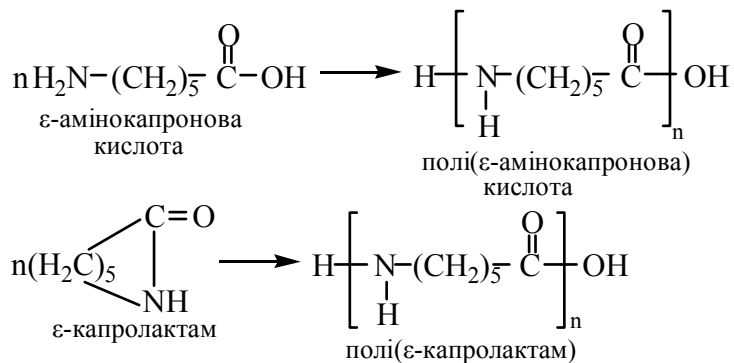




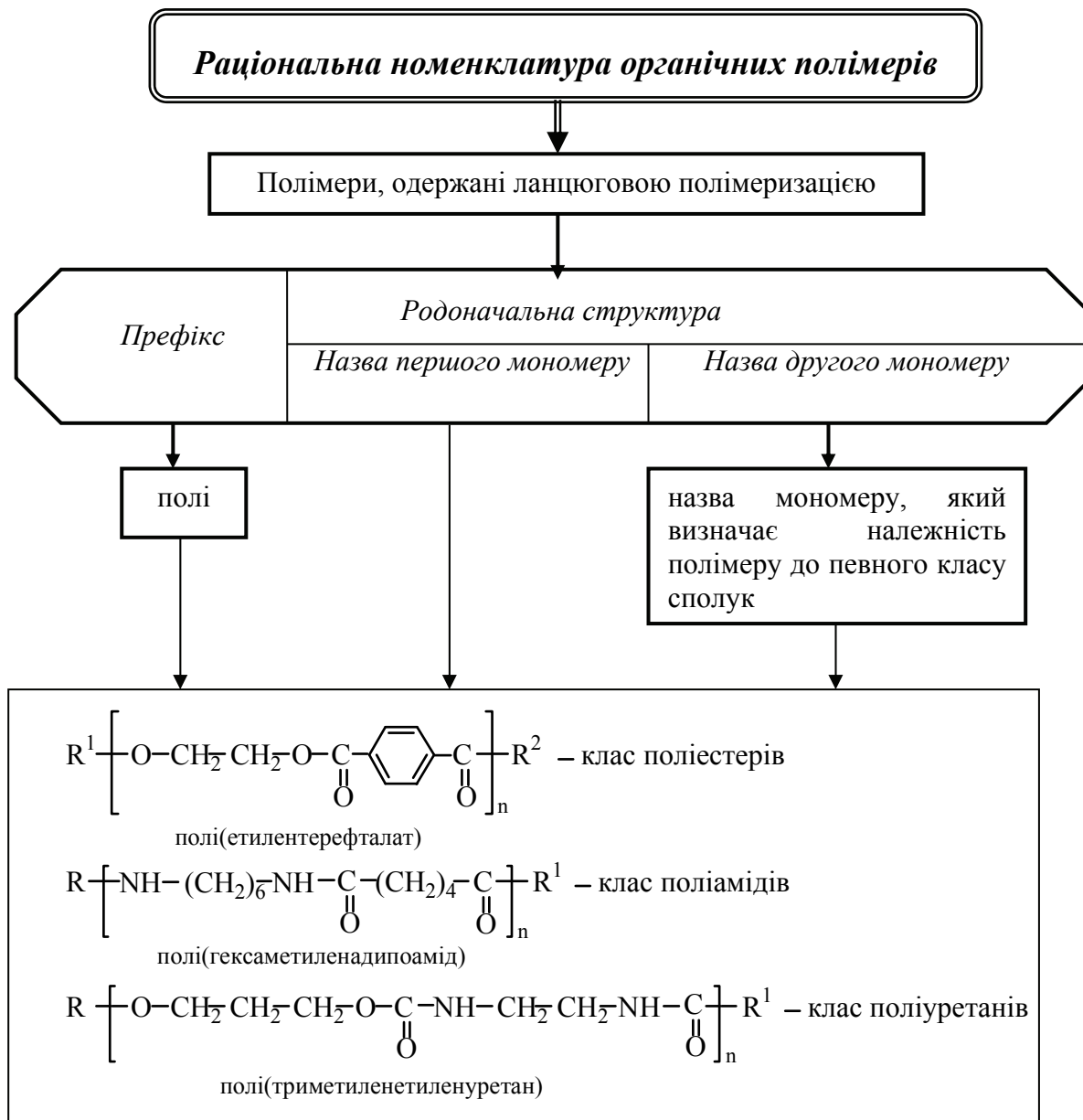


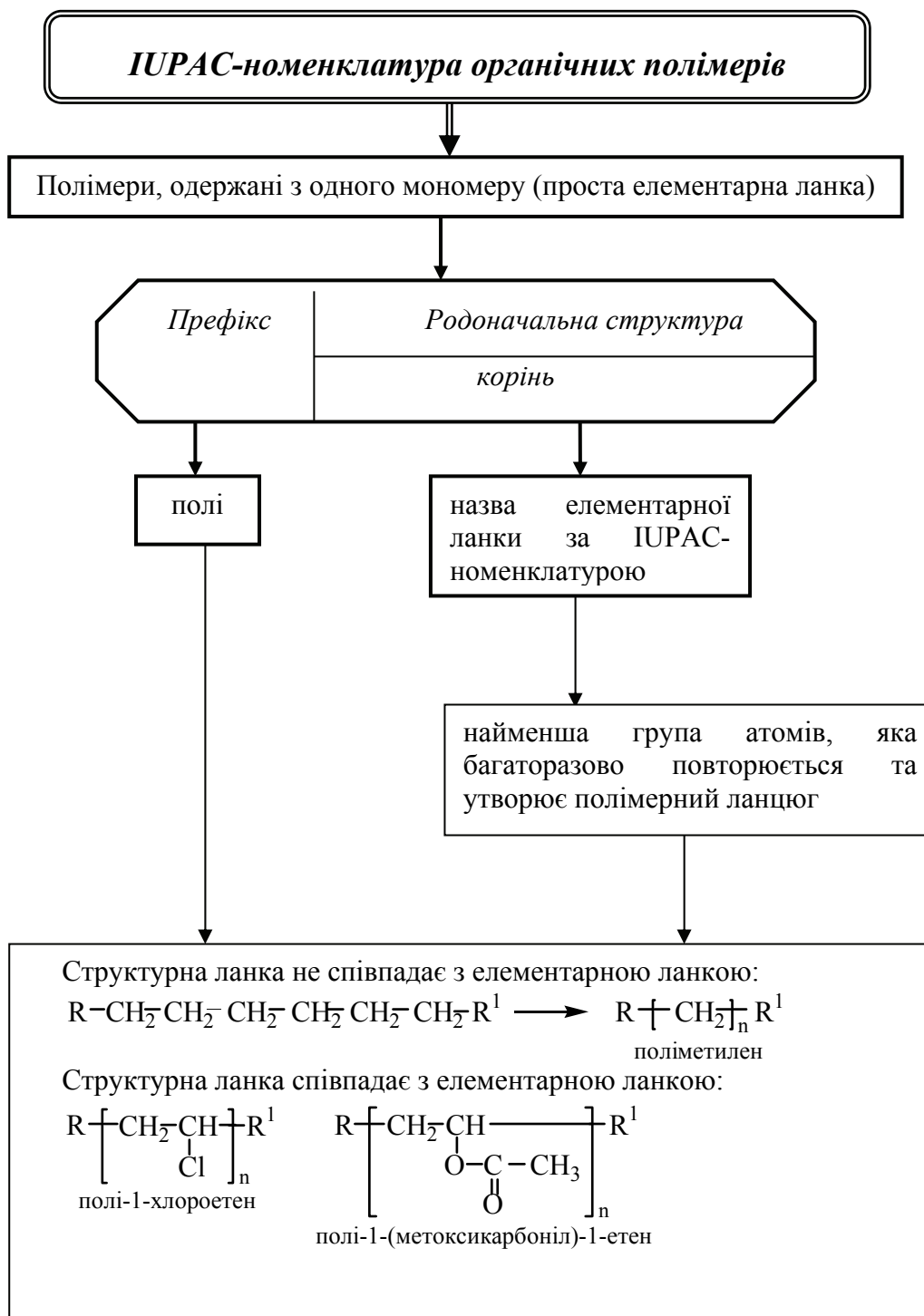
Раціональна номенклатура органічних полімерів

Коли один і той же полімер може бути одержаний з різних мономерів, виникає подвійність у назві, це характерно для поліестерів та поліамідів:



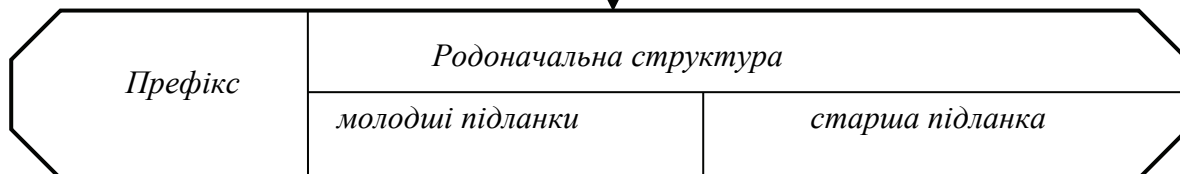
Така номенклатура використовується для достатньо відомих полімерів





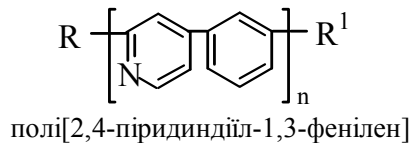
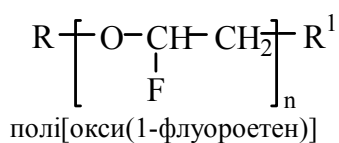
IUPAC-номенклатура органічних полімерів

Полімери, одержані з двох і більше мономерів
(елементарна ланка складається з декількох підланок)



полі-

атоми та підланки розташовуються у складовій
повторюваній ланці у порядку зменшення
старшинства зліва направо, шлях між підланками
повинен бути найбільш коротким



IUPAC-номенклатура органічних полімерів**Правила старшинства підланок**

1. Усі гетероатоми є старшими по відношенню до карбону. Серед них старшинство визначається положенням у періодичній системі. Старшинство зменшується при переміщенні від правого верхнього кута періодичної таблиці до лівого нижнього по групам. Ряд старшинства починається з флуору.

Старшинство зменшується у послідовності:
F, Cl, Br ... O, S, Se, ... N, P, As, Sb ... Fr

2. Старшинство підланок визначається рядом:
гетероцикли > гетероатоми або підланки, які містять гетероатоми > карбоцикли > ациклічні підланки.

Наявність будь-яких замісників не змінює порядок старшинства підланок. При інших рівних умовах перевагою володіють ті з них, у яких число, що характеризує положення замісників, є найменшим

3. Гетероцикли за старшинством розташовуються у ряд:
нітрогеновмісні гетероцикли > гетероцикли, які містять разом з нітрогеном інші гетероатоми, старшинство яких визначається у відповідності до пункту 1 > системи з найбільшою кількістю кілець > системи з найбільшим циклом > цикл з найбільшою кількістю гетероатомів > системи з найбільшою кількістю гетероатомів > системи з найбільшим асортиментом гетероатомів. При інших рівних умовах ненасичені цикли мають переваги

IUPAC-номенклатура органічних полімерів

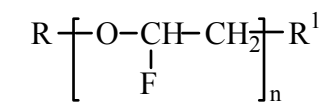
Правила старшинства підланок

4. Карбоциклічні угруповання, які містять найбільшу кількість циклів > системи з найбільшим індивідуальним циклом > системи з найбільшою кількістю загальних атомів у всіх циклах > системи з найменшим числом, яке характеризує місця сполучення циклів > системи з найбільшою ненасиченністю

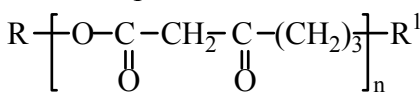
Якщо у основному ланцюгу є атоми та цикли одного типу, послідовність їх розташування визначається алфавітним порядком замісників

Напрямок нумерації атомів в циклах повинен приводити до найменшої цифри, яка характеризує положення замісника

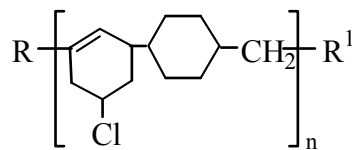
Приклади



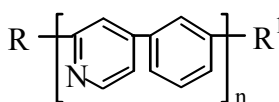
полі[окси(1-флуороетен)]



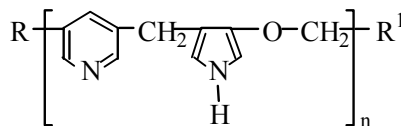
полі[окси(1,3-діоксигексаметилен)]



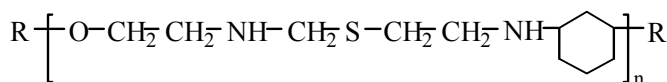
полі[5-хлоро-1-циклогексен-1,3-ілен-1,4-циклогексилен-метилен]



полі[2,4-піридинділ-1,3-фенілен]



полі[3,5-піридинділметилен-пірол-3,4-ділоксиметилен] або полі[3,5-піридинділметилокси-пірол-3,4-ділметилен]



полі[1,3-оксиетенімінометилентіо-етенаміно]циклогексан

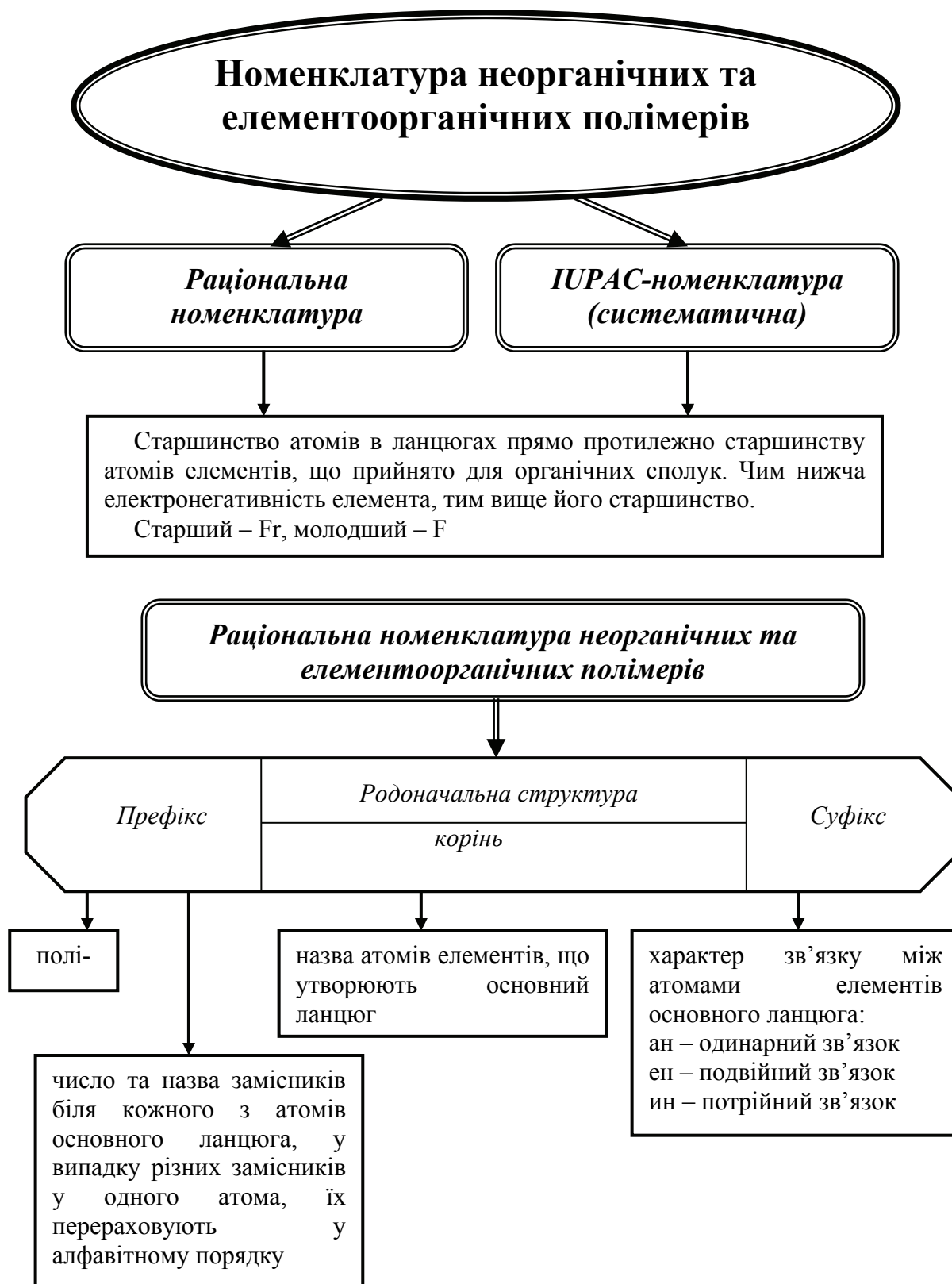
Номенклатура органічних полімерів



Назви деяких регулярних лінійних полімерів		
Формула структурної ланки полімеру	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
$R \left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n R^1$	поліетилен	поліметилен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n R^1$	поліпропілен	полі-1-метилетен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n R^1$	поліізобутилен	полі-1,1-диметилетен
$R \left[\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n R^1$	полібутадієн	полі-1-бутен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n R^1$	поліізопрен	полі-1-метилбут-2-єн
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n R^1$	полістирен	полі-1-фенілетен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n R^1$	поліакрилонітрил	полі-1-ціаноєтен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n R^1$	полівініловий спирт	полі-1-гідроксиєтен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n R^1$	полівінілацетат	полі-1-єтаноатєтен
$R \left[\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n R^1$	полівінілхлорид	полі-1-хлорєтен

Номенклатура органічних полімерів

Назви деяких регулярних лінійних полімерів		
Формула структурної ланки полімеру	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
$R \left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n R^1$	політетрафтор-етилен	полідифлуоро-метилен
$R \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n R^1$	поліметилакрилат	полі-1-(метоксикарбоніл)-етен
$R \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n R^1$	поліметилмет-акрилат	полі-1-(метоксикарбоніл)-1-метилетен
$R \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n R^1$	поліетиленоксид	поліоксиетен
$R^1 \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n R^2$	поліетилен-терефталат	поліоксиетен-окситерефталойл (поліоксиетенокси-1,4-діоксифенілен)
$R \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N} - (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n R^1$	полі-ε-капроамід	поліаміно-(1-оксогексаметен)
$R \left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} \right]_n R^1$	полігексаметилен-адипамід	полііміно-(1,6-діоксогексаметилен)іміногекса-етен
$R \left[\text{O} - \text{CH}_2 \right]_n R^1$	поліформальдегід	поліоксиметилен

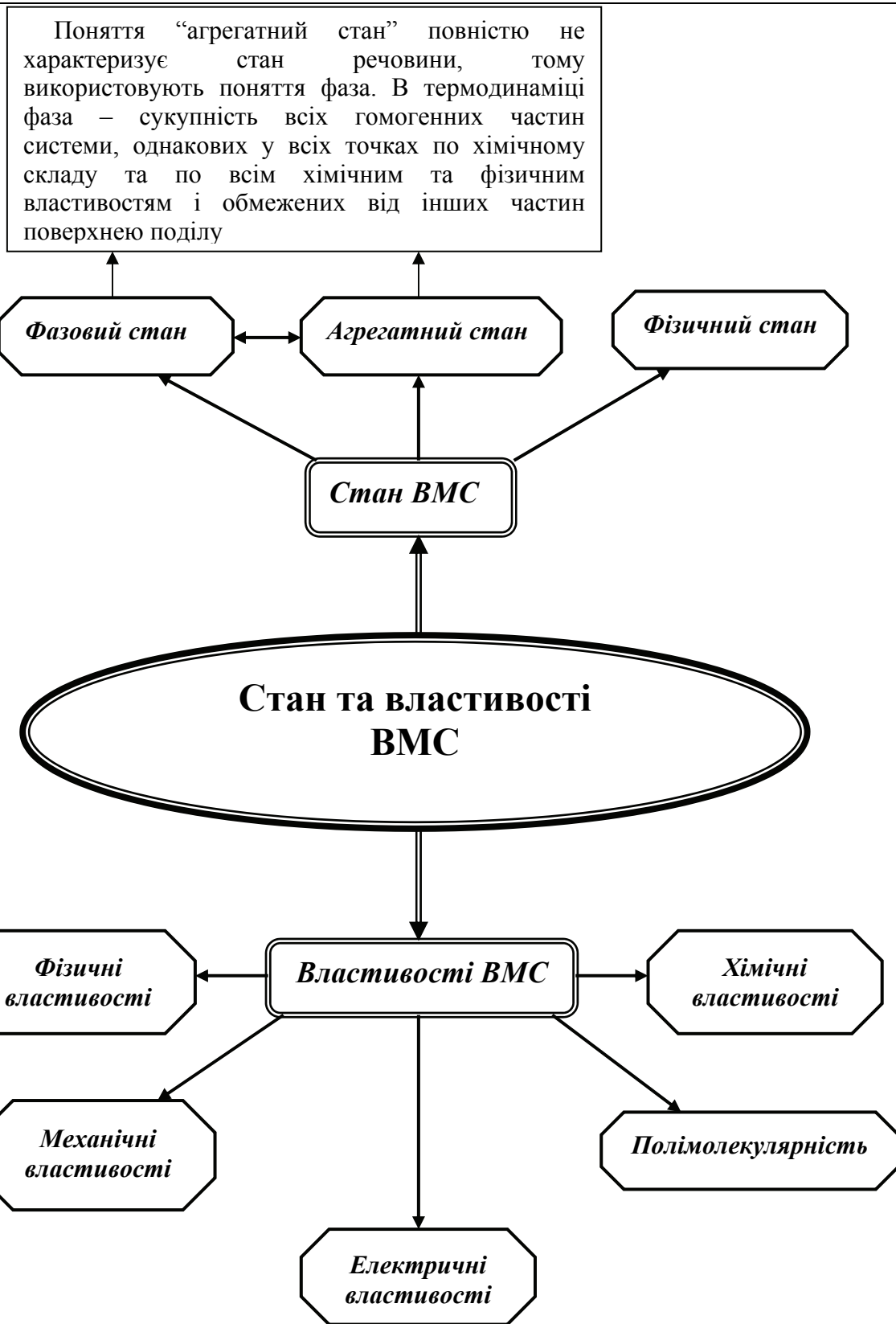


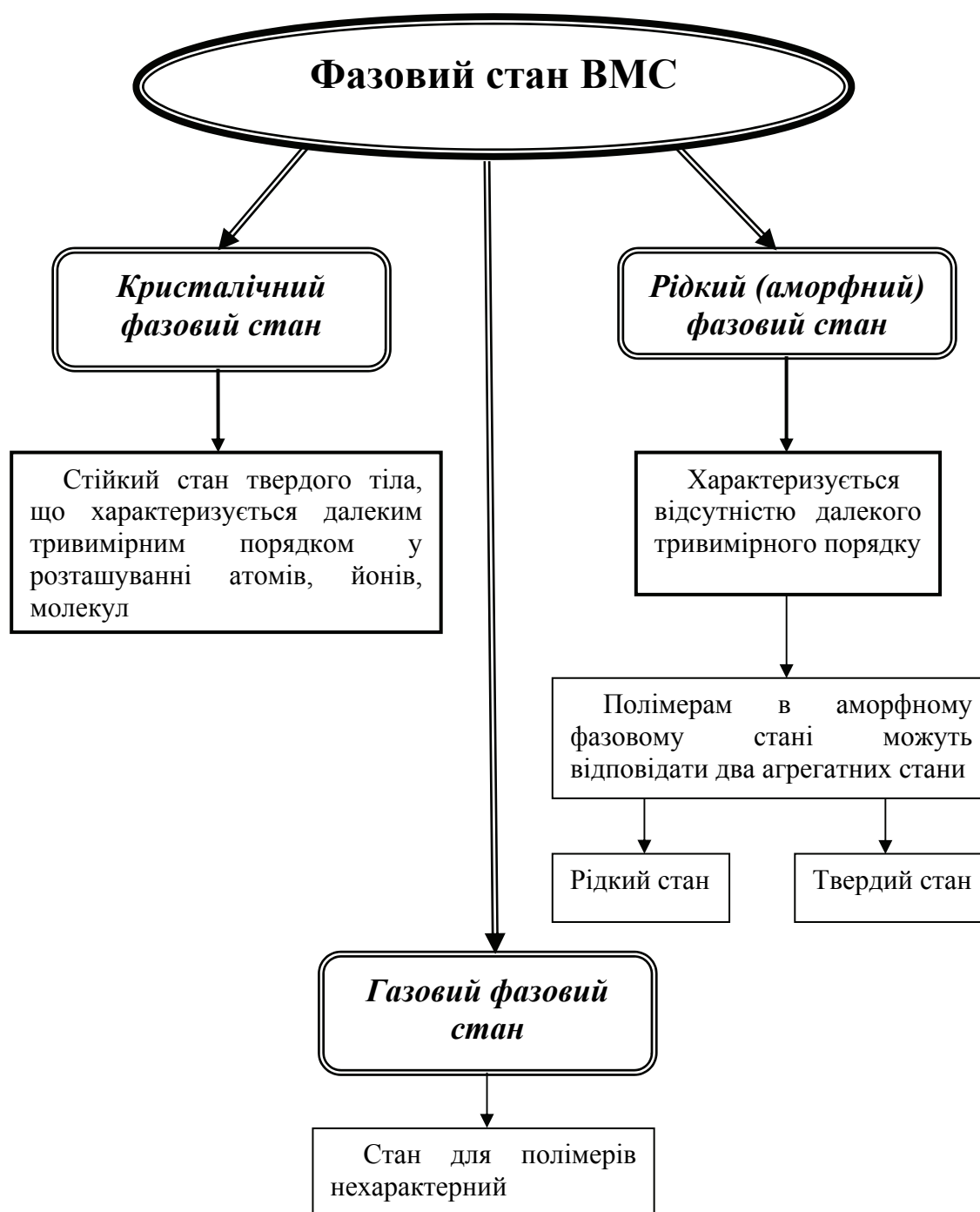


Номенклатура неорганічних та елементоорганічних полімерів

Назви деяких регулярних лінійних полімерів

Формула структурної ланки полімеру	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
$R - \text{S} - R^1$	полімерна сірка	катена-полі[сульфур]
$R - \left[\begin{array}{c} n\text{-C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] - R^1$	полі- <i>n</i> -гексилметилсиліцій	катена-полі[<i>n</i> -гексилметилсиліцій]
$R - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Sn} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] - R^1$	полідиметилстанан	катена-полі[диметилстанум]
$R - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] - R^1$	поліметилфеніл-сілоксан	катена-полі[метилфенілсиліцій- μ -оксо]
$R - \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{N} = \text{P} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right] - R^1$	полідихлорофосфазен, полі[нітрилодихлорофосфораніліден]	катена-полі[дихлорофосфор- μ -нітрило]
$R - \left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{Si} - & \text{Si} \\ & \\ \text{F} & \text{CH}_3 \end{array} \right] - R^1$	полі-1,1-диметил-2,2-дифтор-дисиліцій-1,2-дііл	катена-полі[диметилсиліцій-дифлуоросиліцій]
$R - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BH}_2 - \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] - R^1$	полібордиметилазан	катена-полі[(дигідробор)- μ -(диметиламідо)]





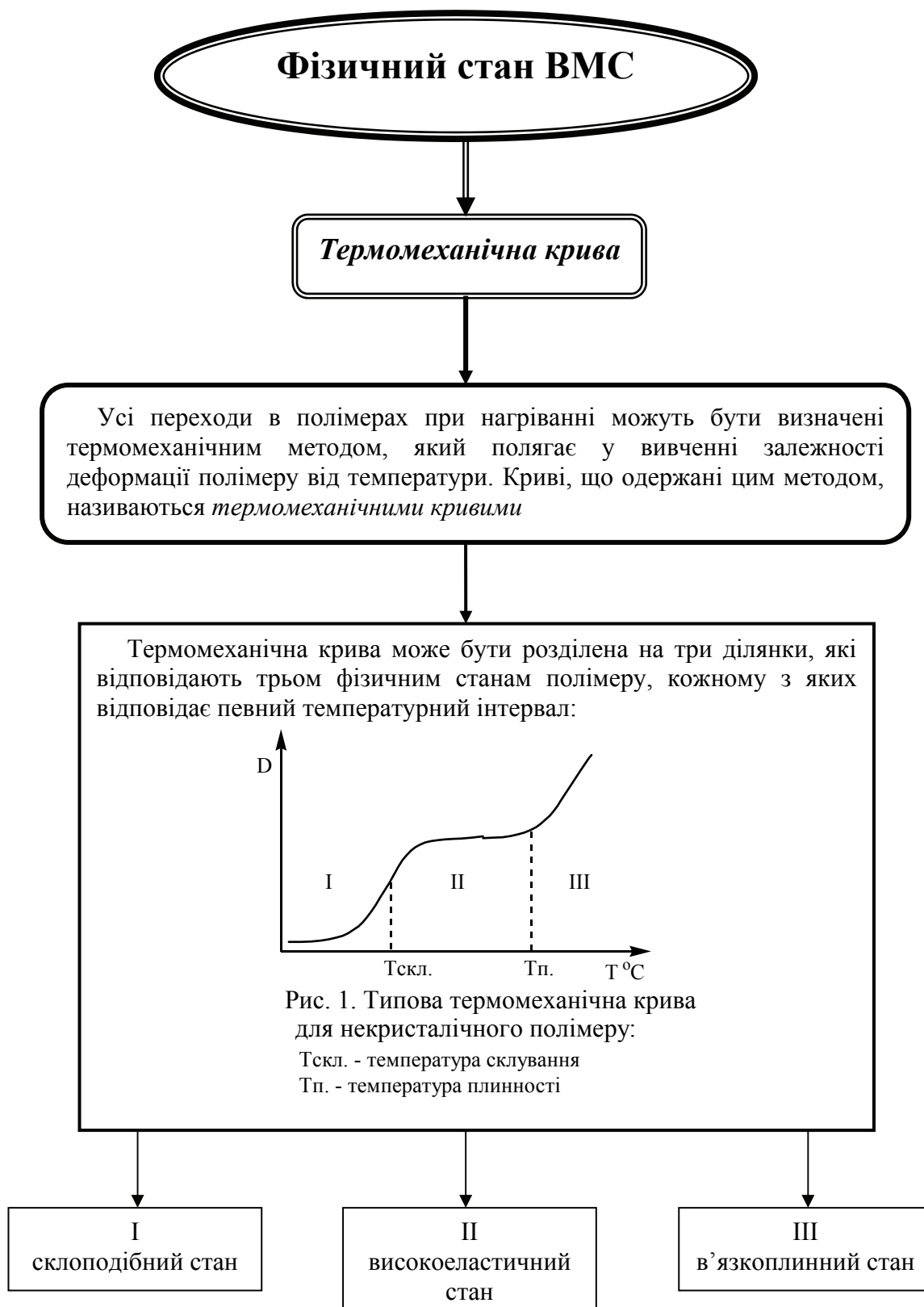
Аморфний фазовий стан ВМС

Аморфний фазовий стан полімеру характеризується відсутністю далекого порядку, флуктаційним близьким порядком у розташуванні молекул, стійкість якого залежить від агрегатного стану речовини, ізотропії форми та фізичних властивостей, а також відсутністю чіткої точки плавлення

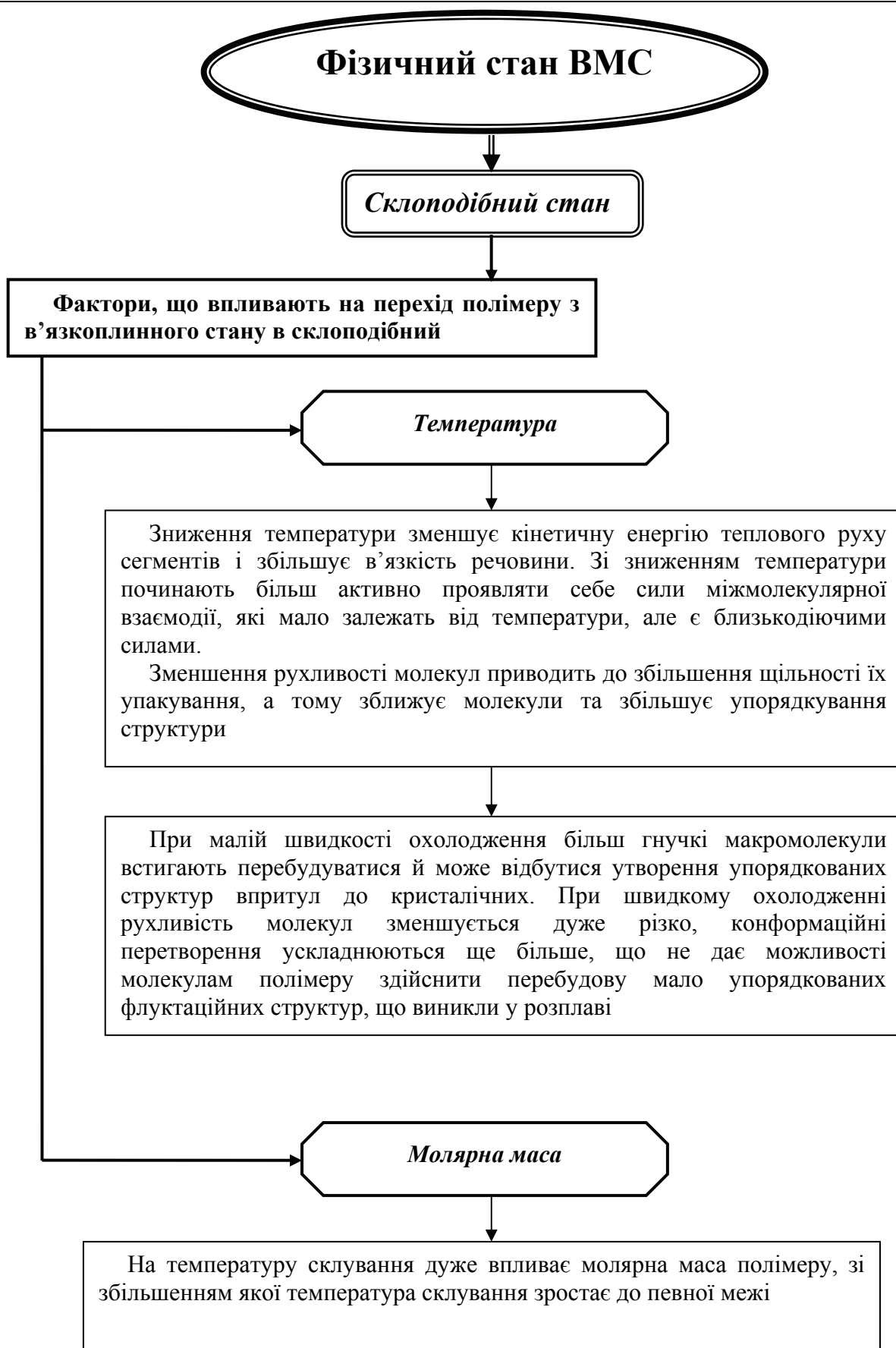
Переходи з твердого стану в рідкий та навпаки в аморфних речовинах взагалі і в полімерах зокрема не є фазовими переходами, так як у твердому стані зберігається той самий порядок, що і в рідкому стані

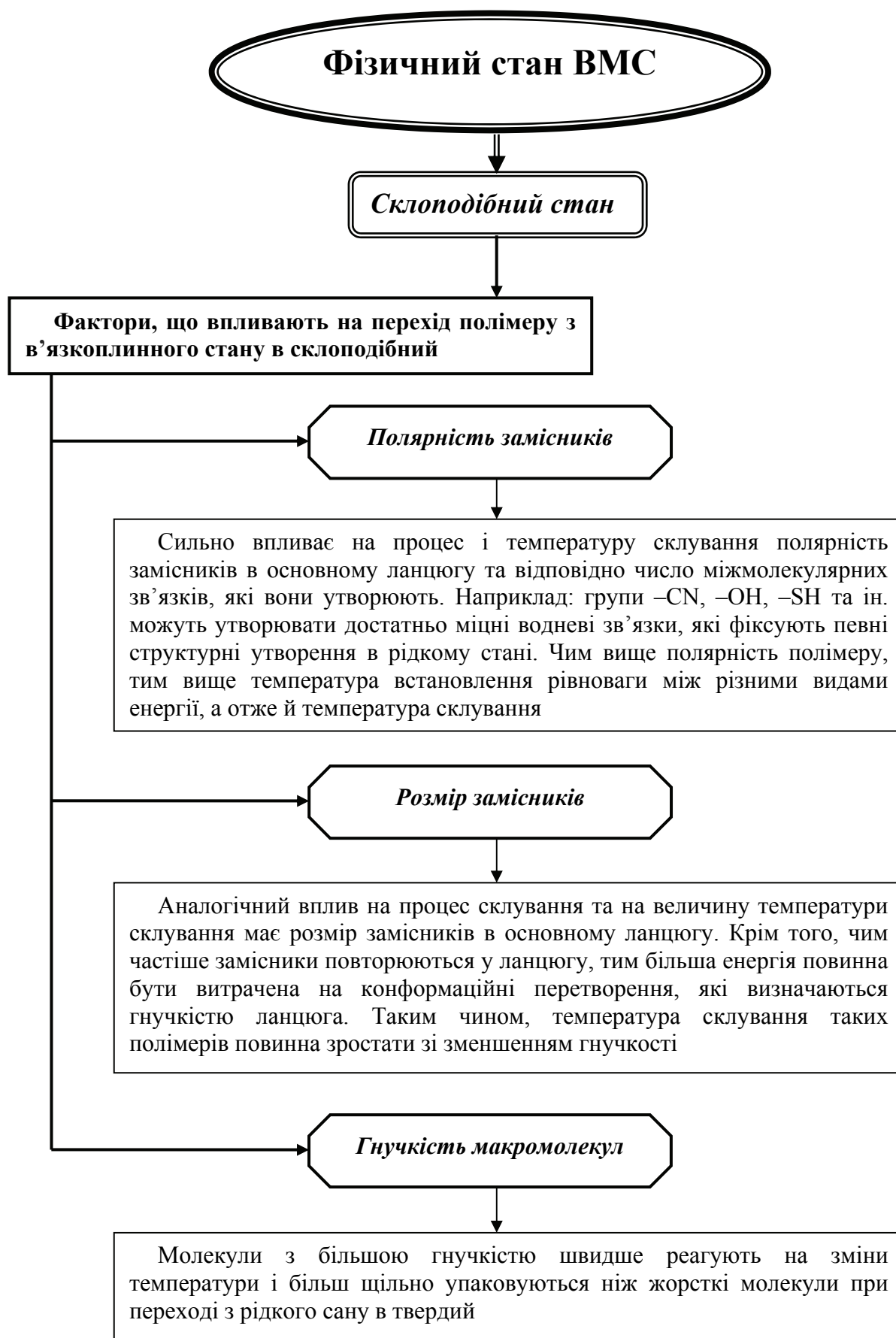
Температура, при якій в'язкість аморфної речовини досягає величини 10^{13} Пз, що відповідає в'язкості твердого тіла, називається *температурою склування* і позначається $T_{\text{скл.}}$ (Тд.). Це середня температура певної області, яка охоплює інтервал температур біля 20° , в якій відбувається перехід з рідкого стану речовини в твердий і навпаки, з відповідними змінами властивостей

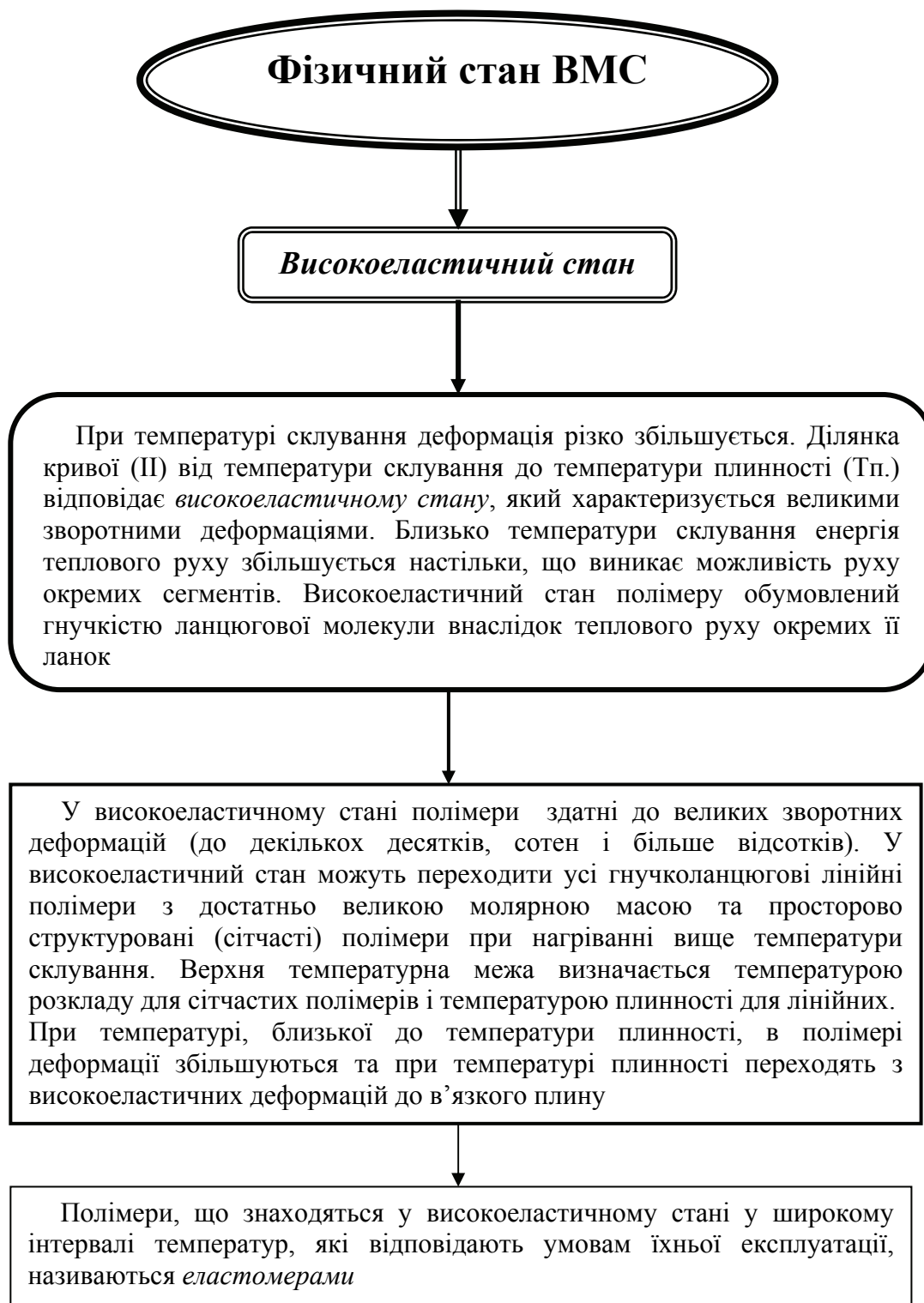


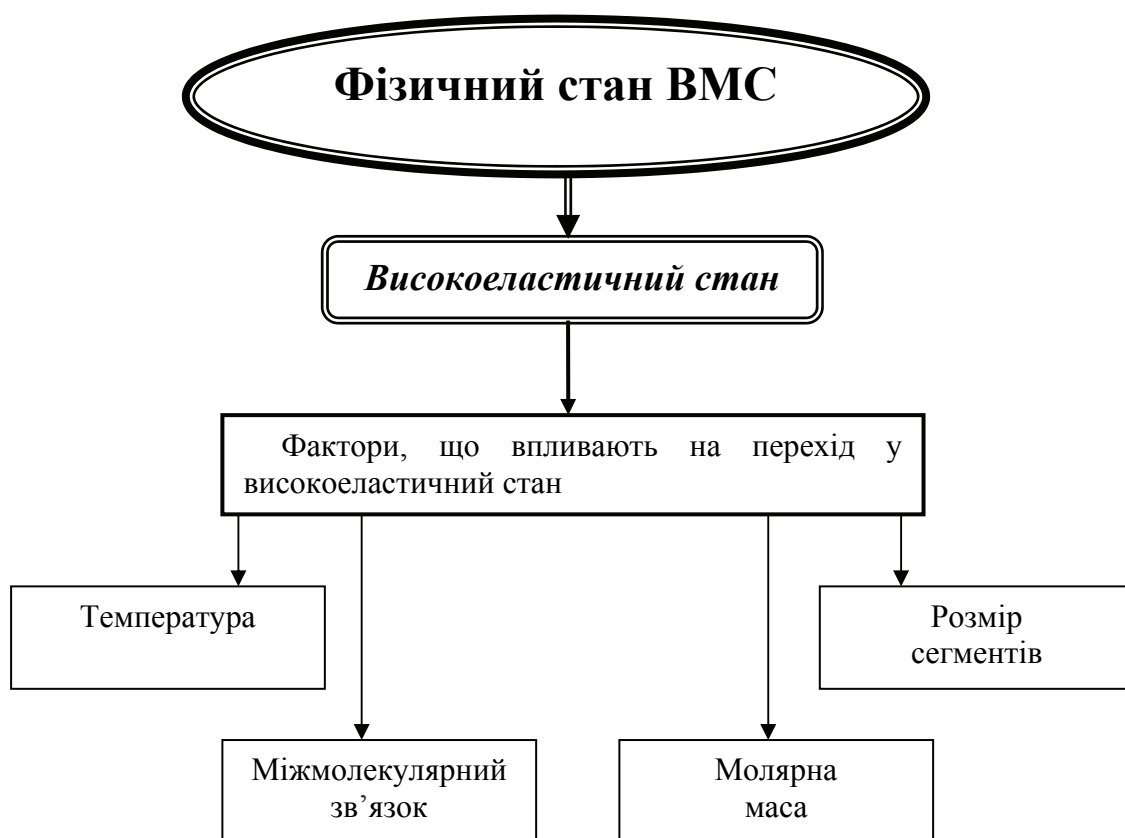




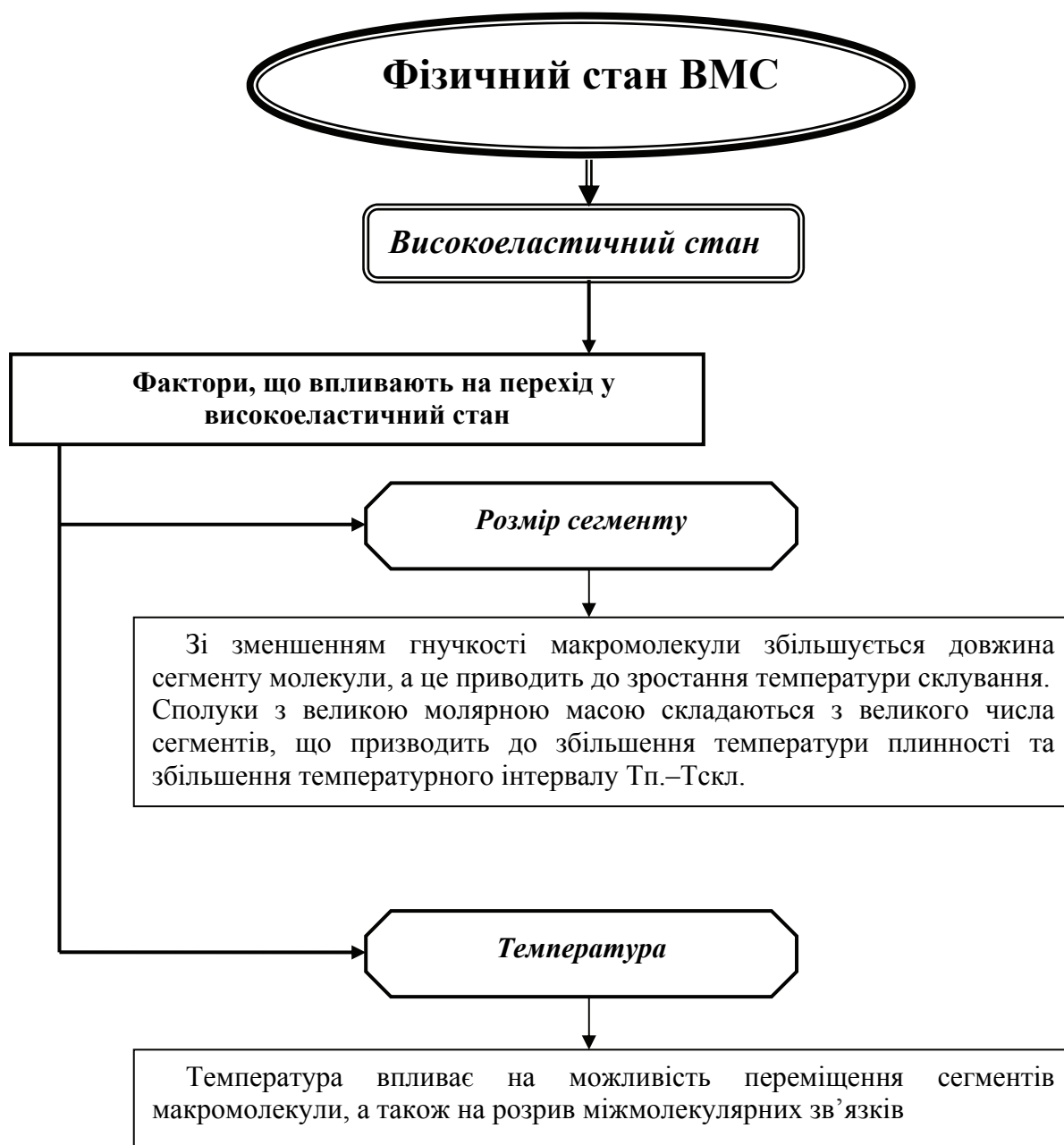


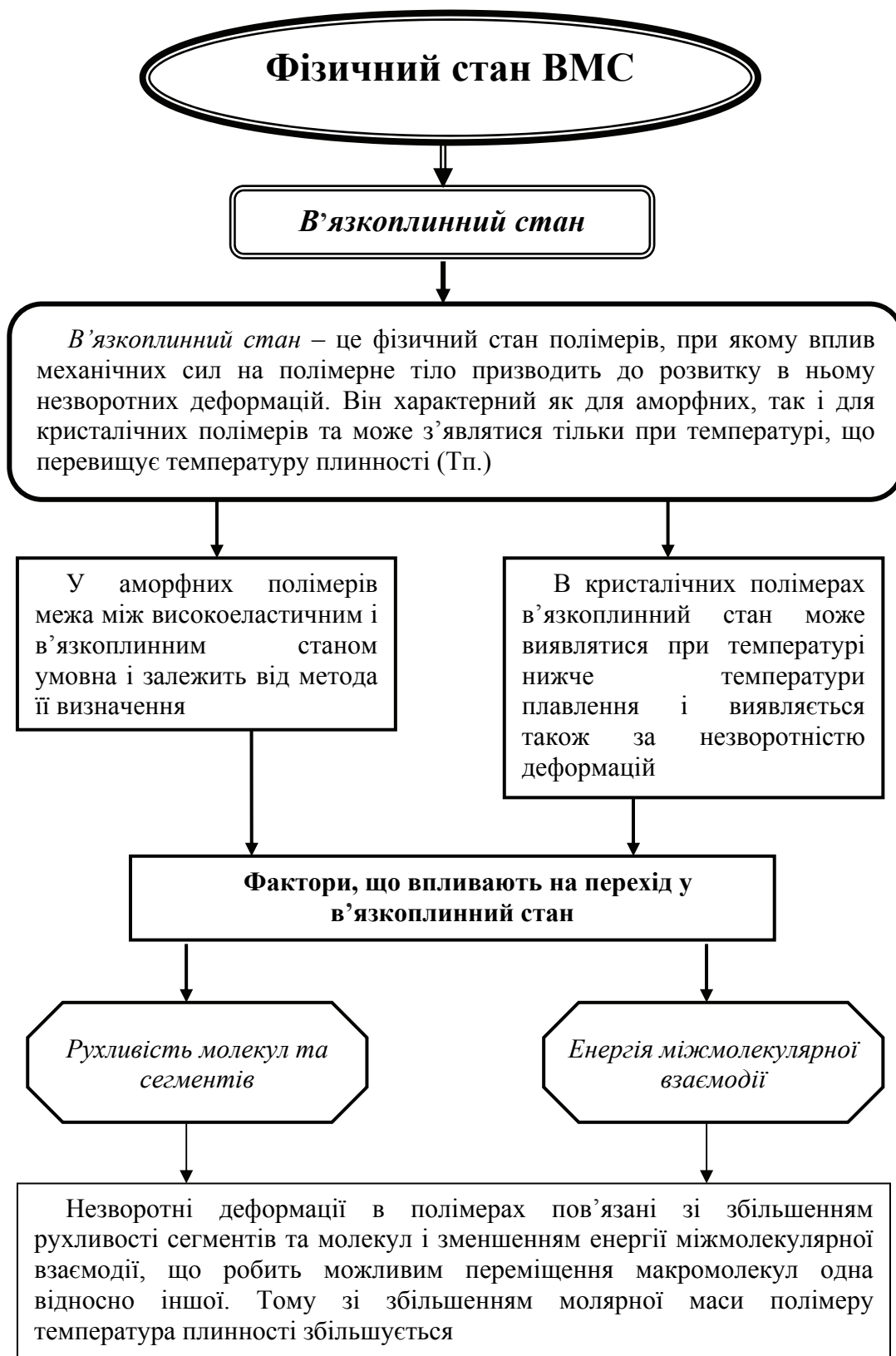












Кристалічний фазовий стан ВМС

Багато полімерів можуть існувати у кристалічному фазовому стані. При переході з рідкого стану в кристалічний у полімерів, як і у низькомолекулярних речовин, відбувається зміна усіх властивостей, які пов'язані з рухливістю молекул та їх взаємним розташуванням

Процеси плавлення, кристалізації, сублімації та інші у кристалічних низькомолекулярних речовин відбуваються стрибкоподібно при постійній температурі.

В полімерах фазовий перехід здійснюється поступово.

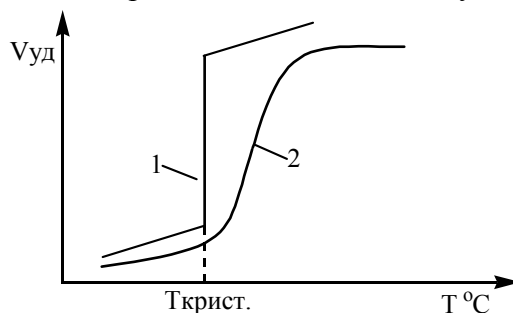
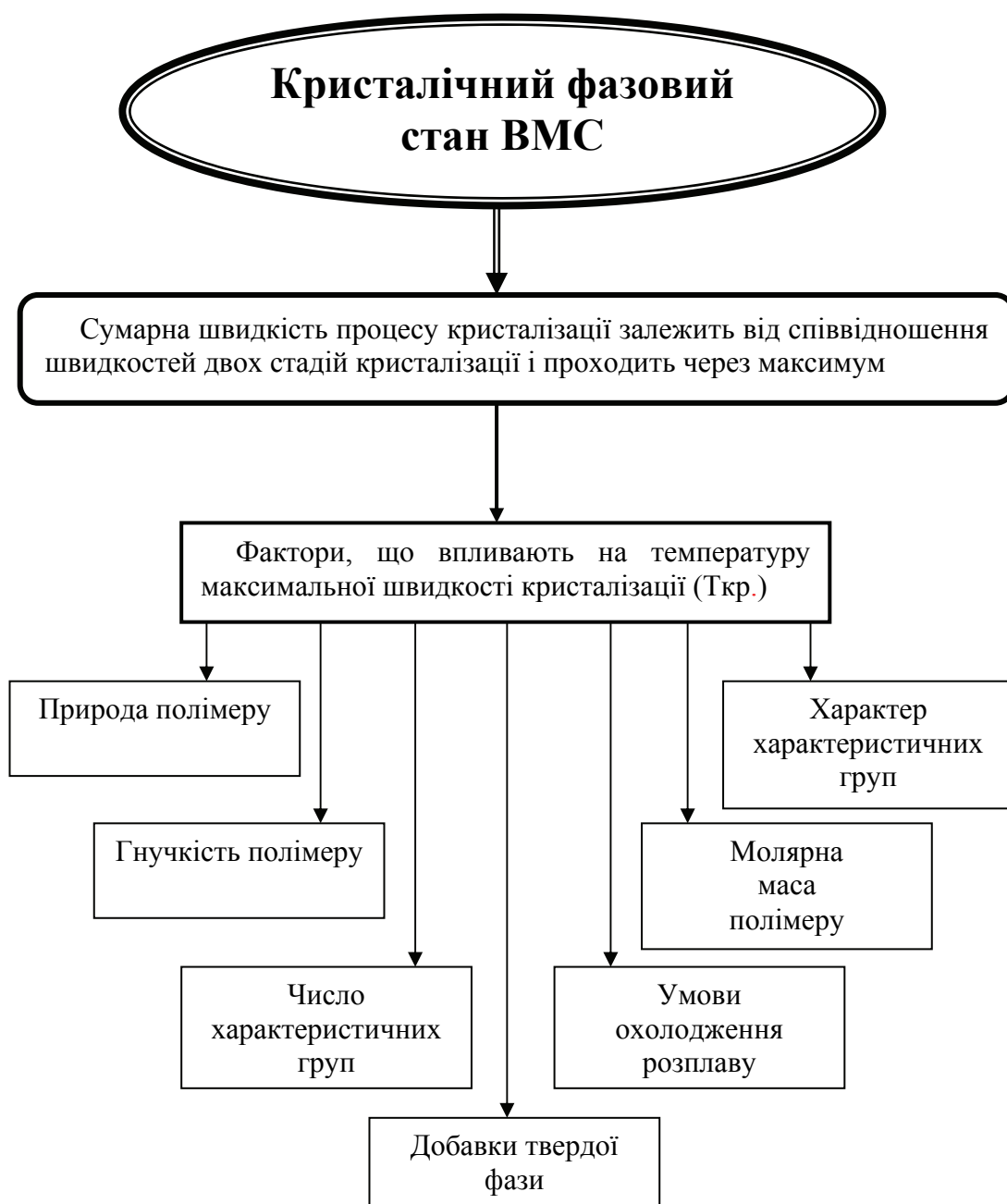
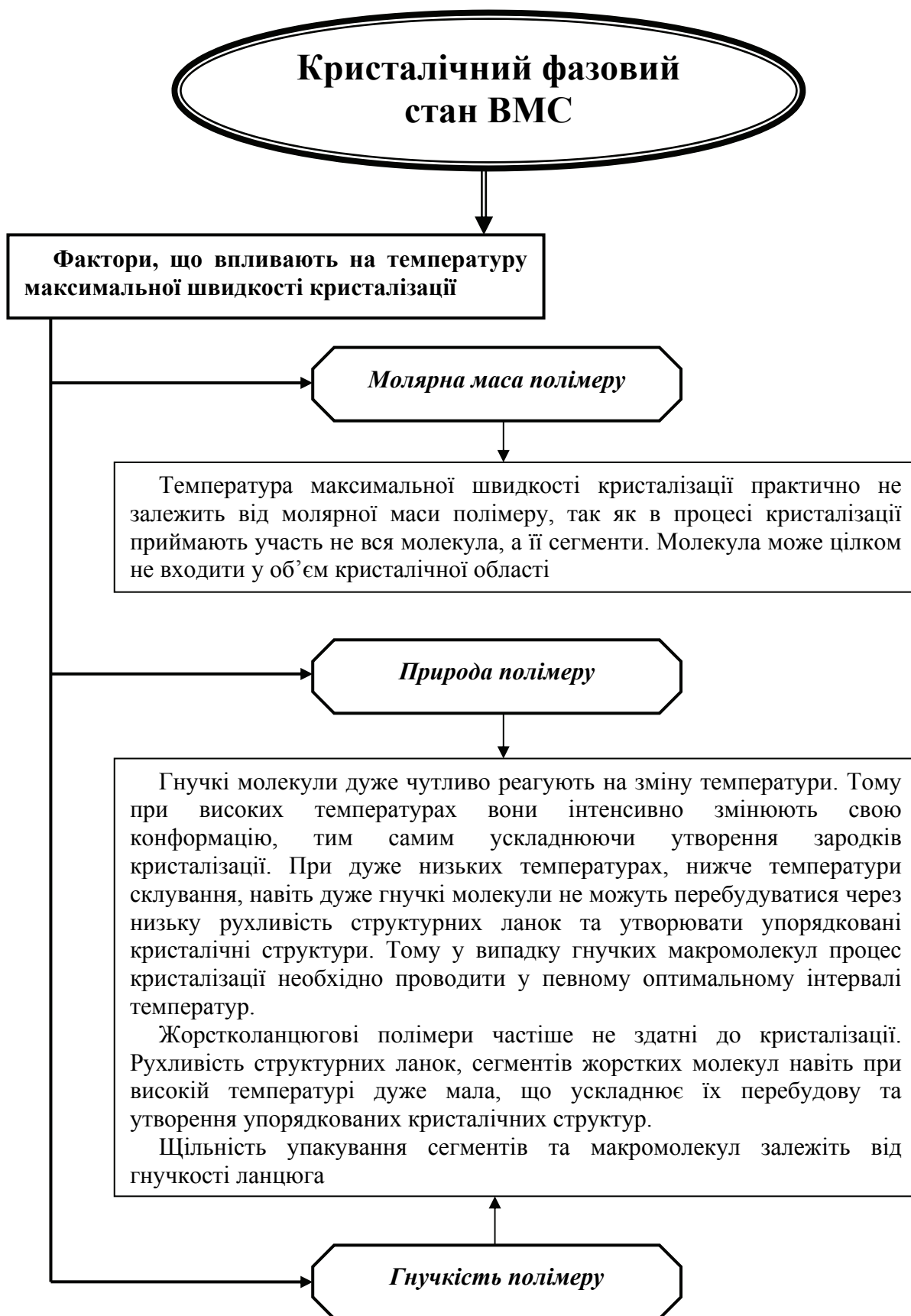


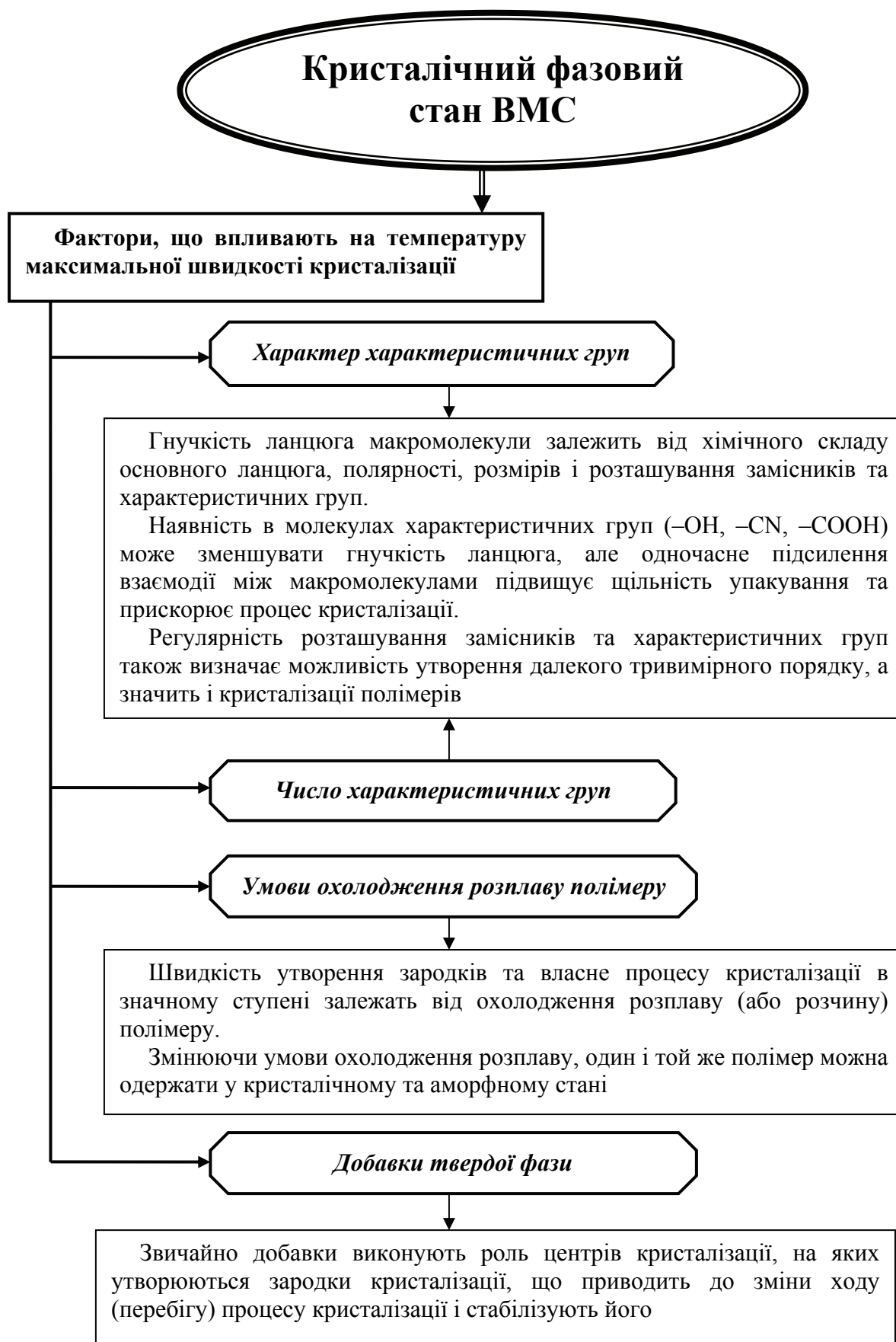
Рис. 2. Характеристика фазового переходу низькомолекулярних кристалічних речовин (1) та полімерів (2)

Полімери, як і низькомолекулярні сполуки, можуть кристалізуватися як з розплаву при температурі більш низькій ніж температура плавлення кристалів, що утворюються, так й з розчинів при охолодженні їх до температури, при якій виникає їх пересичення. Зниження температури є необхідною (але недостатньою) умовою для початку кристалізації. При цьому зменшується енергія теплового руху молекул та їх частин і збільшується енергія міжмолекулярної взаємодії, а також виникають центри кристалізації усередині первинних флуктаційних агрегатів молекул

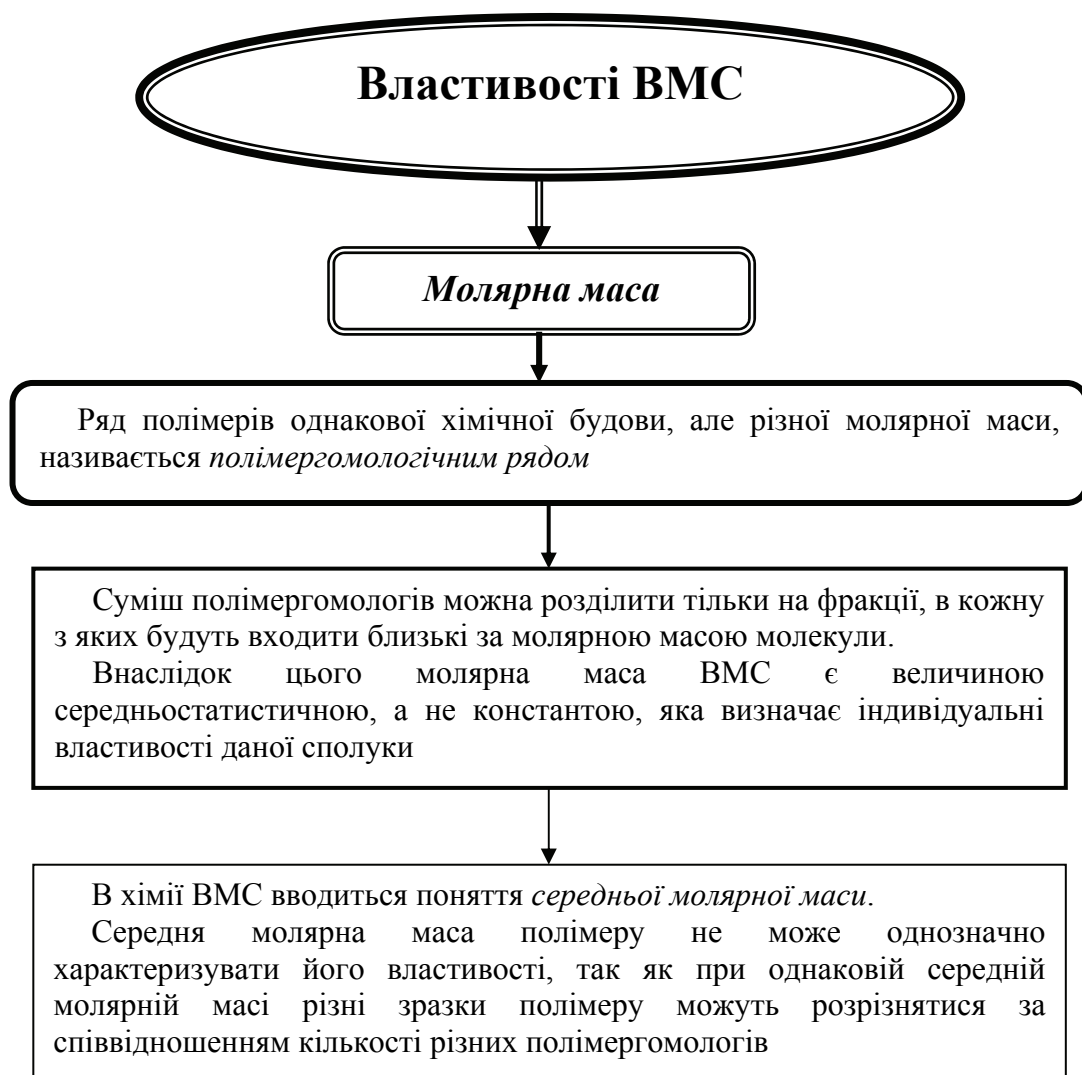




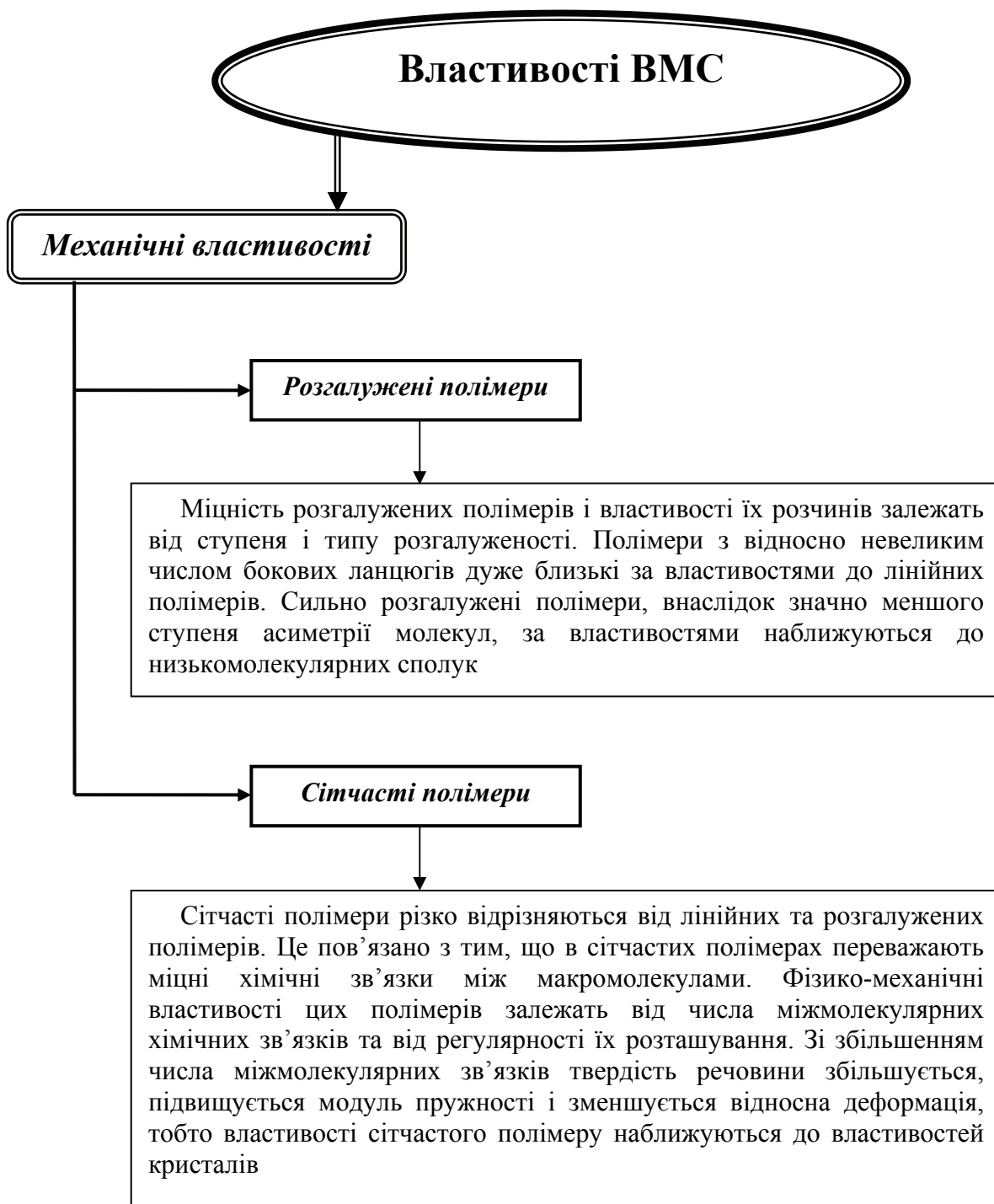


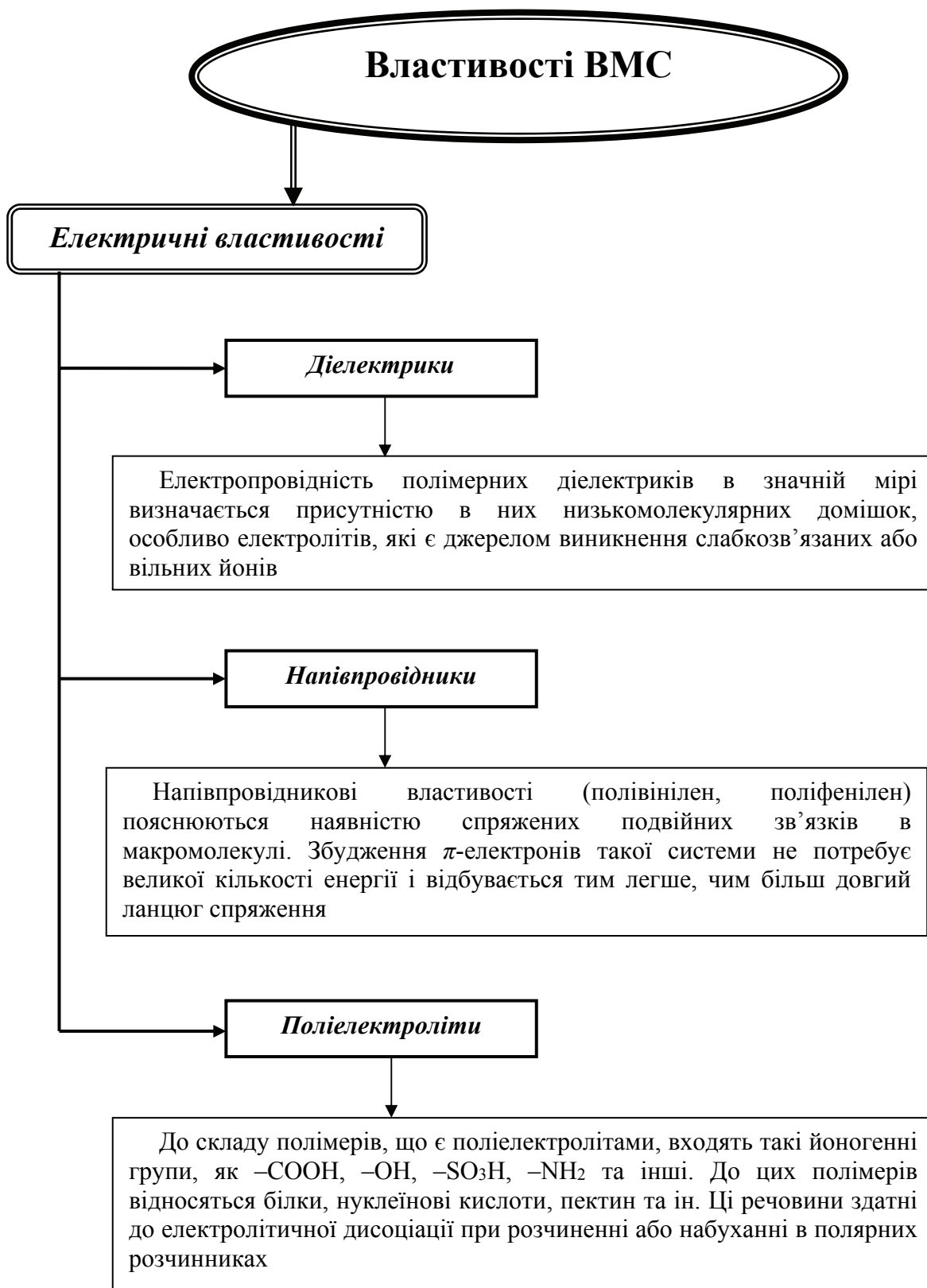


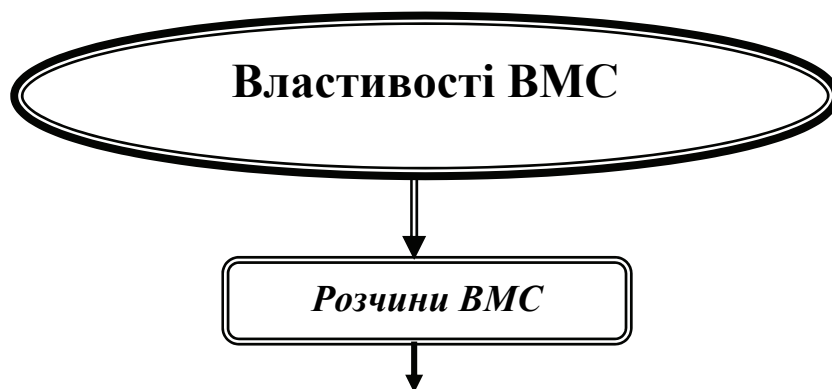








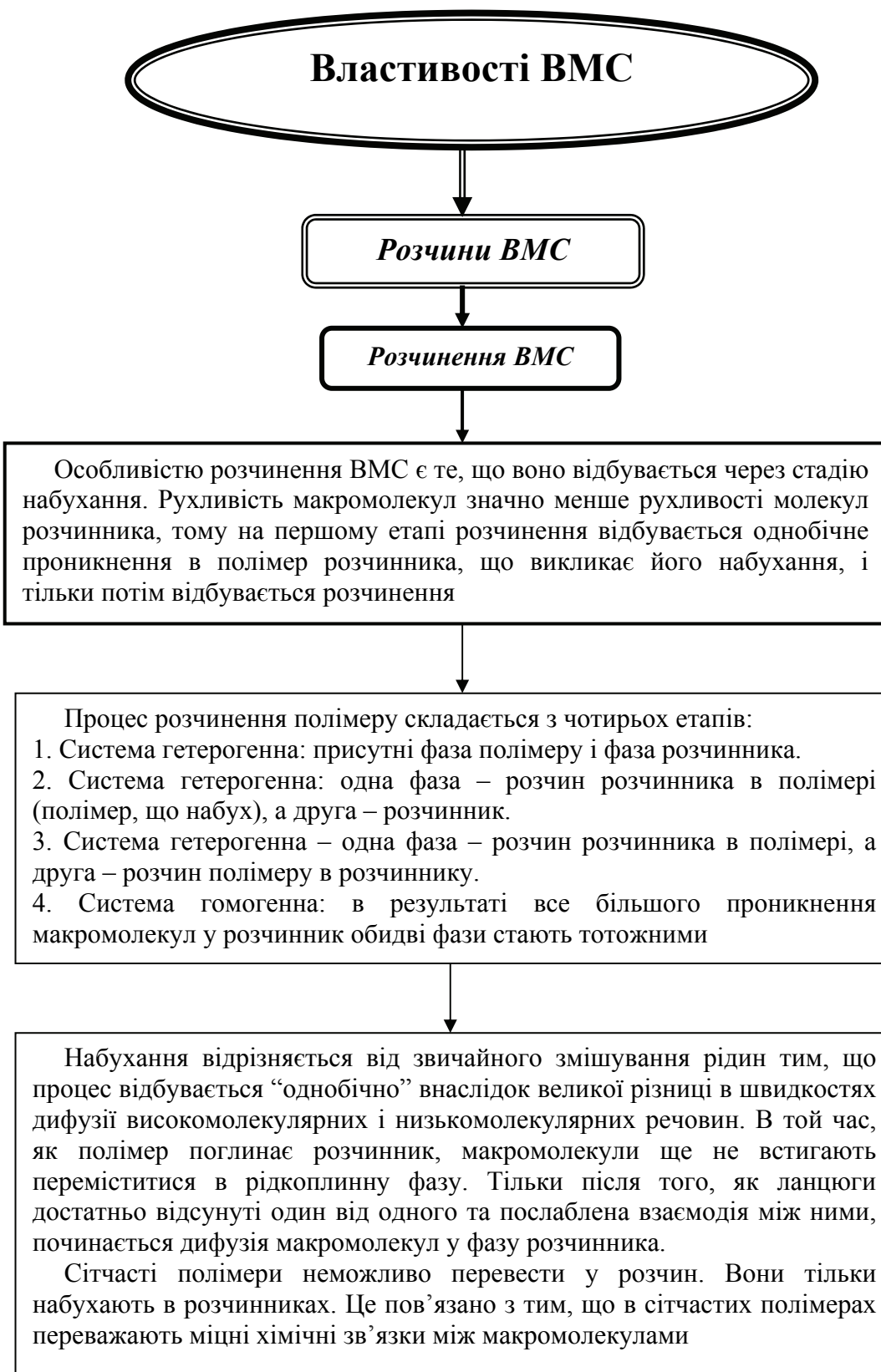


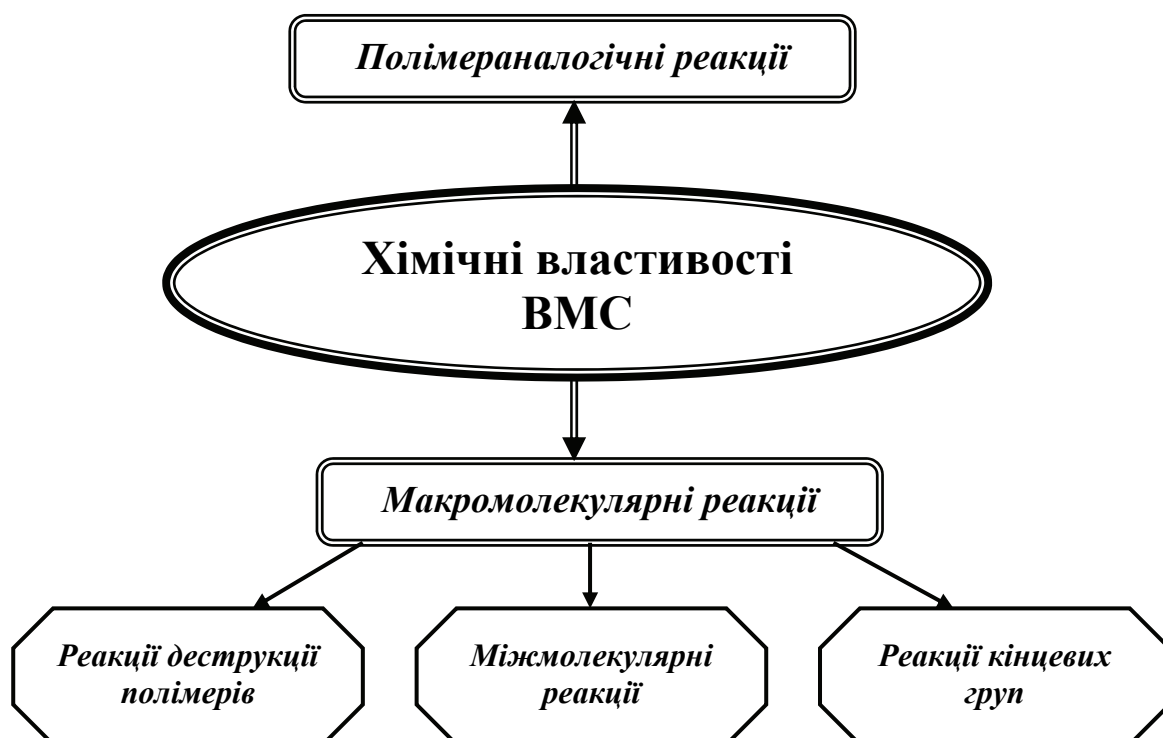


Розведені розчини ВМС характеризуються дуже великою в'язкістю, яка значно перевищує в'язкість концентрованих розчинів низькомолекулярних речовин.

ВМС розчиняються значно повільніше ніж низькомолекулярні речовини. Деякі ВМС не розчиняються ні в яких розчинниках.

Принципово усі лінійні полімери, як і розгалужені, можуть бути переведені у молекулярно-дисперсний стан. Це можливо тільки за умов існування в полімері принаймні двох типів зв'язків, які енергетично різко відрізняються. Лінійні та розгалужені полімери побудовані з макромолекул, що зв'язані міжмолекулярними зв'язками, енергія яких в 10-50 разів менше енергії хімічних зв'язків, тому вони можуть бути переведені у розчин при нагріванні



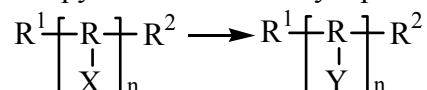


Хімічні властивості ВМС

Полімераналогічні реакції

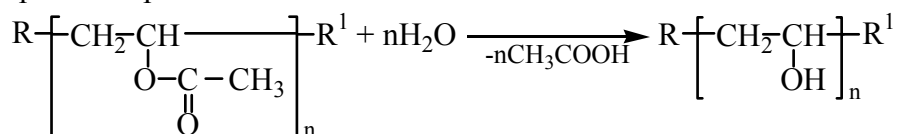
Полімераналогічними реакціями називаються реакції характеристичних груп структурних ланок полімерного ланцюга, які приводять до зміни хімічного складу полімеру без зміни структури ланцюга та без суттєвої зміни ступеня полімеризації.

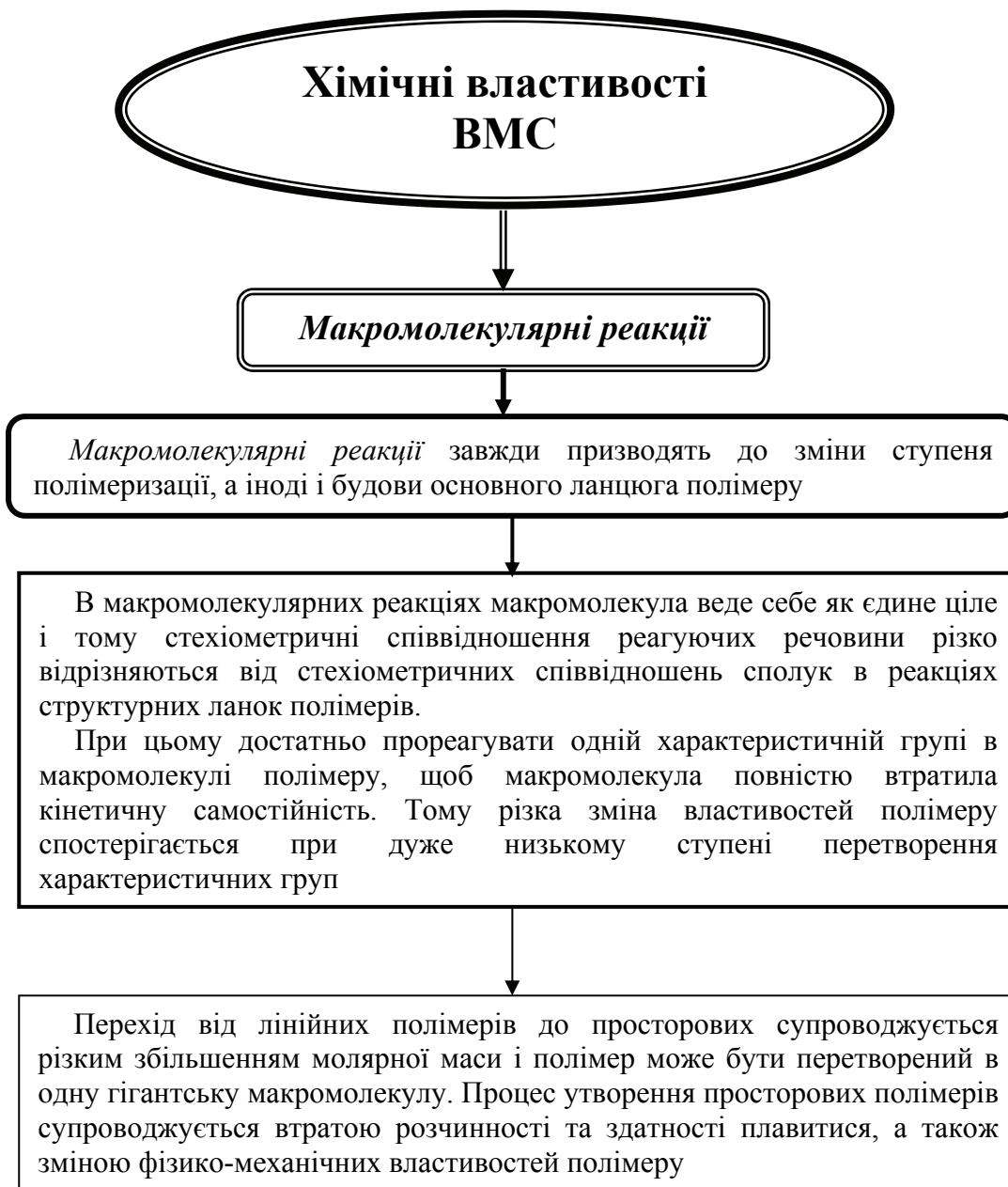
Це внутрішньомолекулярні хімічні перетворення полімеру і реакції його характеристичних груп з низькомолекулярними сполуками:

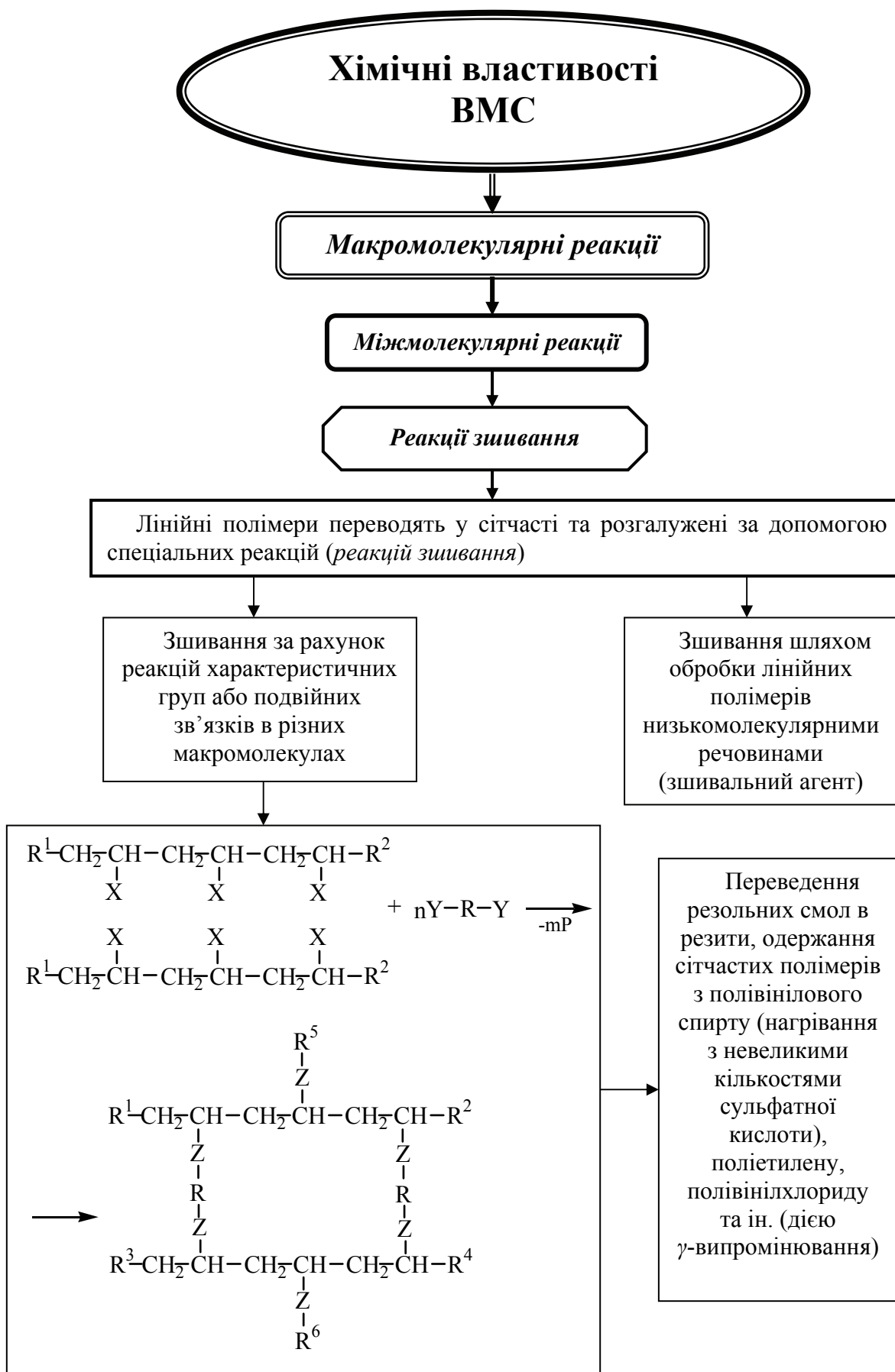


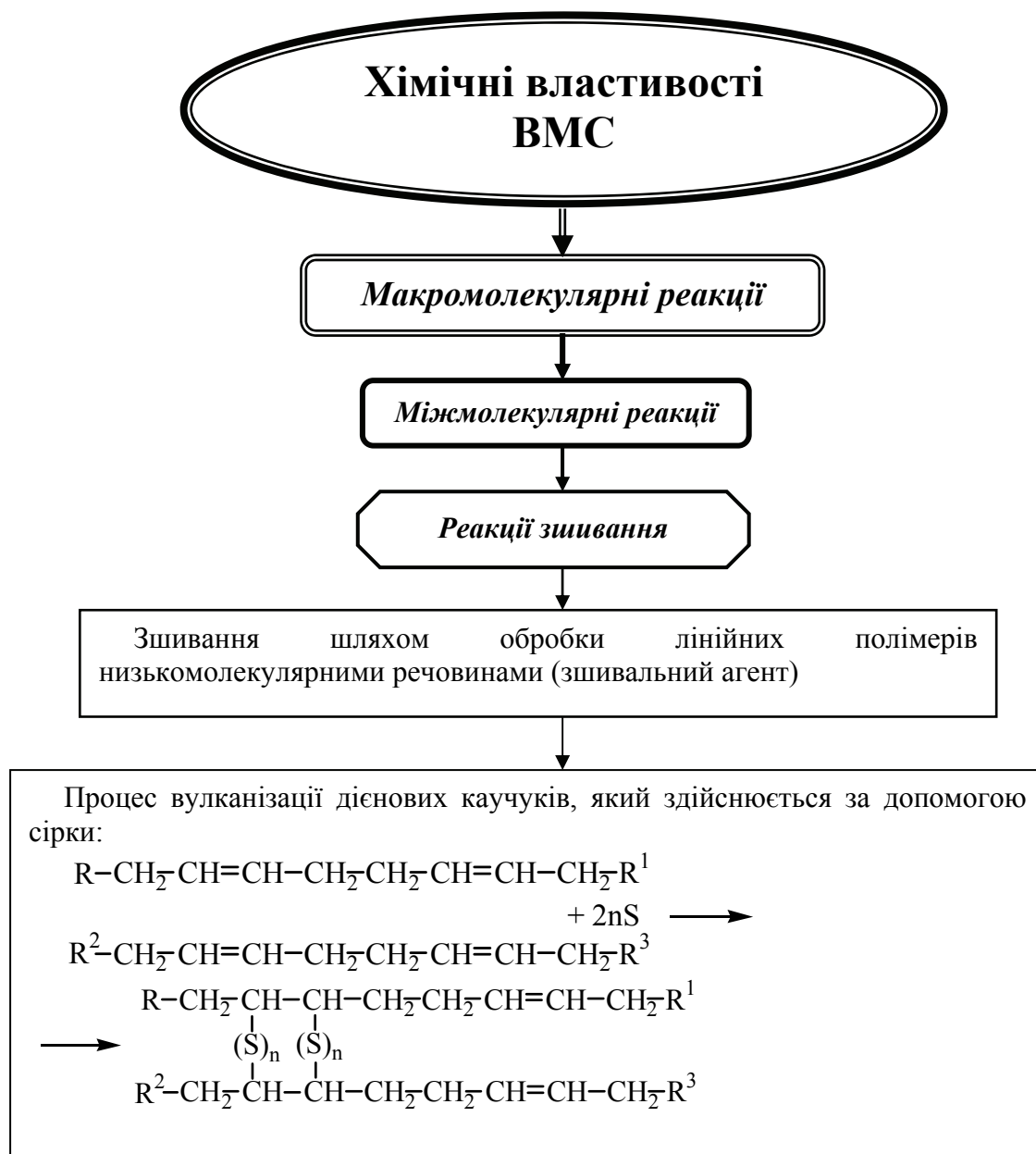
При полімераналогічних реакціях реакційна здатність характеристичних груп і атомів не залежить від молярної маси полімеру. Властивості характеристичних груп при переході від мономеру до полімеру змінюються несуттєво

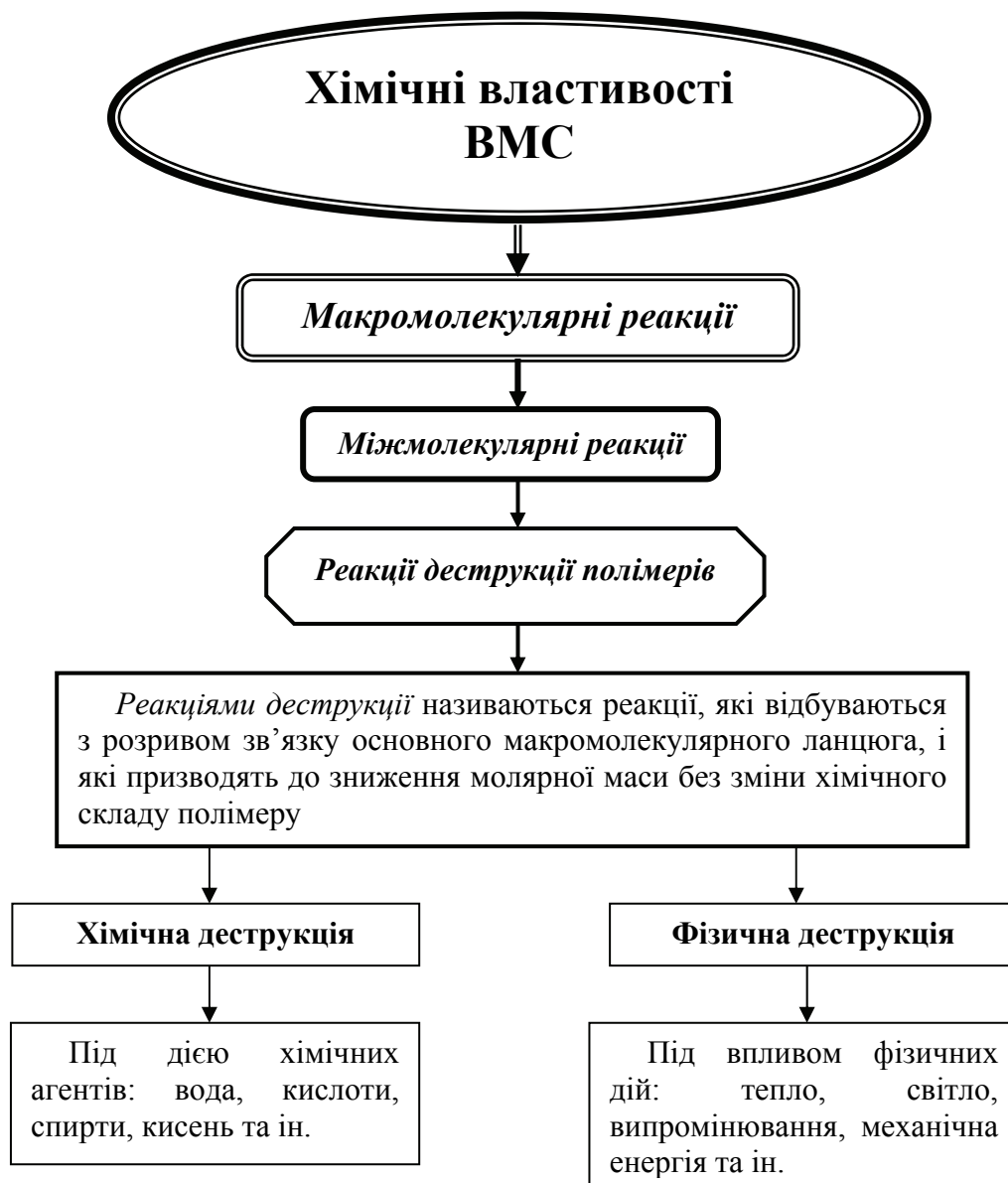
Для полімераналогічних реакцій полімерів характерна участь в реакції не всієї макромолекули як єдиного цілого, а окремих її ділянок, ланок. Тому рівняння реакції пишуть як реакцію структурної ланки, що повторюють n разів:

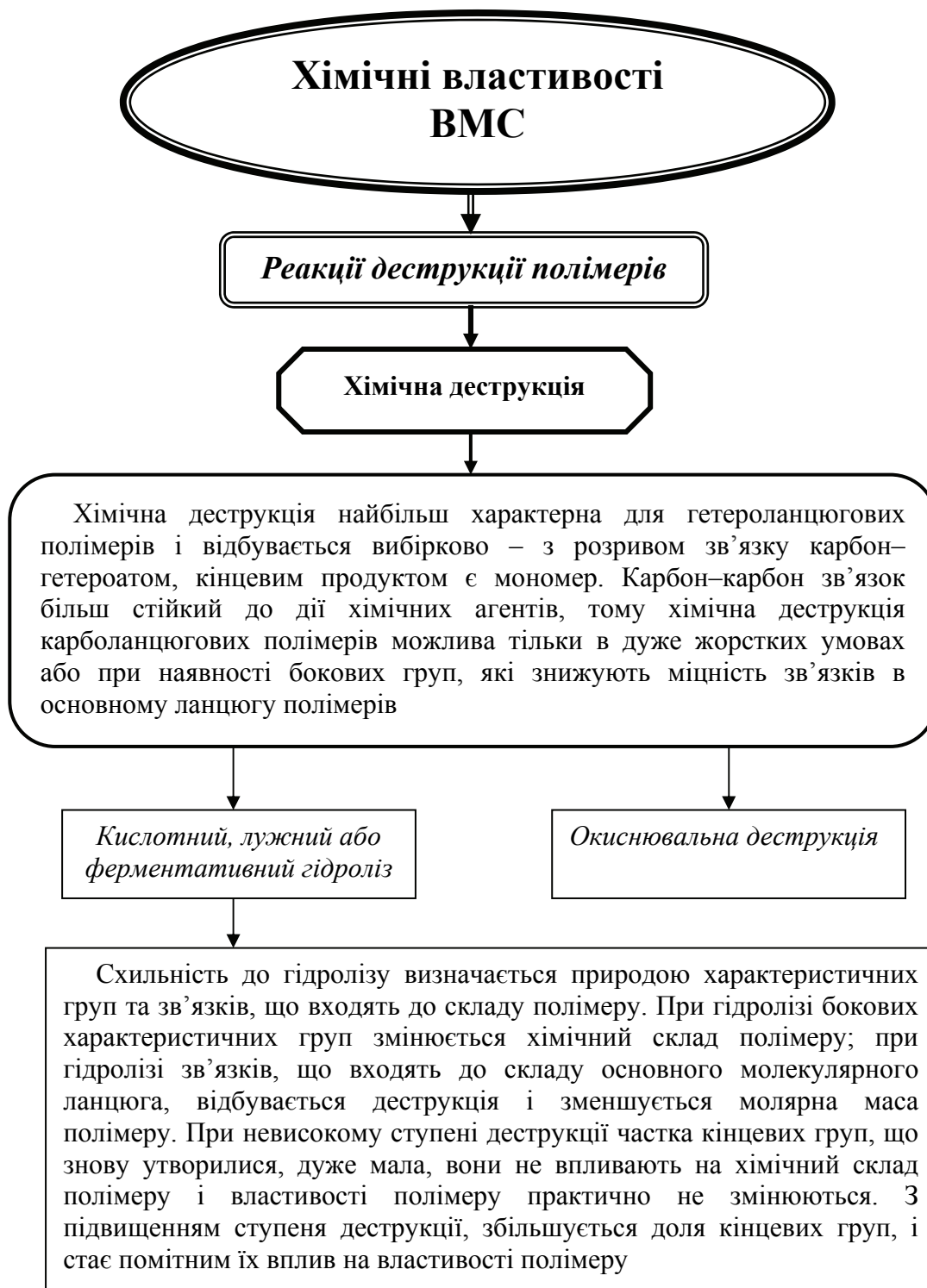












Хімічні властивості ВМС

Реакції деструкції полімерів

Гідроліз полімерів

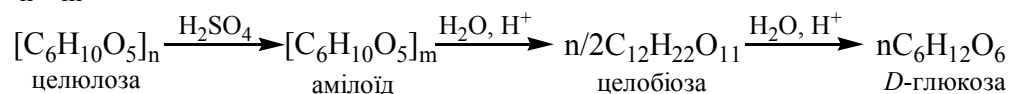
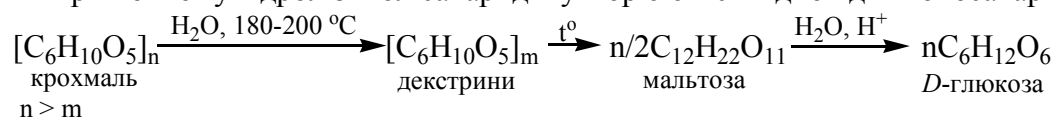
З гетероланцюгових полімерів найбільш легко гідролізуються поліацетали (полісахариди), поліестери, поліаміди

Гідроліз поліацеталей (полісахаридів)

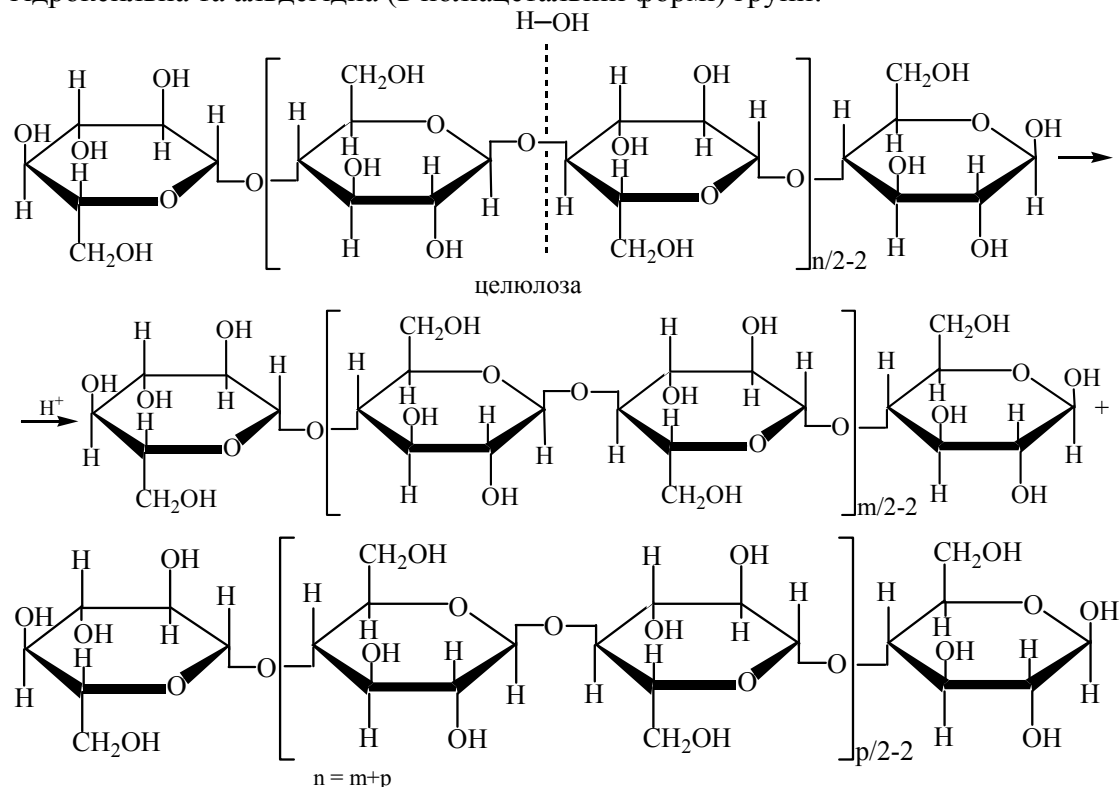
Реагент: H₂O.

Умови: кисле або лужне середовище, ферменти.

При повному гідролізі полісахаридів утворюються відповідні моносахариди:



При розриві напівацетального (глікозидного) зв'язку утворюються гідроксильна та альдегідна (в поліацетальній формі) групи:



Хімічні властивості ВМС

Реакції деструкції полімерів

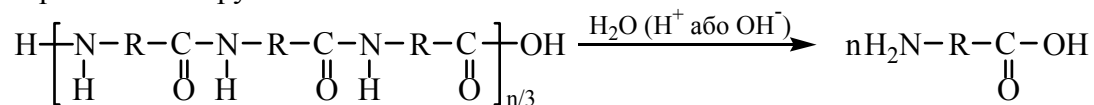
Гідроліз полімерів

Гідроліз поліамідів

Реагент: H₂O.

Умови: для поліамідів – кисле або лужне середовище; для поліпептидів – ферменти.

При гідролізі амідного або пептидного зв'язку утворюються аміно- та карбоксильна група:



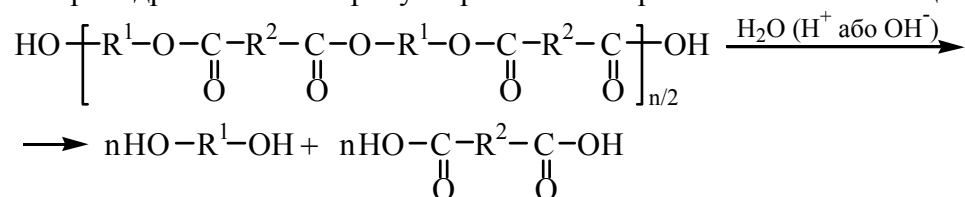
Кінцевими групами гідролізу білків є різноманітні α -амінокарбонові кислоти, синтетичних поліамідів – відповідні дикарбонові кислоти і діаміни або вихідні амінокислоти

Гідроліз поліестерів

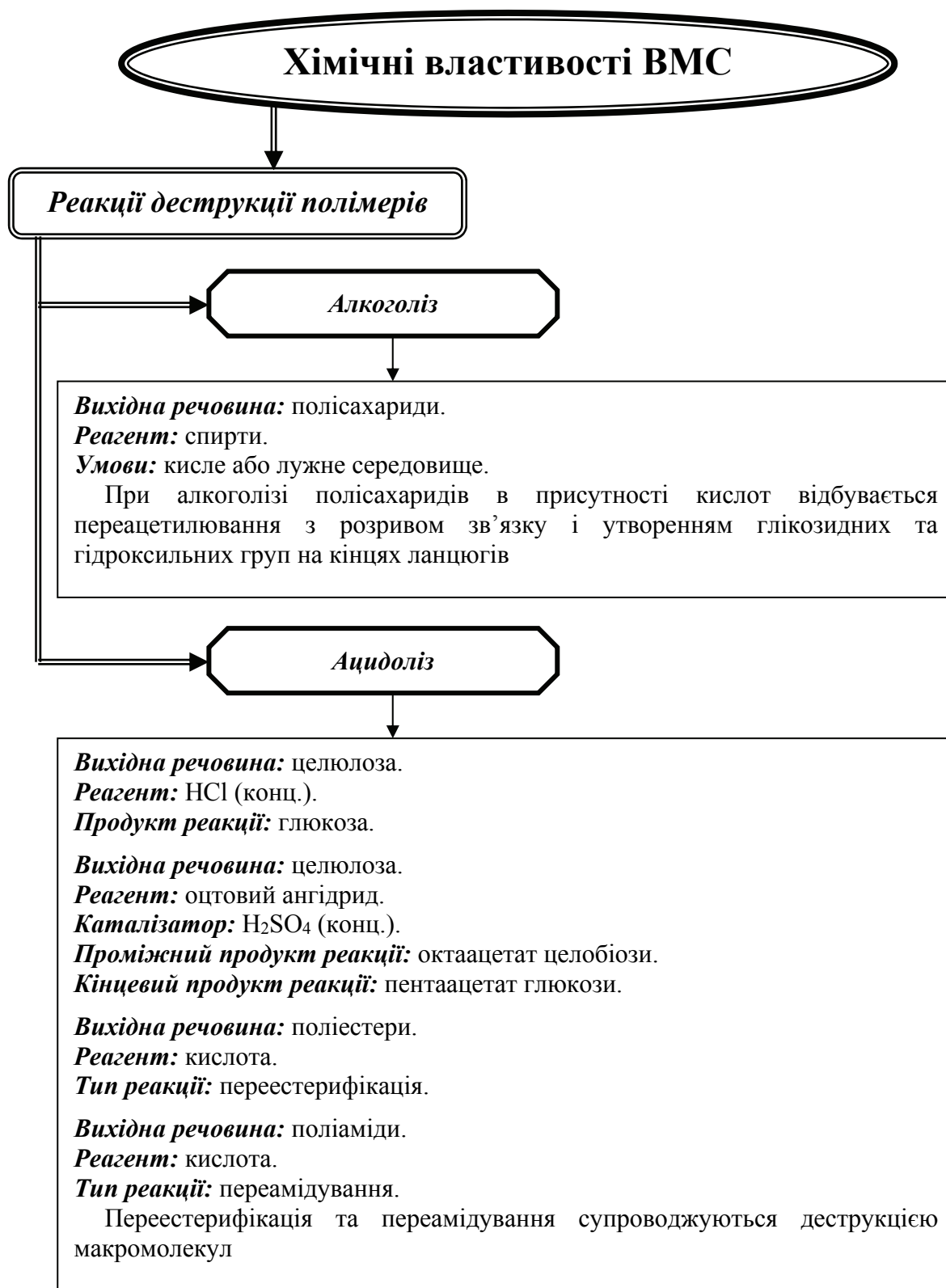
Реагент: H₂O.

Умови: кисле або лужне середовище.

При гідролізі поліестерів утворюються спиртові та кислотні кінцеві зв'язки:



Легше в реакцію гідролізу вступають поліестери гліколей та аліфатичних дикарбонових кислот. Поліестери, що утворені ароматичними кислотами, більш стійкі до гідролізу





Хімічні властивості ВМС

Реакції деструкції полімерів

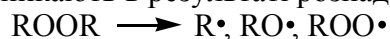
Окиснювальна деструкція

Механізм окиснювальної деструкції

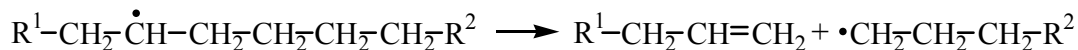
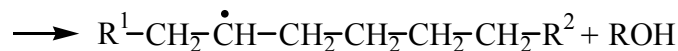
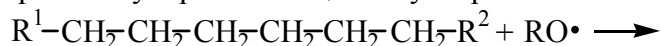
Окиснювальна деструкція полімерів відбувається у три стадії:

1. *Виникнення активних центрів:*

Окиснення відбувається через стадію утворення пероксидів. Активні центри виникають в результаті розпаду цих пероксидів:

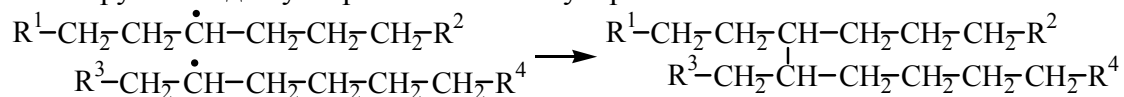


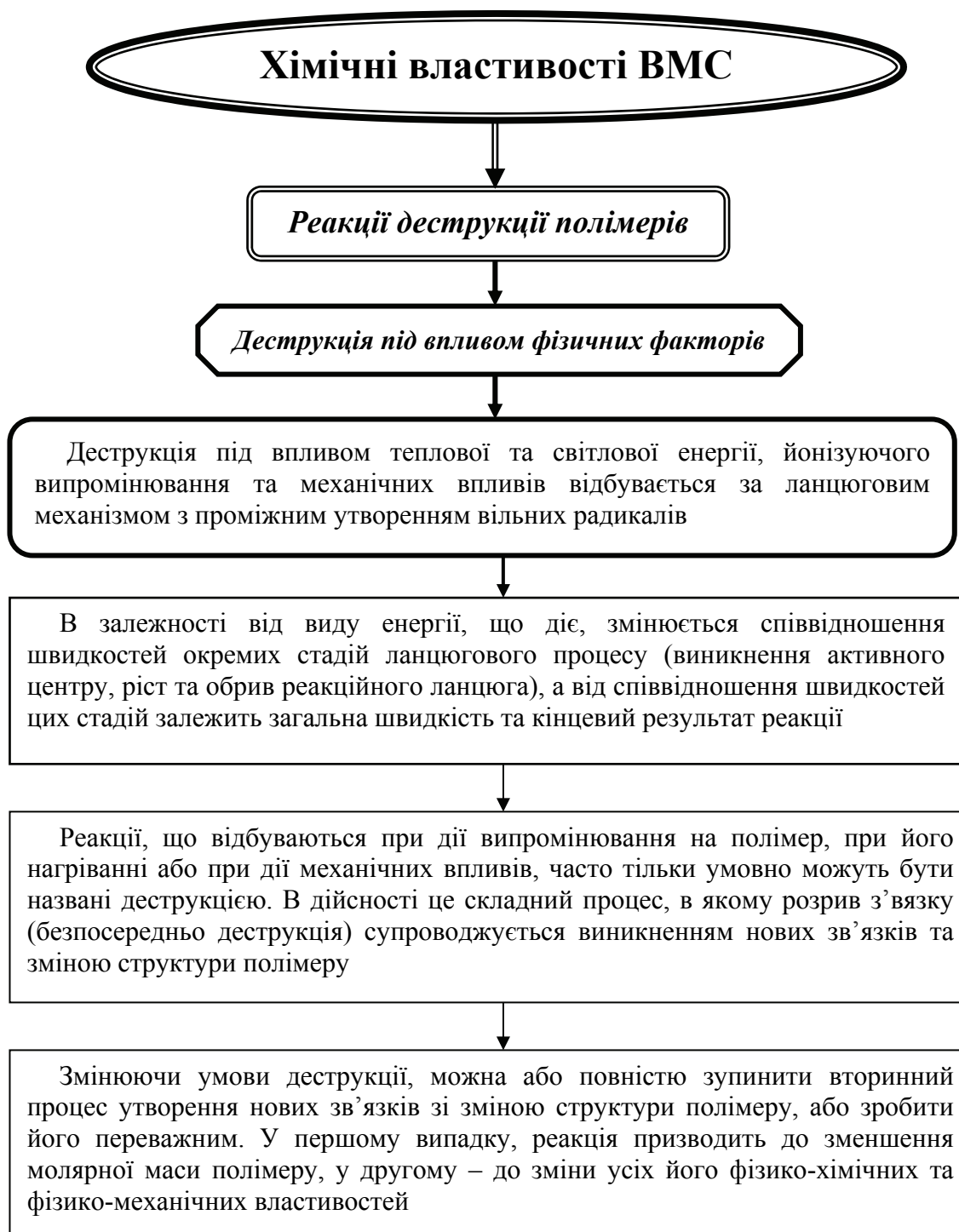
2. *Передача неспареного електрона* макромолекулі полімеру і розрив макромолекулярного ланцюга з утворенням нового радикала:



3. *Обрив ланцюга* в результаті диспропорціювання вільних радикалів

Обрив ланцюга може відбуватися в результаті диспропорціювання вільних радикалів. Обрив реакційного ланцюга часто приводить до зміни структури полімеру внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків:





Хімічні властивості ВМС

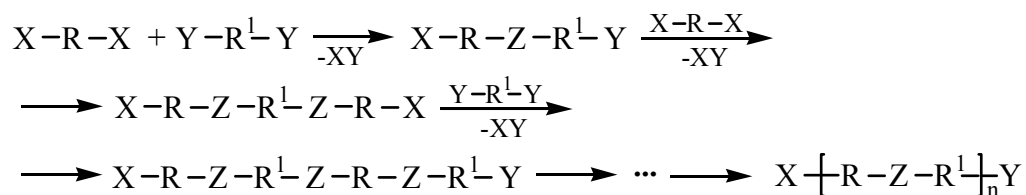
Макромолекулярні реакції

Реакції кінцевих груп

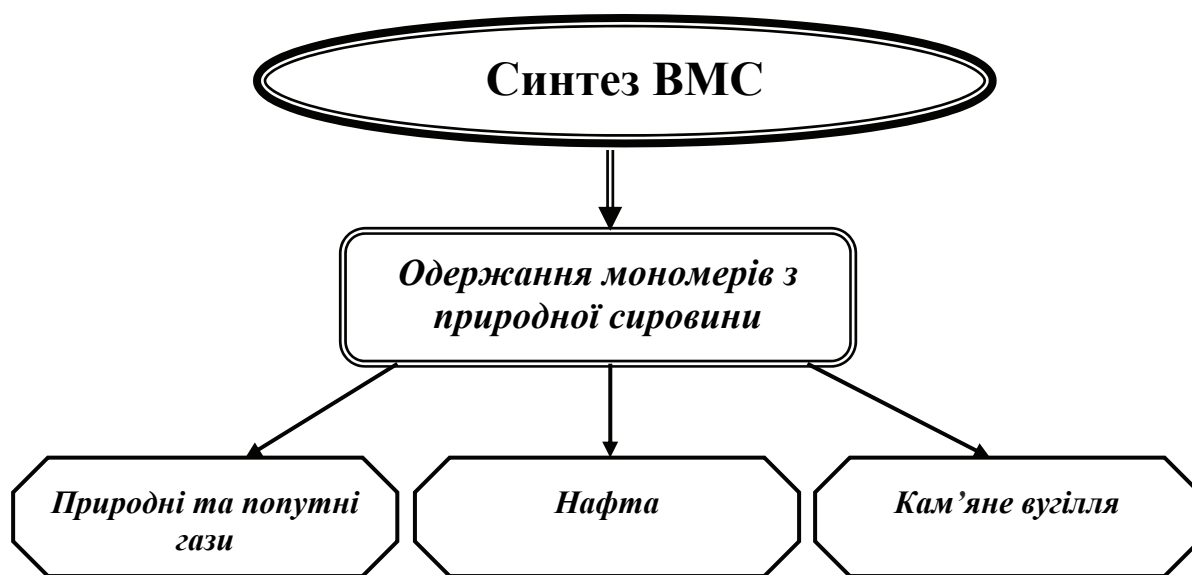
На кінцях макромолекули є характеристичні групи, які також здатні вступати в різноманітні реакції. На кінцях поліамідів знаходяться амінні ($-\text{NH}_2$) та карбоксильні ($-\text{COOH}$) групи, поліестерів – гідроксильні ($-\text{OH}$) та карбоксильні ($-\text{COOH}$) групи, на кінцях полісахаридів – гідроксильні ($-\text{OH}$) та альдегідні ($-\text{CHO}$) групи

Реакції кінцевих груп – реакції макромолекулярні. В них приймає участь вся макромолекула, виступаючи як монофункціональна сполука

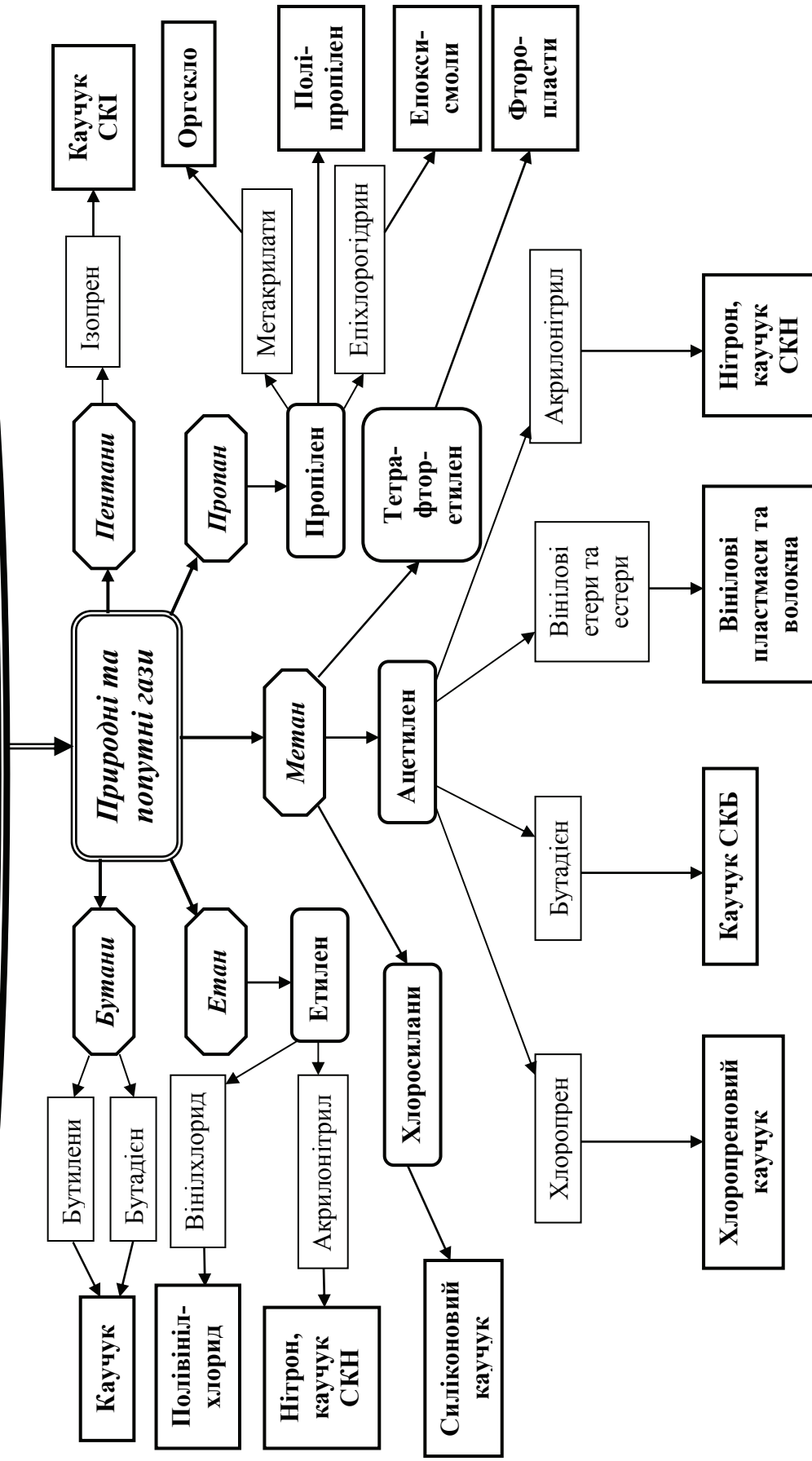
Реакції кінцевих груп мають велике значення у синтезі полімерів, так як всі методи синтезу зводяться до взаємодії кінцевих груп ланцюгів, що зростають, з молекулами мономерів або одного з іншим. На взаємодії кінцевих груп ґрунтується метод синтезу блок-кополімерів



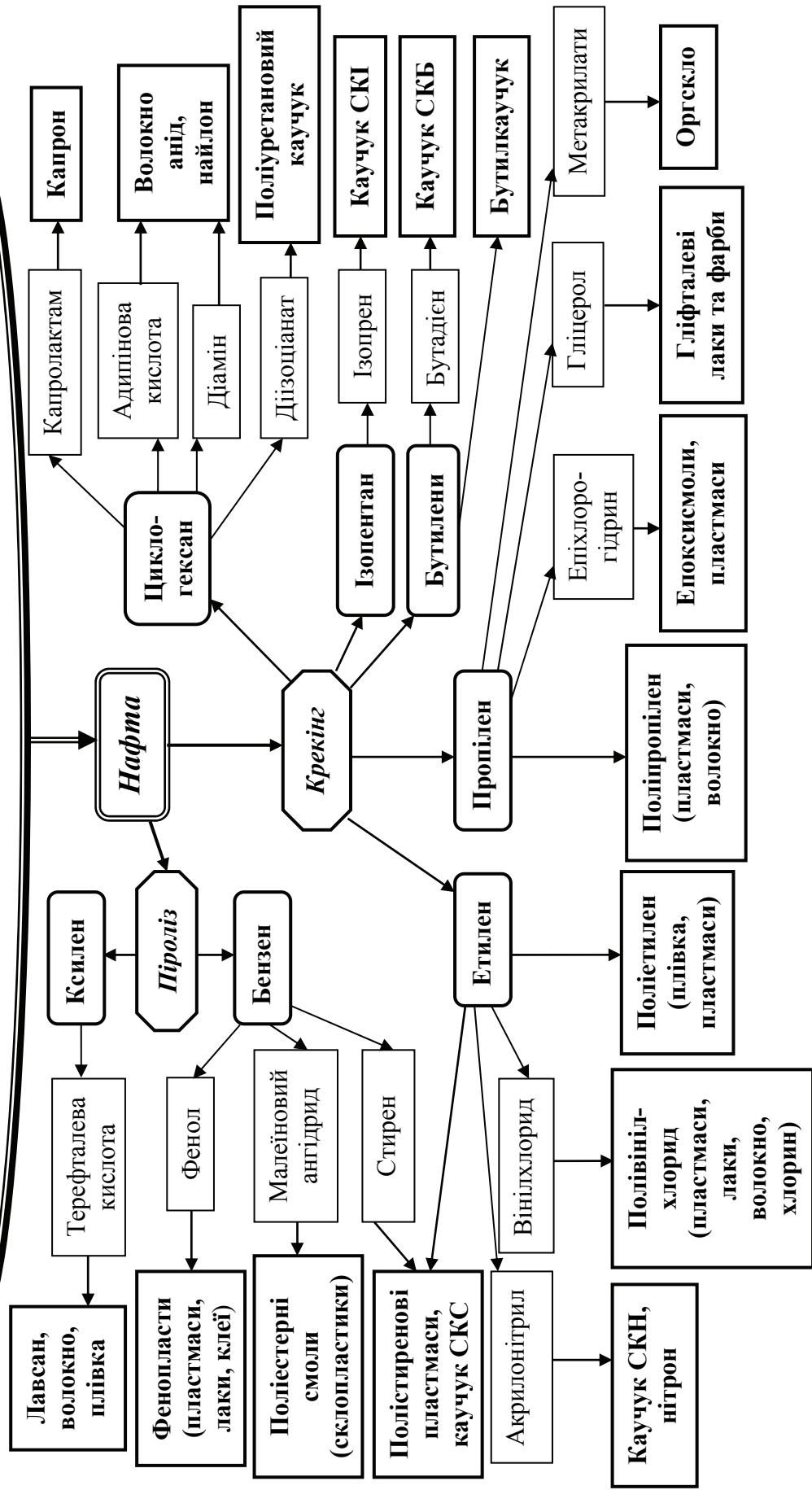


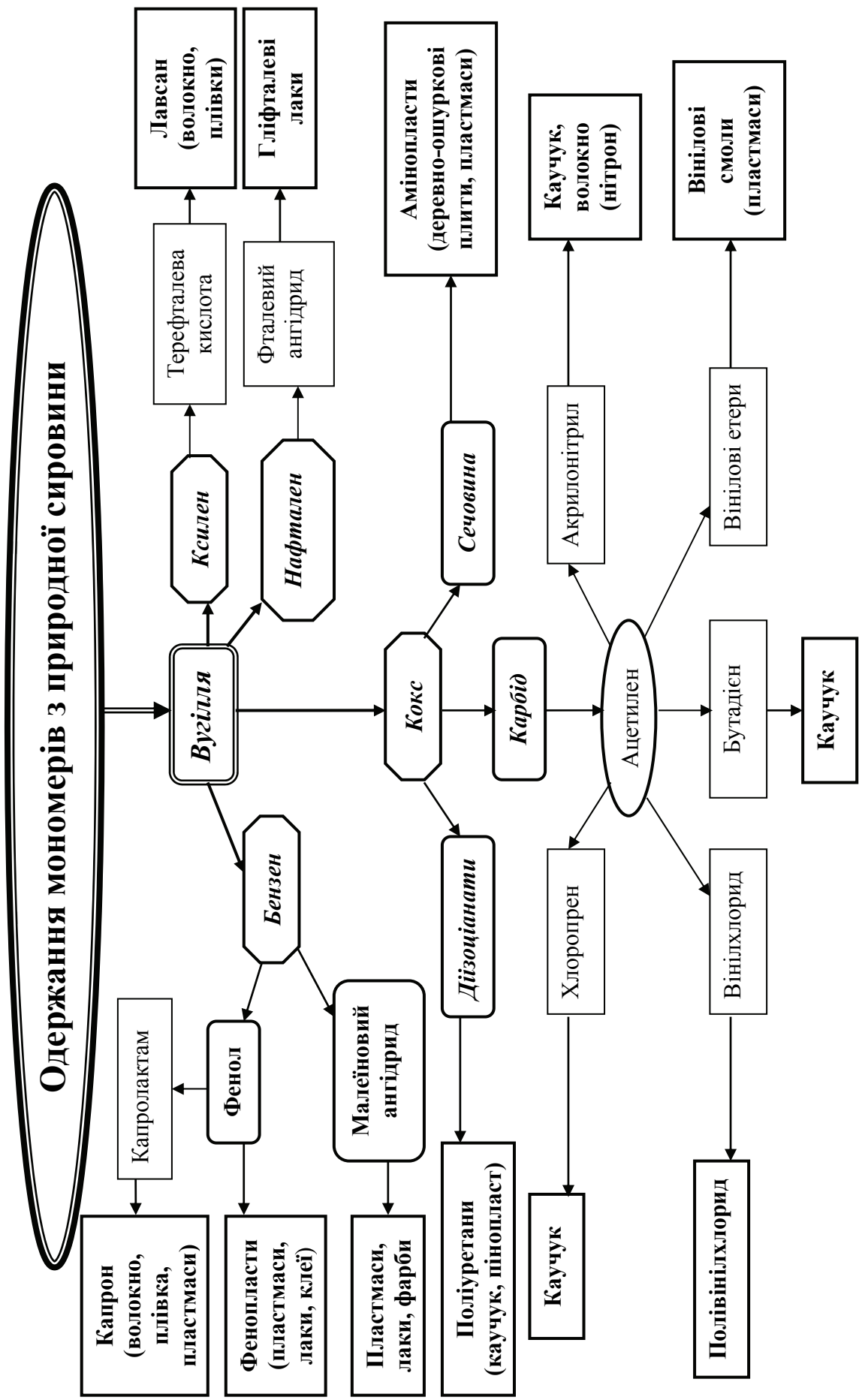


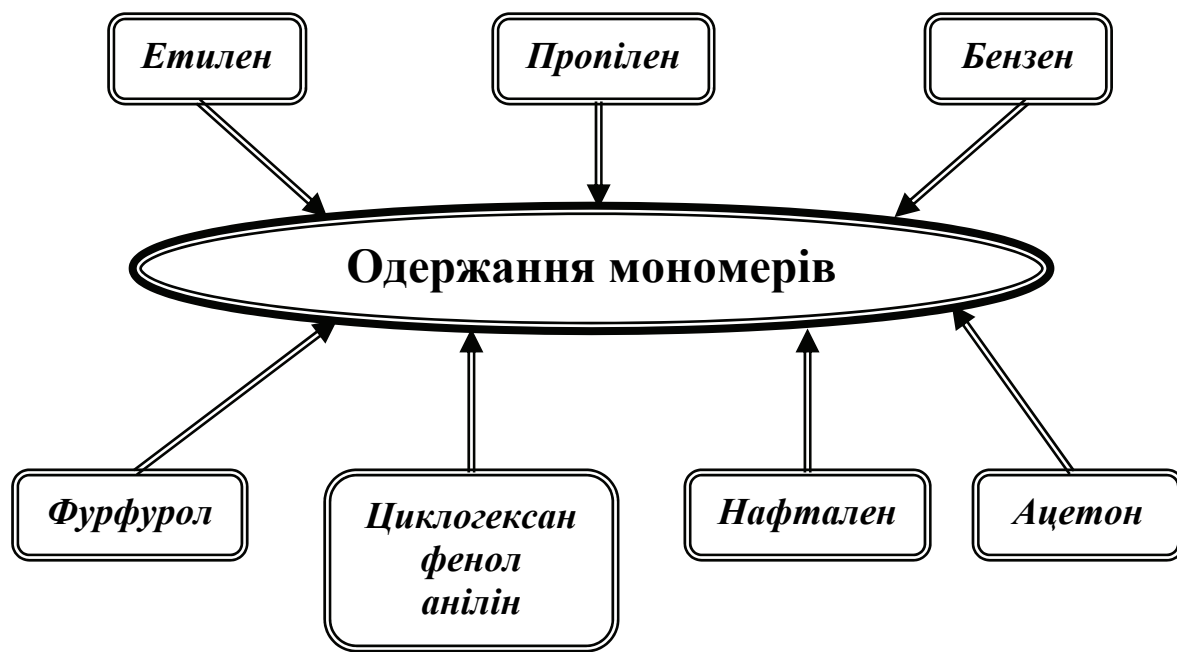
Одержання мономерів з природної сировини



Одержання мономерів з природної сировини

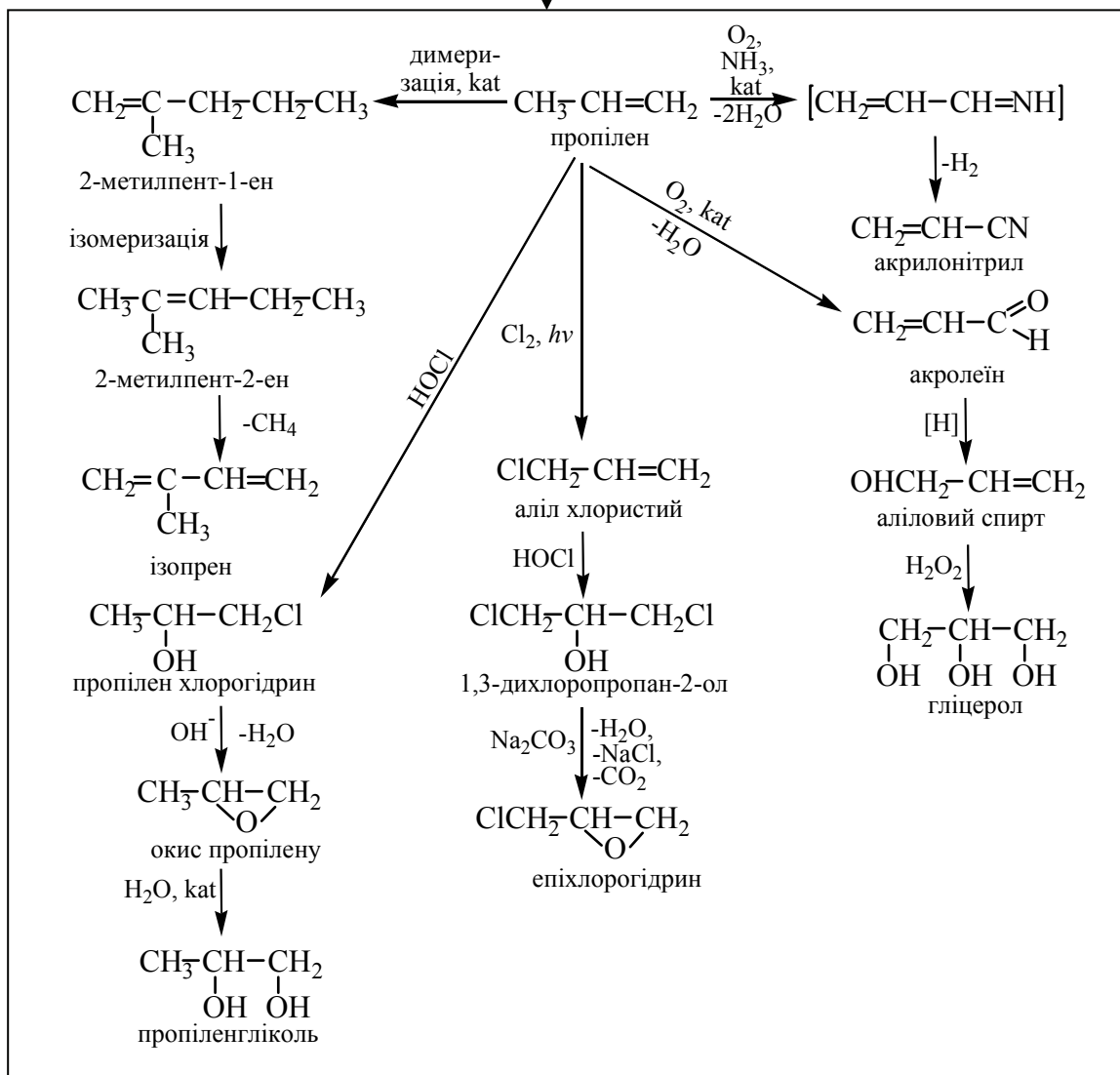


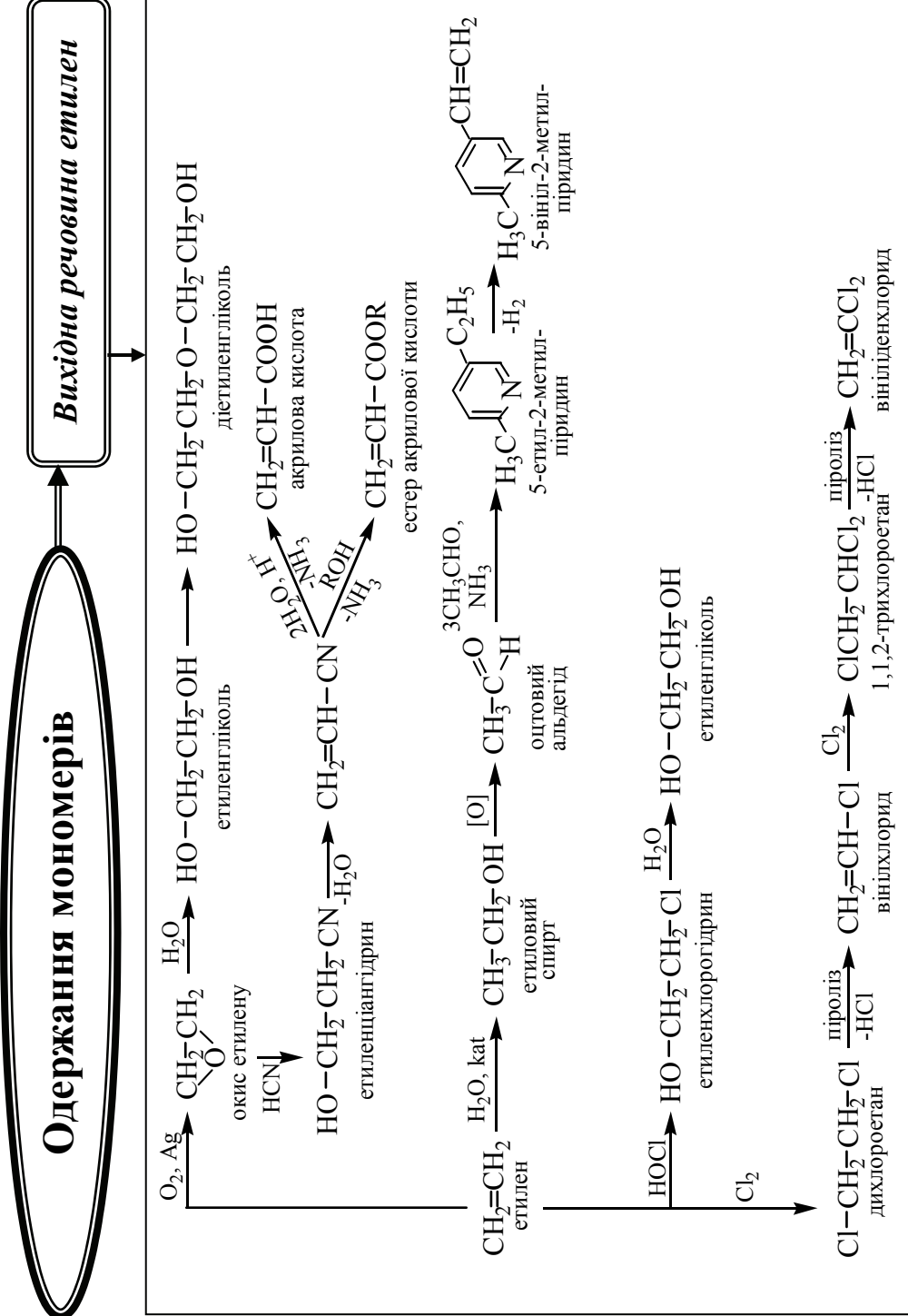




Одержання мономерів

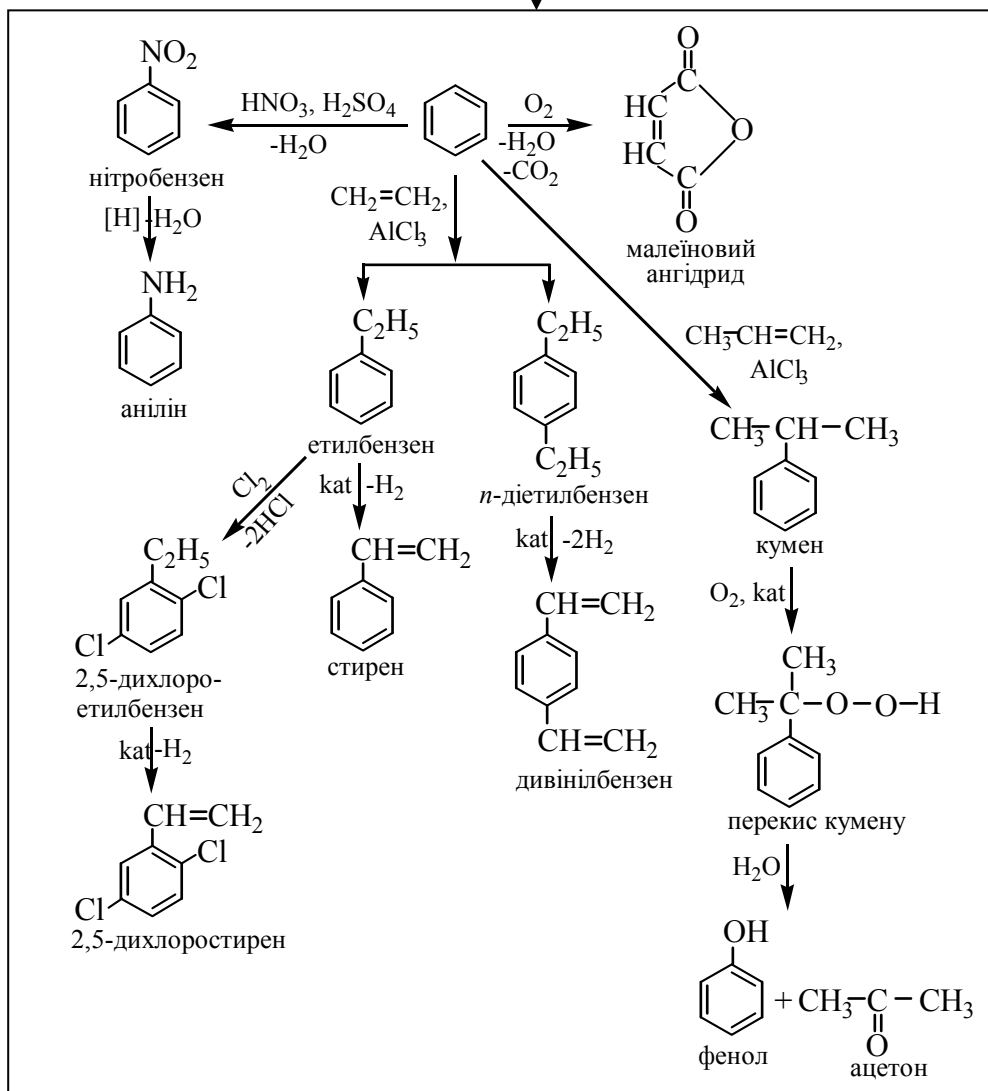
Вихідна речовина пропілен





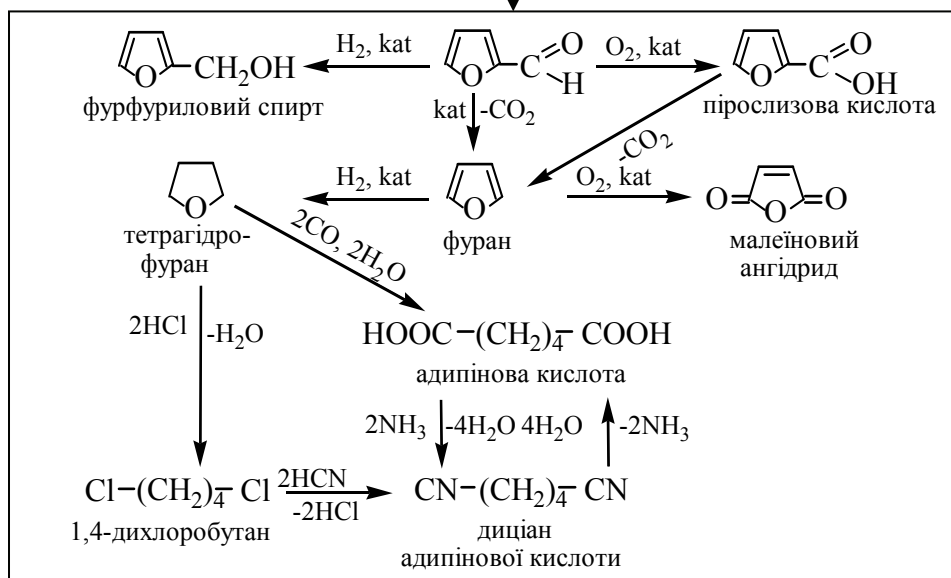
Одержання мономерів

Вихідна речовина бензен

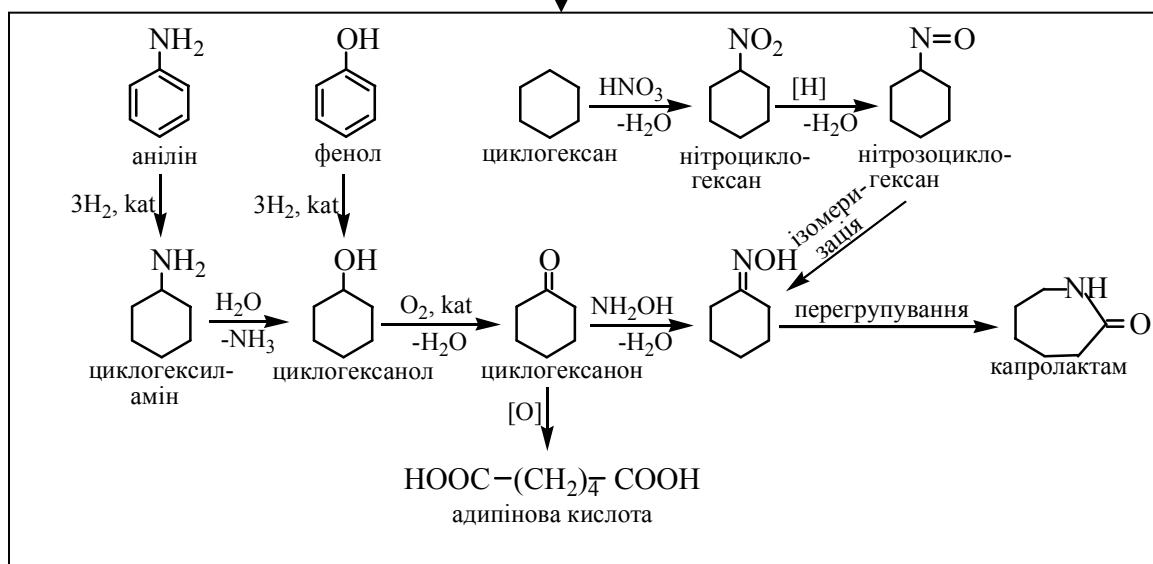


Одержання мономерів

Вихідна речовина фурфурол

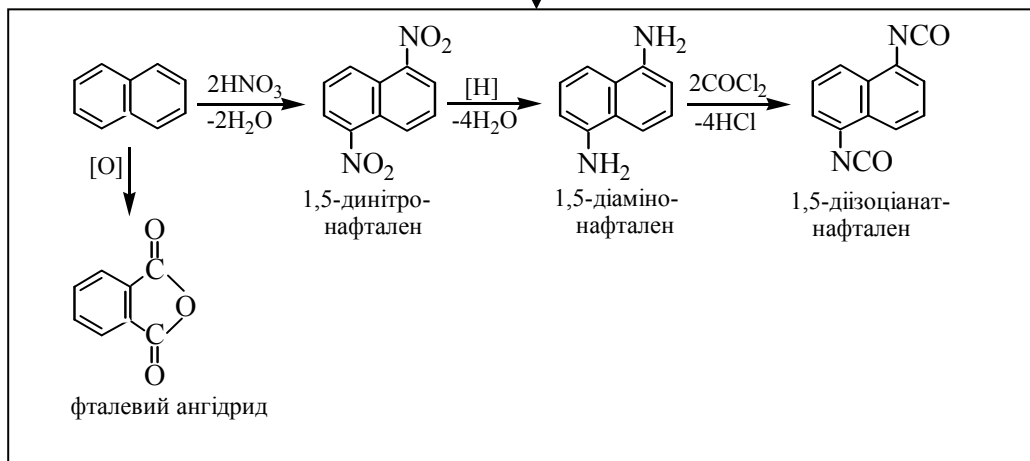


Вихідна речовина циклогексан, фенол, анілін

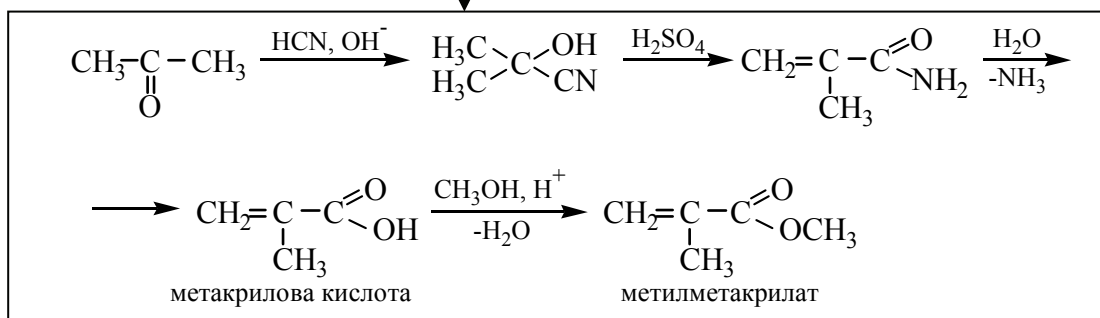


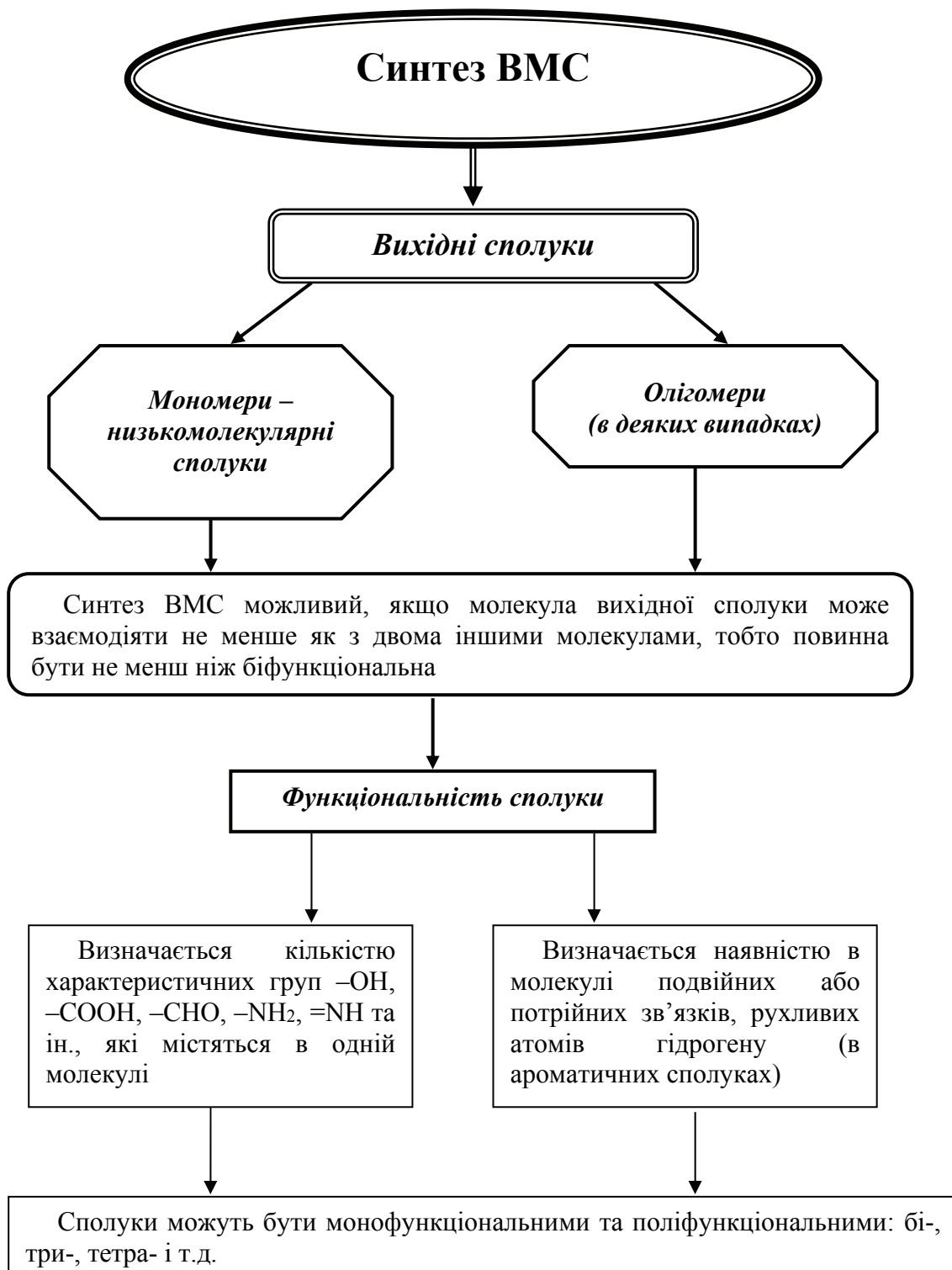
Одержання мономерів

Вихідна речовина нафтален



Вихідна речовина ацетон





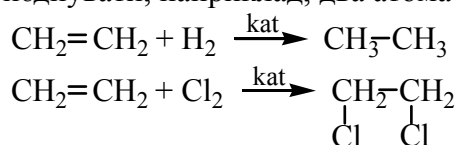
Вихідні сполуки

Функціональність сполуки

Функціональність сполук не є постійною величиною і може змінюватися в залежності від характеру та умов реакції

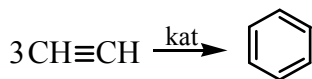
Етилен

Етилен та його гомологи біфункціональні. Етилен може приєднувати, наприклад, два атома водню або галогену:

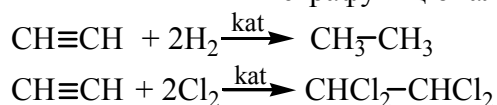


Ацетилен

Біфункціональність



Тетрафункціональність

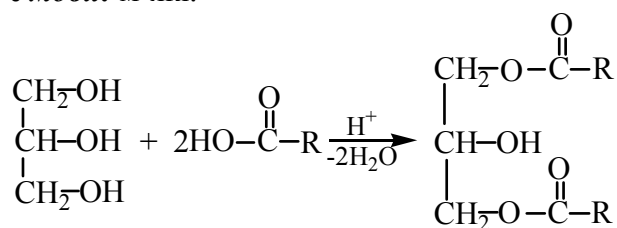


Гліцерол

Біфункціональність

Реагент: кислоти (відсутність надлишку).

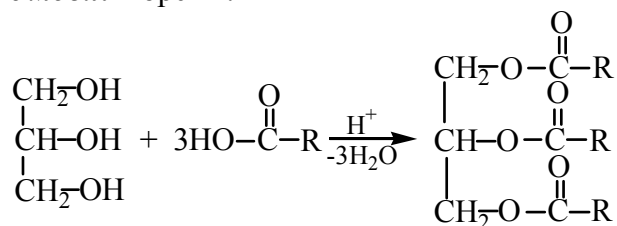
Умови: м'які.



Трифункціональність

Реагент: кислоти (надлишок).

Умови: жорсткі.



Вихідні сполуки

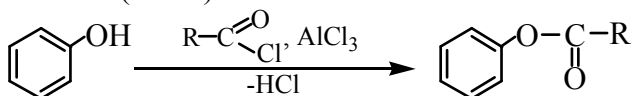
Функціональність сполуки

Фенол

Монофункціональність

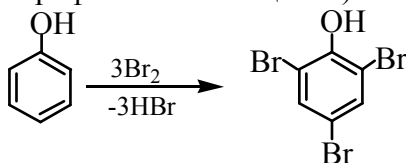
Реагент: хлороангідрид карбонової кислоти (RC(O)Cl).

Умови: kat (AlCl₃).



Трифункціональність

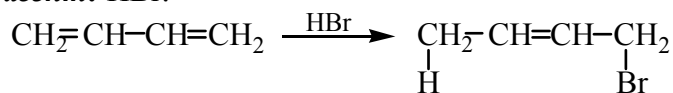
Реагент: Hal₂, H₂SO₄, HNO₃, RC(O)Cl (реакції електрофільного заміщення)



Бута-1,3-дієн

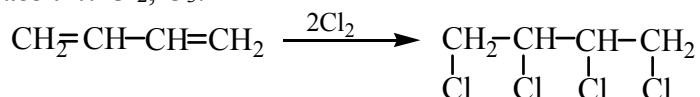
Біфункціональність

Реагент: HBr.



Тетрафункціональність

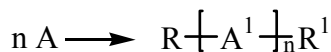
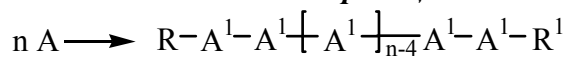
Реагент: Cl₂, O₃.





Синтез ВМС

Загальна схема реакції:



A – молекула мономеру;

A¹ – структурна ланка;

R, R¹ – кінцеві групи;

n – ступень полімеризації.

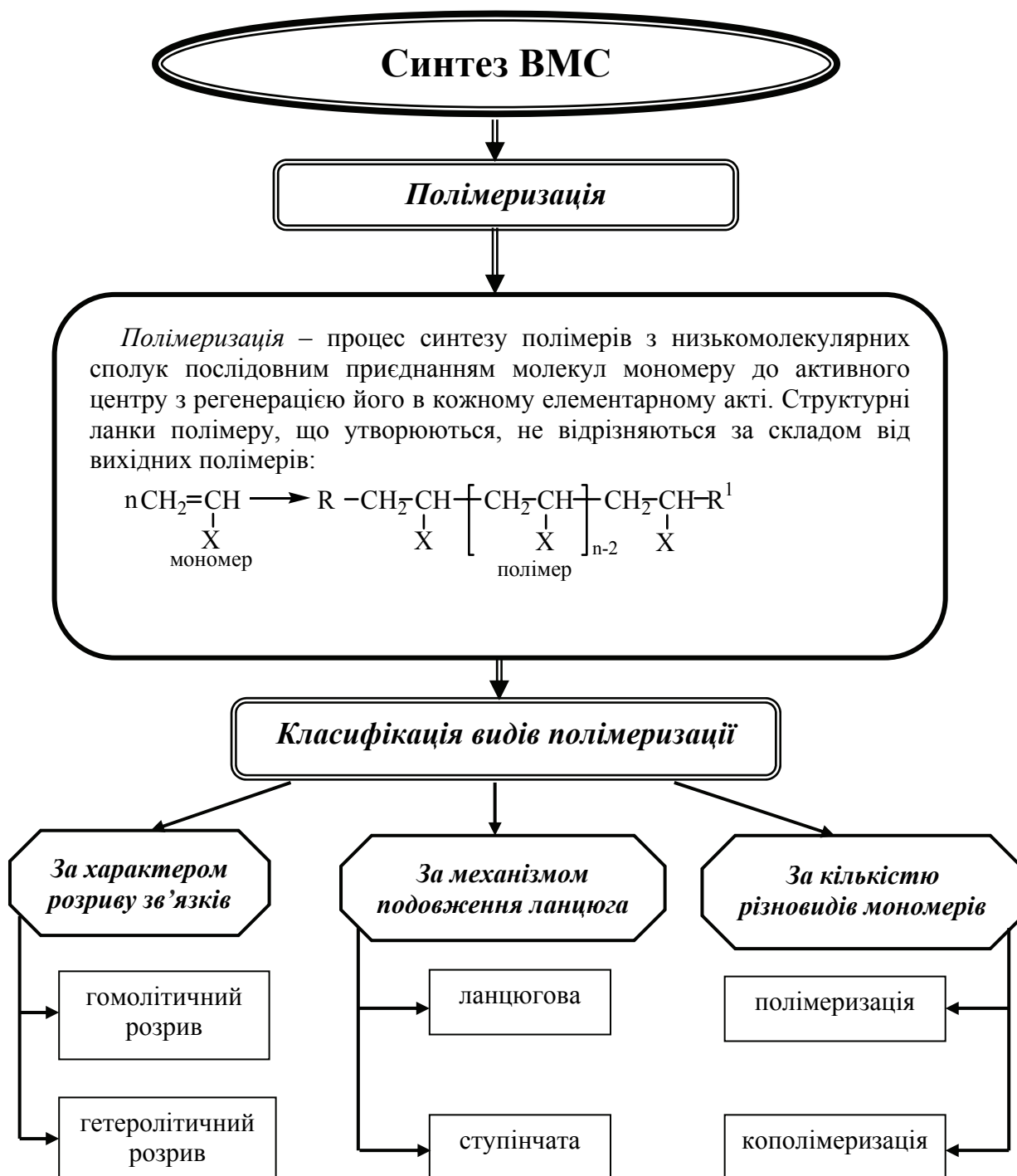
Особливість реакції: утворюється суміш полімергомологів; ніколи не вдається створити систему, в якій всі молекули володіли б однаковою енергією

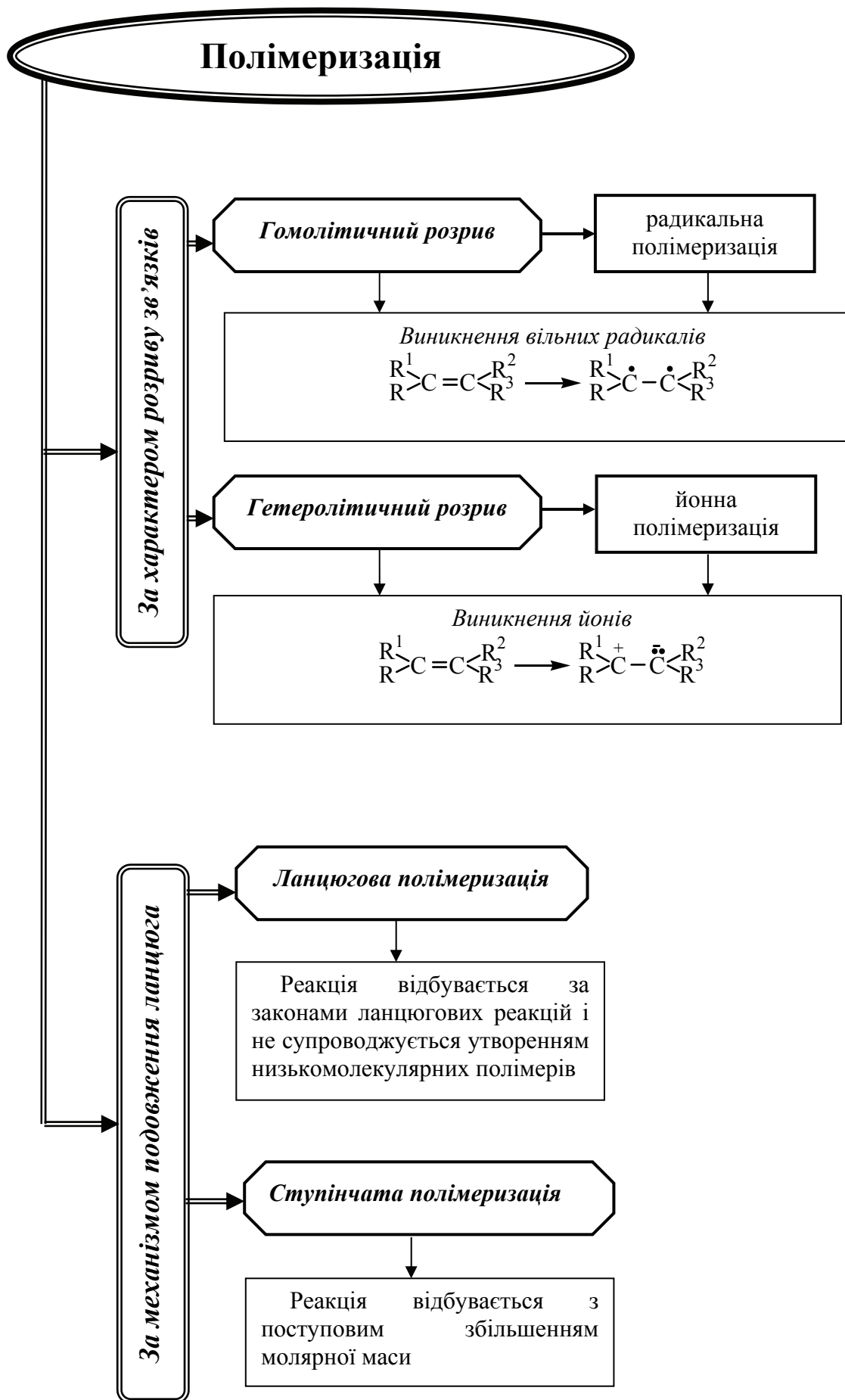
Умови синтезу окремих макромолекул і число елементарних реакцій завжди різні

Швидкість утворення і розмір окремих макромолекул неоднакові

Завжди одержується суміш полімергомологів

В залежності від метода і умов синтезу полімеру змінюється його середня молярна маса





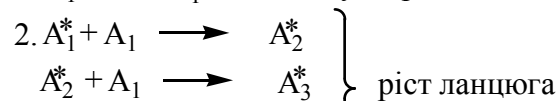
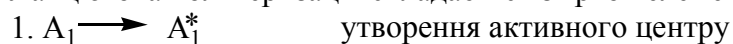
Полімеризація

Ланцюгова полімеризація

При ланцюговій полімеризації довжина макромолекул, що утворюються, дуже велика, молярна маса часто досягає декількох сотен тисяч і навіть мільйонів

Механізм ланцюгової полімеризації

Ланцюгова полімеризація складається з трьох елементарних реакцій:



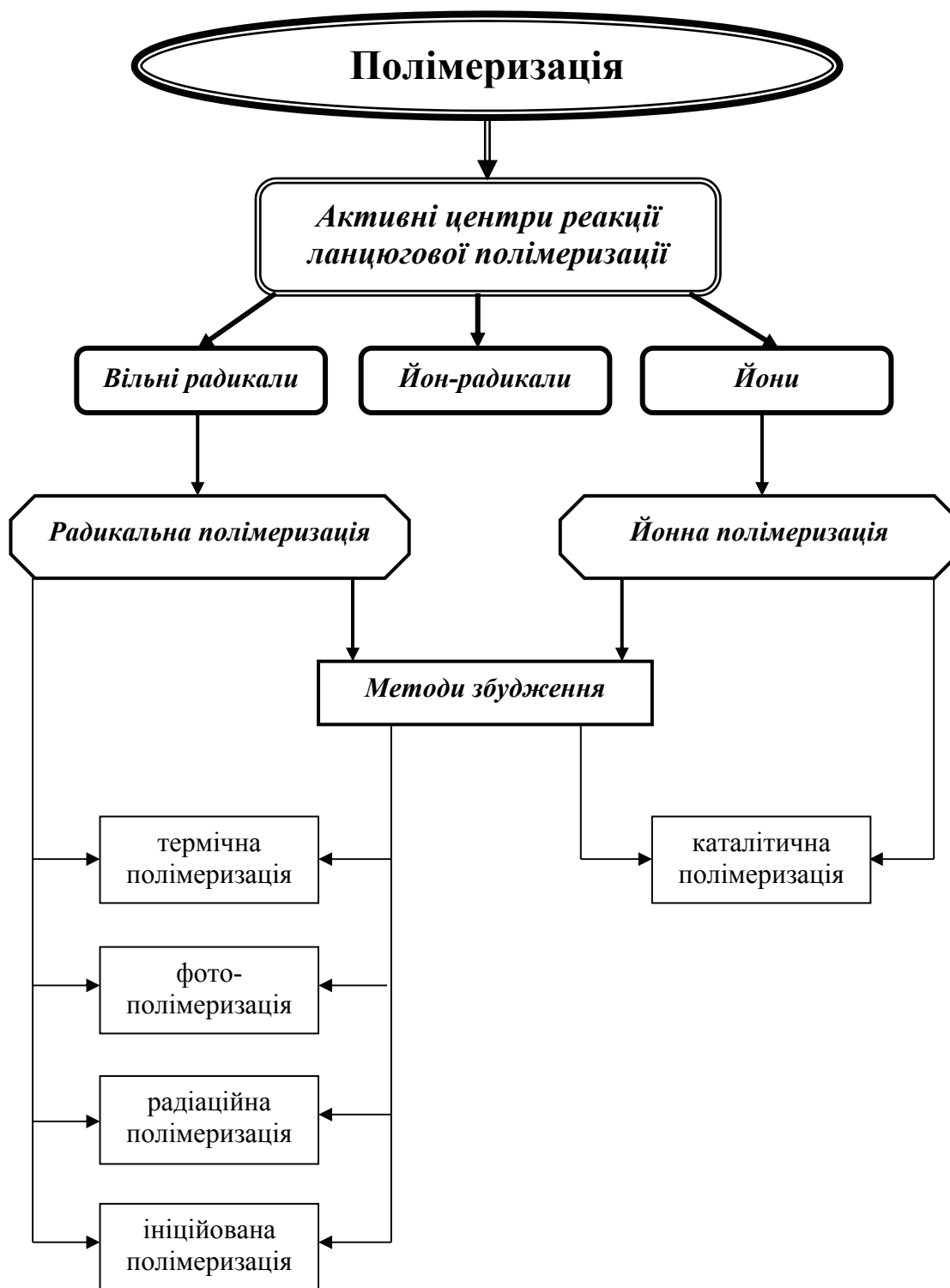
A_1 – молекула мономеру;

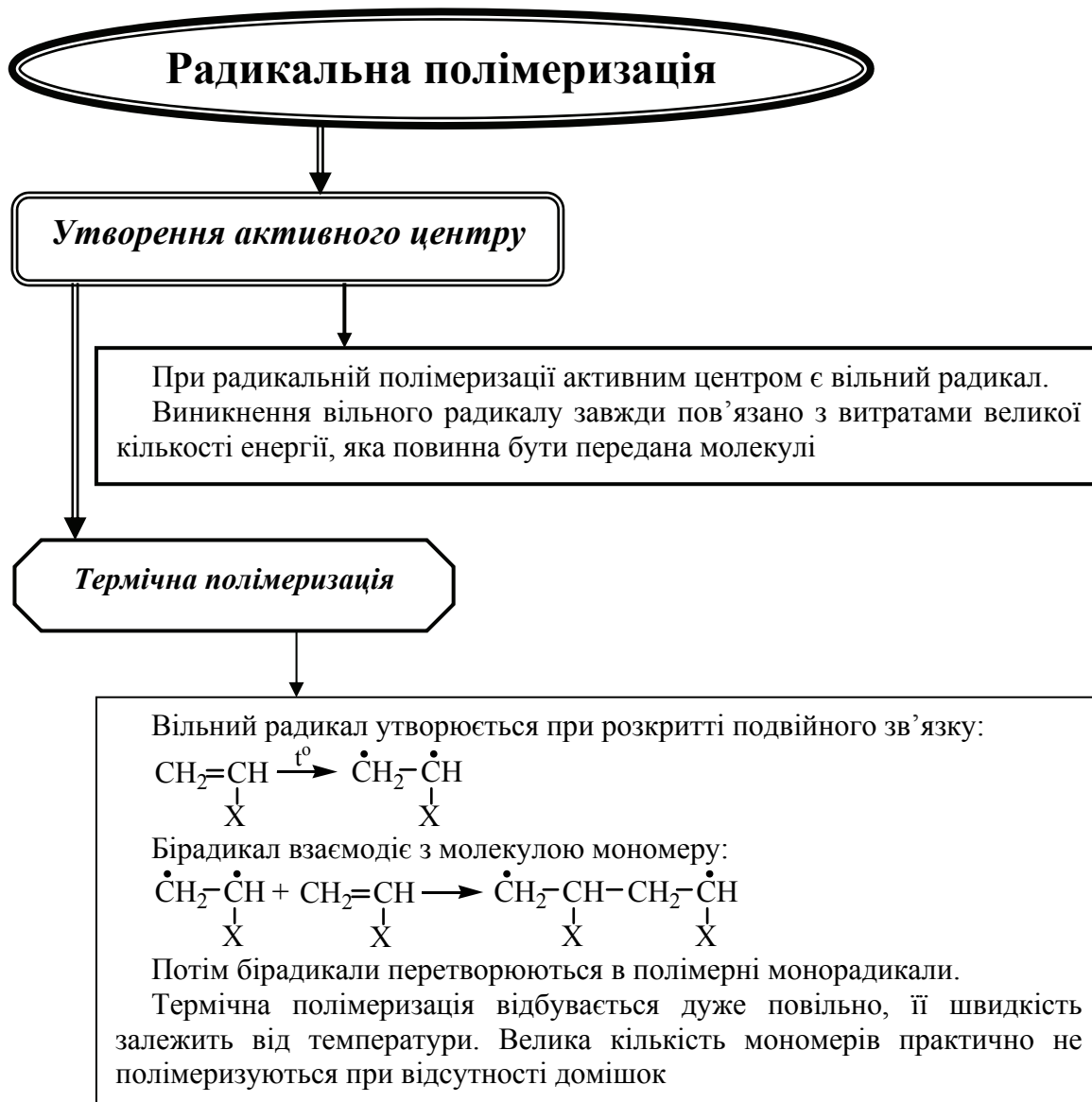
A_1^* – активний центр;

A_2^* , A_3^* , A_{n-1}^* , A_n^* – ланцюг, що зростає;

A_n – молекула полімеру

Суттєва різниця ланцюгової полімеризації від ланцюгових реакцій в хімії низькомолекулярних сполук полягає в тому, що всі молекули, які приймають участь у послідовних елементарних актах росту ланцюга з'єднуються за допомогою хімічних зв'язків в одну макромолекулу



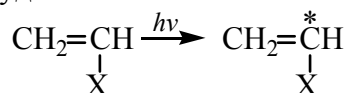


Радикальна полімеризація

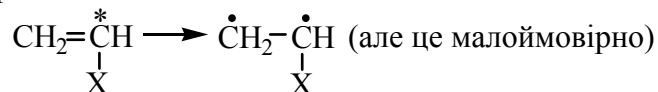
Утворення активного центру

Фотохімічна полімеризація

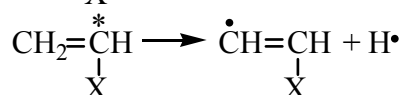
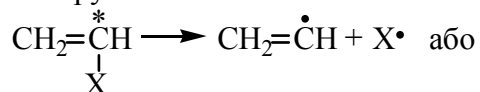
Молекула мономера поглинає квант світлової енергії та переходить у збуджений стан:



У результаті мономолекулярного перетворення молекула утворює бірадикал:

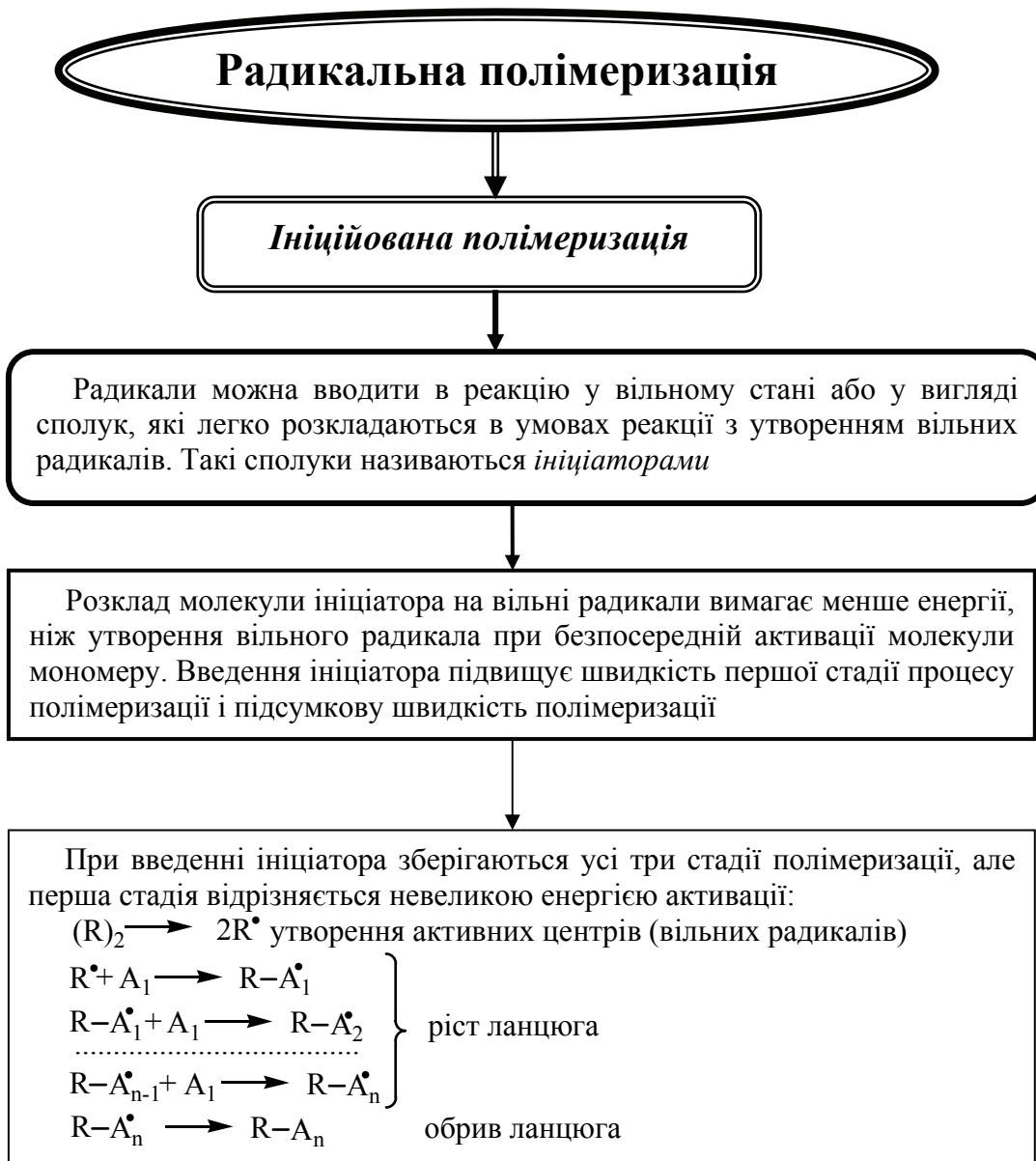


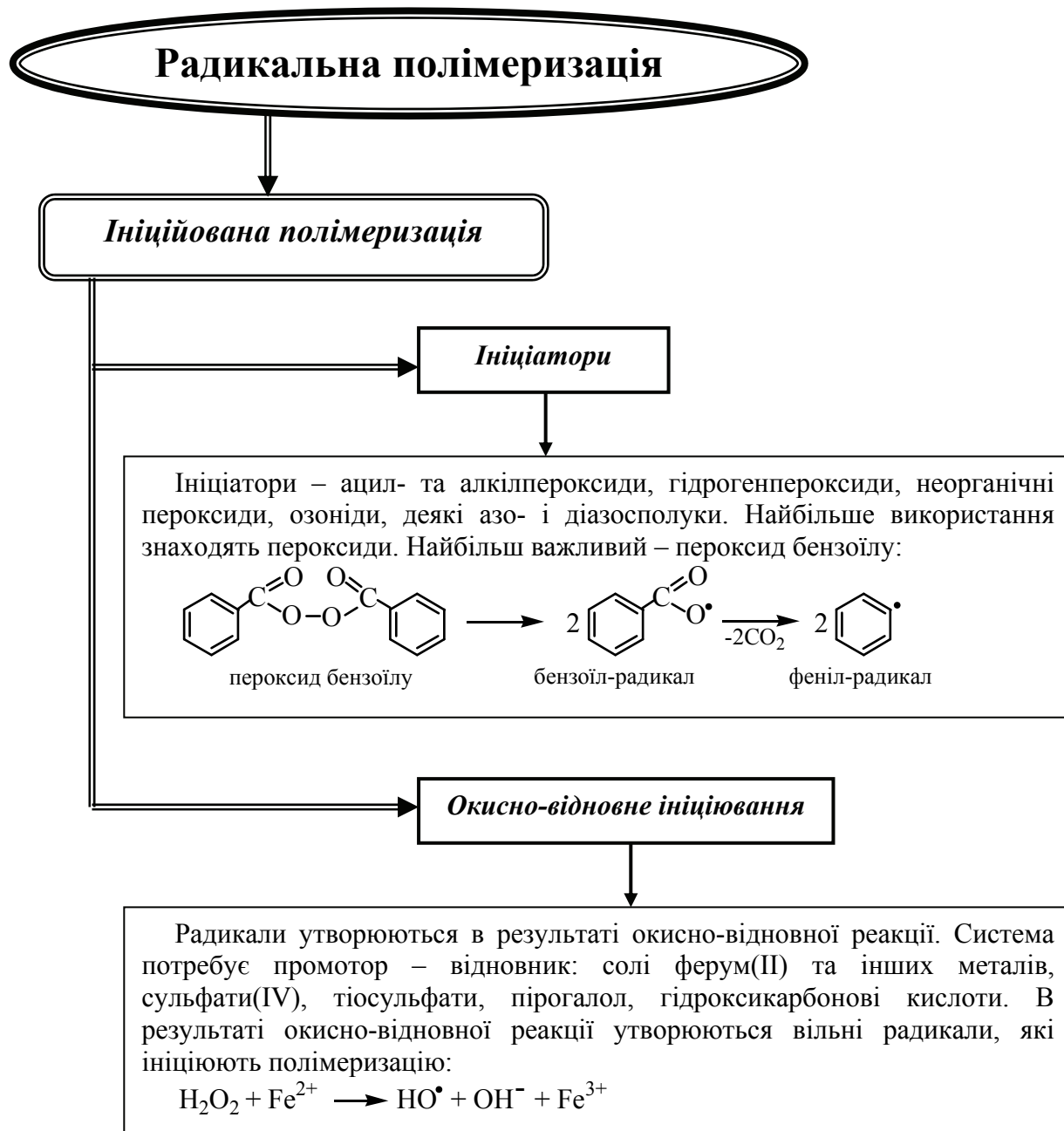
Припускають, що відбувається гомолітичний розклад молекули мономера:



Радіаційна полімеризація

Під дією йонізуючого випромінювання (γ -проміні, рентгенівські проміні) відбувається утворення вільних радикалів, які ініціюють полімеризацію



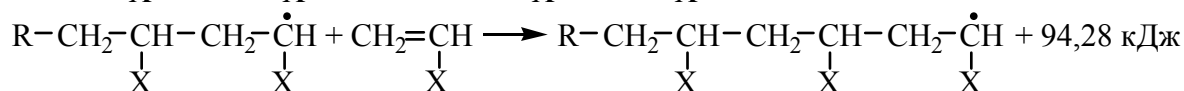
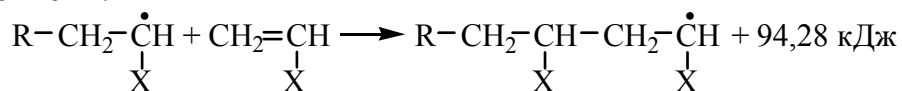


Радикальна полімеризація

Ріст ланцюга

Реакція росту ланцюга складається з послідовного ряду елементарних актів взаємодії вільного радикала з молекулами мономеру, причому ланцюг, що зростає, сам є вільним радикалом з молярною масою, яка зростає в процесі реакції

В результаті реакції росту ланцюга π -зв'язок перетворюється у σ -зв'язок. Ця реакція завжди супроводжується виділенням теплоти за рахунок різниці енергій π - та σ -зв'язків:



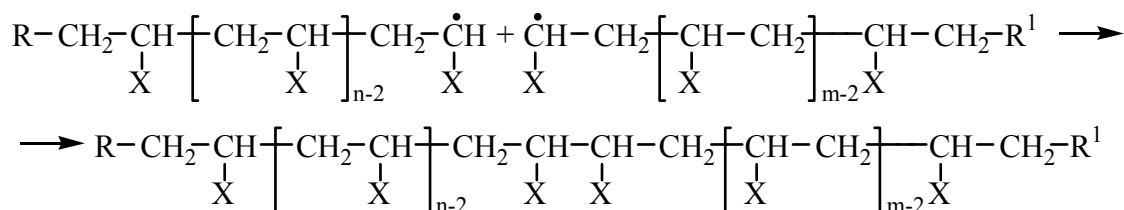
Процес росту ланцюга триває декілька секунд і закінчується його обривом. Швидкість полімеризації на перших етапах реакції є постійною величиною, але вона зменшується по мірі зростання в'язкості системи в результаті утворення значних кількостей полімеру

Радикальна полімеризація

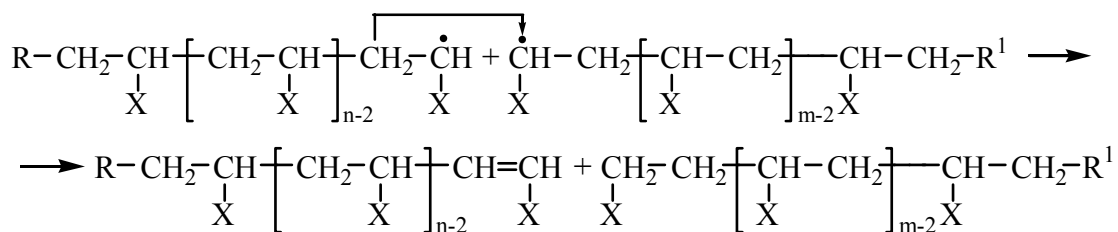
Обрив ланцюга

Обрив реакційного ланцюга пов'язаний зі зникненням неспареного електрона. Обрив ланцюга, як правило, є результатом взаємодії двох радикалів. В залежності від активності та будови макрорадикала, в'язкості середовища, температури, складу реакційної суміші та інших факторів, механізм обриву ланцюга може бути різним

Рекомбінація вільних радикалів



Реакція диспропорціювання



Радикальна полімеризація

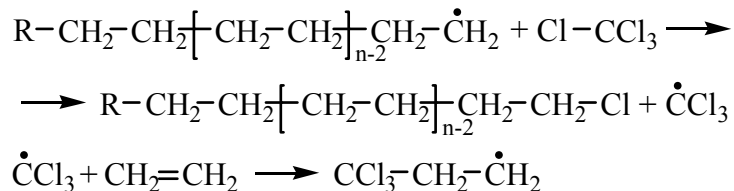
Реакції передачі ланцюга

Реакції ланцюгової полімеризації часто супроводжуються реакціями передачі ланцюга. Передача ланцюга відбувається звичайно при взаємодії активних центрів або радикалів, що зростають, з домішками або розчинником.

Шляхом введення в реакційне середовище речовин, які легко здійснюють передачу ланцюга, можна регулювати середню молярну масу полімеру і одержувати полімери з меншим ступенем полідисперсності та розгалуження

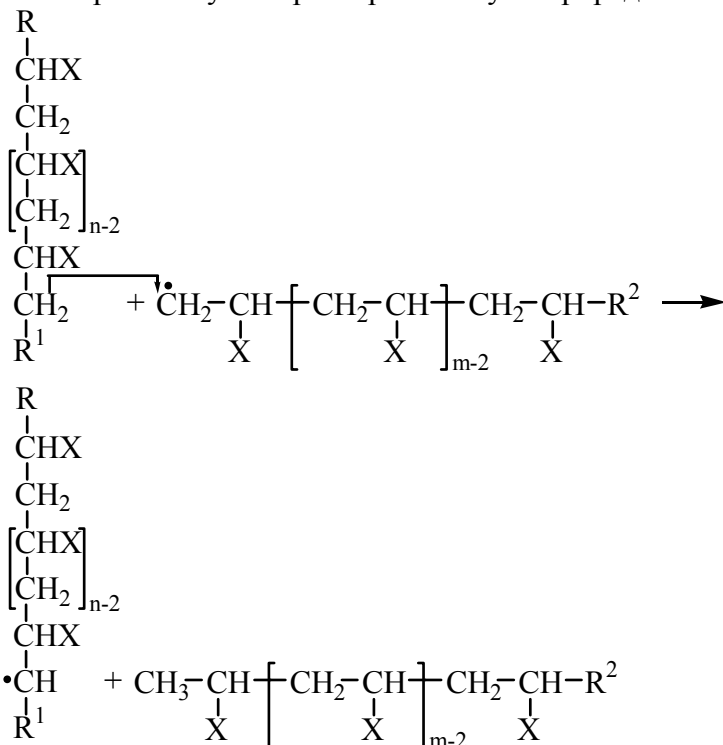
Передача ланцюга через розчинник

Полімеризація етилену в присутності CCl_4

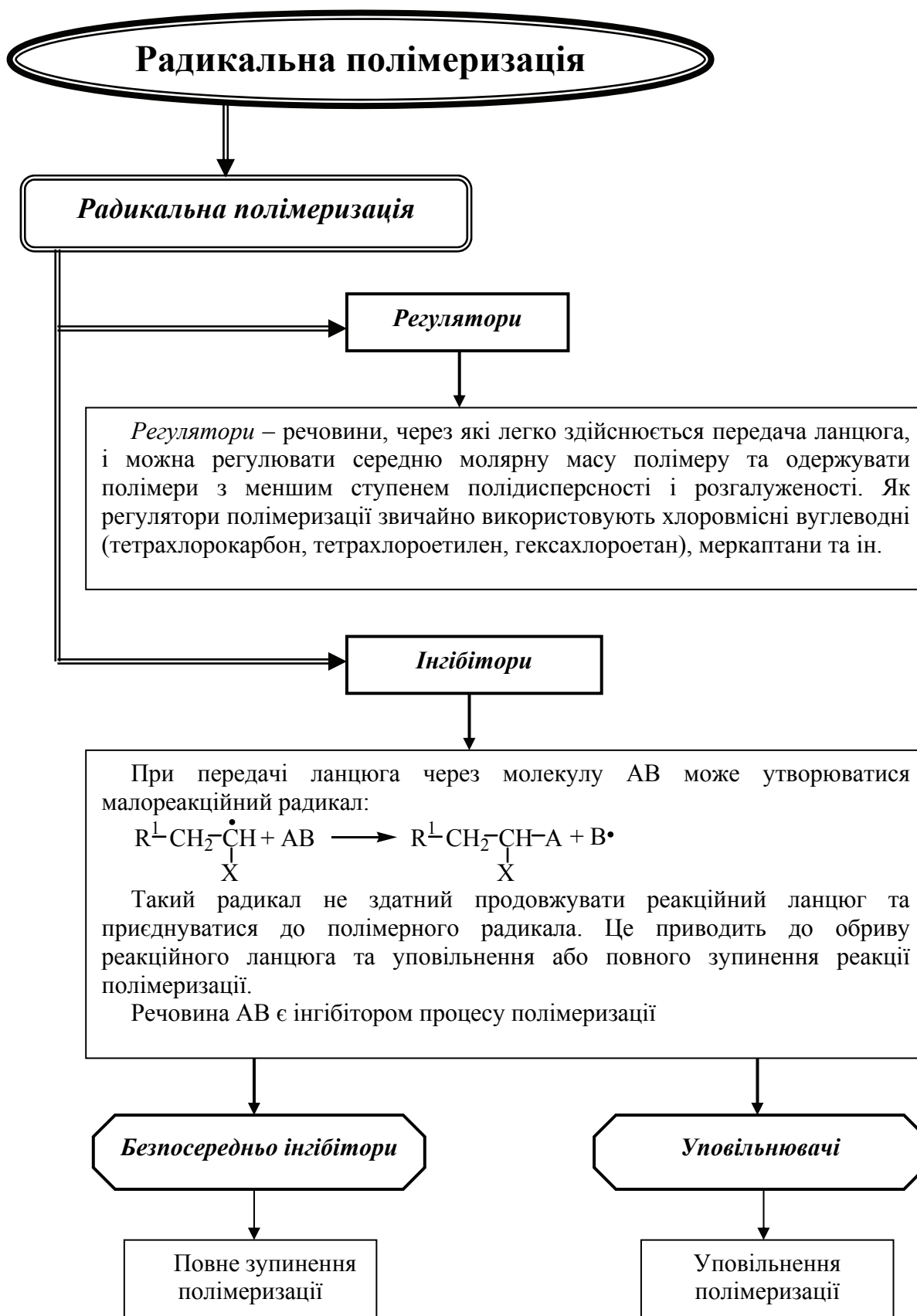


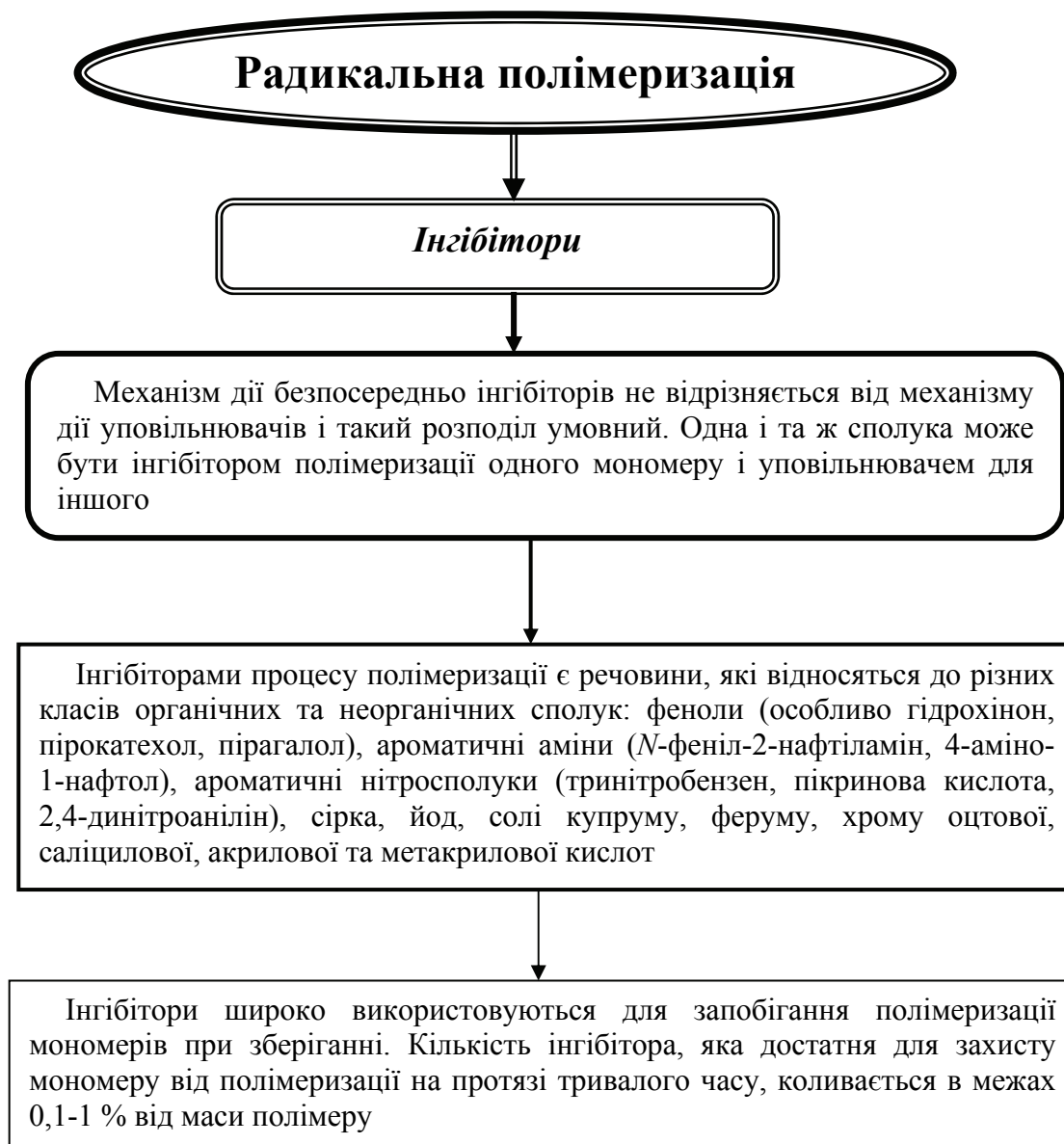
Передача ланцюга через макромолекулу

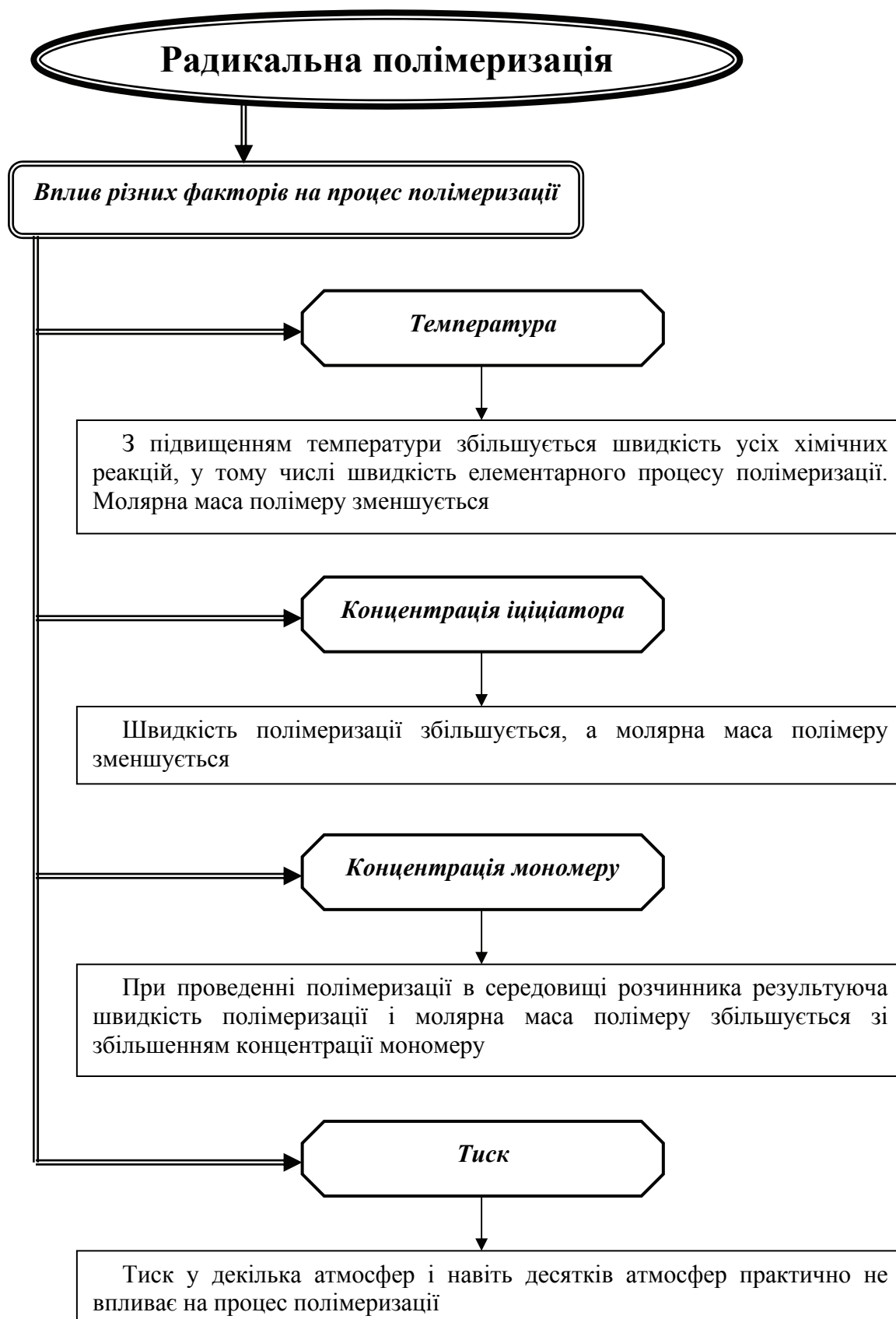
Макромолекула перетворюється у макрорадикал:



Можливо утворення полімерів розгалуженої будови

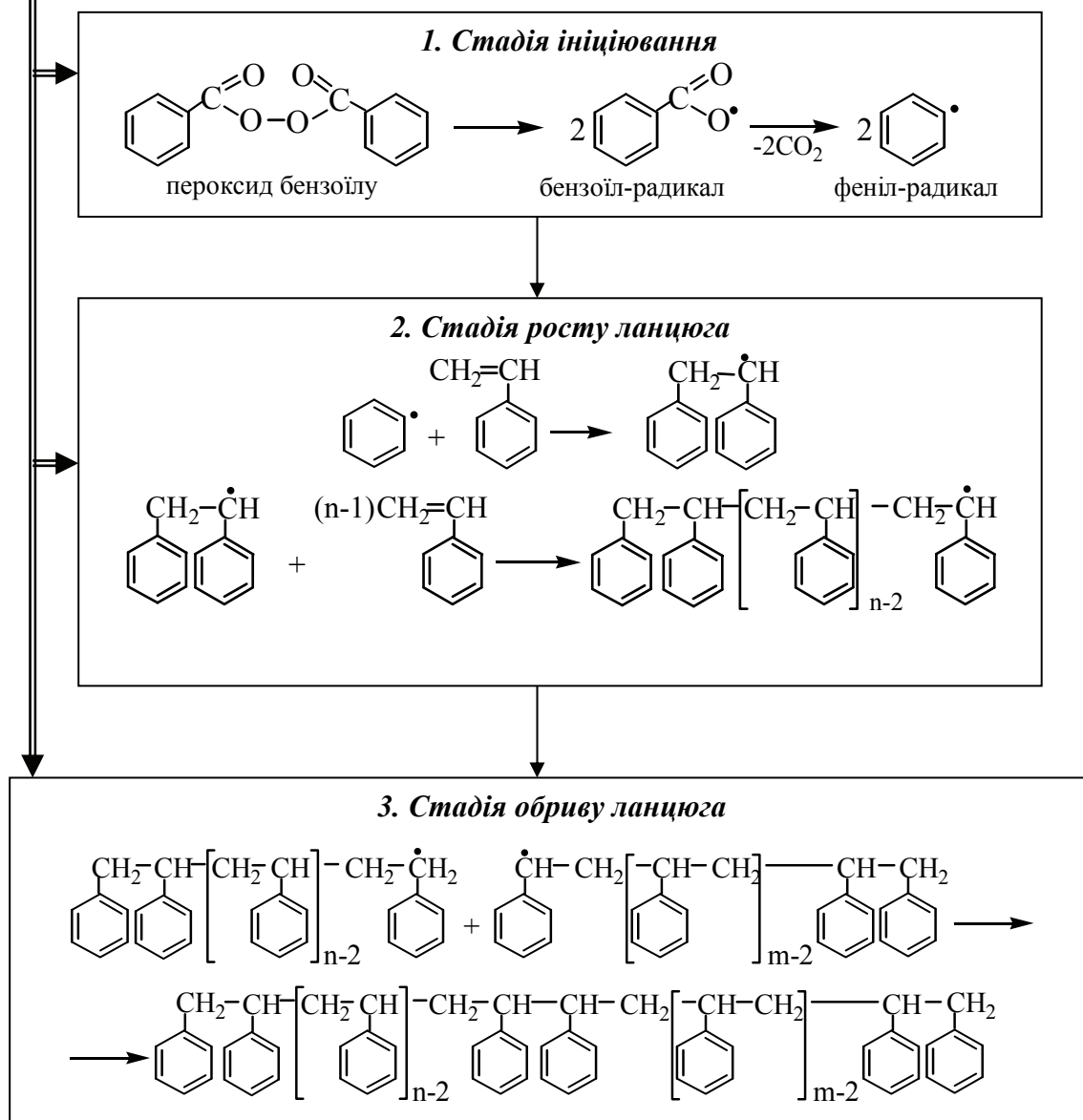


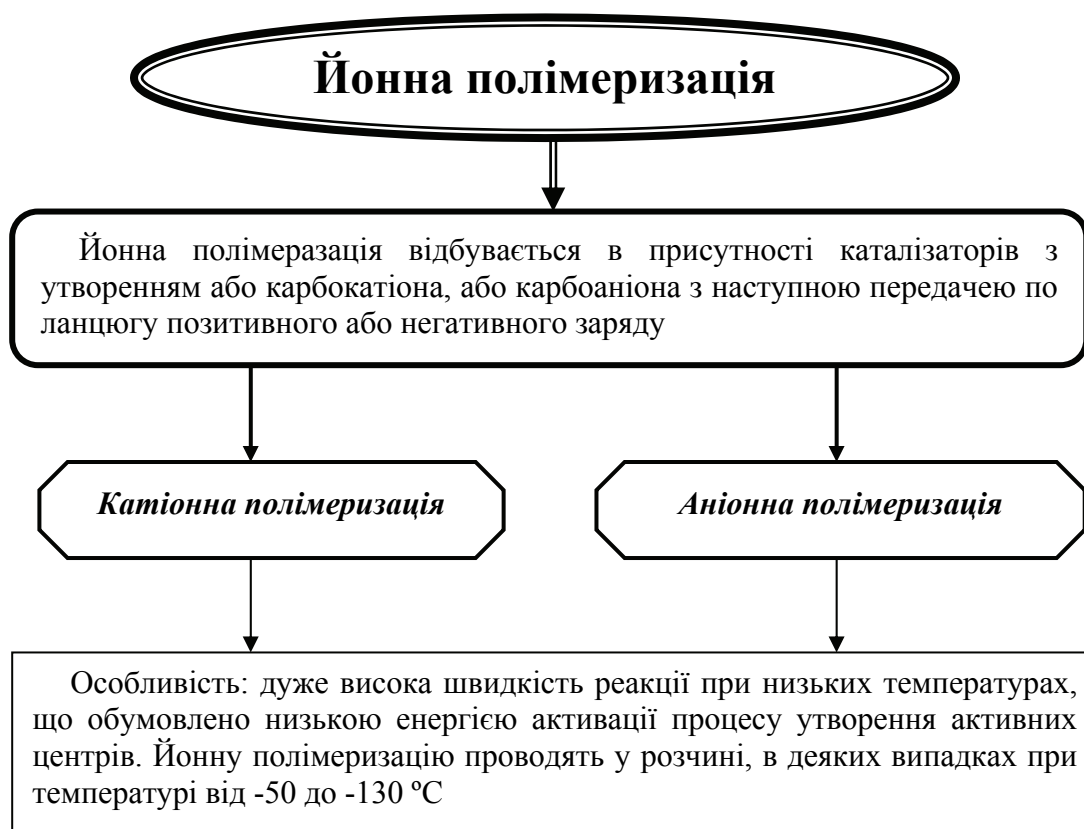




Радикальна полімеризація

Приклад радикальної ініційованої полімеризації



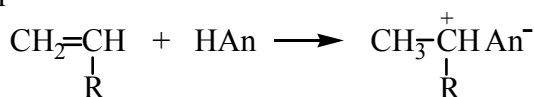


Йонна полімеризація

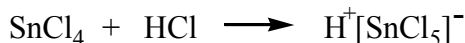
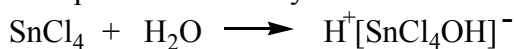
Катіонна полімеризація

Виникнення активного центру при катіонній полімеризації пов'язано з втратою одним атомом карбону електрона і утворенням карбокатиона

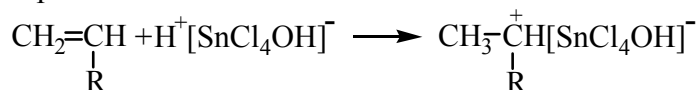
Каталізатор: сильні кислоти (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4).
Відбувається пряме протонування мономеру з утворенням карбокатиона:



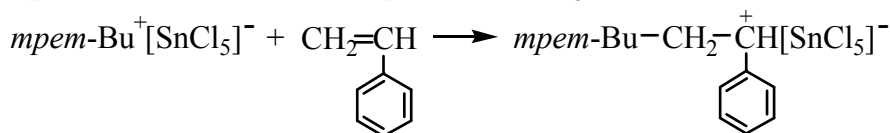
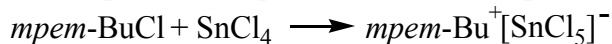
Каталізатор: каталізатори Фріделя-Крафтса.
Сокаталізатор: донор протонів (H_2O , деякі кислоти).
Утворення комплексу:



Комплекс протонує мономер з утворенням активного центру – карбокатиона:



Каталізатор: каталізатори Фріделя-Крафтса.
Сокаталізатор: алкілгалогеніди (RHal).
Полімеризація стирену – сокаталізатор *трет*-бутилхлорид:

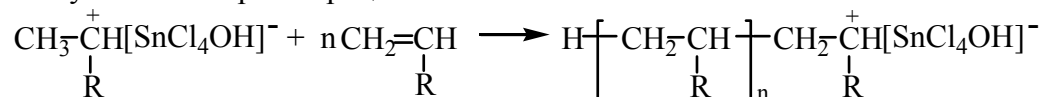


Йонна полімеризація

Катіонна полімеризація

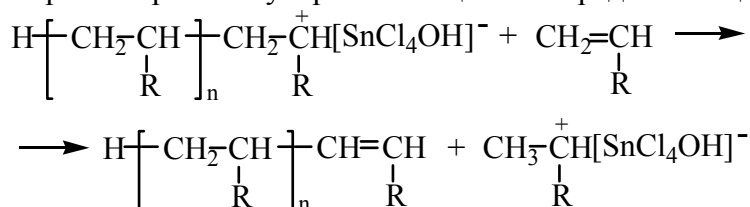
Стадія росту ланцюга

Ріст ланцюга – приєднання молекули мономера до йона карбонію з наступною його регенерацією:

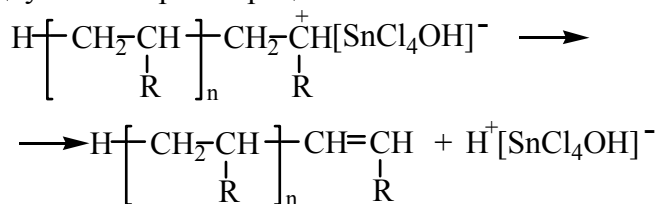


Стадія обриву ланцюга

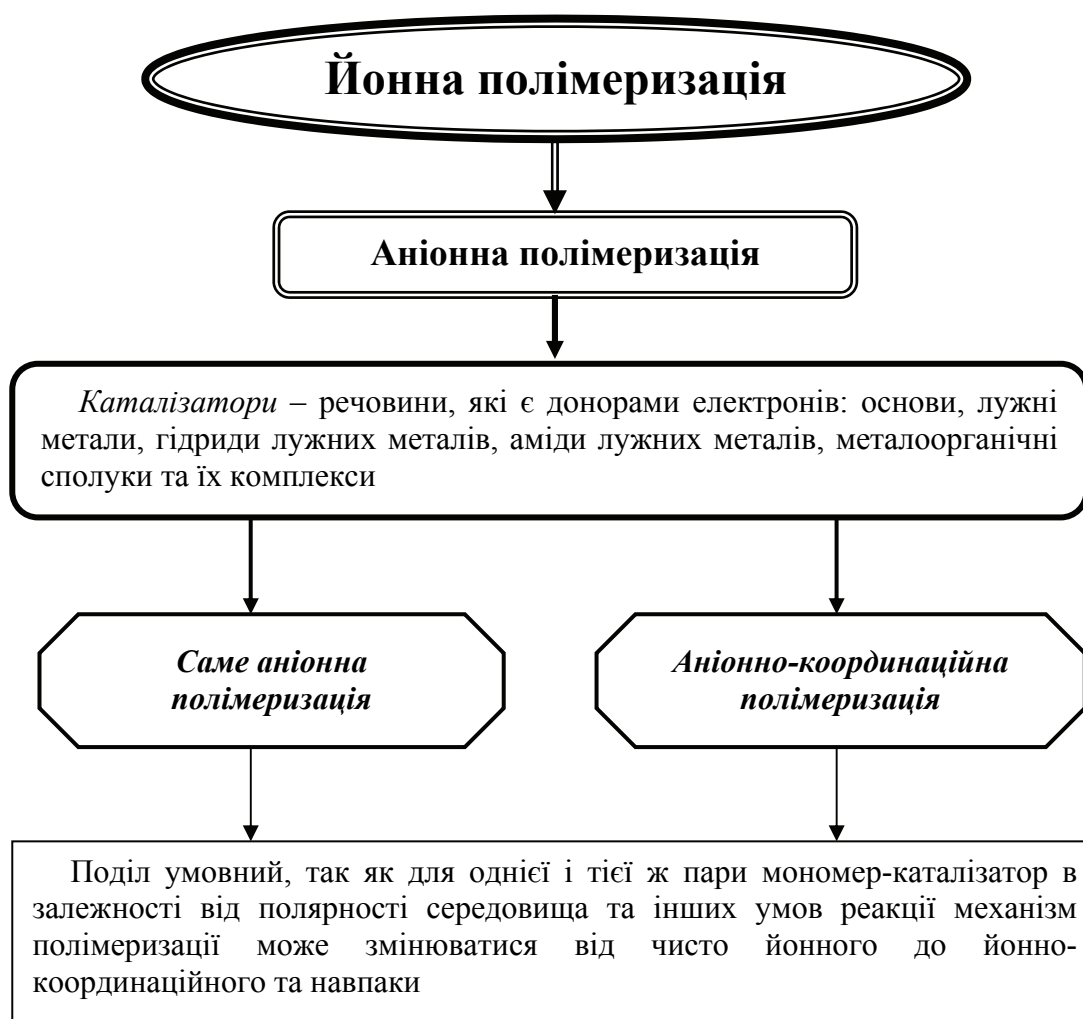
Обрив макромолекулярного ланцюга – передача ланцюга на мономер:

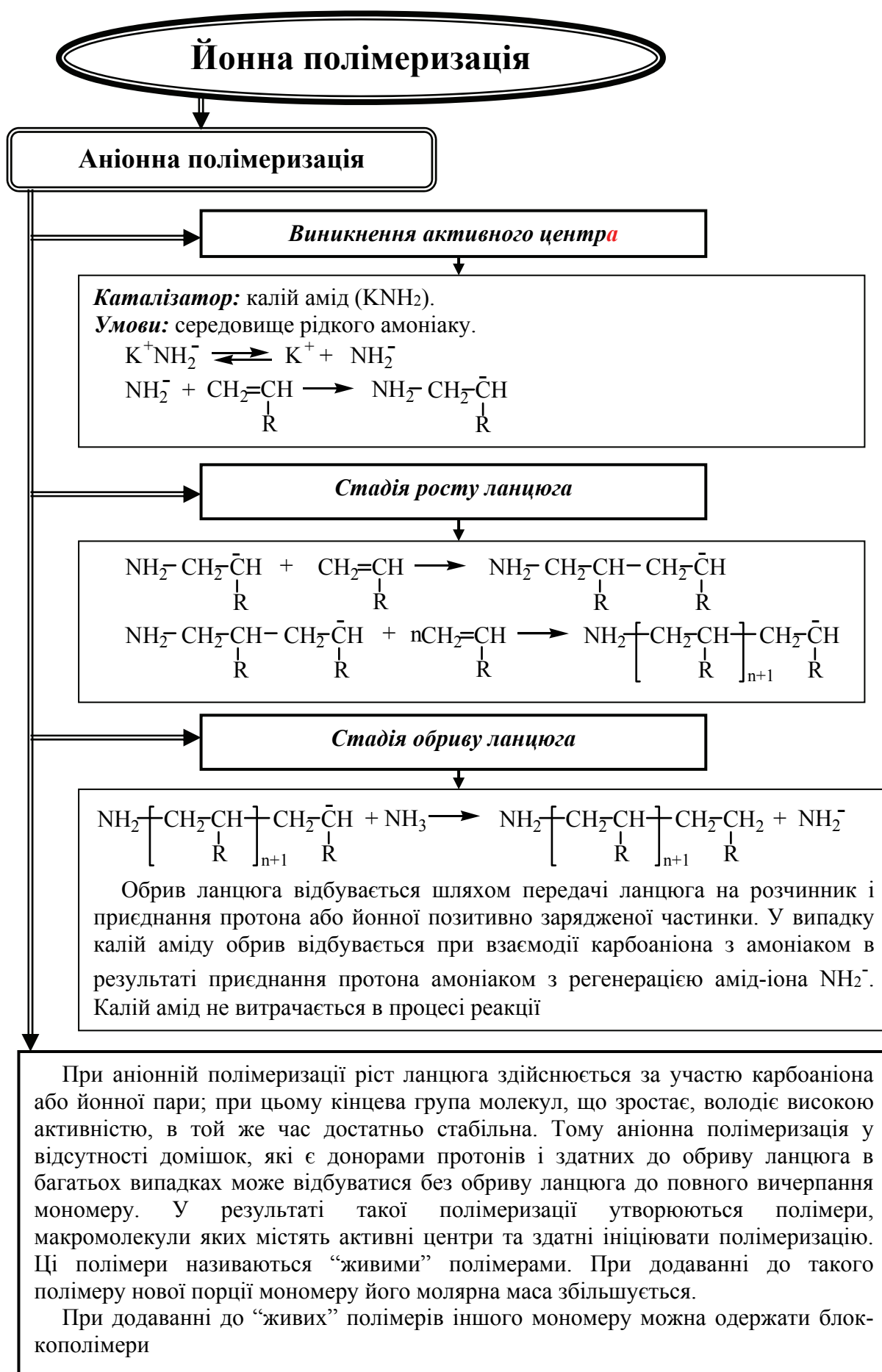


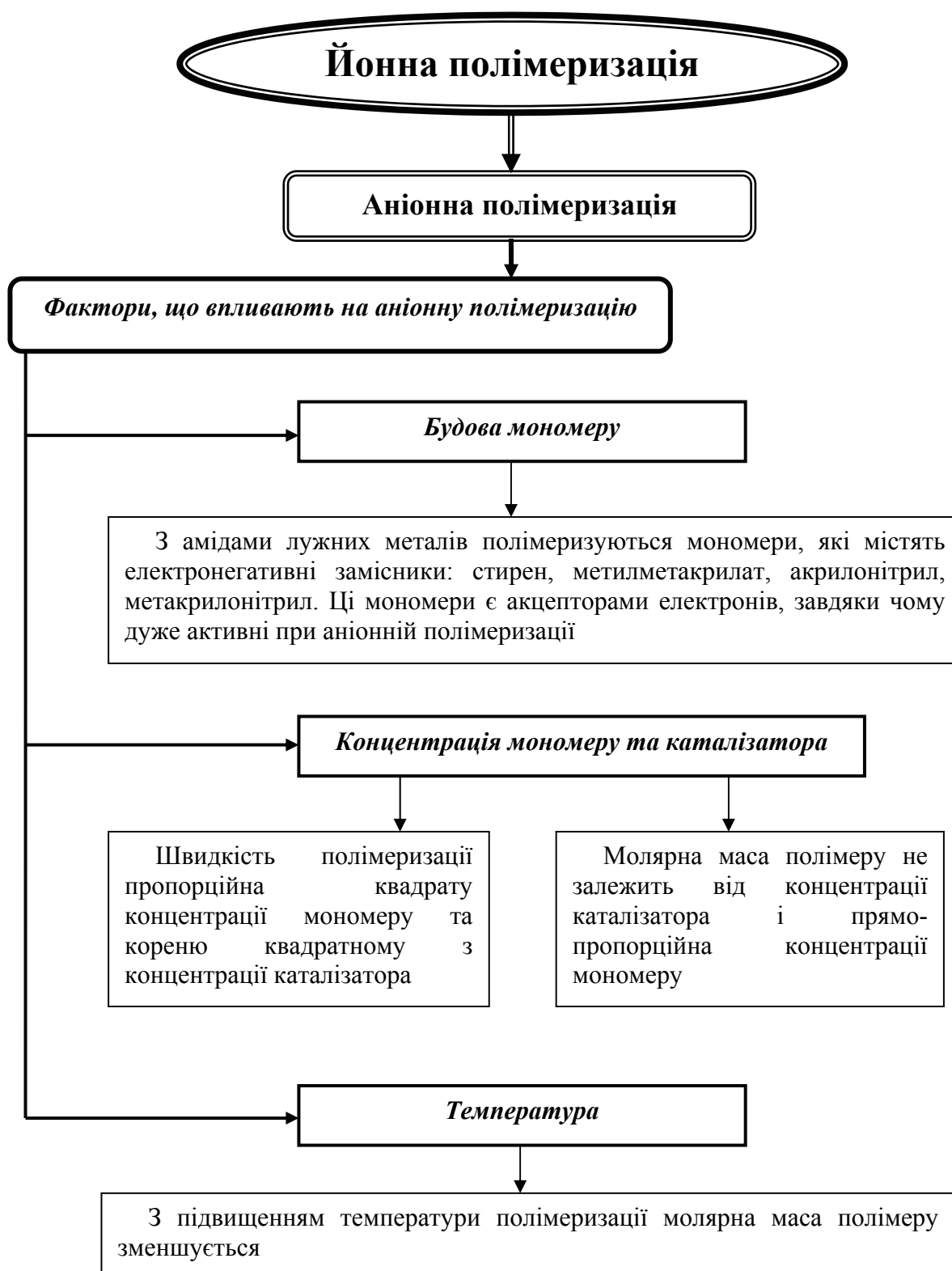
Кінетичний ланцюг при цьому продовжується. Обрив ланцюга може відбуватися з регенерацією каталітичного комплексу:











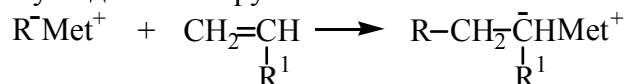
Йонна полімеризація

Аніонно-координаційна полімеризація

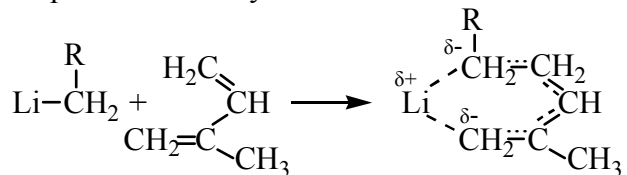
Каталізатори – металоорганічні сполуки лужних металів R–Met (трифенілметилнатрій, бутиллітій, флуореніллітій, етилнатрій, бутилнатрій та ін.)

Утворення активного центру

Активний центр утворюється шляхом приєднання металоорганічної сполуки до мономера:



Утворення активного центру при полімеризації ізопрену в присутності літійорганічної сполуки:



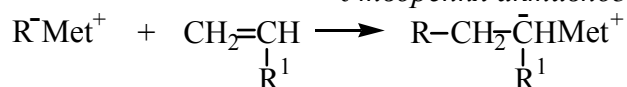
В таких комплексах метал зв'язаний з мономером координаційним зв'язком, тому полімеризація, яка відбувається з утворенням подібних комплексів, називається аніонно-координаційною полімеризацією

Йонна полімеризація

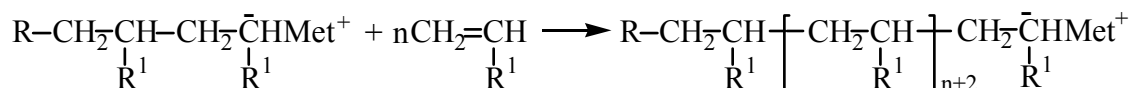
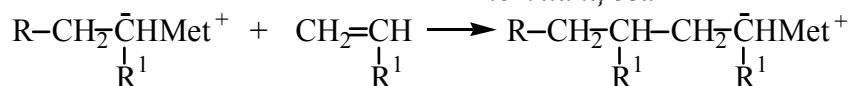
Аніонно-координаційна полімеризація

Схема полімеризації

Утворення активного центра



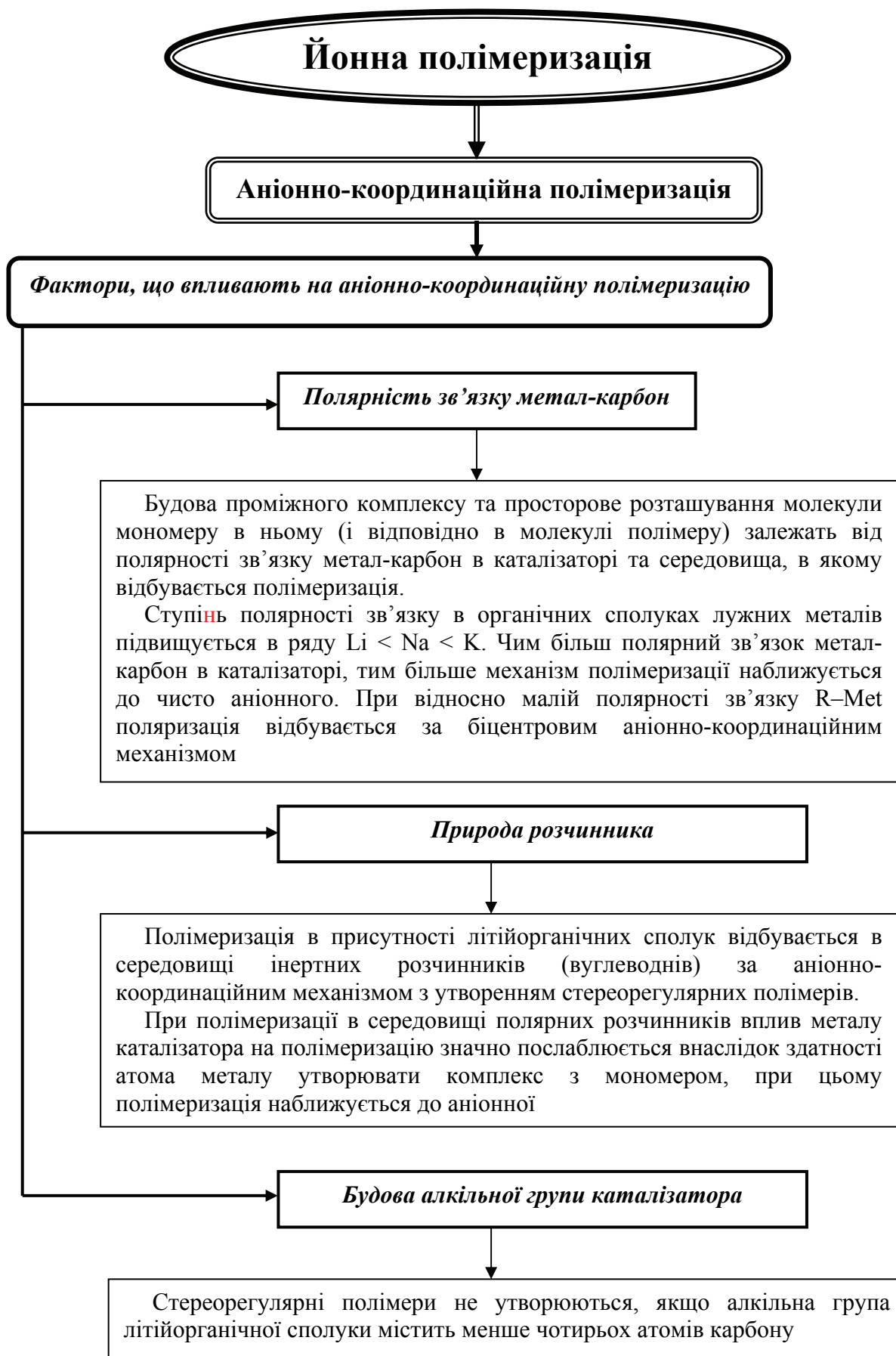
Ріст ланцюга



Особливість полімеризації

Особливістю аніонно-координаційної полімеризації є біфункціональне приєднання мономеру, в той час як при аніонній полімеризації, яка каталізується амідами металів, біфункціональний мономер приєднується по одній функції. На стадії росту ланцюга при полімеризації, яка каталізується металоорганічними сполуками, приймають участь два центри каталізатора – метал і алкіл (двохцентровий механізм полімеризації).

У проміжному комплексі мономер-каталізатор спостерігається певне розташування молекули мономеру, що в деяких випадках приводить до наступного утворення стереорегулярних полімерів



Йонна полімеризація

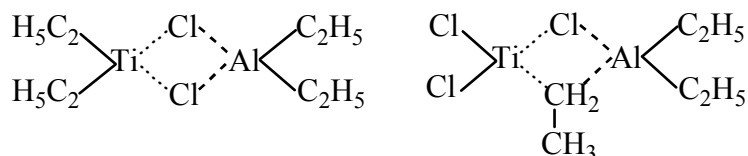
Аніонно-координаційна полімеризація

Особливе місце серед каталізаторів аніонної полімеризації займають комплексні каталізатори Циглера-Натта. Цей метод використовується у промисловому синтезі стереорегулярних полімерів

Каталізатори Циглера-Натта

До складу каталізаторів Циглера-Натта входять металоорганічні сполуки I-III груп та хлориди IV-VIII груп з перехідною валентністю. Найбільш часто використовуються металоорганічні сполуки алюмінію та хлориди титану.

Так як алкільні похідні алюмінію володіють електроноакцепторними властивостями, а метали перехідної валентності є донорами електронів, тому вони легко утворюють координаційні зв'язки. Комплекси можуть мати наступну будову:



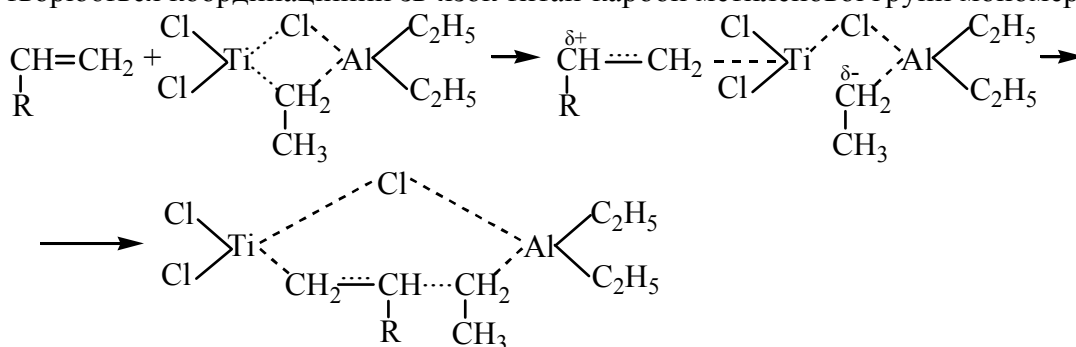
Йонна полімеризація

Аніонно-координаційна полімеризація

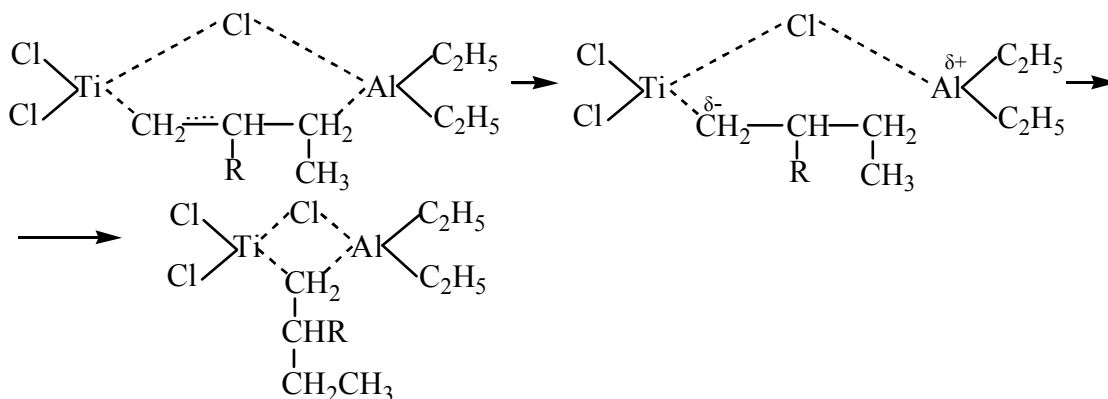
Каталізатори Циглера-Натта

Утворення активного центру

Активний центр утворюється шляхом проникнення мономеру по зв'язку метал-карбон – титан-карбон: при взаємодії π -електрона мономеру з $3d$ -електроном титану розривається зв'язок титан-карбон етильної групи і утворюється координаційний зв'язок титан-карбон метиленової групи мономеру:



При розкритті π -зв'язку мономеру і утворення σ -зв'язку з карбоном етильної групи каталізатора розривається координаційний зв'язок алюміній-карбон етильної групи та виникає зв'язок алюміній-карбон мономеру:



Комплекс, що утворився, і є центром полімеризації

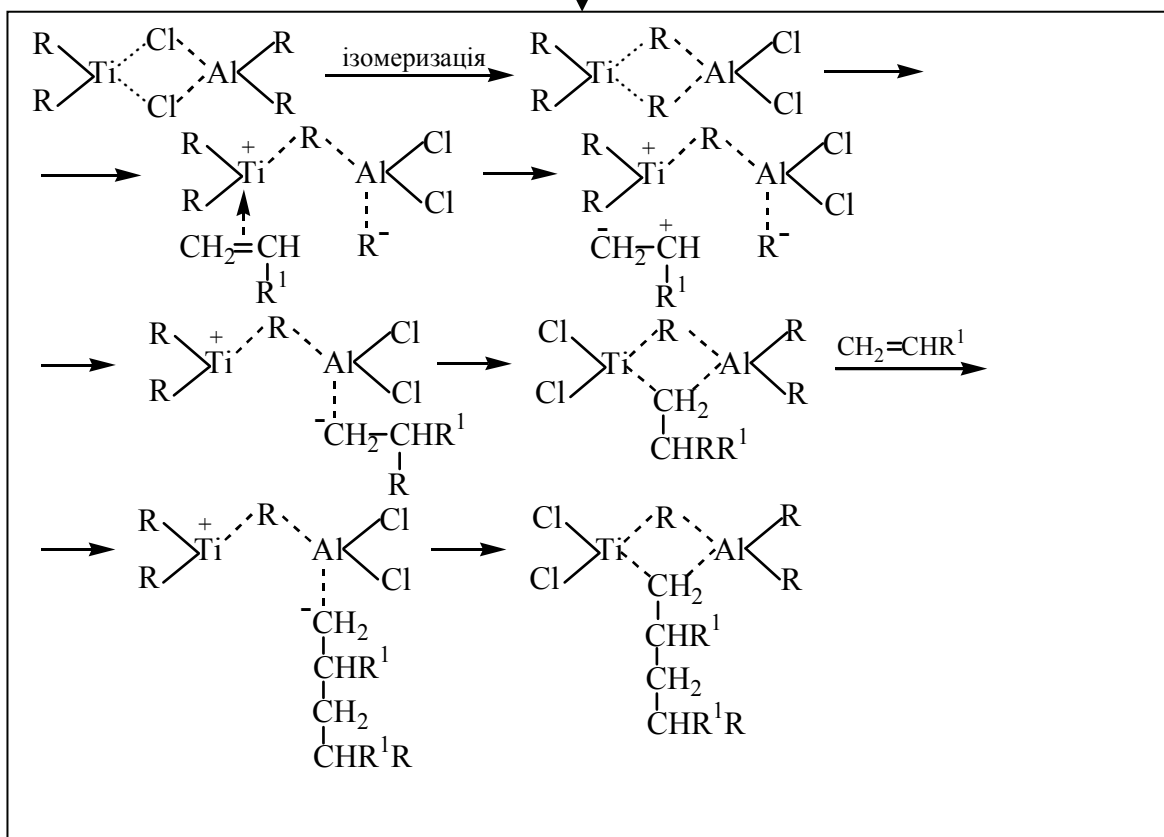
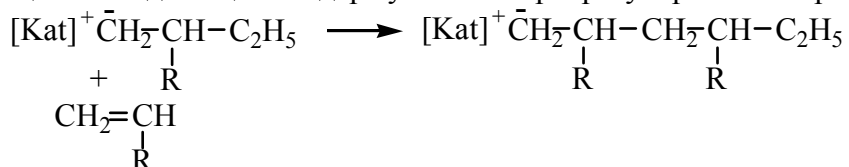
Йонна полімеризація

Аніонно-координаційна полімеризація

Каталізатори Циглера-Натта

Ріст ланцюга

Мономер приєднується двома своїми функціями, і при цьому його молекула приймає певне просторове розташування, яке зберігається в процесі росту ланцюга. Завдяки цьому одержуються стереорегулярні полімери:



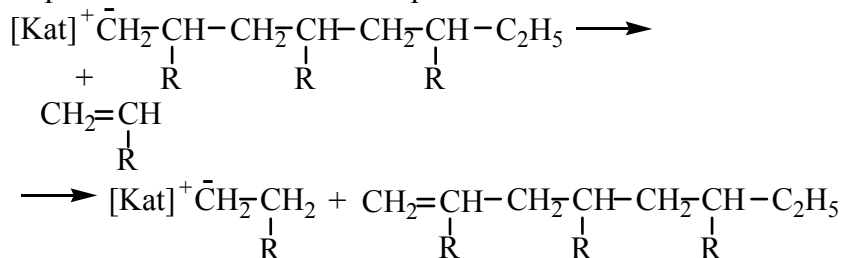
Йонна полімеризація

Аніонно-координаційна полімеризація

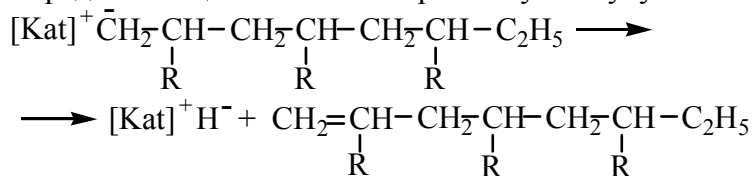
Каталізатори Циглера-Натта

Обрив ланцюга

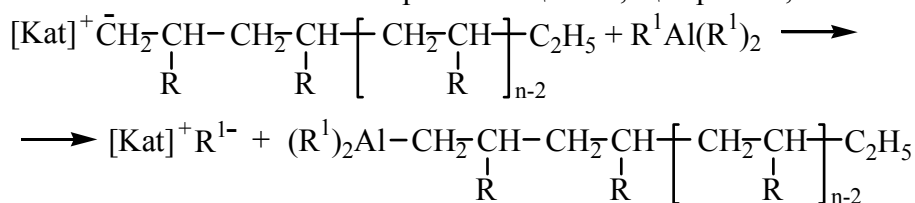
Передача ланцюга на мономер:

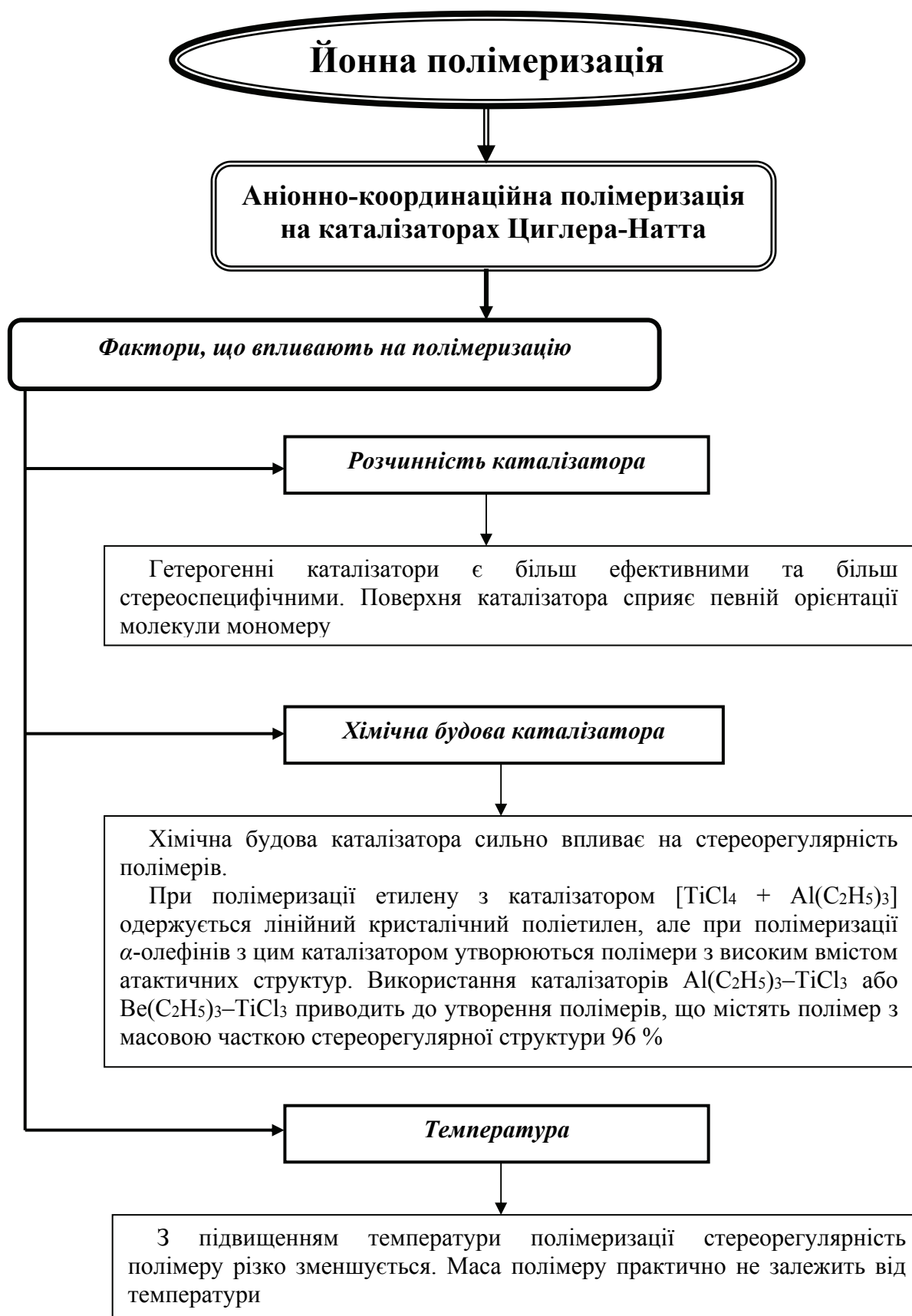


Передача ланцюга на металоорганічну сполуку:



Можливий обмін між полімерним ланцюгом, що зростає, та металоалкілом:



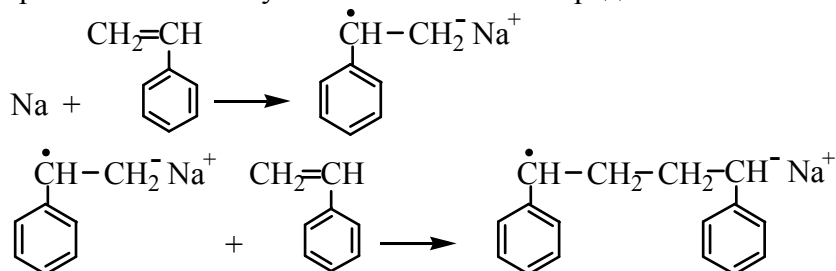




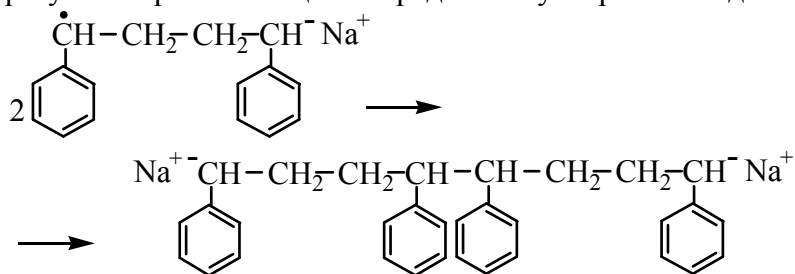
Синтез ВМС

Полімеризація, ініційована йон-радикалами та переносом електрона

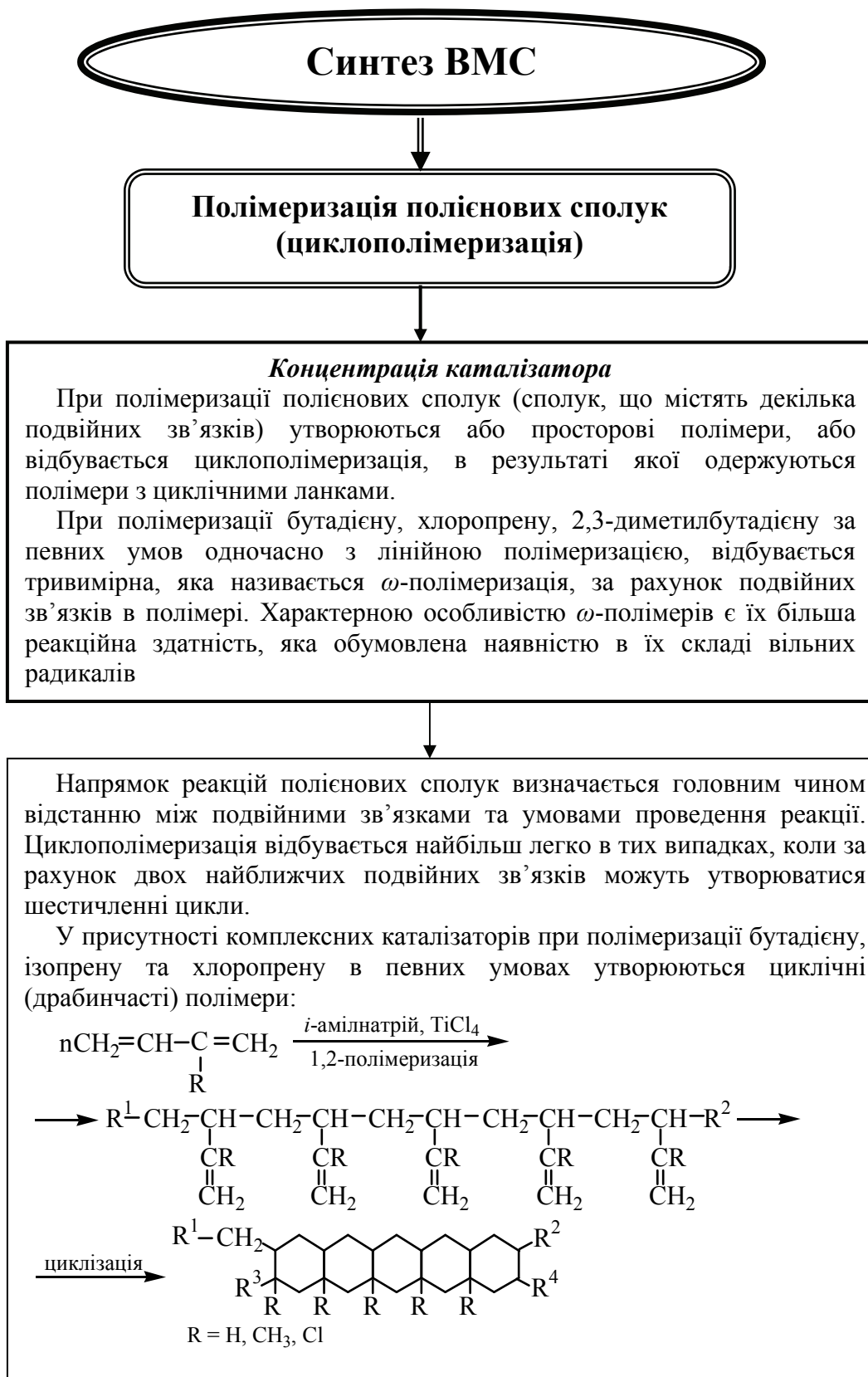
Полімеризація, ініційована йон-радикалами, може відбуватися як за аніонним, так і за радикальним механізмом, тобто з обох кінців мономеру, але звичайно ця полімеризація близька за механізмом до аніонної полімеризації, яка відбувається у присутності металоорганічних сполук. Різниця полягає в тому, що в цьому випадку ініціаторами або каталізаторами реакції є комплекси, що утворюються в результаті донорно-акцепторної взаємодії лужного металу з мономером або ароматичною сполукою і які містять йон-радикал:



Димерний йон-радикал є одночасно карбоаніоном та радикалом і може приймати участь як в аніонній, так і в радикальній полімеризації. В результаті рекомбінації йон-радикалів утворюються діаніони:



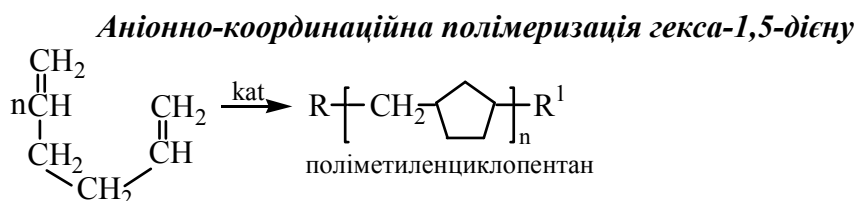
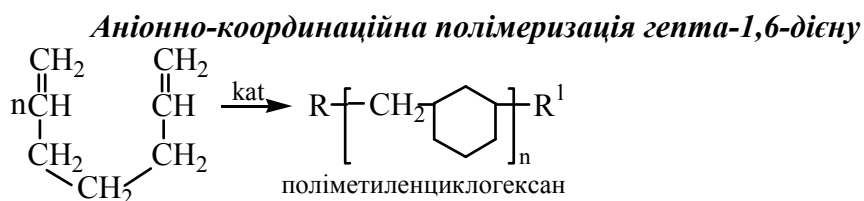
Далі полімеризація відбувається за аніонним механізмом



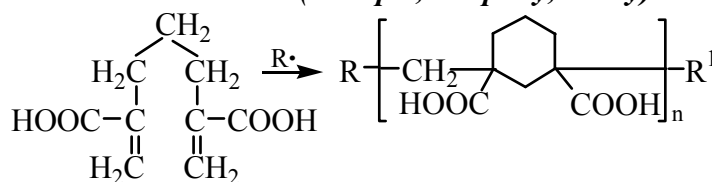
Синтез ВМС

Полімеризація полієнових сполук (циклополімеризація)

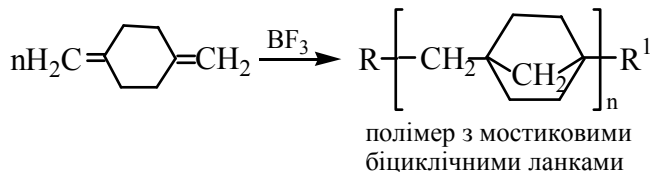
Особливо легко відбувається циклополімеризація для неспряжених дієнів



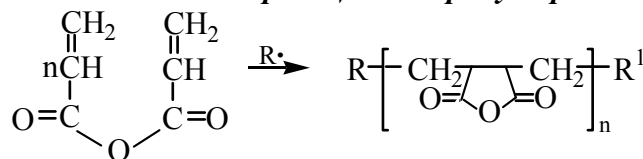
*Полімеризація α,α' -диметилєнімелінової кислоти та її похідних
(естерів, нітрилу, аміду)*

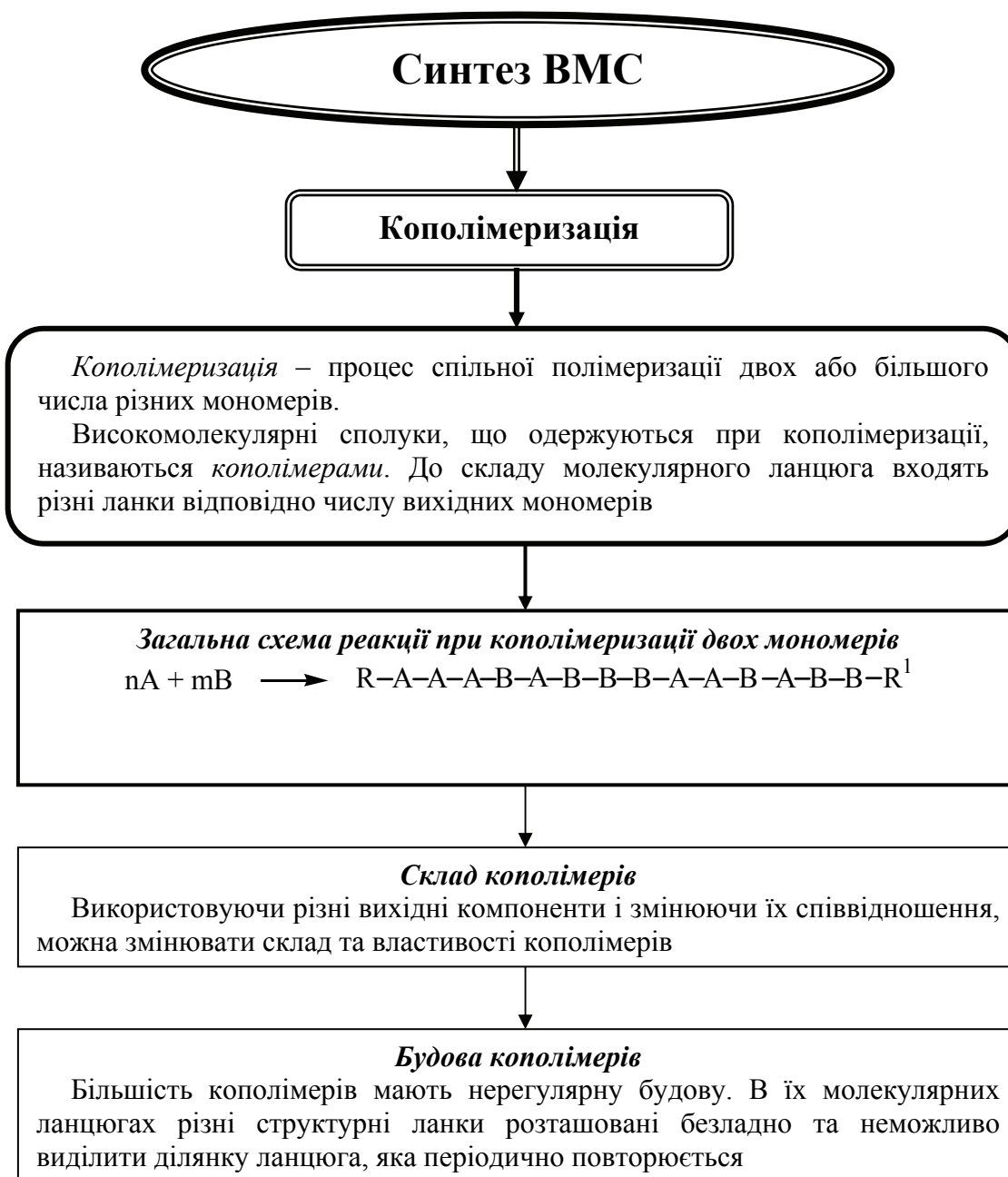


Полімеризація 1,4-диметилциклогексану

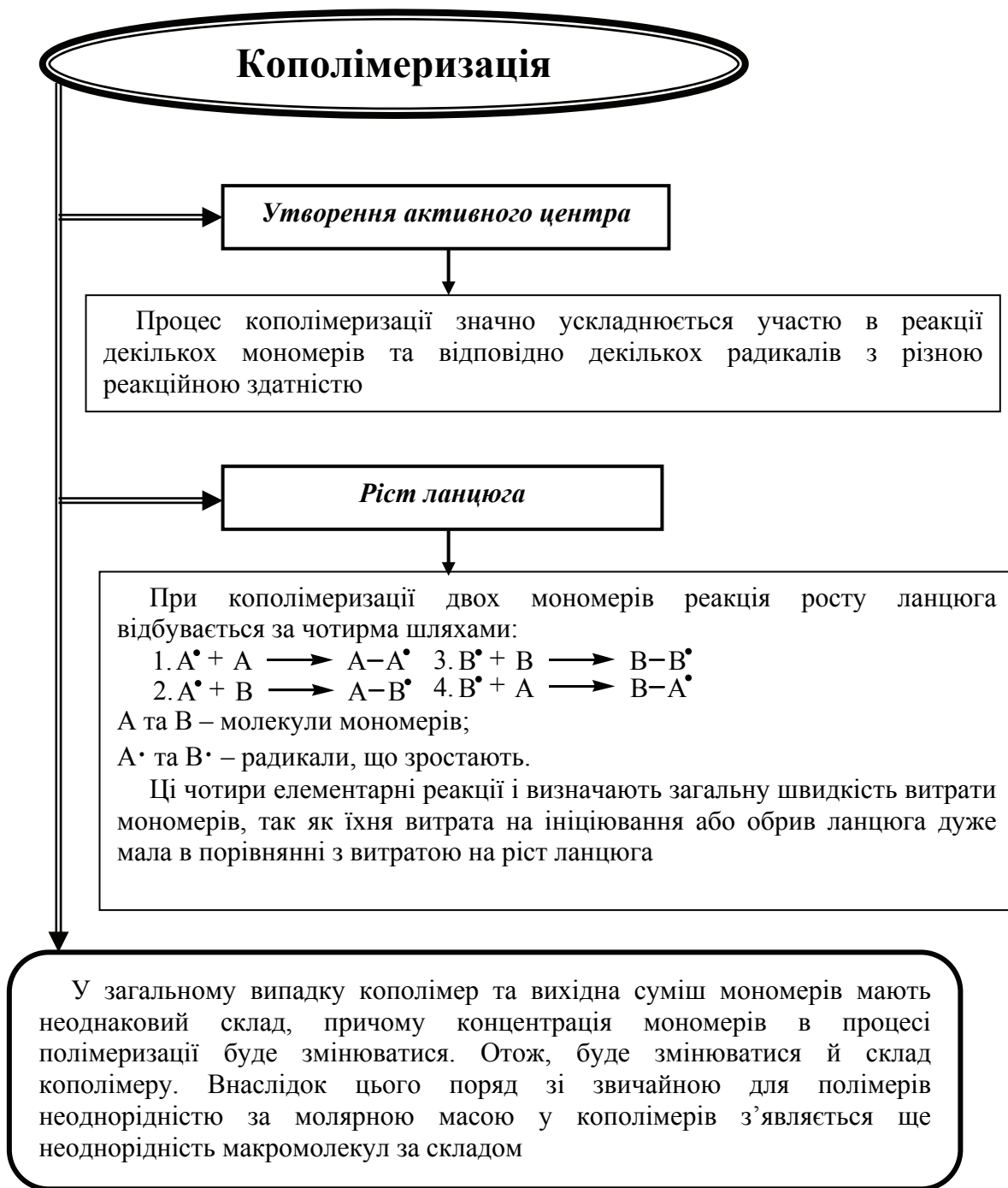


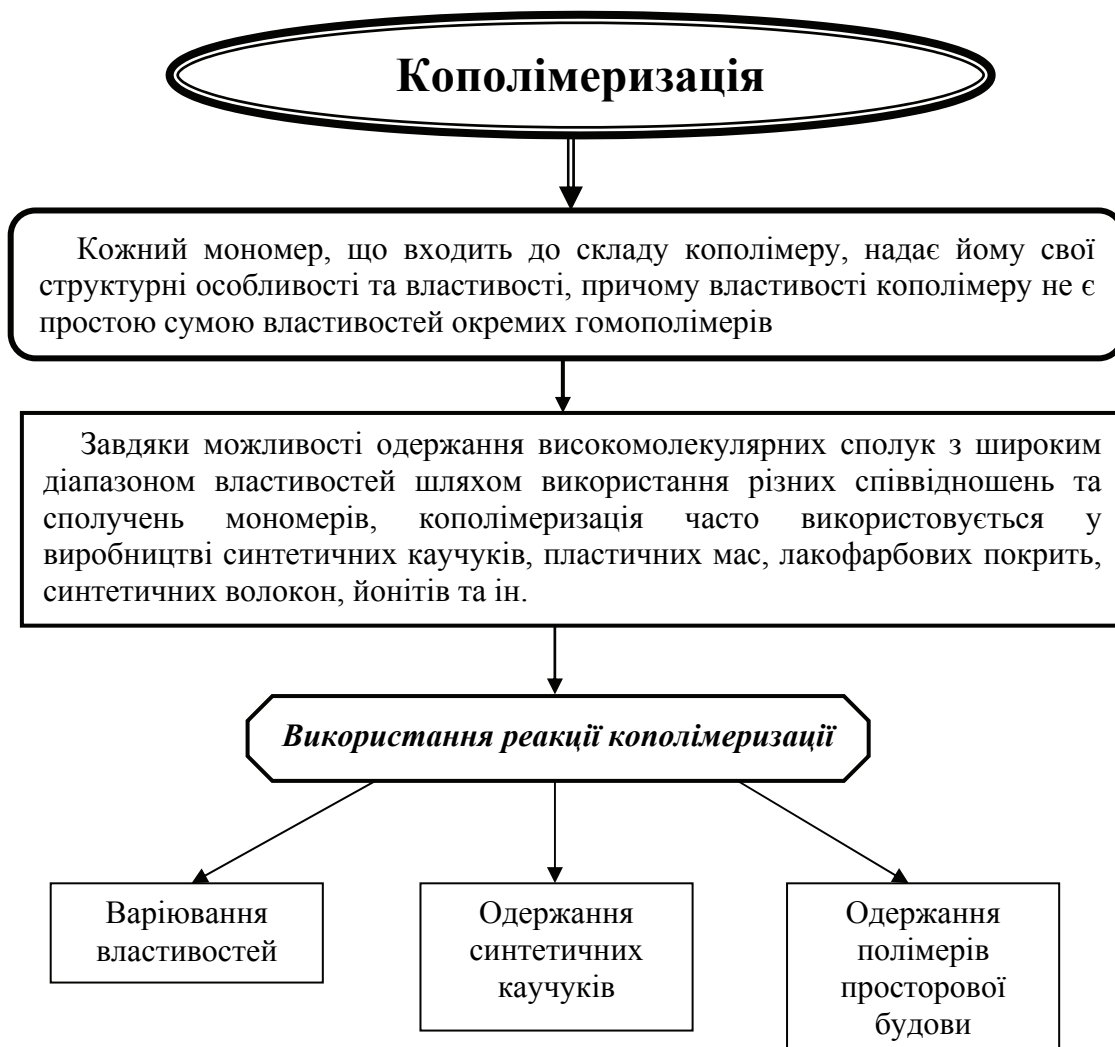
Полімеризація ангідриду акрилової кислоти

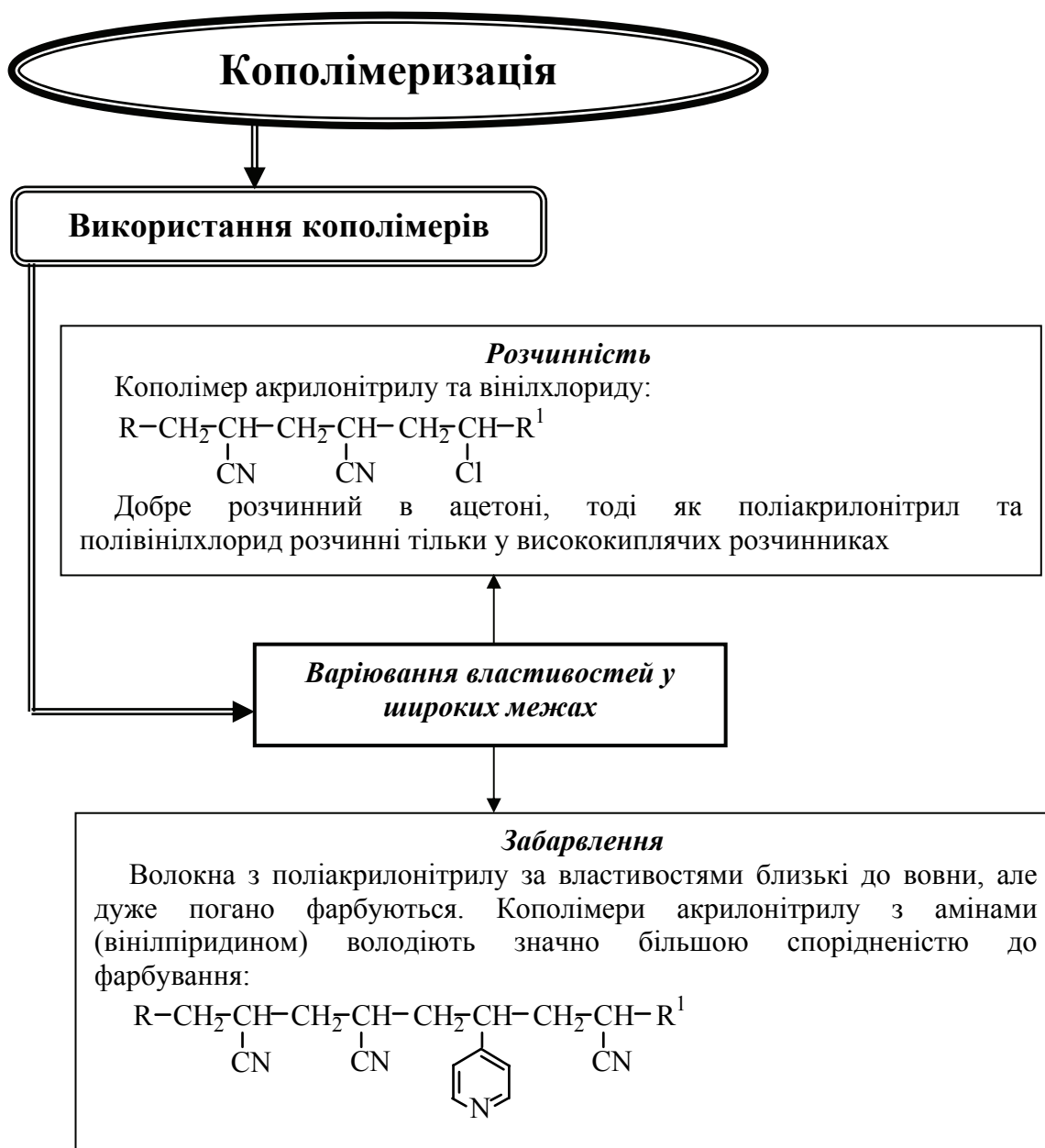


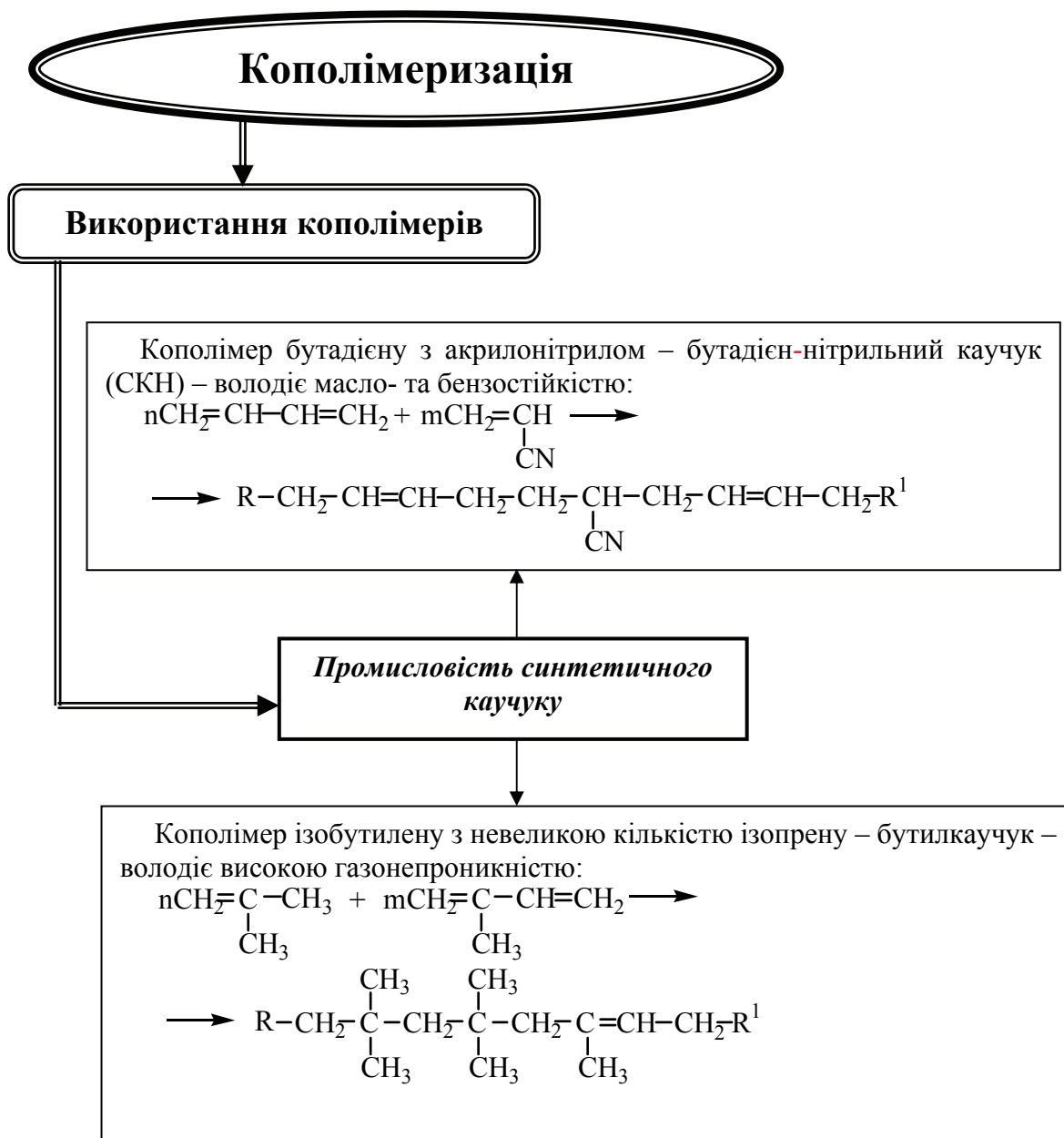


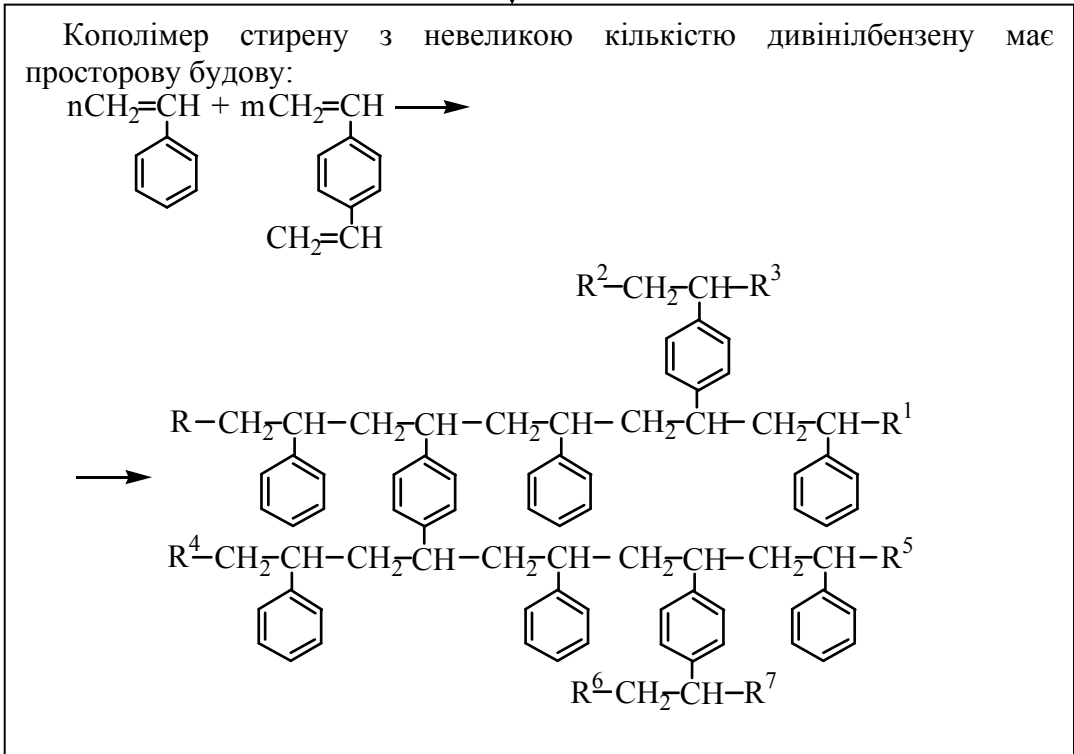
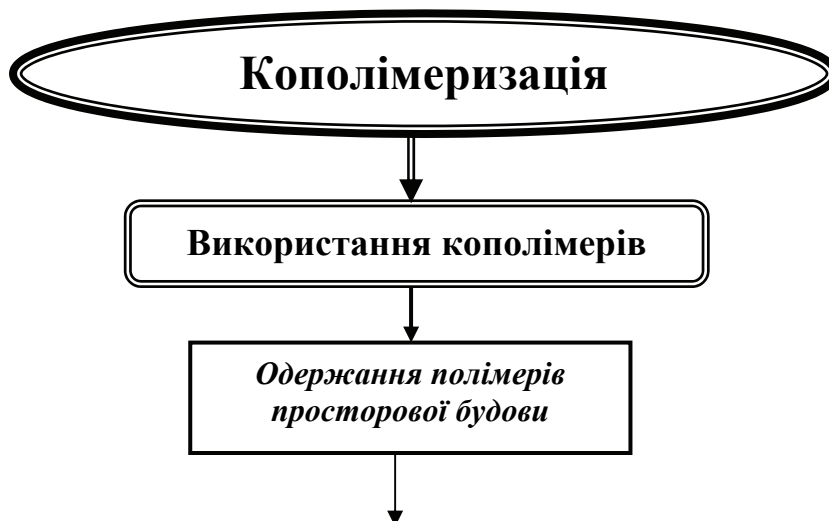


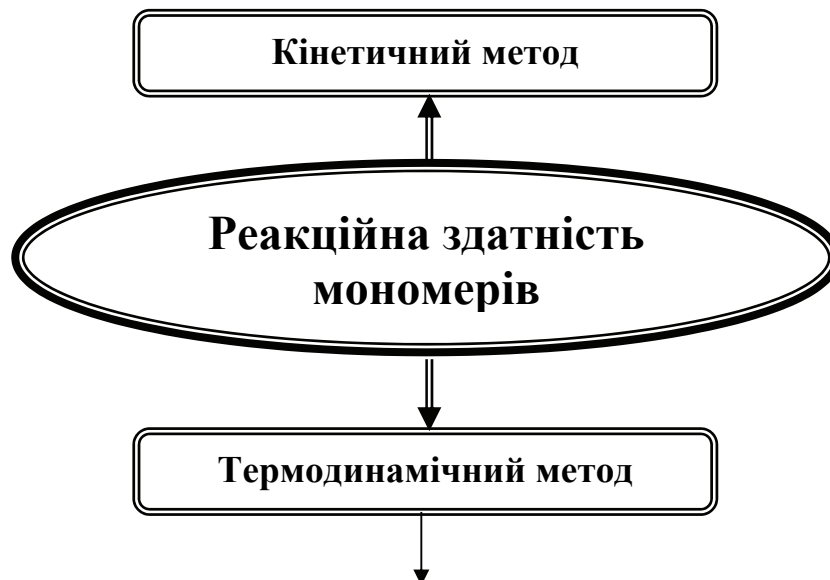












Термодинамічно полімеризація мономеру можлива в тому випадку, коли відбувається зі збільшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу:

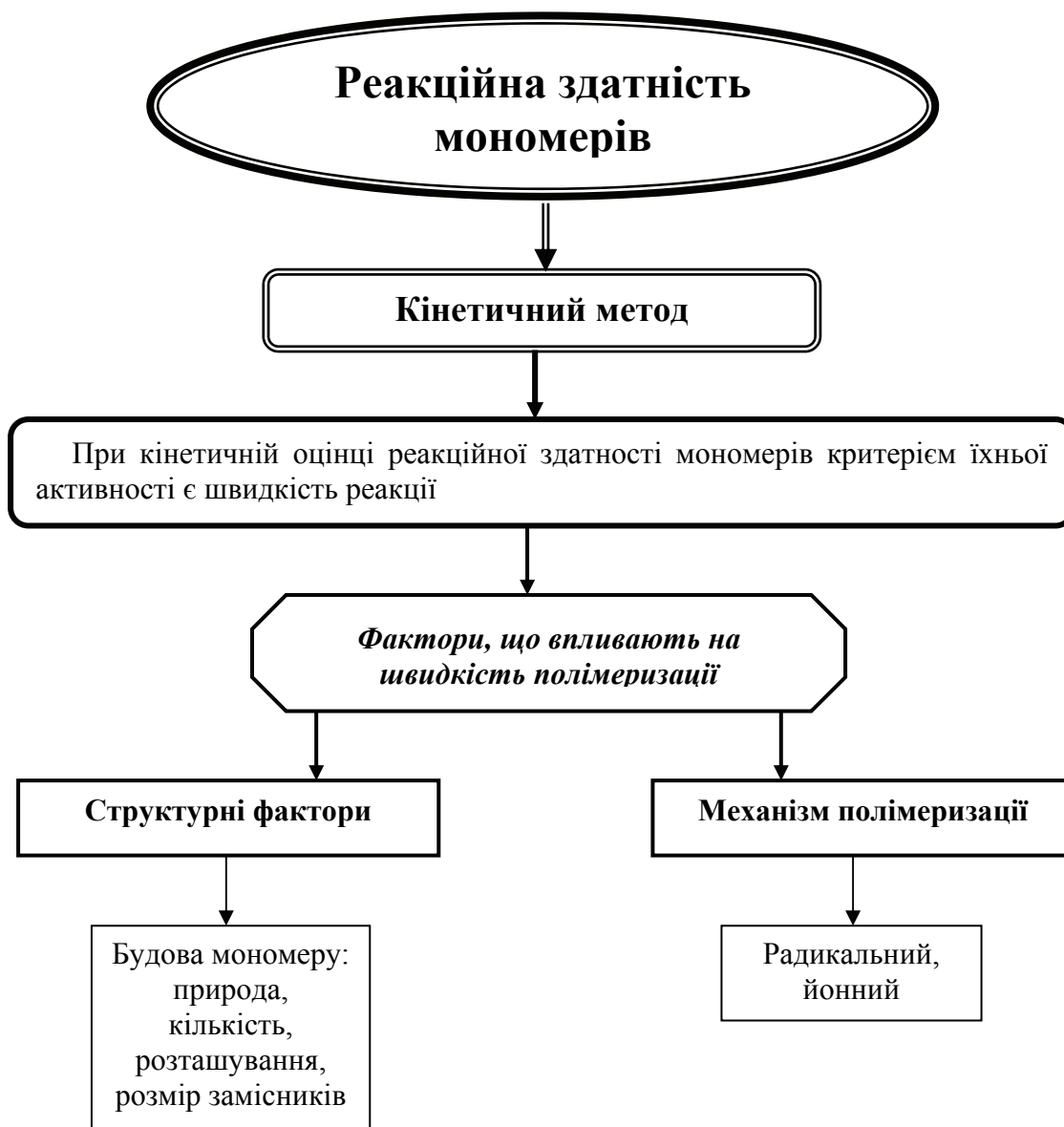
$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S$$

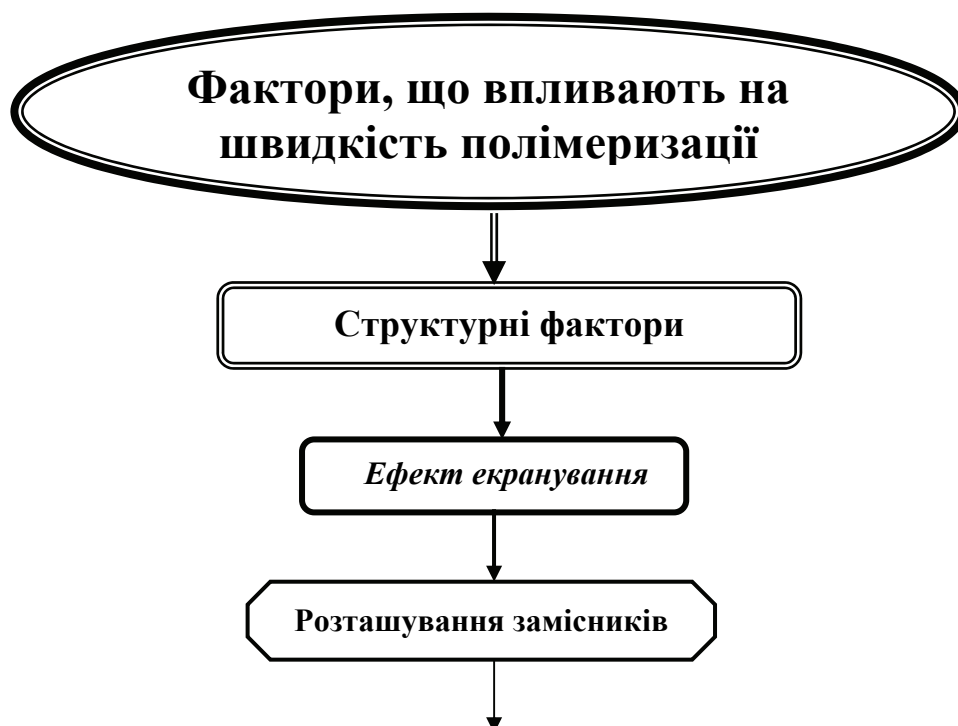
Полімеризація термодинамічно можлива тільки тоді, коли $\Delta G < 0$. Процес полімеризації супроводжується зменшенням ентропії системи; ентропійний член при температурі 27 °С складає 34-42 кДж/моль. Внаслідок цього процес полімеризації можливий тільки при тепловому ефекті реакції, який перевищує 34-42 кДж/моль.

При полімеризації ненасичених вуглеводнів розривається один подвійний зв'язок (606 кДж/моль) і утворюється два одинарних зв'язки С-С (350·2 кДж). Різниця енергій цих зв'язків визначається значенням теплового ефекту реакції:

$$350 \cdot 2 - 606 = 94 \text{ кДж/моль}$$

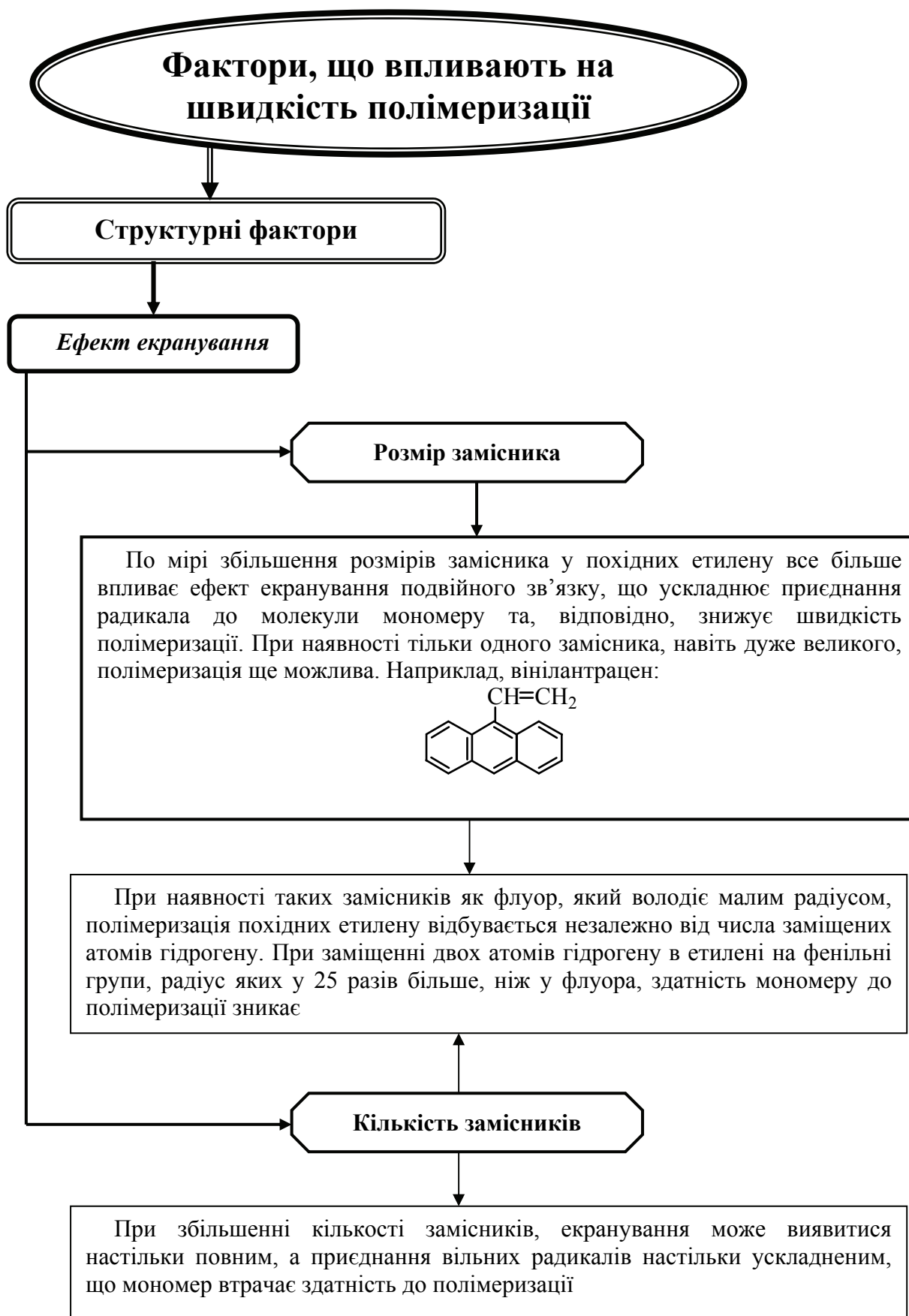
Теплота полімеризації більшості мономерів менше цього значення

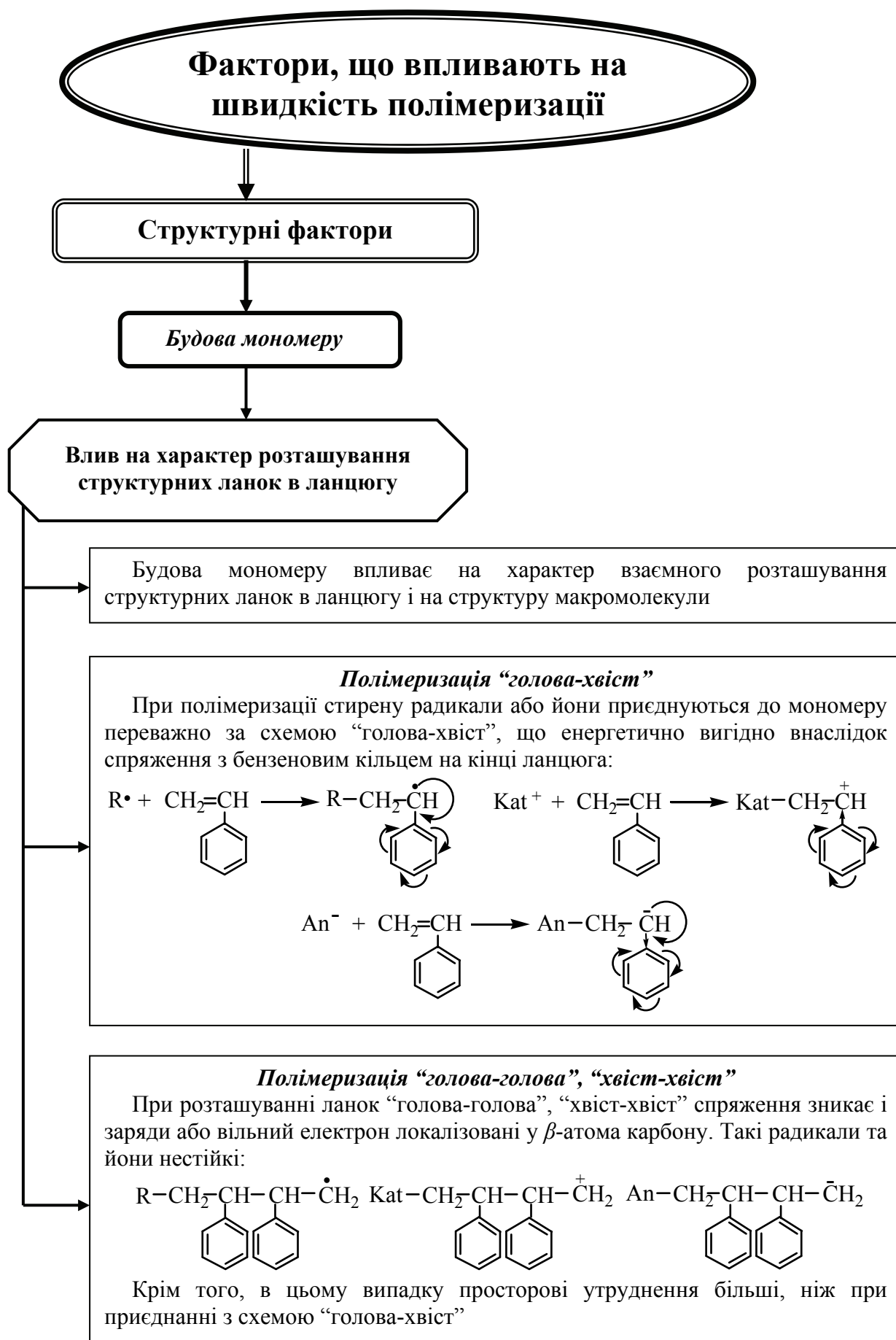


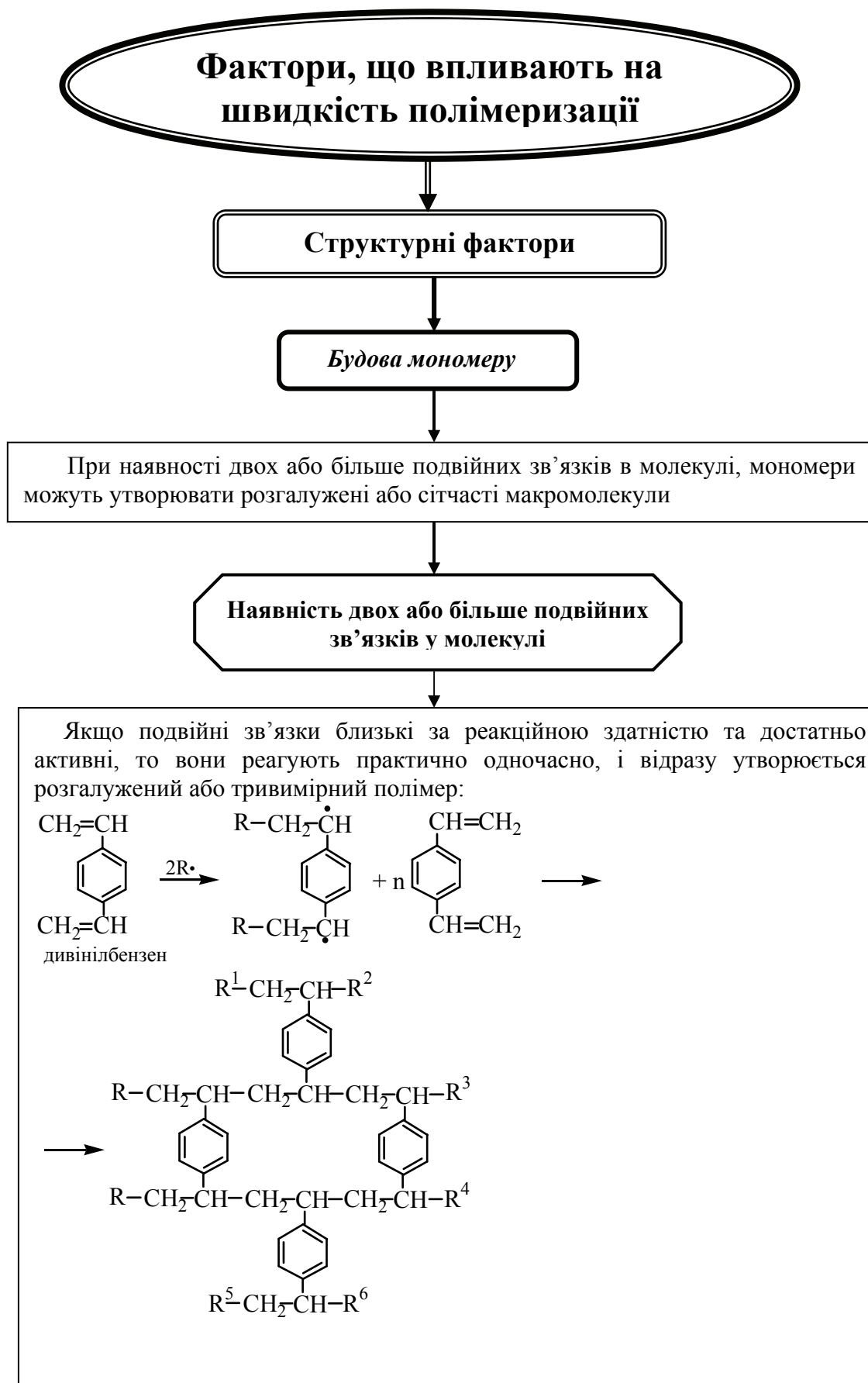


Деякі двозаміщенні етилені полімеризуються тільки у випадку несиметричного розташування, коли екранування менш повне, як у 1,1-дихлороетену ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$).

Якщо замісники однакові і знаходяться особливо в *транс*-положенні, то можлива компенсація і дипольний момент мономеру дорівнює нулю. Внаслідок цього полімеризаційна здатність такого мономеру послаблена, наприклад, у 1,2-дихлороетену ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$) здатність полімеризуватися відсутня







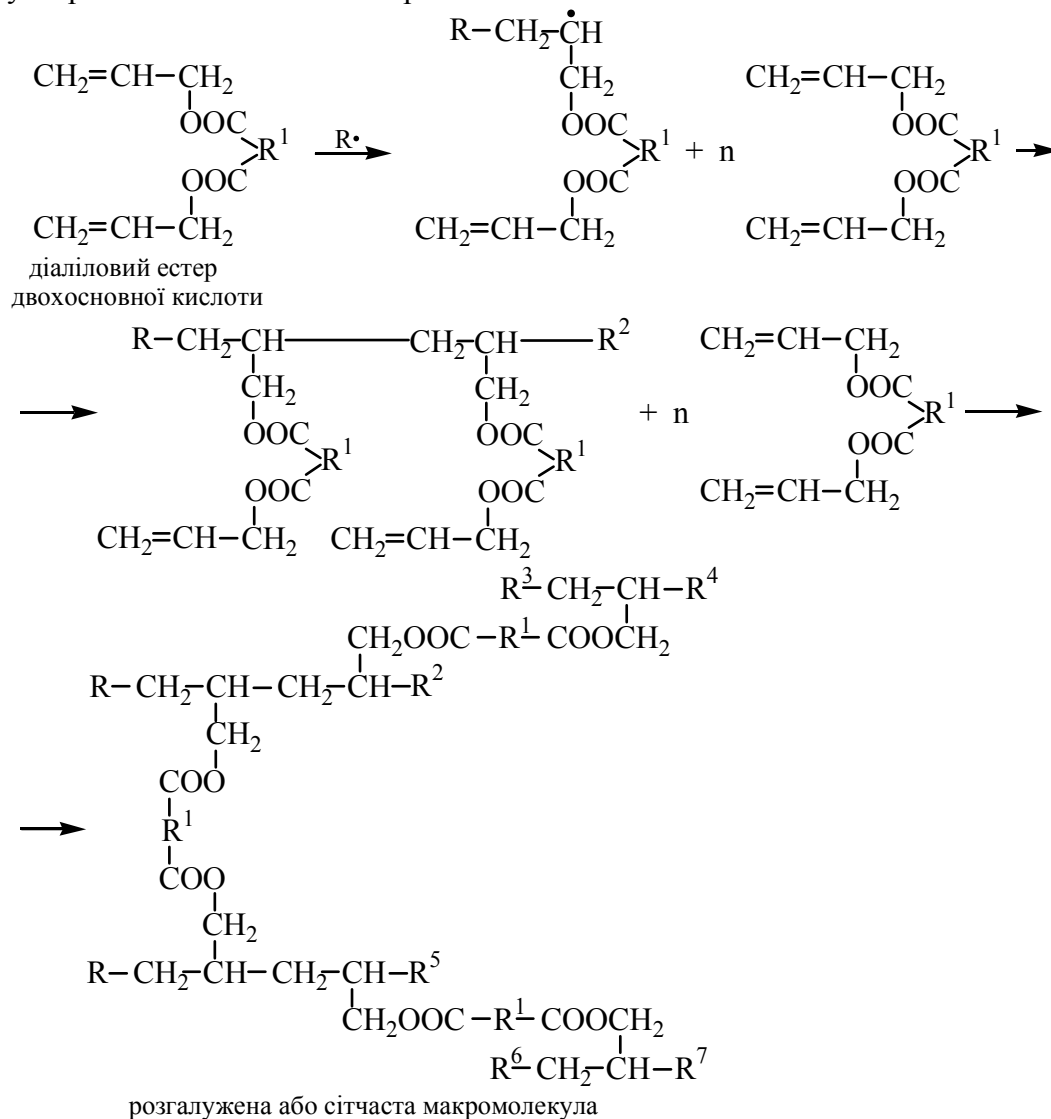
Фактори, що впливають на швидкість полімеризації

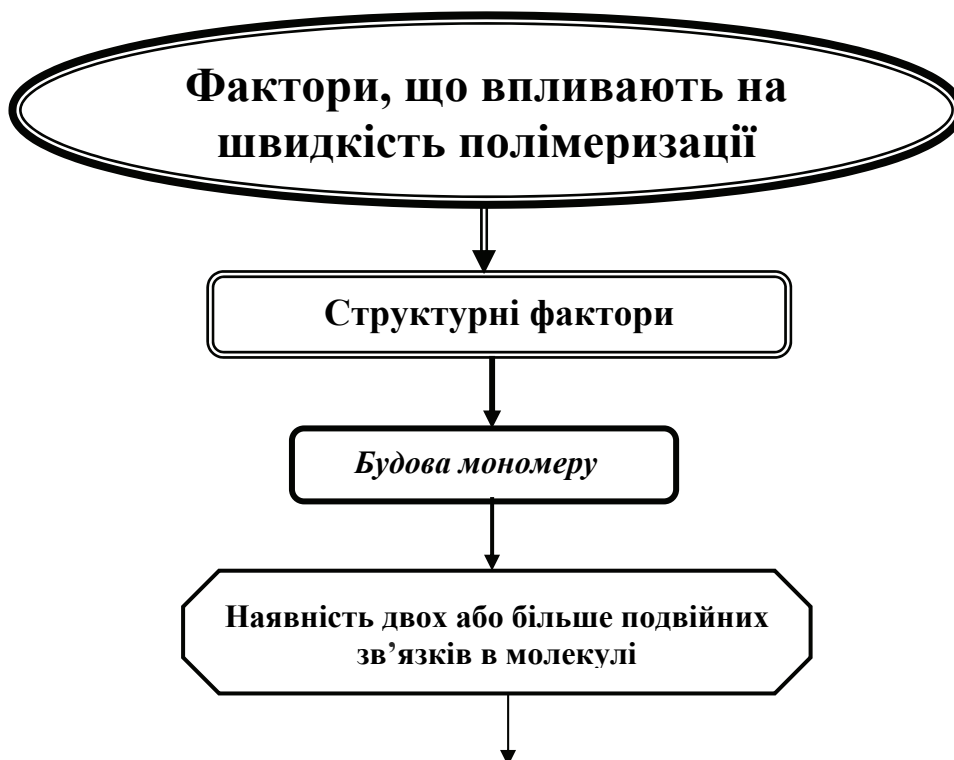
Структурні фактори

Будова мономеру

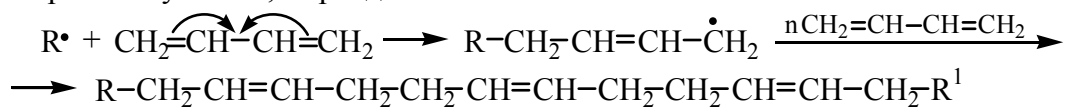
Наявність двох або більше подвійних зв'язків в молекулі

У тих випадках, коли активність цих зв'язків низька або їхня реакційна здатність суттєво відрізняється одна від одної, процес відбувається ступінчасто: спочатку виникає лінійна макромолекула з ненасиченими групами у боковому ланцюгу, яка потім "кополімеризується" з мономером, утворюючи сітчастий полімер:

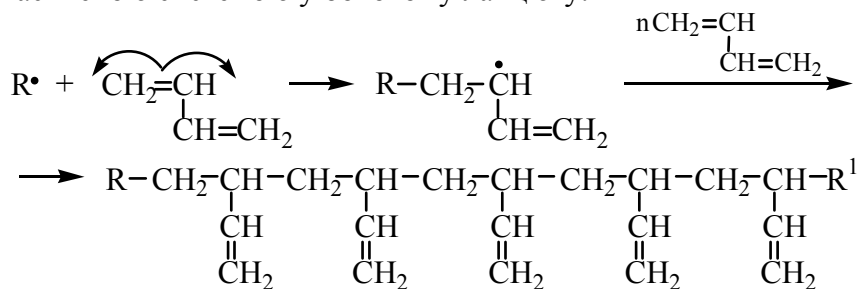




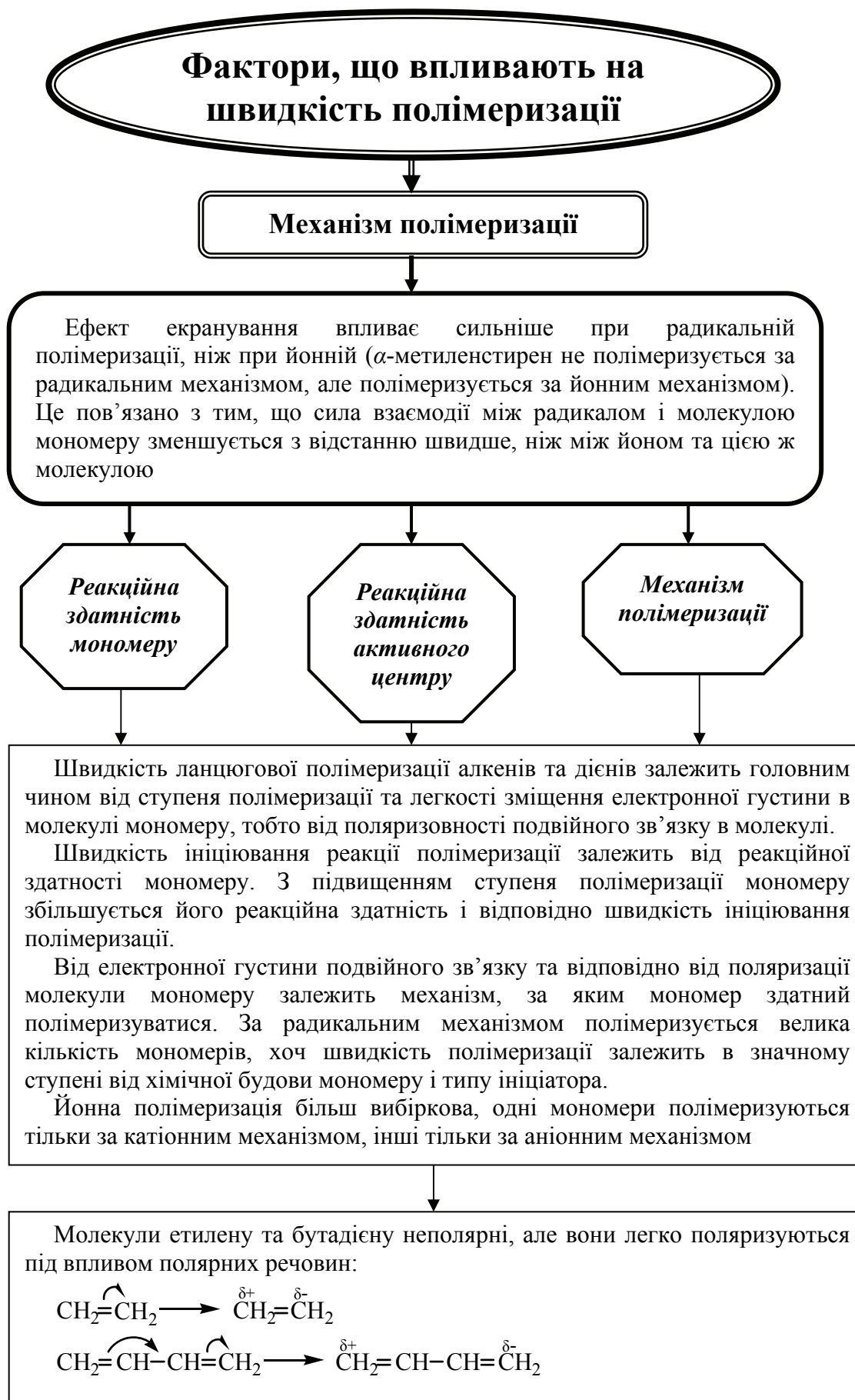
При полімеризації спряжених дієнів утворюється ненасичена макромолекула за 1,4-приєднанням:

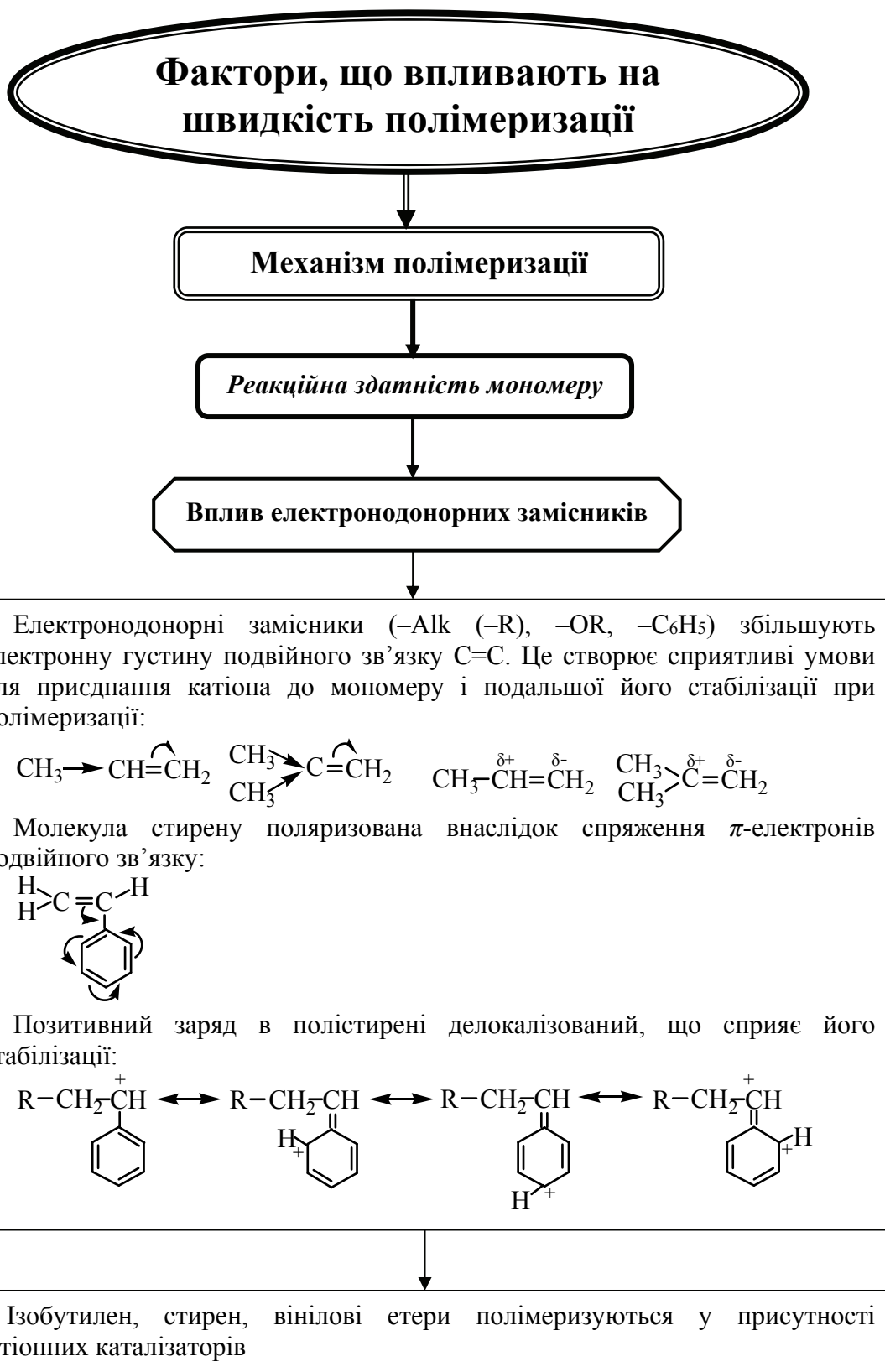


Але можливо й 1,2-приєднання, утворюється макромолекула з ненасиченою системою у боковому ланцюгу:



Аналогічні структури можливі при йонній полімеризації







Фактори, що впливають на швидкість полімеризації

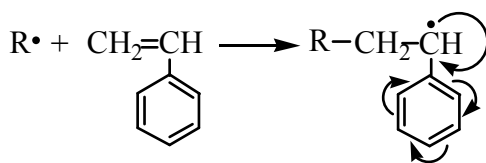
Реакційна здатність активного центру

Активність вільного радикала

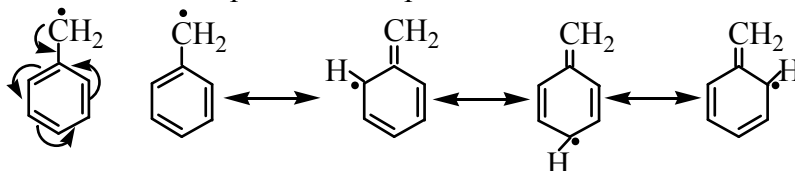
Швидкість реакції росту ланцюга при радикальній полімеризації залежить не тільки від реакційної здатності мономеру, але і від активності вільного радикала. Поляризована молекула мономеру буде легше реагувати з вільним радикалом

Вільні радикали, що утворюються з активних (поляризованих внаслідок спряження) мономерів, малоактивні. Це можна пояснити делокалізацією неспареного електрона за рахунок спряження

Активний мономер стирен, навпаки, утворює неактивний вільний радикал:



В бензильному радикалі за рахунок мезомерного ефекту відбувається делокалізація неспареного електрона:

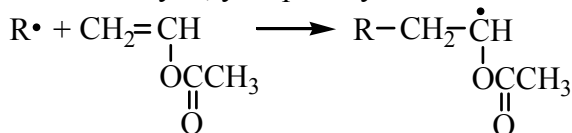


Щоб відбулася взаємодія бензильного радикала з молекулою мономеру, необхідно витратити додаткову енергію для розриву зв'язку або спряження неспареного електрона з бензеновим кільцем. Тому енергія активації бензильного радикала вище ніж метильного, де такого спряження немає

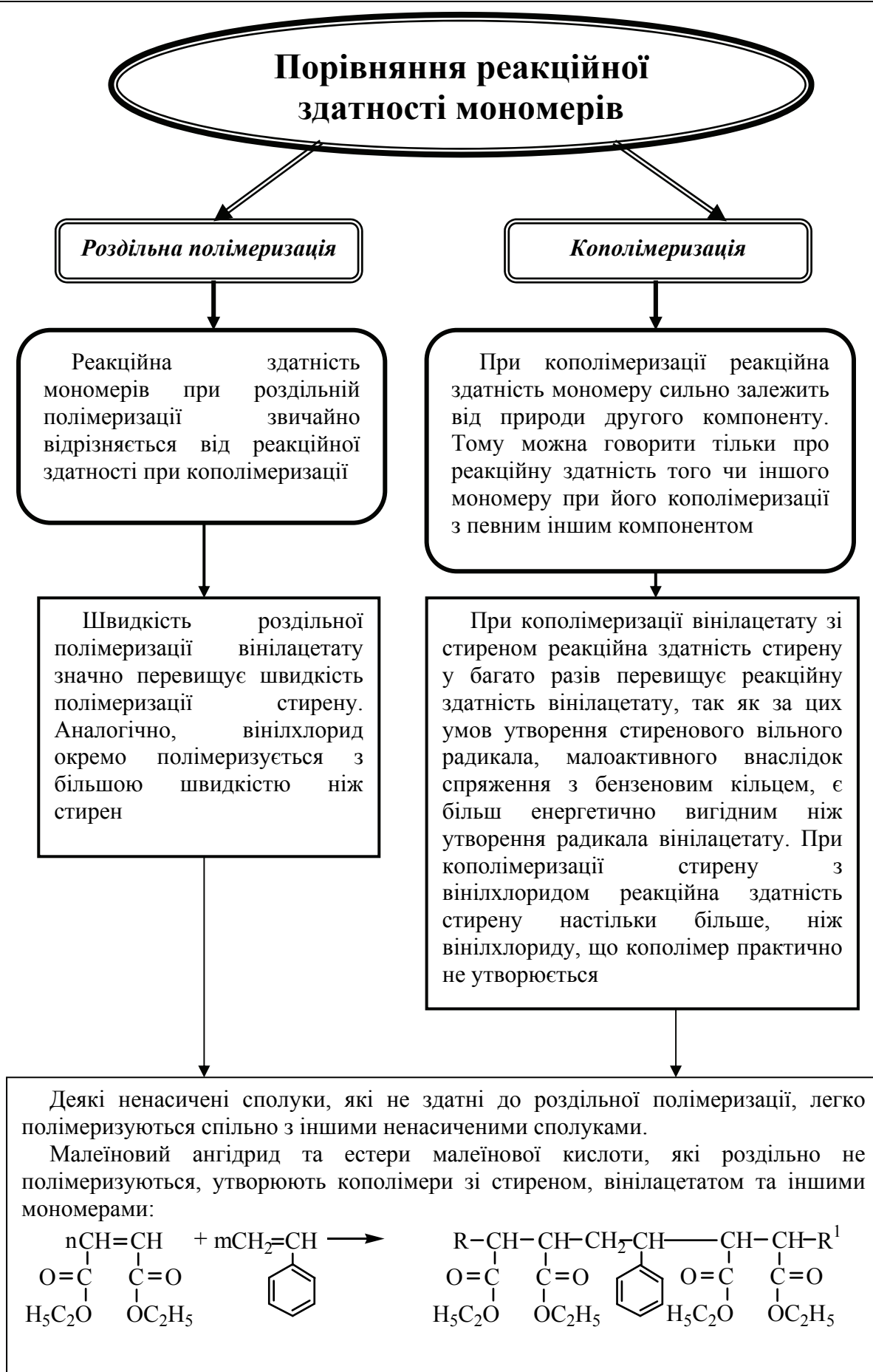
Найбільш активні вільні радикали утворюються з мономерів, неактивованих спряженням.

Чим менший ефект спряження в мономері, тим вище реакційна здатність радикала, який утворюється з нього.

Наприклад, малоактивний мономер вінілацетат, ефект спряження якого близький до нуля, утворює дуже активний вільний радикал:







Ступінчаста полімеризація займає проміжне положення між ланцюговою полімеризацією та поліконденсацією

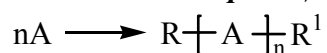
Відбуваючись ступінчато з поступовим зростанням молярної маси, ступінчаста полімеризація нагадує реакцію поліконденсації. Процес зростання ланцюга не супроводжується виділенням низькомолекулярних побічних продуктів

Приєднання здійснюється завдяки переміщенню атома водню або будь-якої групи від молекули мономера до молекулярного ланцюга, що зростає. Вважають, що значну рухомість мають атоми водню гідроксильних груп та аміногруп

При ступінчастій полімеризації ланцюг, що зростає, після кожного приєднання є цілком стійкою частинкою і тим відрізняється від вільних радикалів або йонів, які є проміжними продуктами ланцюгової полімеризації

Ступінчаста полімеризація

Загальна схема реакції



Вихідні сполуки: поліфункціональні мономери.
Один мономер містить рухливий атом водню, другий мономер – групи, що здатні його приєднувати.

Каталізатори: H₂O, солі, кислоти, луги

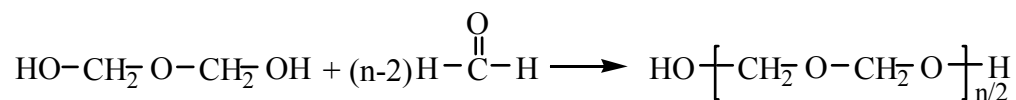
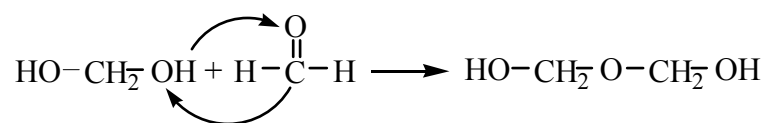
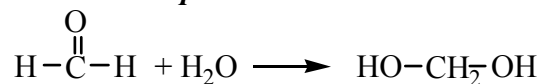
Ступінчаста полімеризація

Приклади ступінчастої полімеризації

Синтез поліоксиметилену

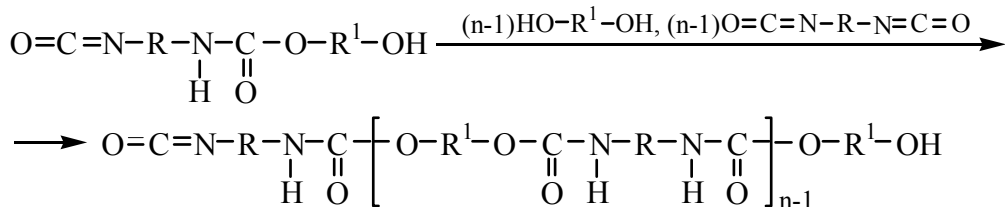
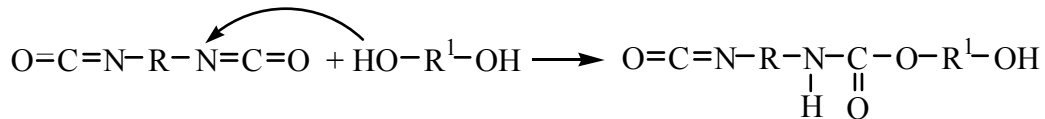
Вихідна сполука: формальдегід.

Каталізатори: H₂O.



Синтез поліуретанів

Вихідні сполуки: діізоціанати, гліколі.

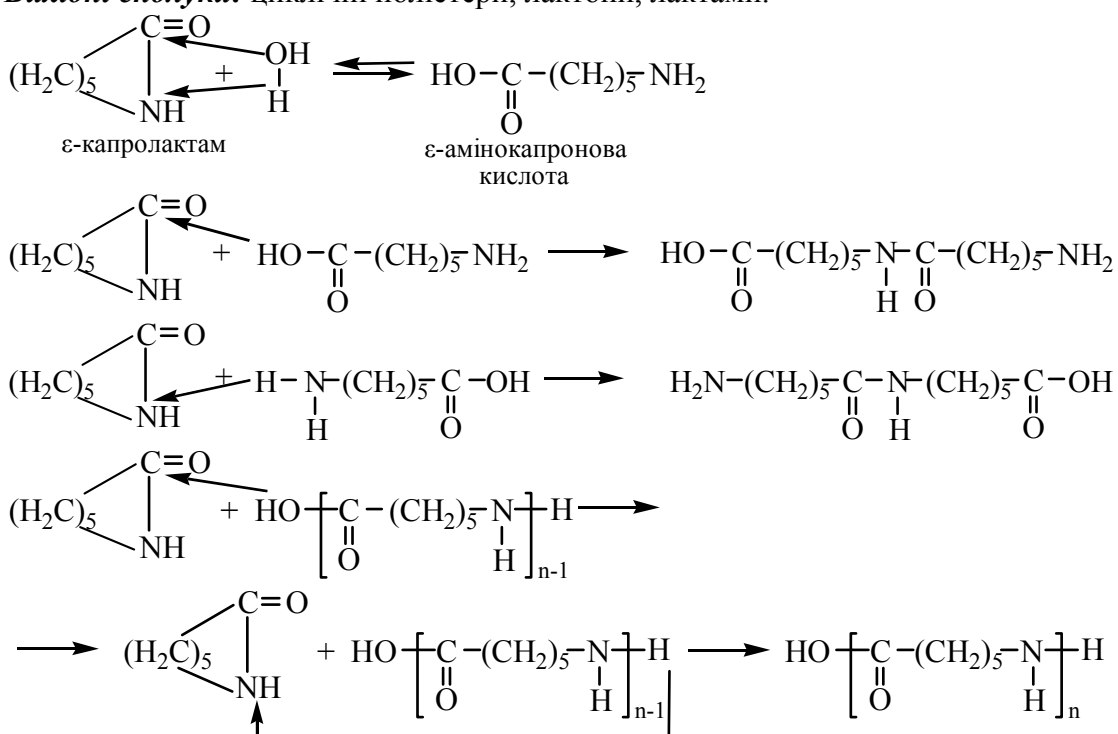


Ступінчаста полімеризація

Приклади ступінчастої полімеризації

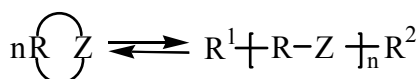
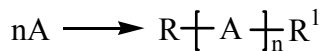
Полімеризація гетероциклічних сполук

Вихідні сполуки: циклічні поліетери, лактони, лактамі.



Полімеризація циклів

Загальна схема реакції



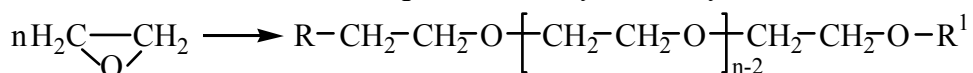
При перетворенні циклів у лінійні полімери, як і при ланцюговій полімеризації, елементарний склад полімеру не відрізняється від елементарного складу мономеру

При утворенні полімерів з циклічних сполук не змінюються електронна структура хімічних зв'язків та їх загальне число у системі.

В процесі перетворення циклів у лінійні полімери не виникає нових типів хімічних зв'язків. Полімеризація циклів супроводжується зміною тільки порядку розташування зв'язків, але характер зв'язків в лінійній молекулі, що утворилася, залишається таким же, як у вихідній циклічній системі.

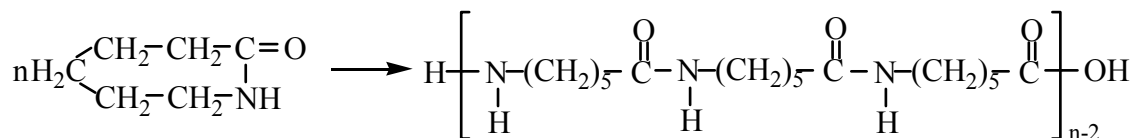
Природа хімічних зв'язків в полімері і молекулі однакова

Полімеризація окису етилену

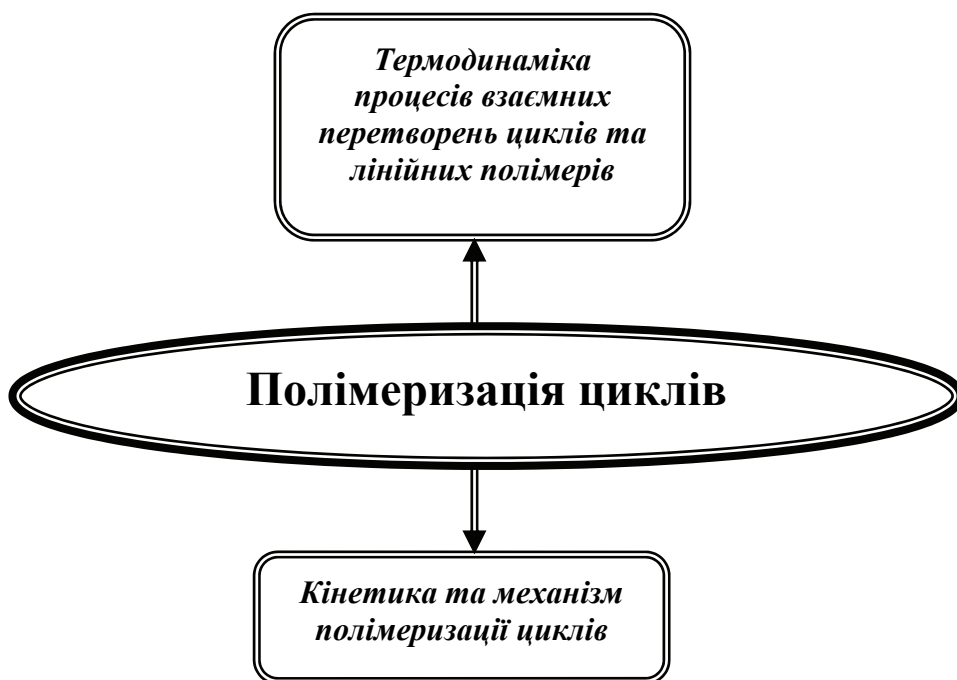


Розривається зв'язок C-O у циклі та утворюється такий же зв'язок у лінійній молекулі

Полімеризація ε-капролактаму



Розривається зв'язок C-N у циклі та утворюється такий же зв'язок у лінійній молекулі



Полімеризація циклів

Термодинаміка процесів взаємних перетворень циклів та лінійних полімерів

Реакція перетворення циклу в полімер можлива, якщо вона відбувається зі зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу, тобто, якщо ізобарно-ізотермічний потенціал перевищує ізобарно-ізотермічний потенціал структурної ланки полімеру, що означає більшу термодинамічну стійкість полімеру у порівнянні з циклом в умовах реакції. Ізобарно-ізотермічний потенціал зменшується зі зниженням ентальпії та збільшенням ентропії. Зміна термодинамічних функцій визначається різницею значень цих функцій для кінцевого продукту реакції – полімеру та вихідної речовини – циклічного мономеру

Полімеризація нижчих циклів з трьома-чотирма ланками (напружених циклів) відбувається в основному за рахунок зменшення ентальпії, ентропія цих циклів значно перевищує ентропію структурної ланки лінійного полімеру

Полімеризація циклів з числом ланок від 7 до 12 супроводжується зменшенням ентальпії та в деяких випадках збільшенням ентропії. Полімеризація усіх ненапружених циклів відбувається при ΔH , що дорівнює або близька до нуля, і можлива тільки внаслідок збільшення ентропії

Полімеризація п'яти- і шестичленних циклів ускладнена, так як при дуже малій напрузі вони відрізняються відносно високою ентропією

Введення замісників в цикл завжди знижує його здатність до полімеризації

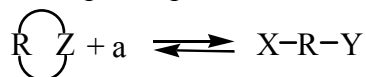




+

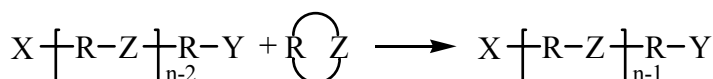
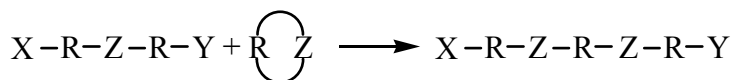
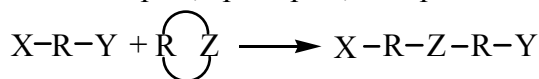
Механізм реакції

1. Зворотне розщеплення вихідного циклічного мономеру:



a – активатор;
 X, Y – характеристичні групи, що утворюються при розщепленні зв'язку -Z- активатором a.

2. Взаємодія мономерного циклу з продуктом розщеплення циклу (X-R-Y), а потім з димером, тримером, n-мером:



Перетворення мономеру у полімер продовжується до досягнення рівноваги.
 При полімеризації циклів у присутності активаторів друга стадія реакції відбувається за механізмом ступінчатої полімеризації

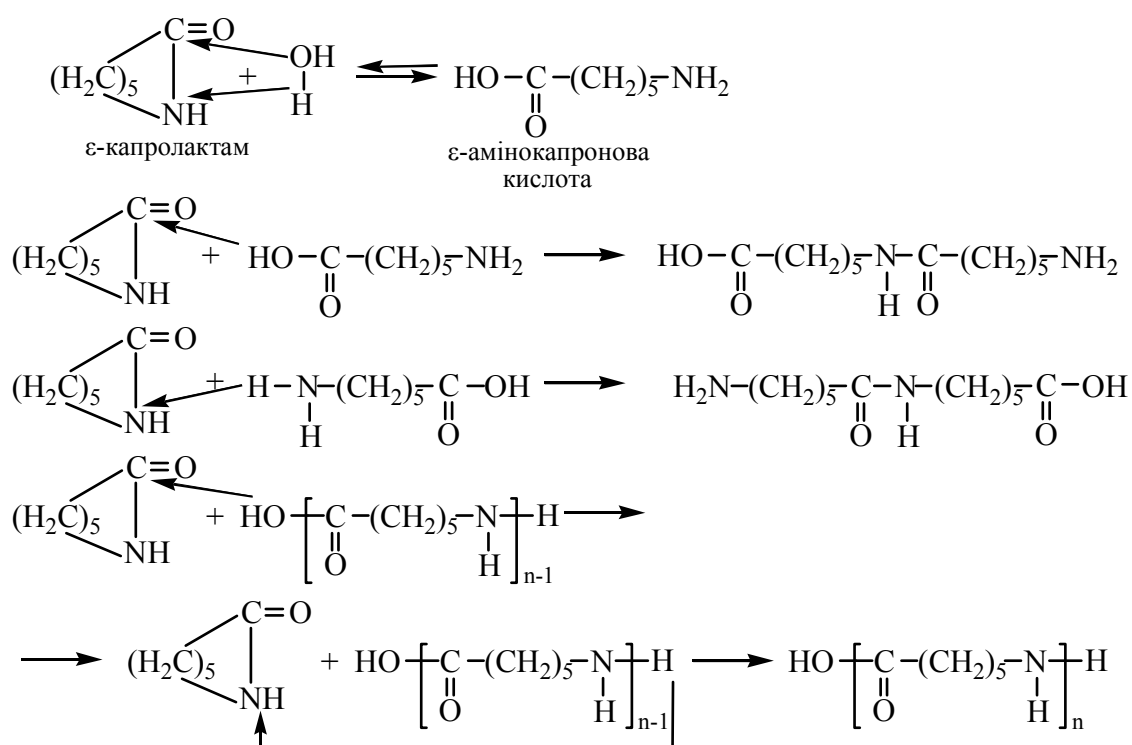
Полімеризація циклів

Кінетика та механізм полімеризації циклів

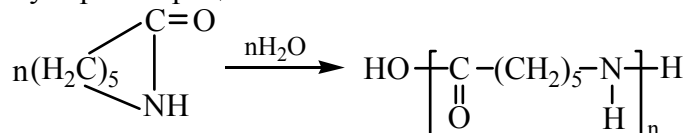
Полімеризація гетероциклів в присутності активаторів

Полімеризація ϵ -капролактама

Активатор: H_2O



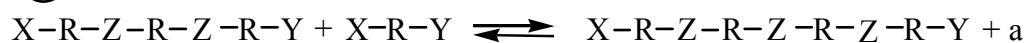
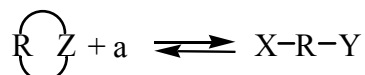
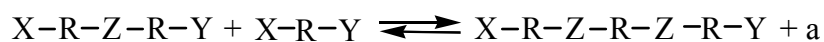
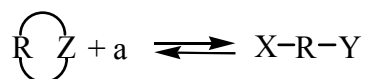
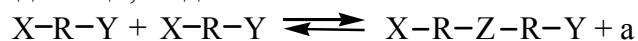
Сумарний процес:

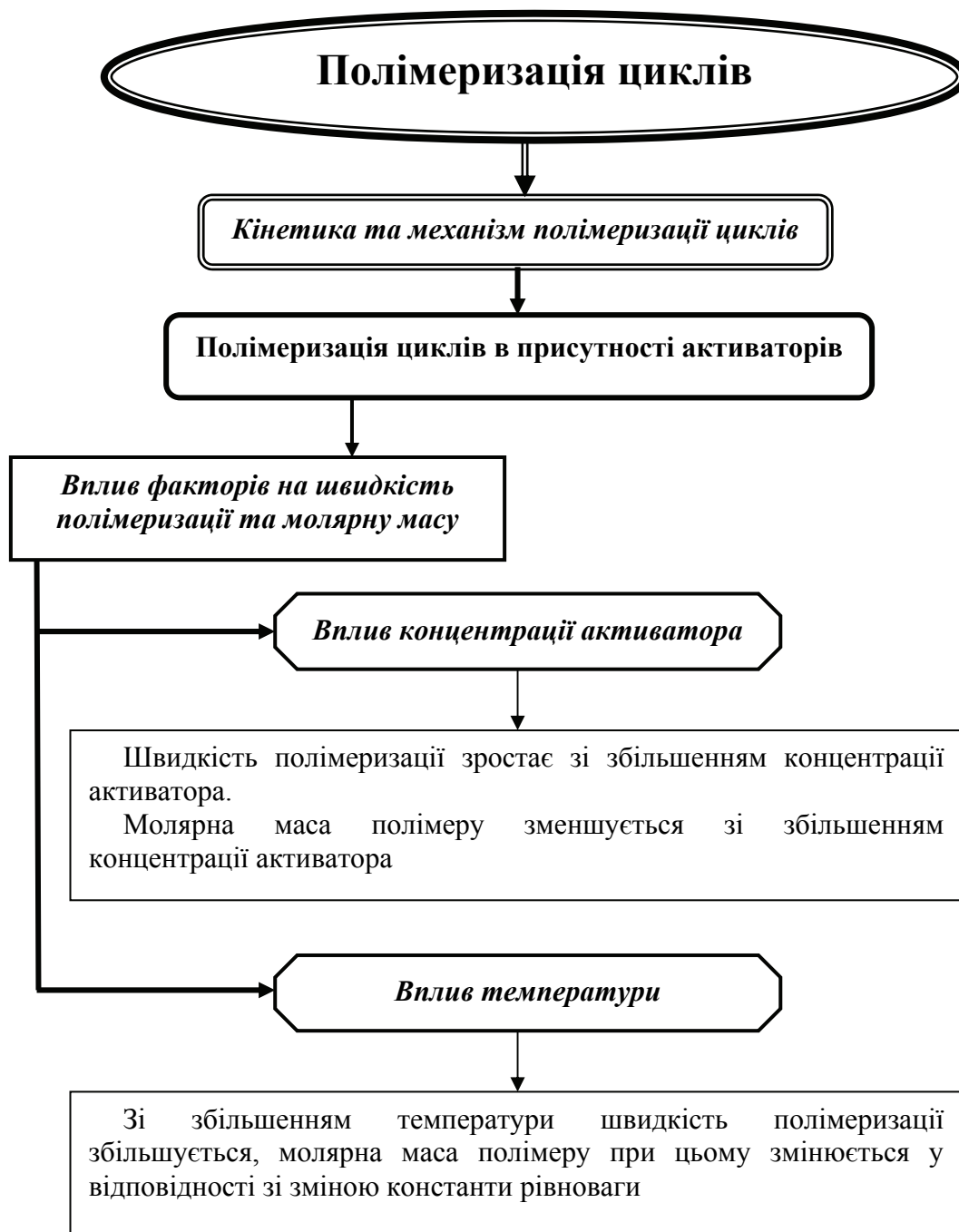




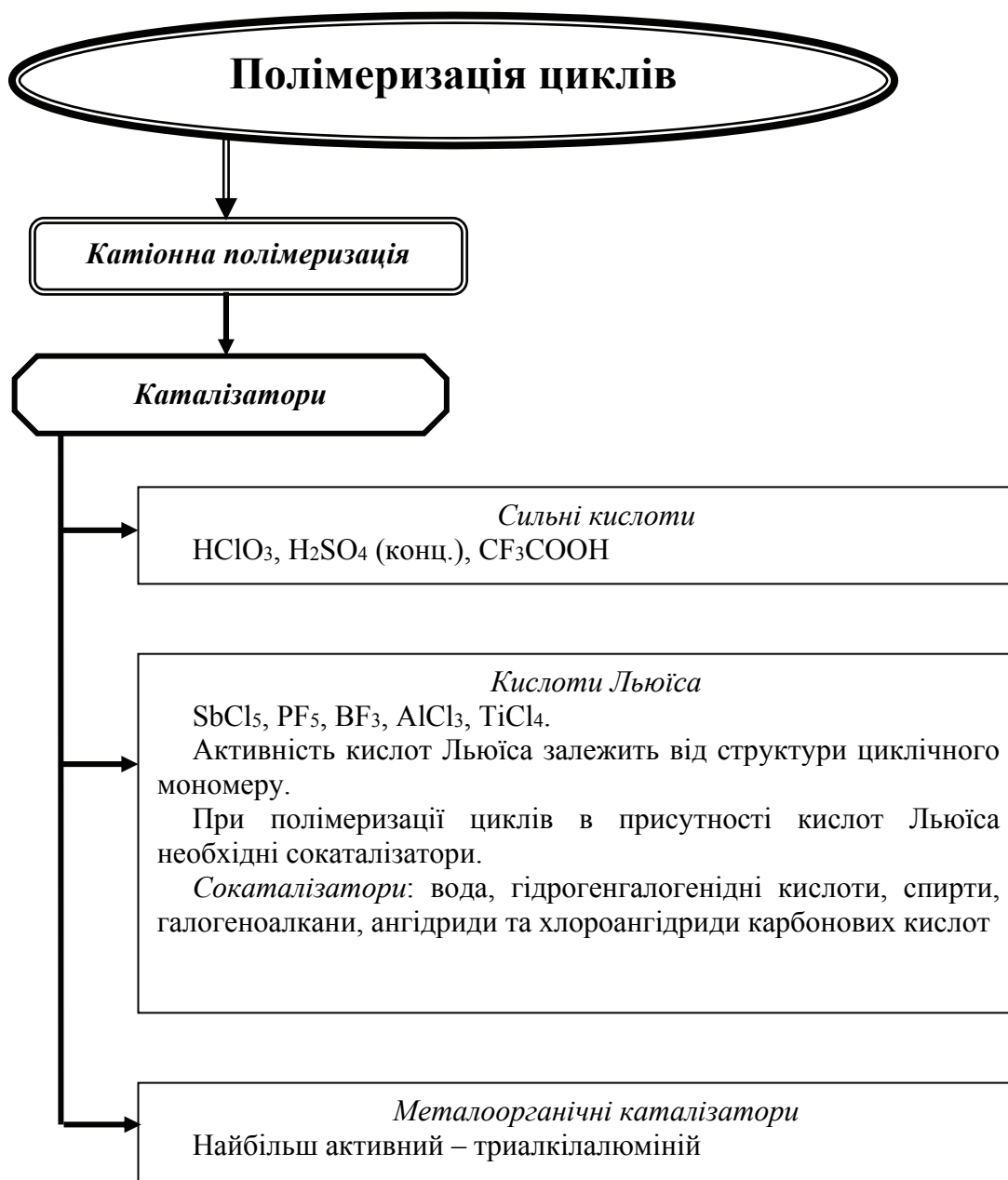
Утворення лінійного полімеру (друга стадія) може відбуватися і по іншому механізму – конденсаційному.

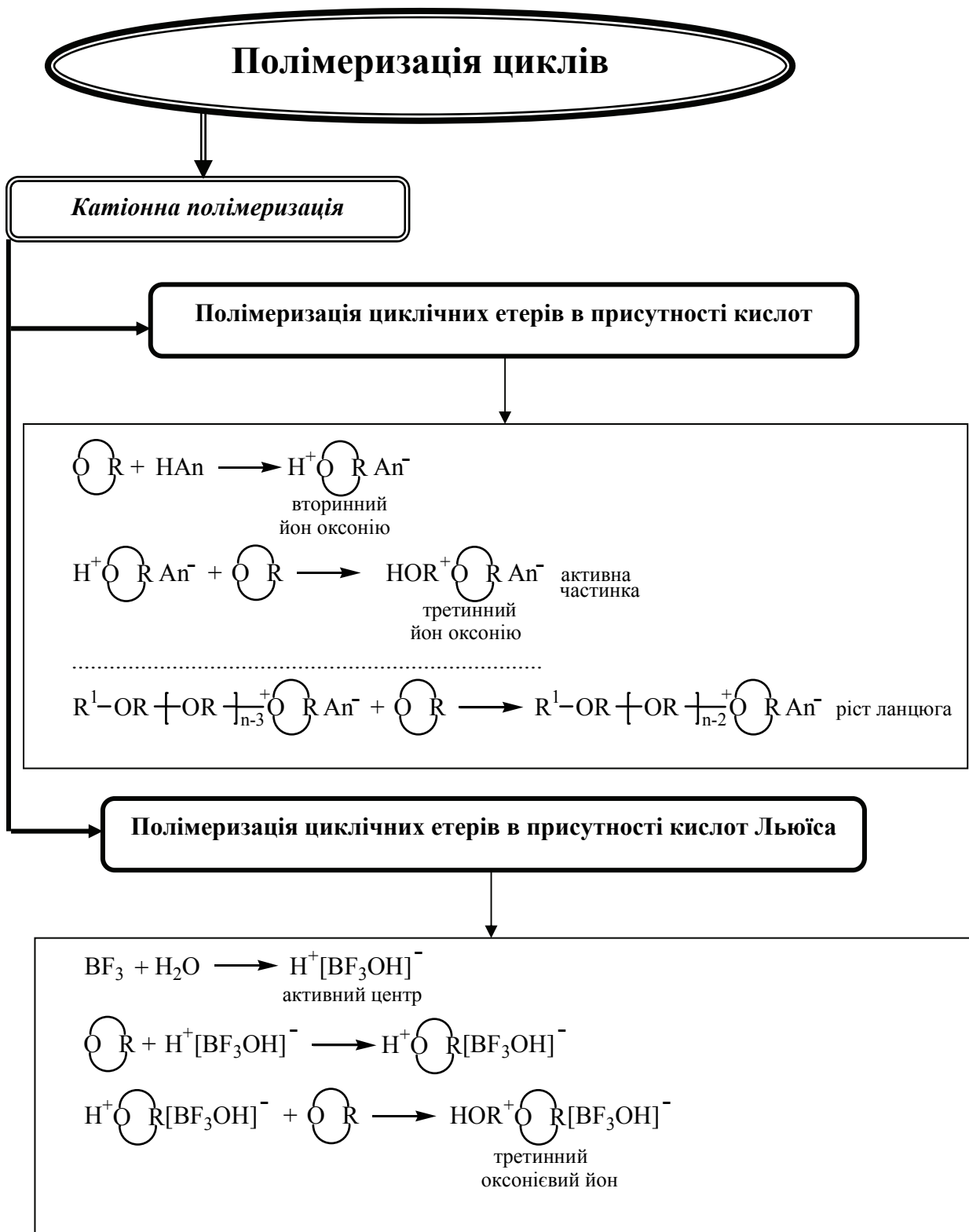
Дві молекули біфункціональної сполуки X-R-Y, що утворюються при розщепленні циклу, можуть конденсуватися з виділенням молекули простої сполуки а (регенерація активатора). При взаємодії молекули а з мономерним циклом знову утворюється біфункціональна сполука, яка також вступає в реакцію конденсації, і т.д.:









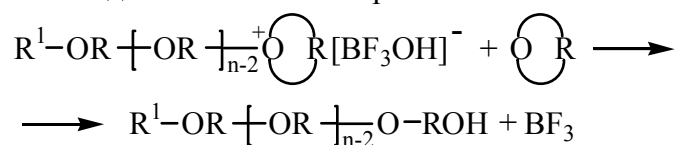


Полімеризація циклів

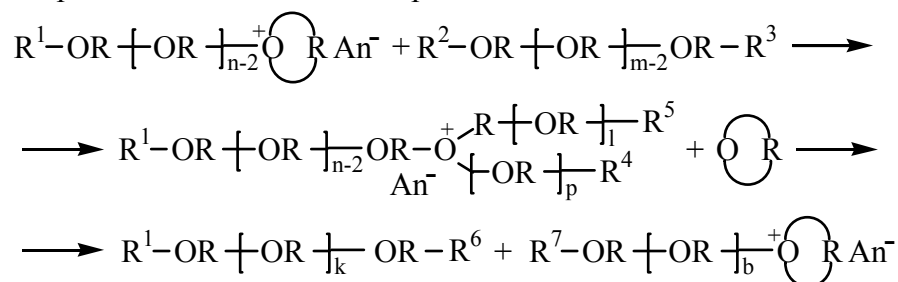
Катіонна полімеризація

Обрив ланцюга

Взаємодія оксоній-іона з протиіоном:



або передача ланцюга на полімер:

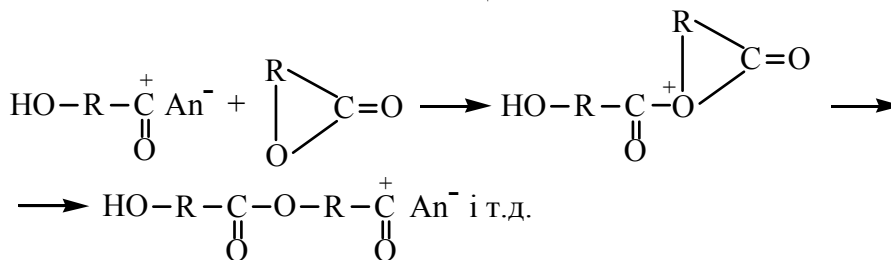
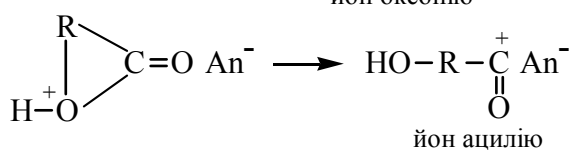
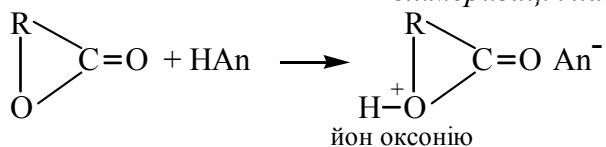


Молекулярний ланцюг обривається, а кінетичний ланцюг продовжується

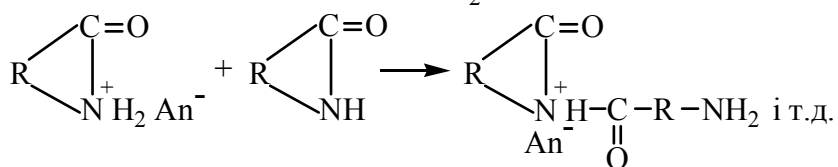
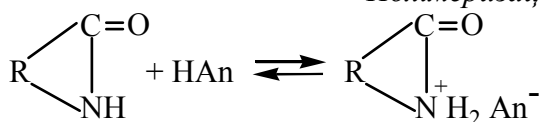
Полімеризація циклів

Катіонна полімеризація

Полімеризація лактонів



Полімеризація лактамів



HAn: HCl, HBr, H₃PO₄, карбонові кислоти

Полімеризація циклів

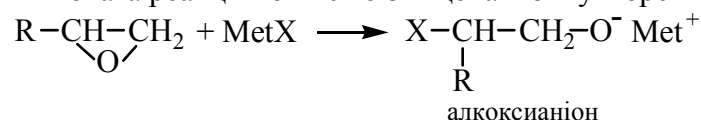
Аніонна полімеризація

Каталізатори: лужні метали, гідроксиди лужних металів, алканолати лужних металів, оксиди металів, металоорганічні сполуки.

Вихідні сполуки: α -окиси (окис етилену, окис пропілену), лактами, лактони, *N*-карбоксіангідриди α -амінокислот

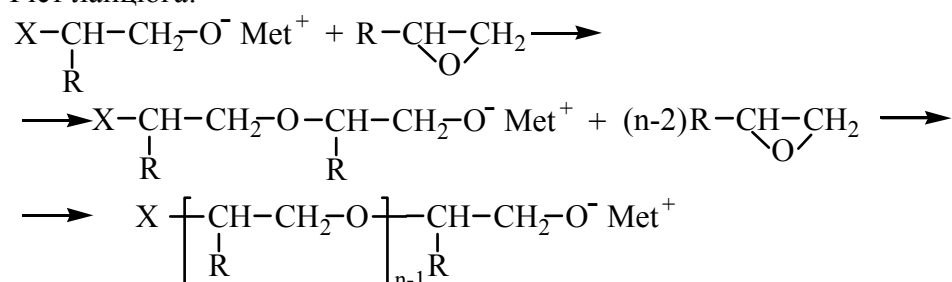
Полімеризація α -окисей

Рівновага реакції повністю зміщена в бік утворення полімеру:



MetX – похідне лужного металу.

Ріст ланцюга:

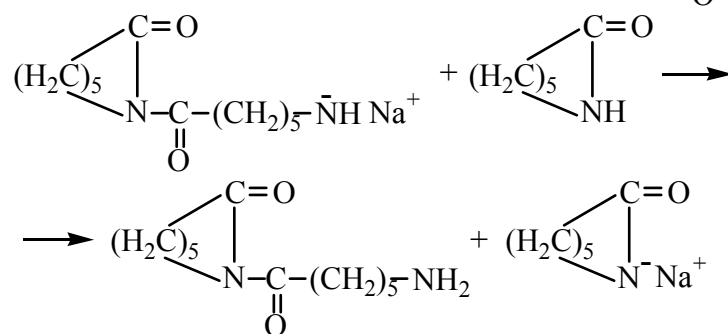
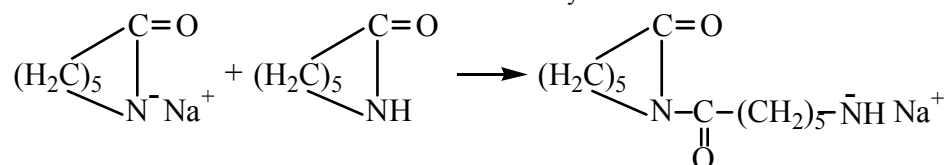
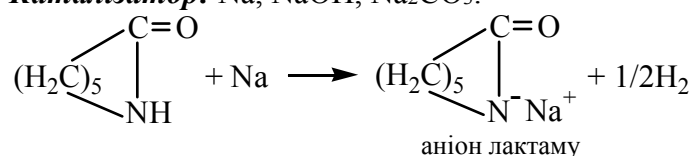


Полімеризація циклів

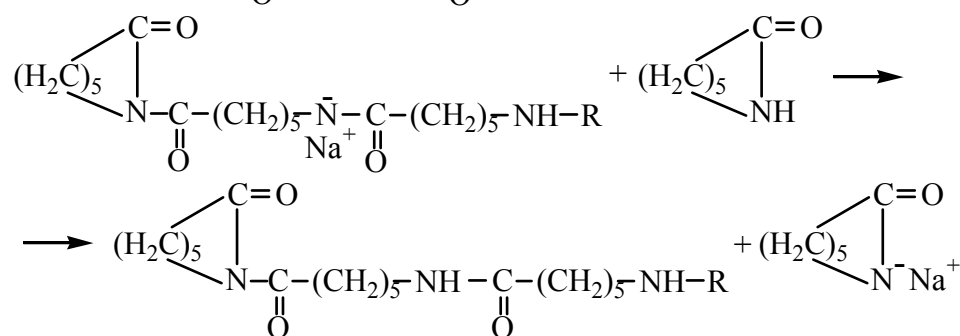
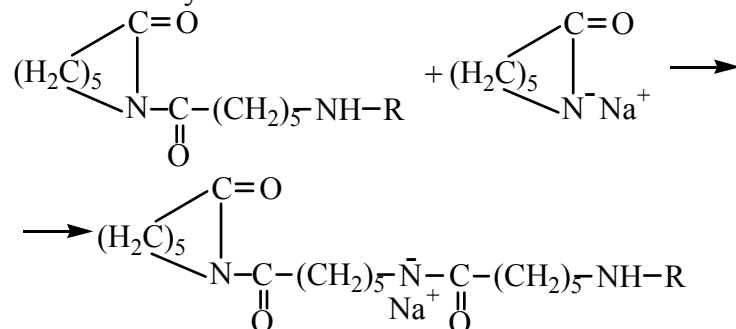
Аніонна полімеризація

Полімеризація лактамів

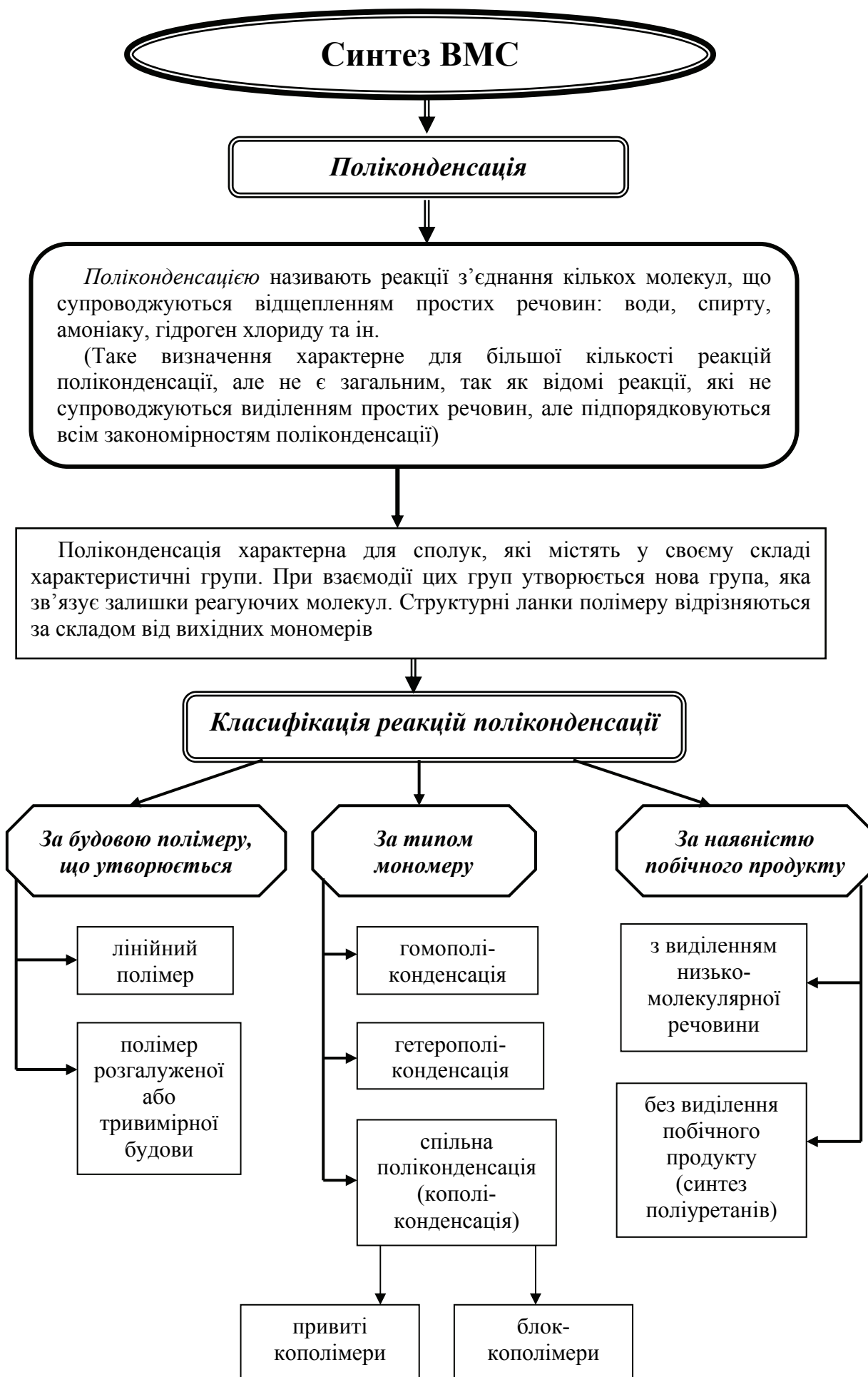
Каталізатор: Na, NaOH, Na₂CO₃.

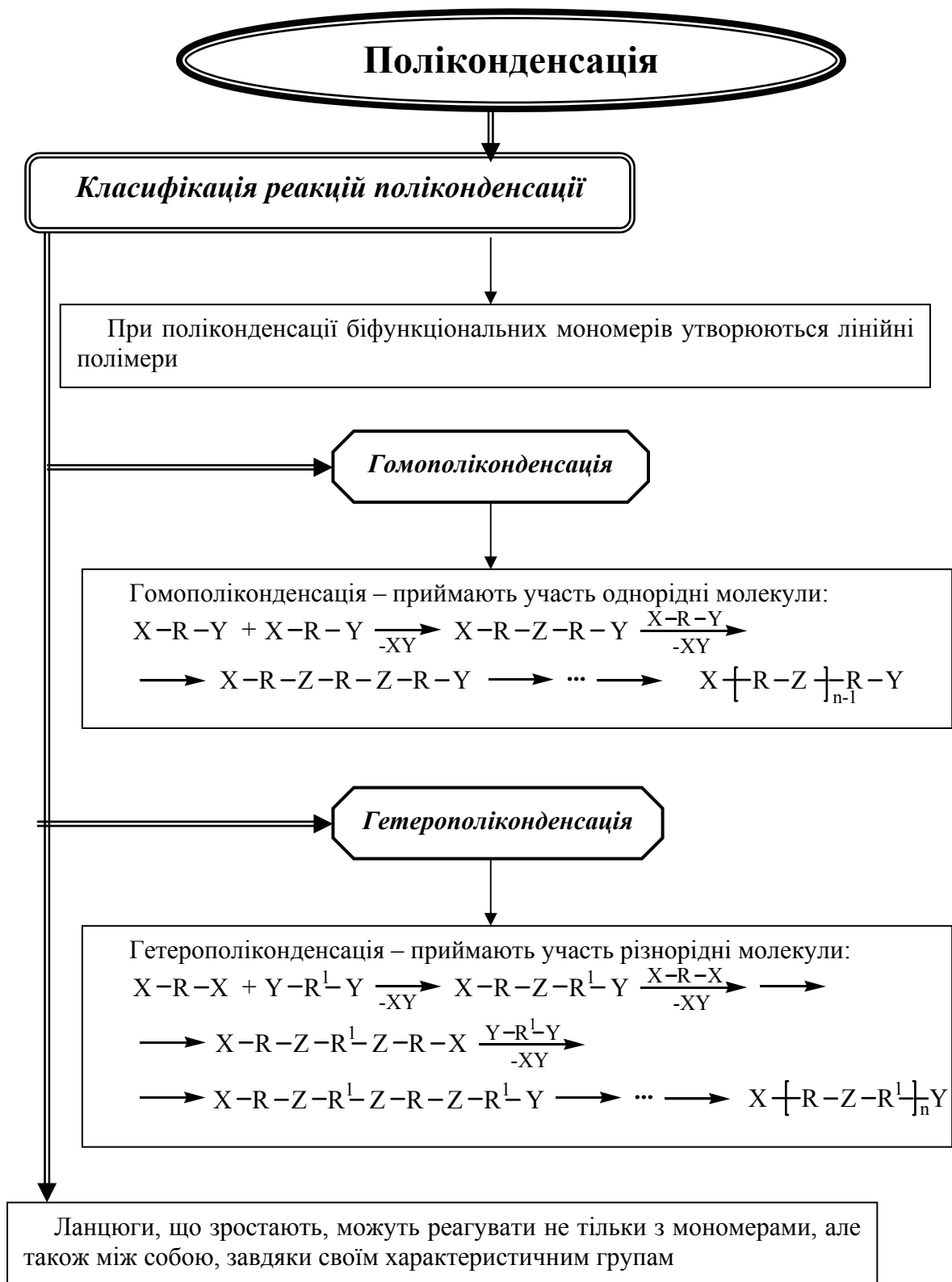


Ланцюг, що зростає та містить на одному кінці амідний цикл, взаємодіє з аніоном лактаму:



Характерною особливістю полімеризації лактамів є регенерація аніона в процесі полімеризації не на ланцюгу, що зростає, а на мономері



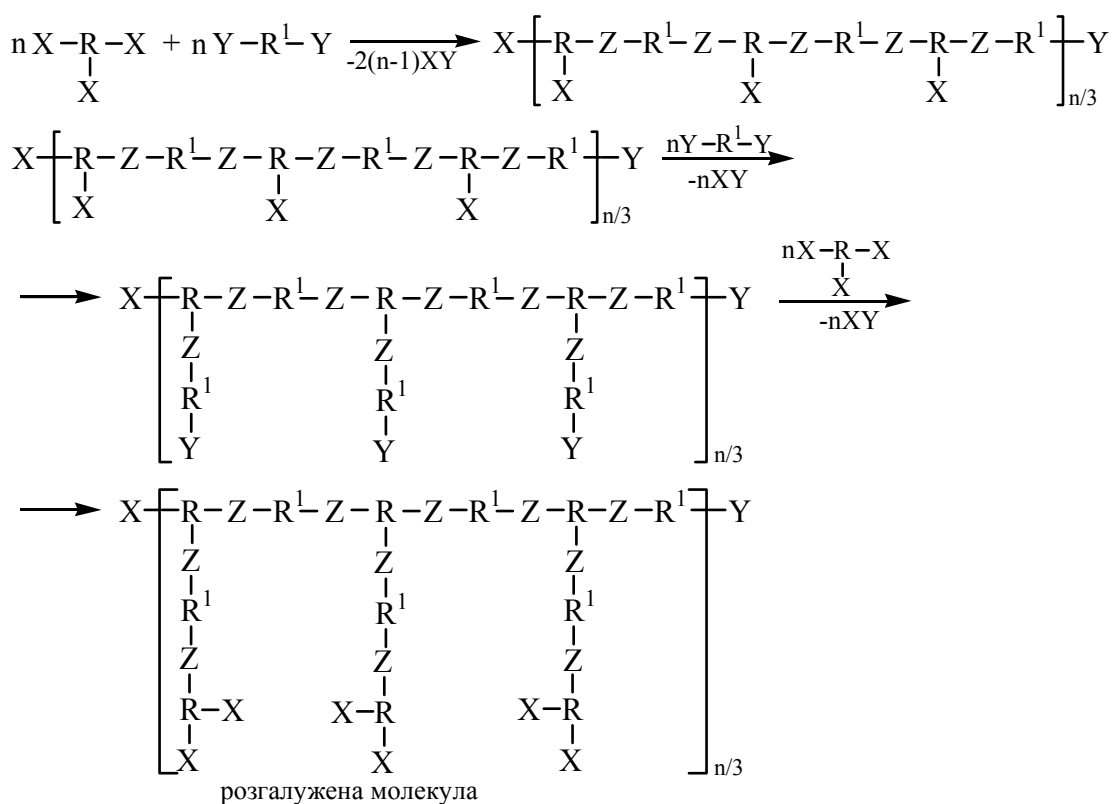


Поліконденсація

Класифікація реакцій поліконденсації

Якщо вихідні мономери містять більше двох характеристичних груп, макромолекула може зростати в декількох напрямках. Це приводить до утворення розгалужених або тривимірних полімерів в залежності від умов реакції

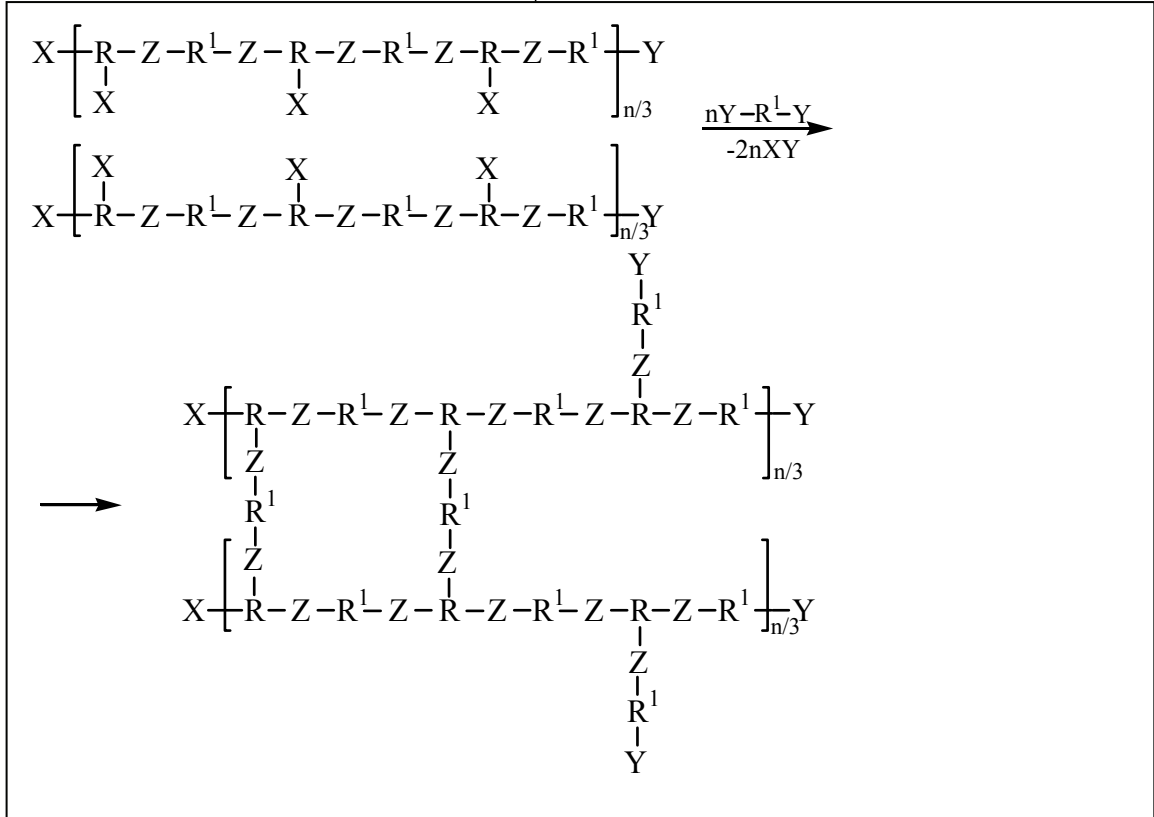
Утворення розгалужених полімерів

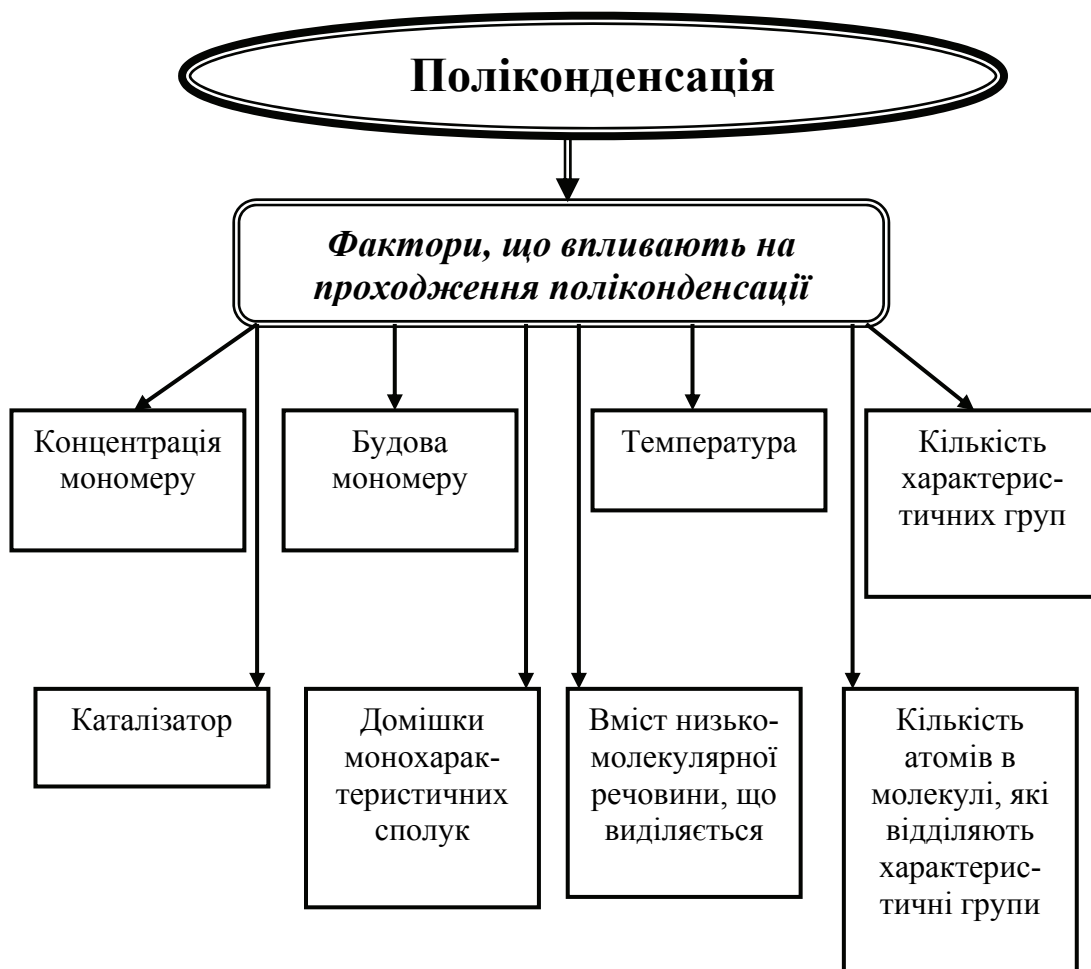


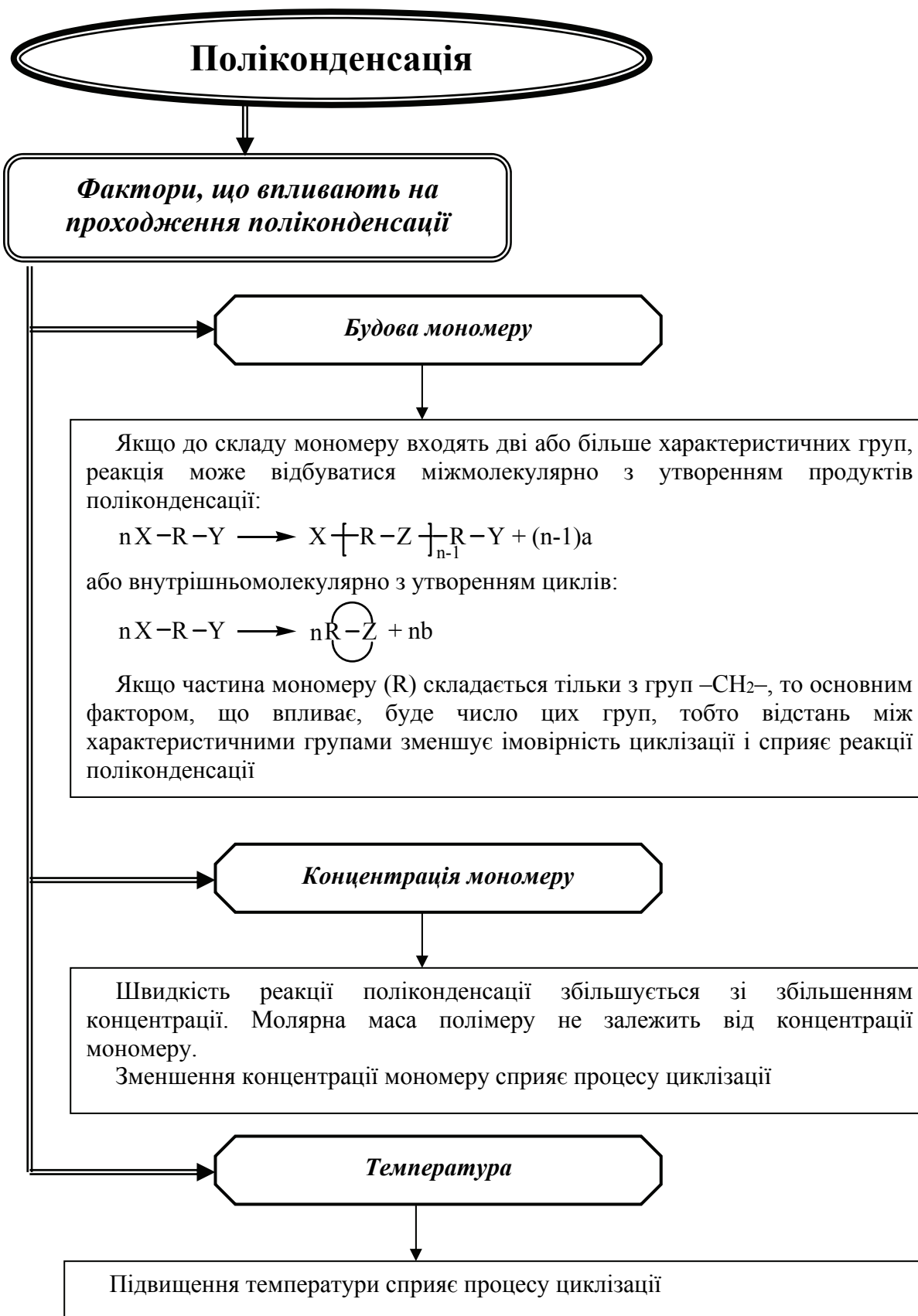
Поліконденсація

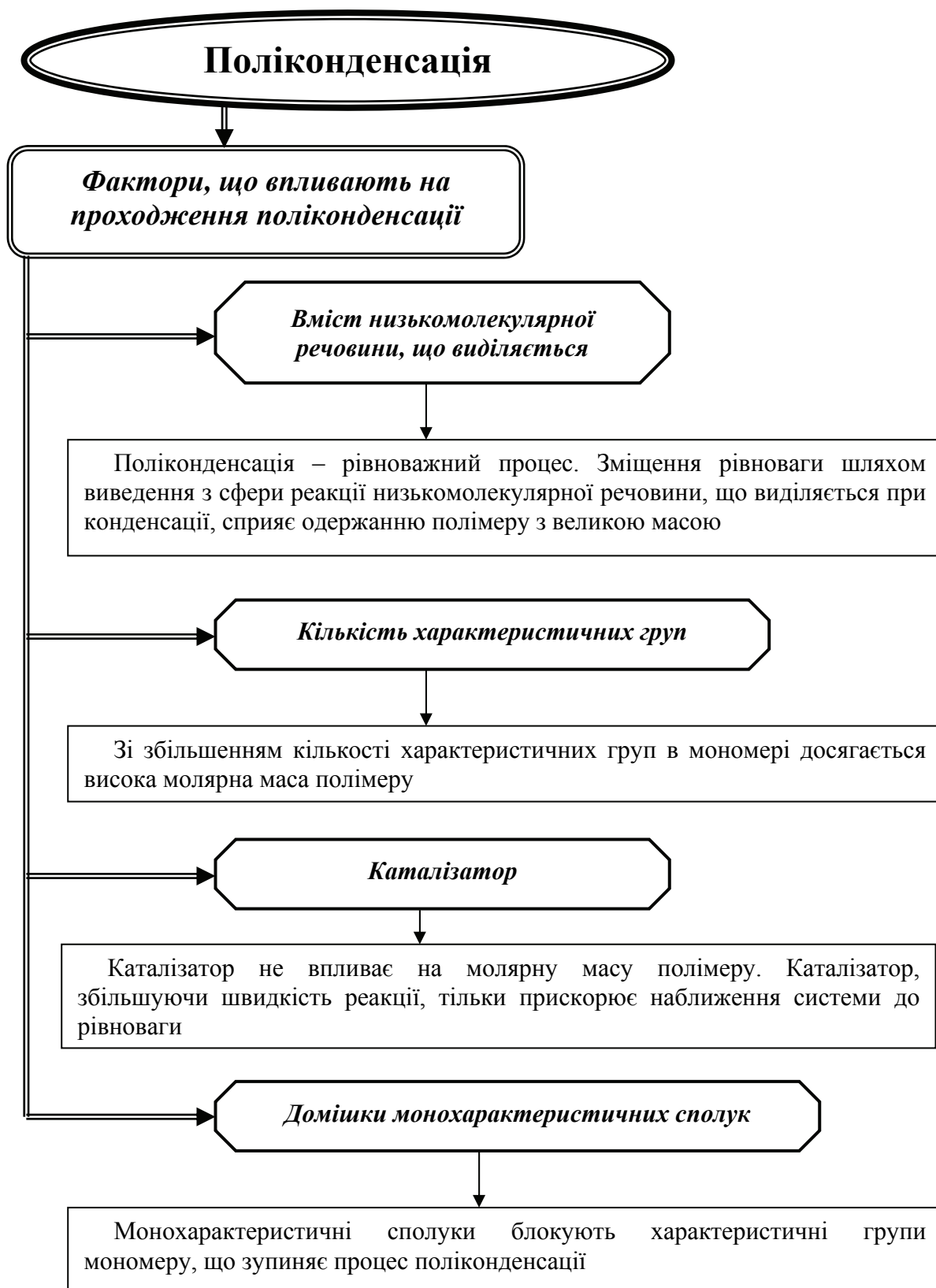
Класифікація реакцій поліконденсації

Утворення тривимірних молекул









Поліконденсація

Фактори, що впливають на проходження поліконденсації

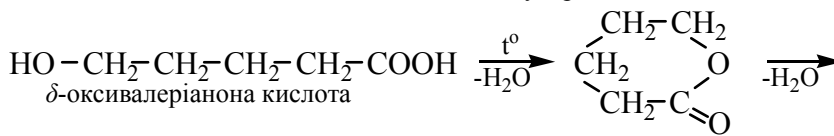
Кількість атомів в молекулі, які відділяють характеристичні групи

Для поліконденсації має значення не тільки природа і число характеристичних груп, але також і кількість атомів, що їх відділяють. Якщо їх число дорівнює трьом або чотирьом атомам, легко відбувається циклізація у п'яти- та шестичленні кільця, які найбільш стійкі.

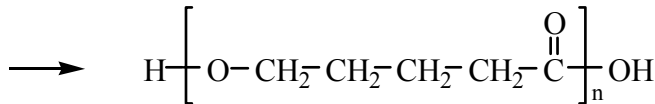
Нагрівання γ -оксимасляної кислоти та δ -оксивалеріанової кислот:



бутиролактон

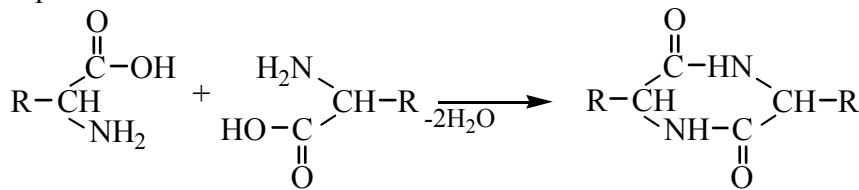


валеролактон



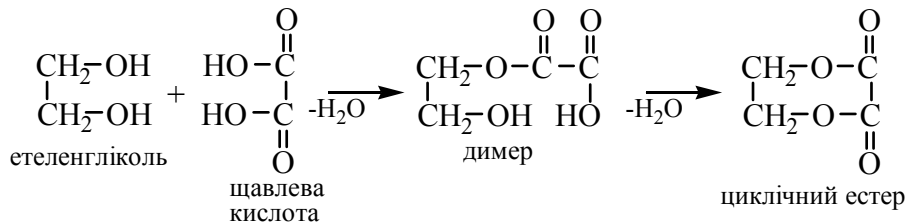
поліестер

Цикли можуть утворюватися і в результаті міжмолекулярних реакцій або димеризації:



α -амінокислота

дикетопиперазин



етеленгліколь

щавлева кислота

димер

циклічний естер

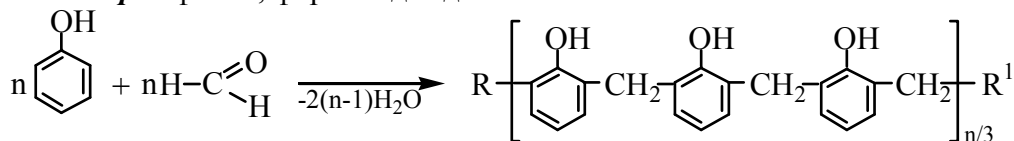
При більшій відстані між характеристичними групами можливо також утворення порівняно великих ненапружених багаточленних кілець неплоскої будови, але із збільшенням числа атомів між характеристичними групами, швидко спадає імовірність зіткнення активних кінців молекули, тому більш вигідна міжмолекулярна реакція поліконденсації

Синтези, з використанням реакцій поліконденсації

Синтез карбонанцюгових полімерів

Фенолоформальдегідні смоли

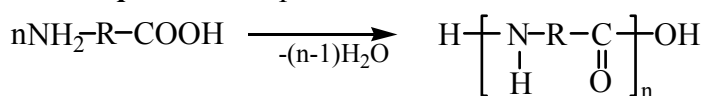
Мономери: фенол, формальдегід.



Синтез гетероланцюгових полімерів

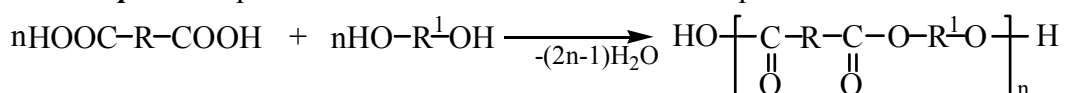
Поліаміди

Мономери: амінокарбонові кислоти.



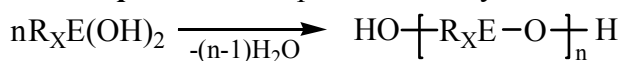
Поліестери

Мономери: дикарбонові кислоти та багатоатомні спирти



Синтез елементоорганічних полімерів

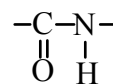
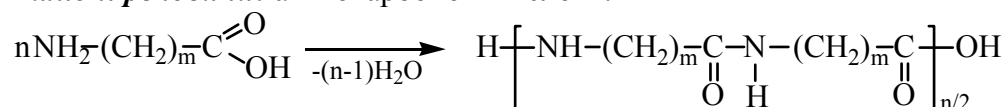
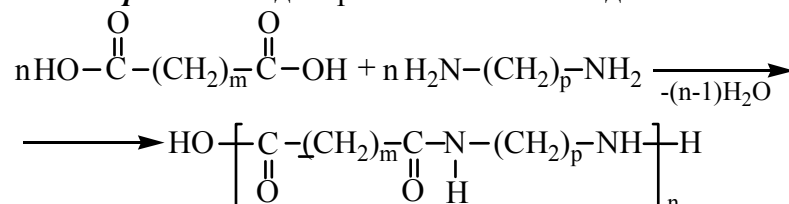
Мономер: елементоорганічні сполуки.



Найважливіші реакції поліконденсації

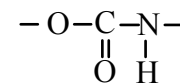
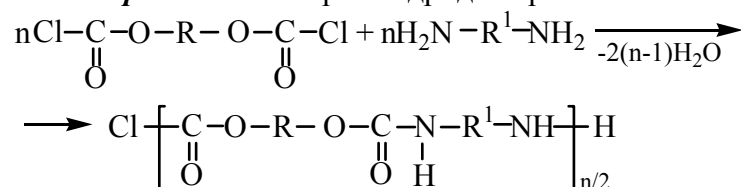
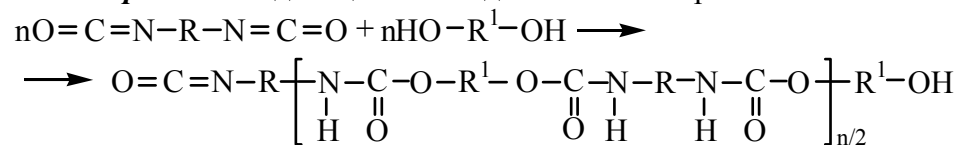
Синтез поліамідів

Зв'язок між ланками

**Вихідні речовини:** амінокарбонові кислоти.**Вихідні речовини:** дикарбонові кислоти та діаміни.

Синтез поліуретанів

Зв'язок між ланками

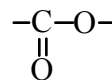
**Вихідні речовини:** хлороангідриди карбонових кислот та діаміни.**Вихідні речовини:** діізоціанати та двоатомні спирти.

Реакція не супроводжується виділенням простої речовини

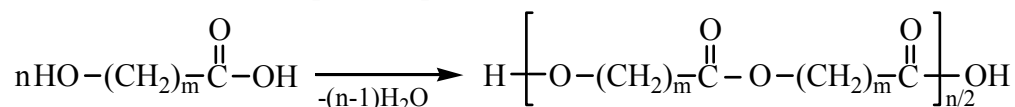
Найважливіші реакції поліконденсації

Синтез поліестерів

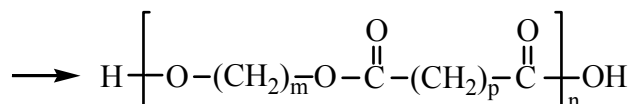
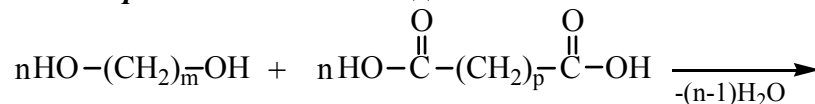
Зв'язок між ланками



Вихідні речовини: гідроксикарбонові кислоти.

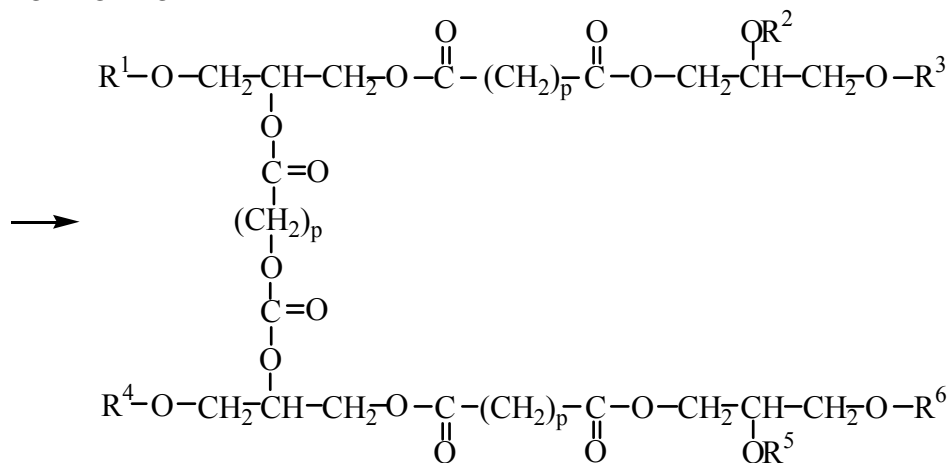
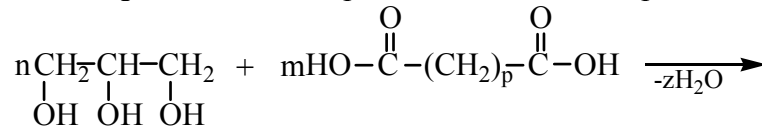


Вихідні речовини: гліколи та двохосновні кислоти.



лінійна макромолекула

Вихідні речовини: гліцерол та двохосновні карбонові кислоти.



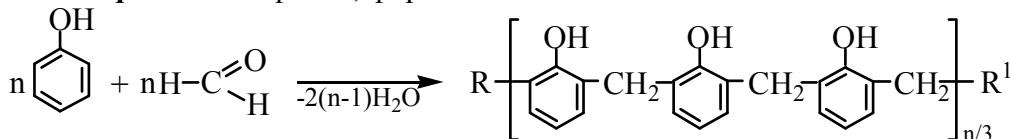
тривимірна макромолекула

Найважливіші реакції поліконденсації

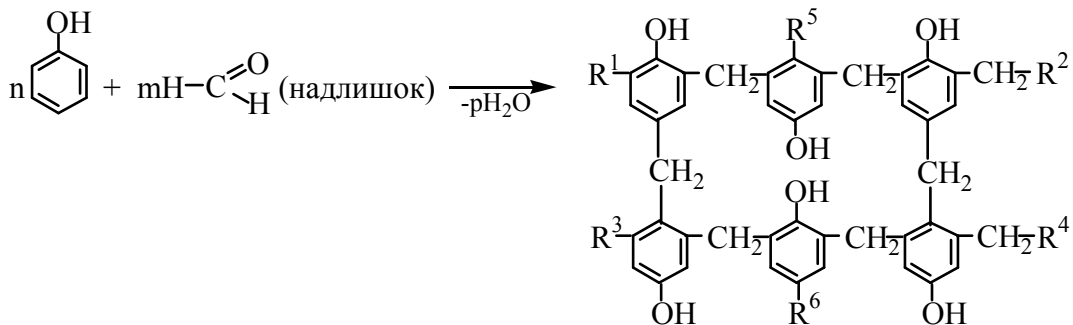
Синтез фенолоформальдегідних смол

Зв'язок між ланками
-CH₂

Вихідні речовини: фенол, формальдегід.



лінійний полімер

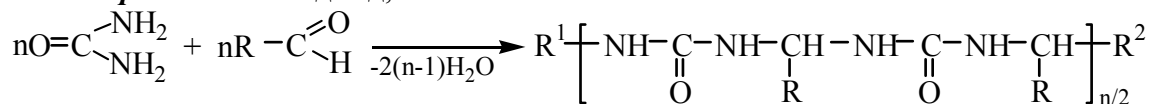


сітчастий полімер

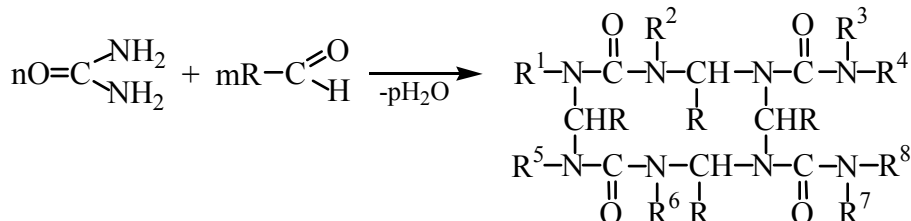
Синтез сечовиноформальдегідних смол

Зв'язок між ланками
-NH-CHR
|
NH-

Вихідні речовини: альдегід, сечовина.



лінійний полімер



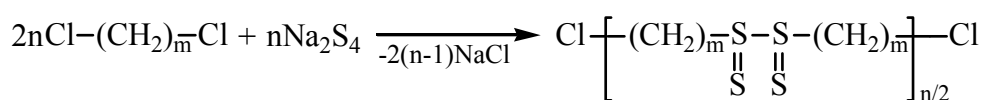
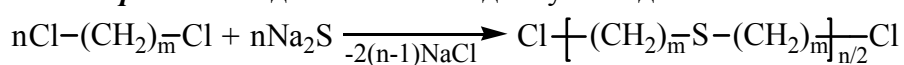
сітчастий полімер

Найважливіші реакції поліконденсації

Синтез полісульфідів

Зв'язок між ланками
 $-S-$ або $\begin{array}{c} -S-S- \\ || \quad || \\ S \quad S \end{array}$

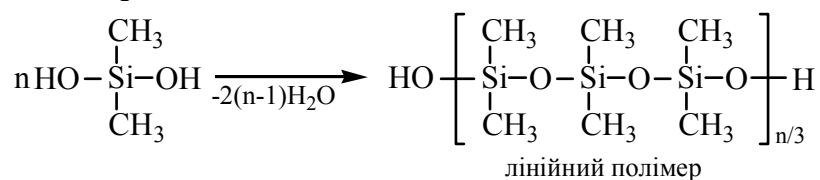
Вихідні речовини: дигалогенопохідні вуглеводнів та Na_2S або Na_2S_4 .



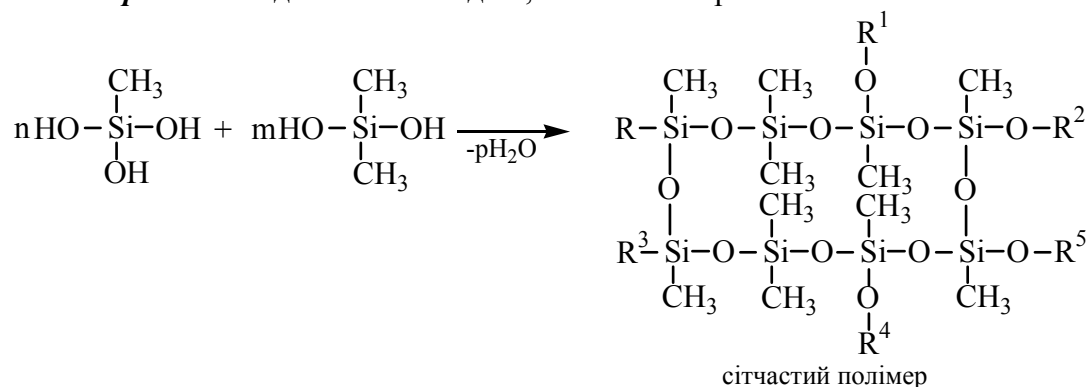
Синтез полісилоксанів

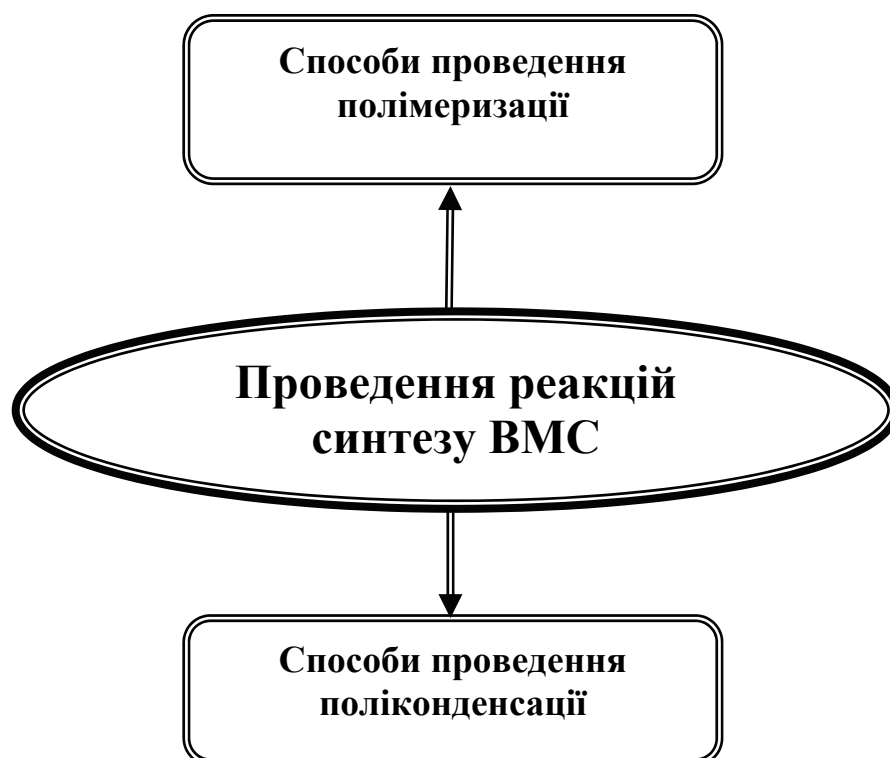
Зв'язок між ланками
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ -Si-O-Si- \\ | \quad | \end{array}$

Вихідні речовини: диметилсиландіол.

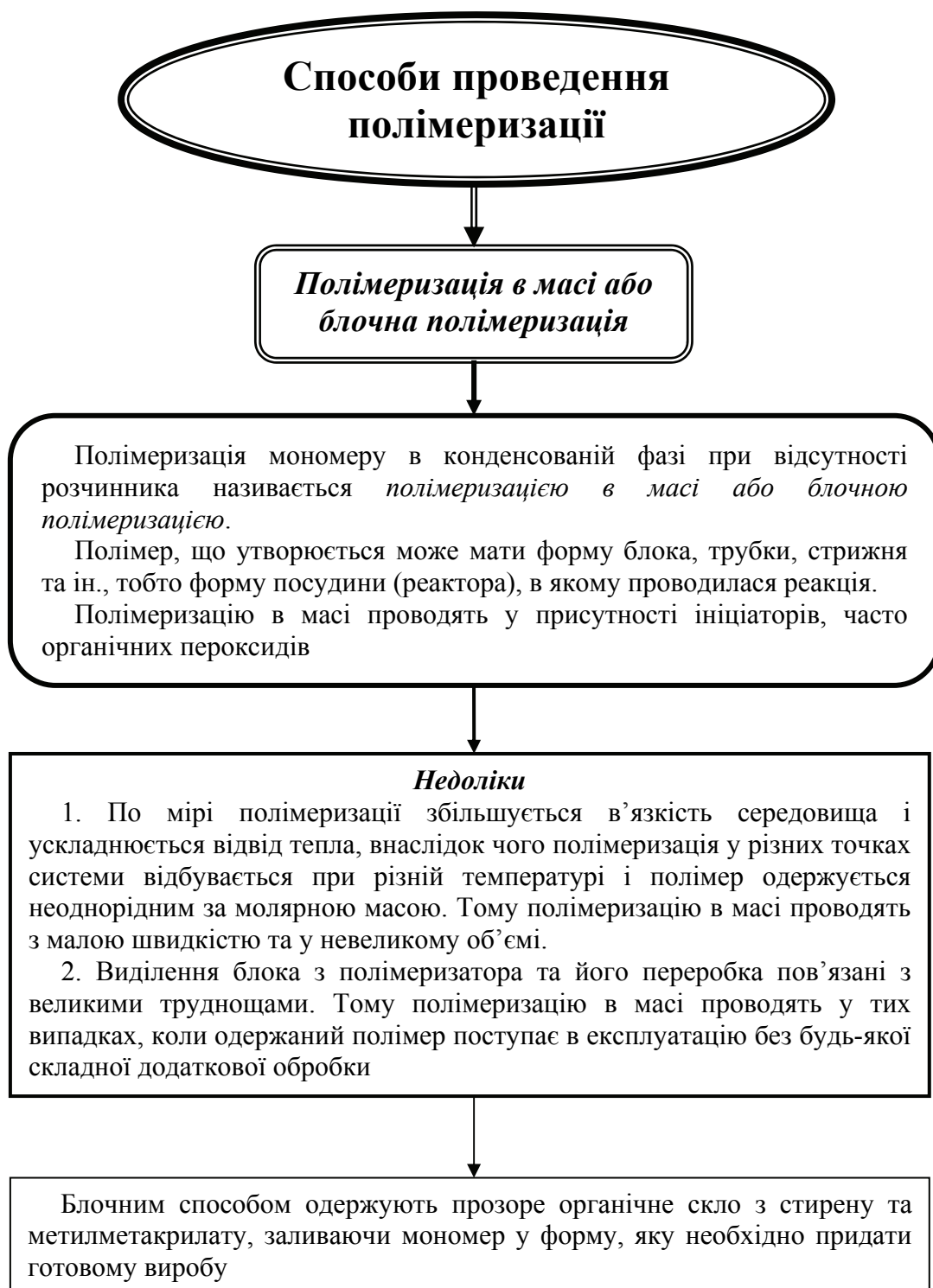


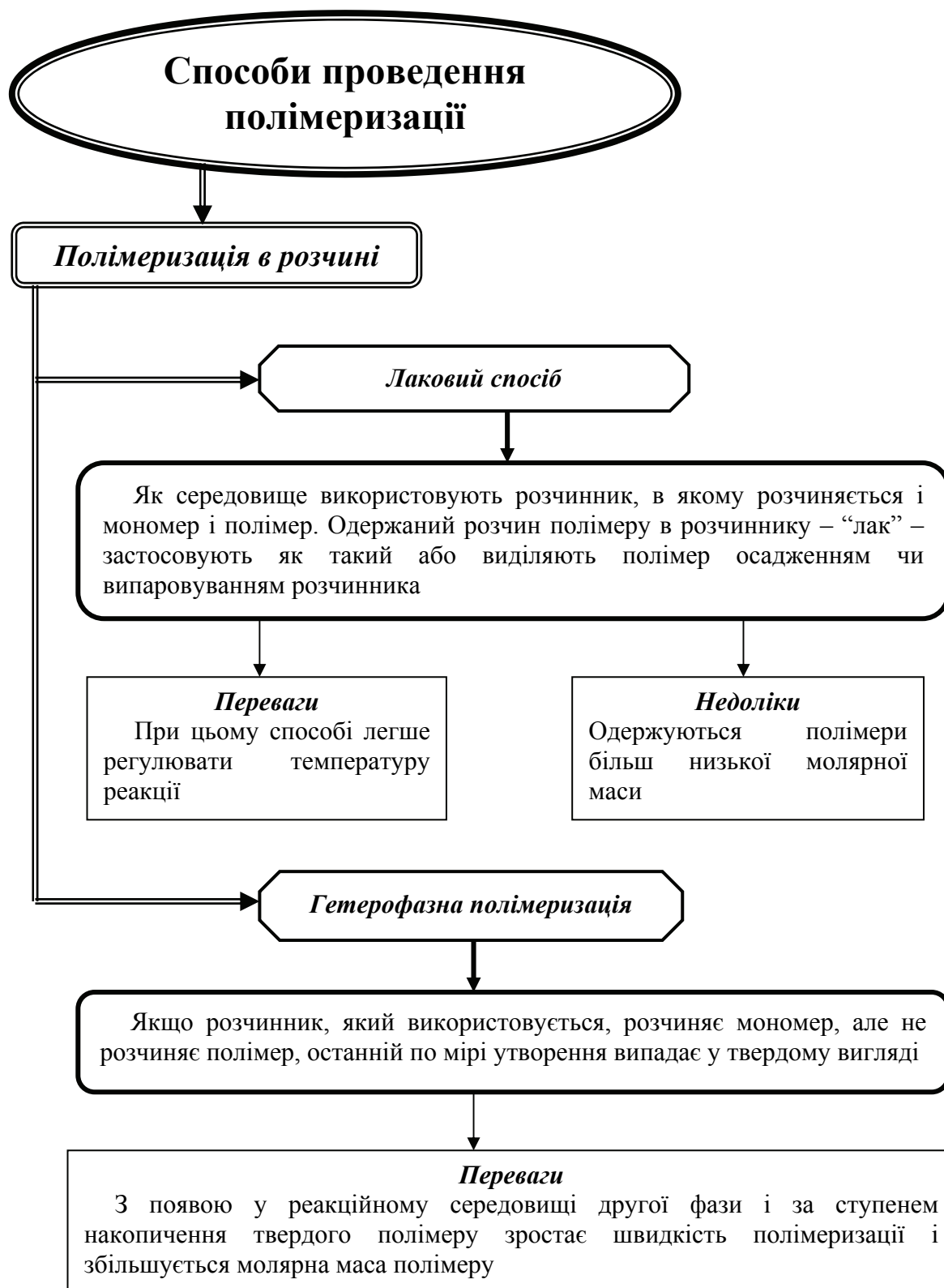
Вихідні речовини: диметилсиландіол, метилсилантриол.

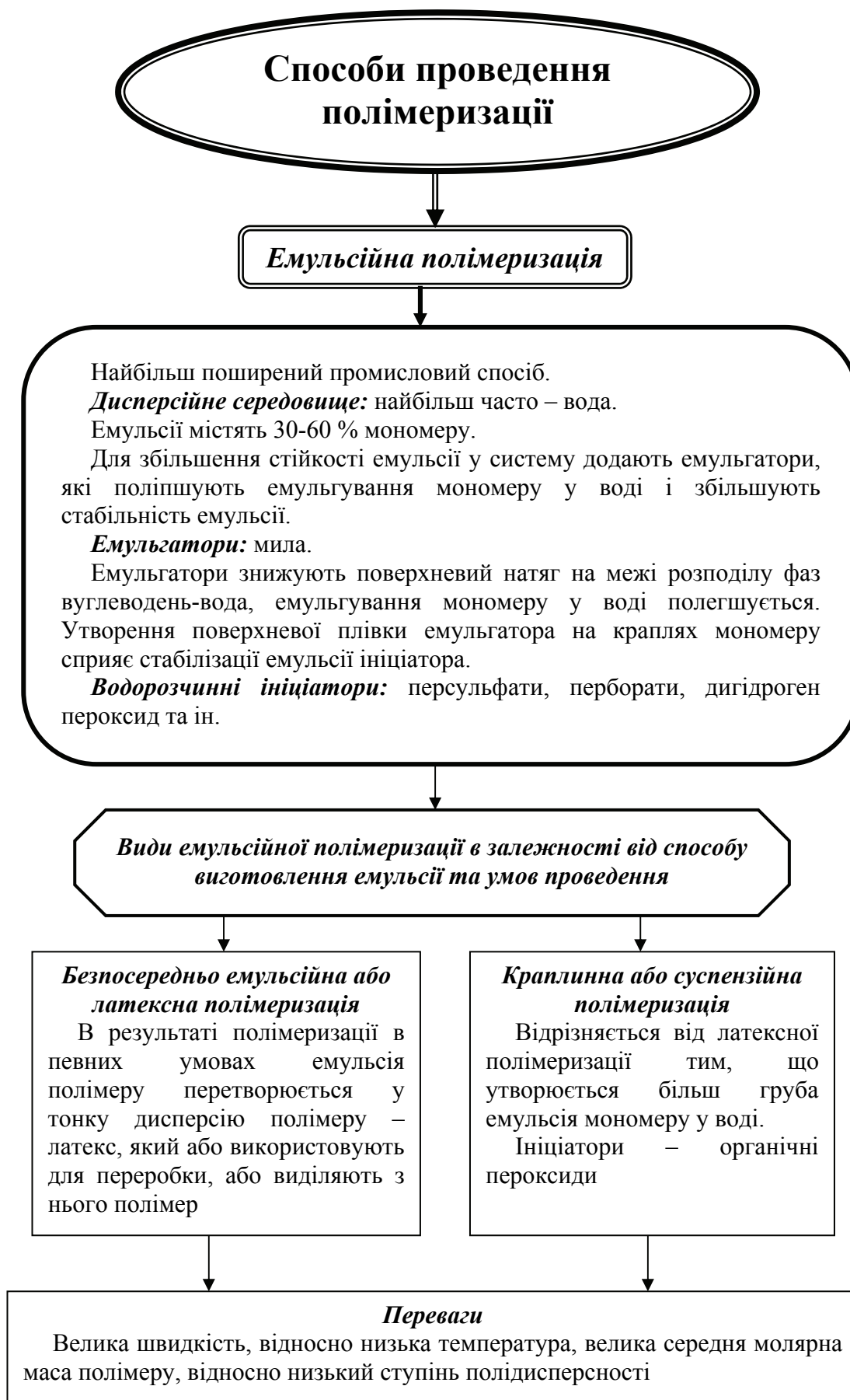


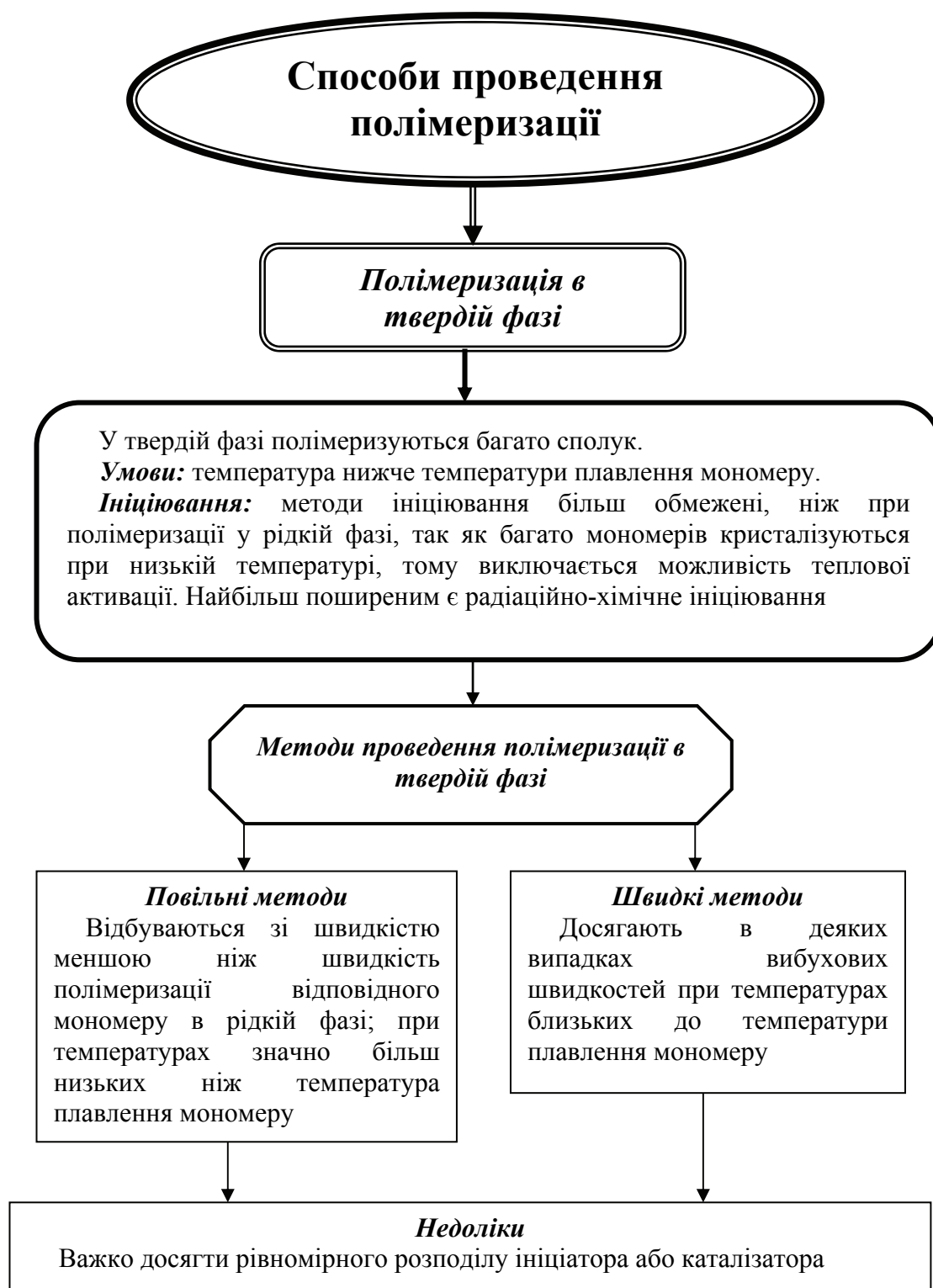










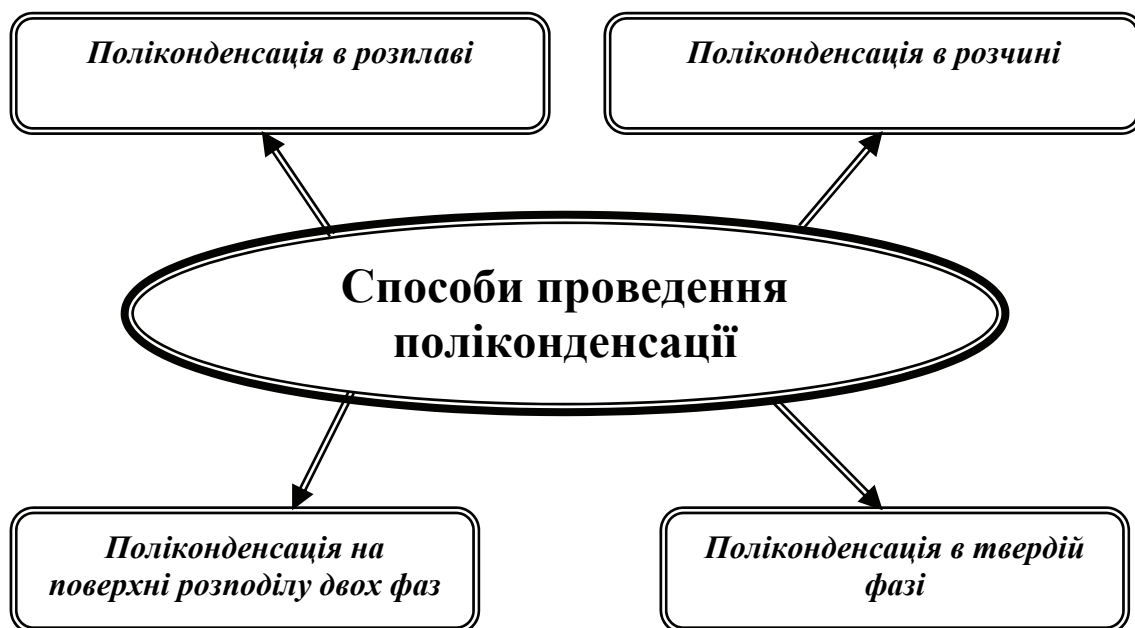


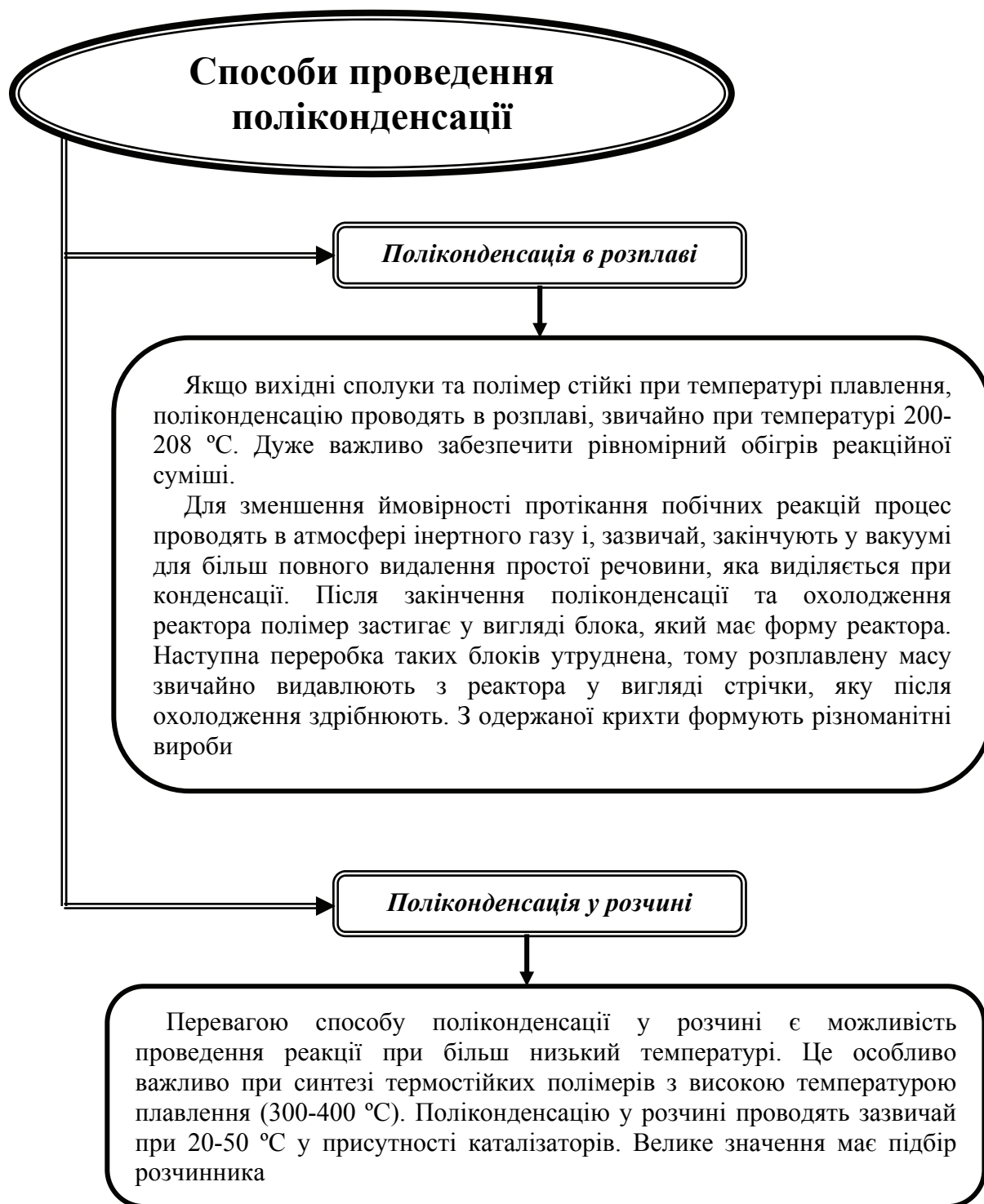
Способи проведення кополімеризації

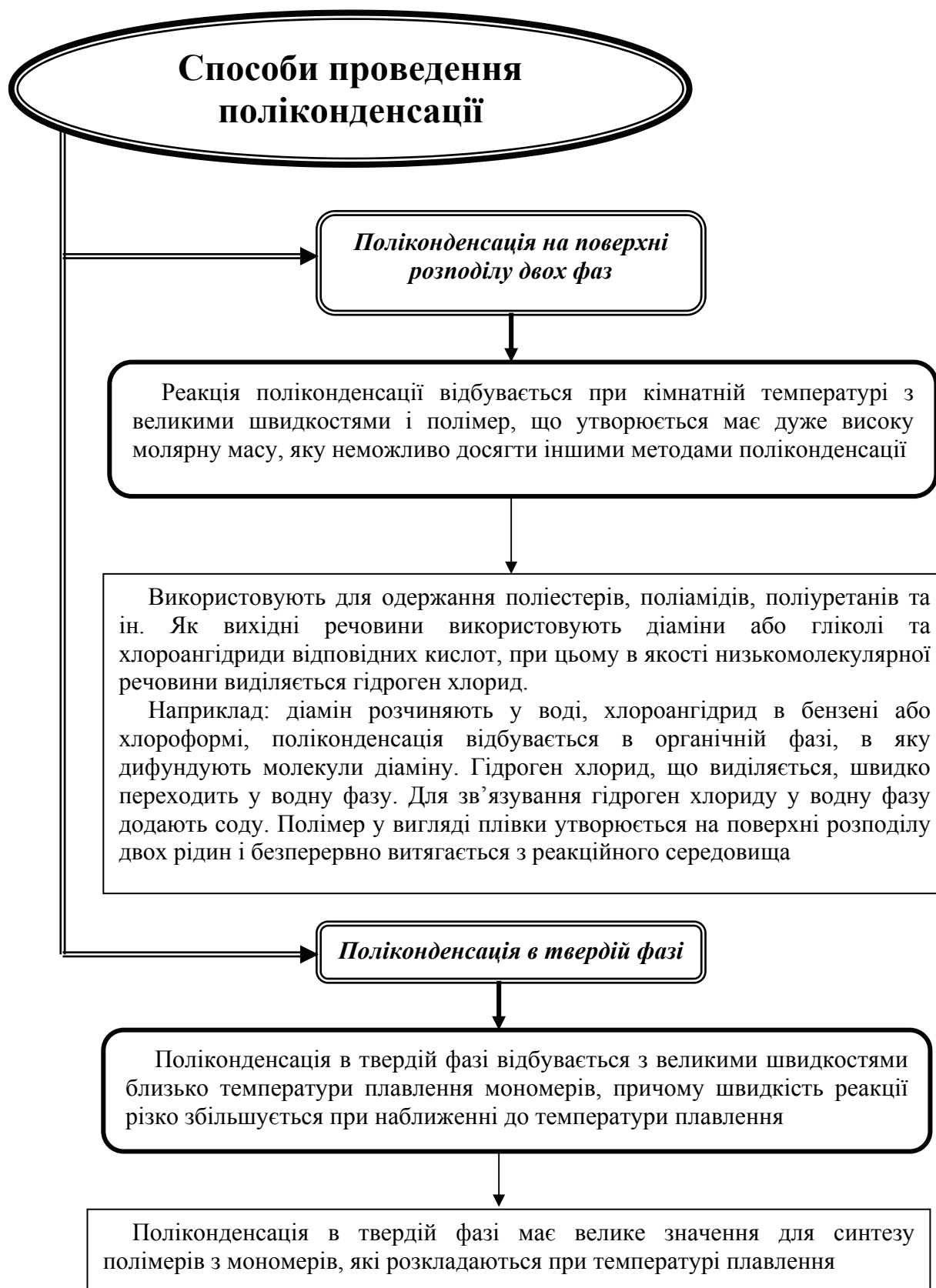
Практично для одержання кополімерів з заданим співвідношенням мономерних ланок використовують різноманітні прийоми

Кополімеризацію проводять при безперервному додаванні невеликих кількостей більш реакційноздатного мономера (який швидко витрачається), таким чином, щоб його вміст в реакційній суміші залишався постійним

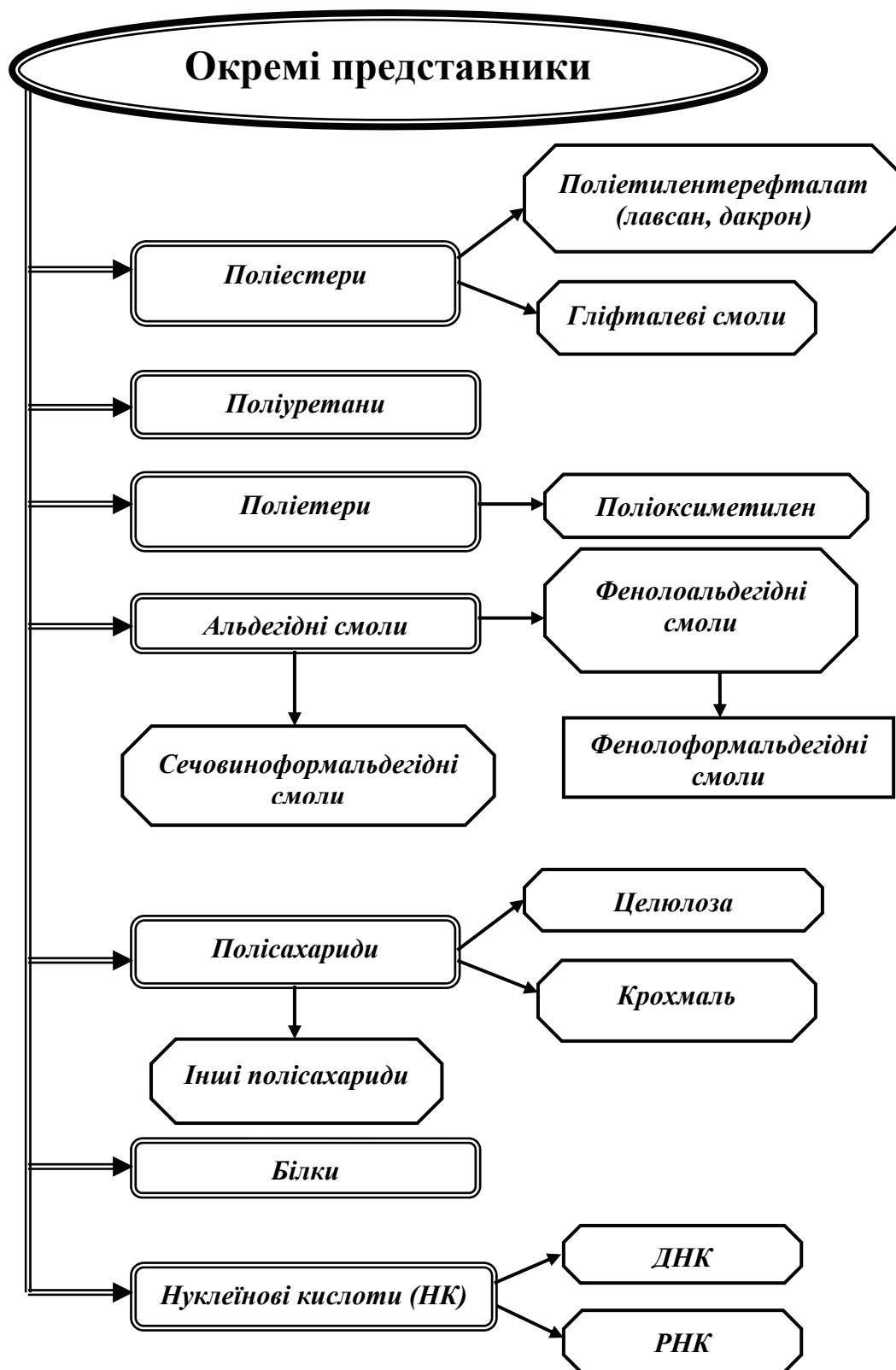
В деяких випадках кополімеризацію проводять у розчиннику, в якому добре розчиняється мономер з низькою реакційною здатністю та обмежено розчиняється мономер, який володіє більшою реакційною здатністю. Тоді більш реакційноздатний мономер за ступенем його витрачання переходить у розчин, і таким чином співвідношення мономерів, що реагують, зберігається постійним

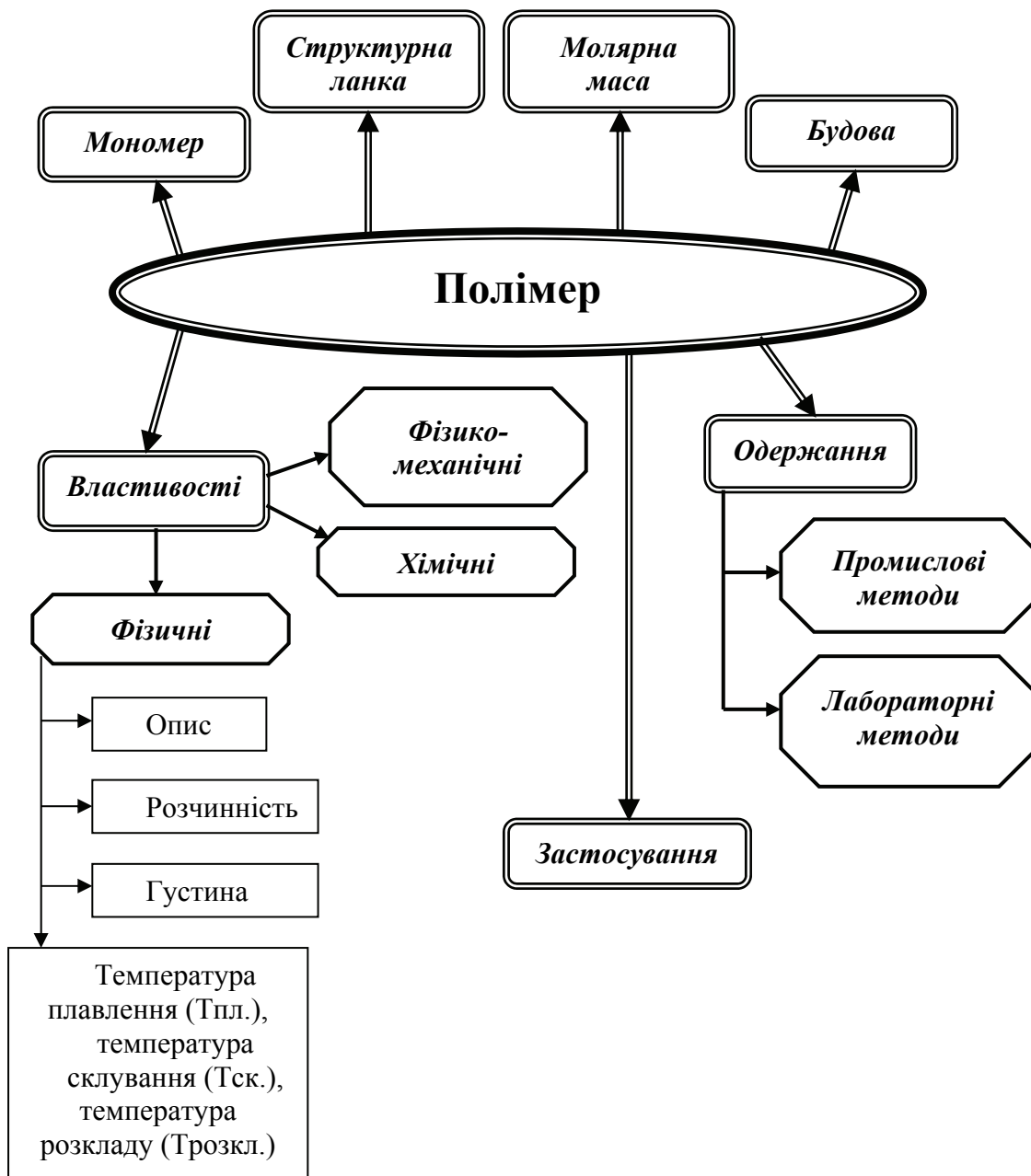


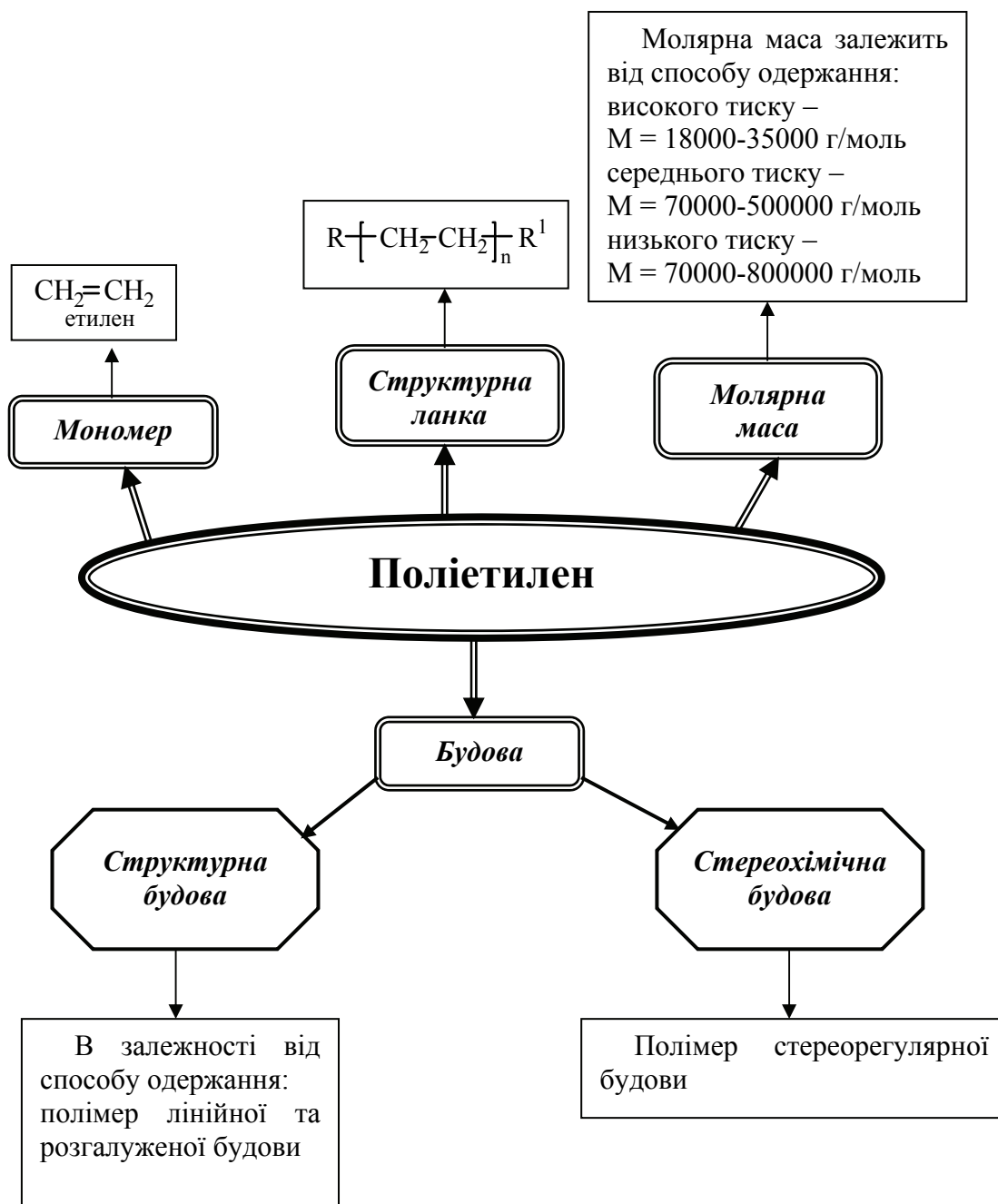


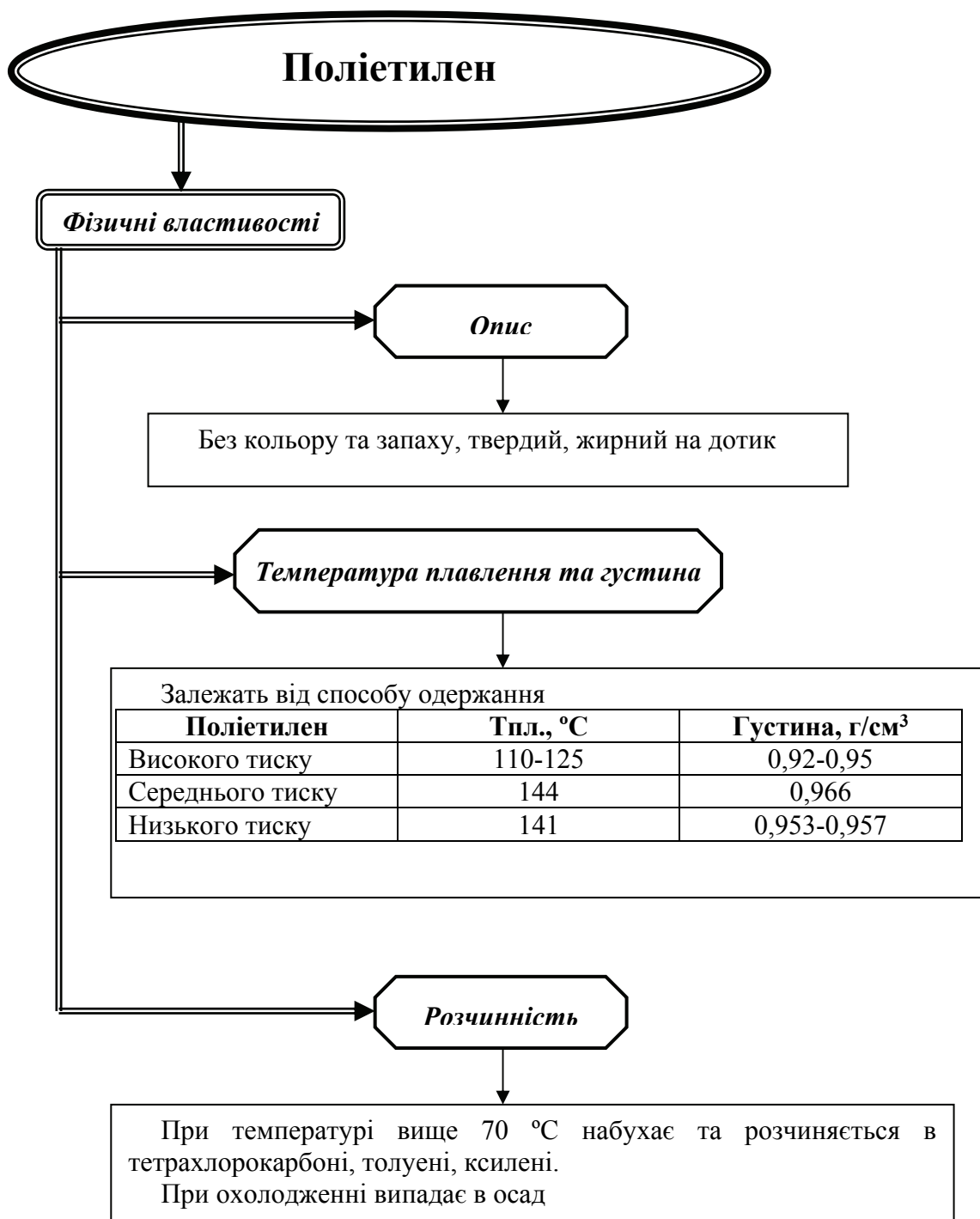




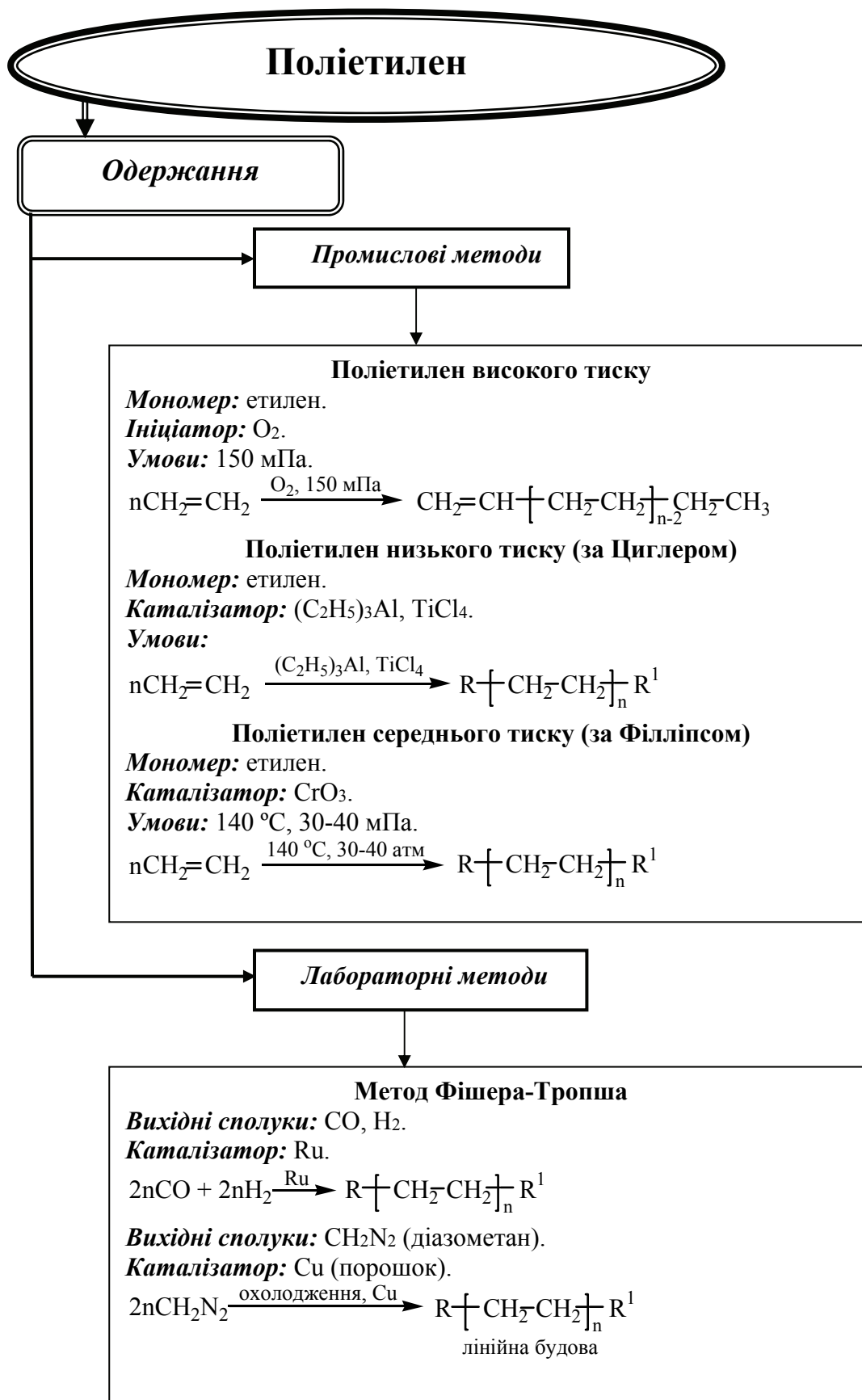


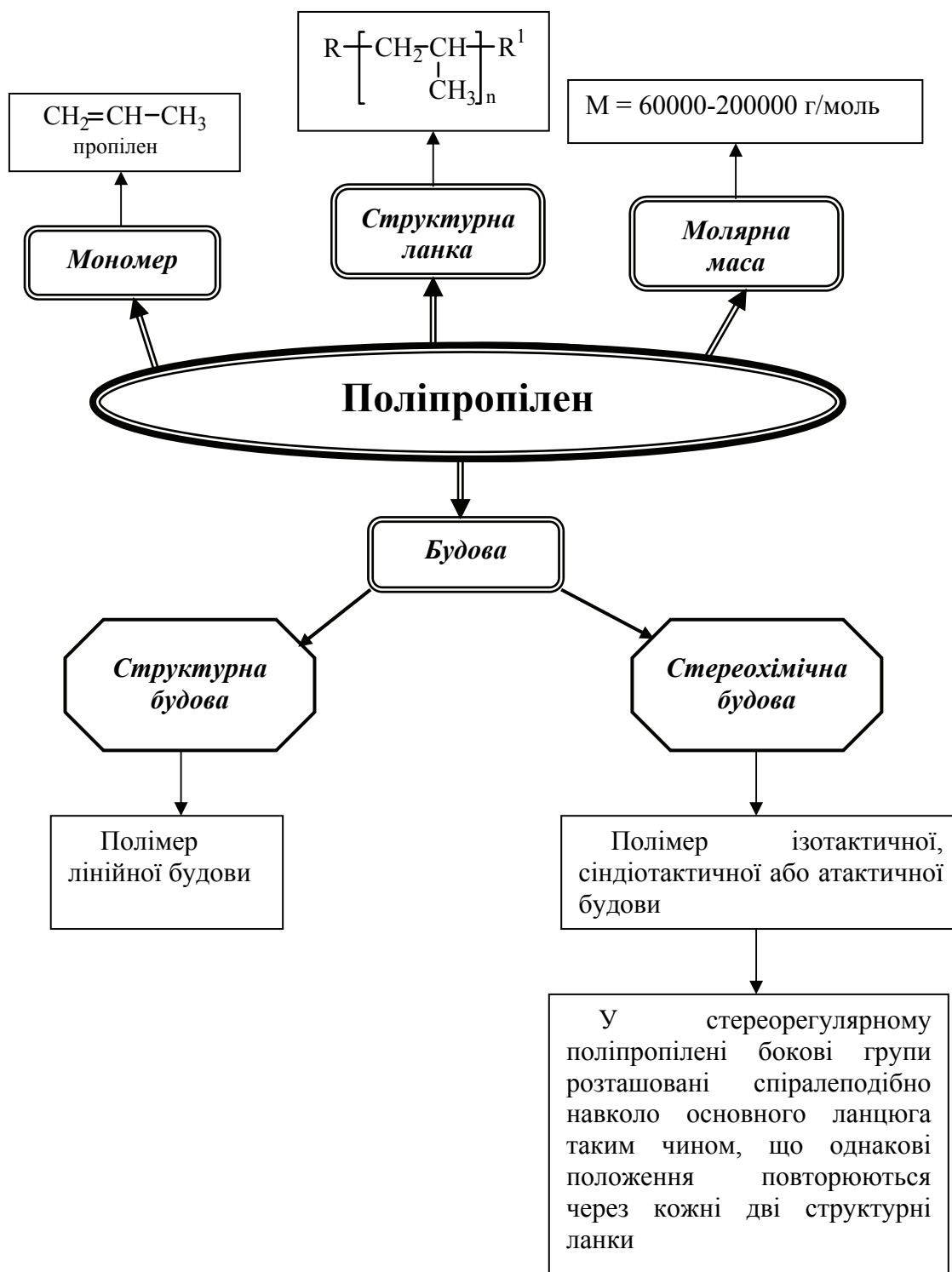


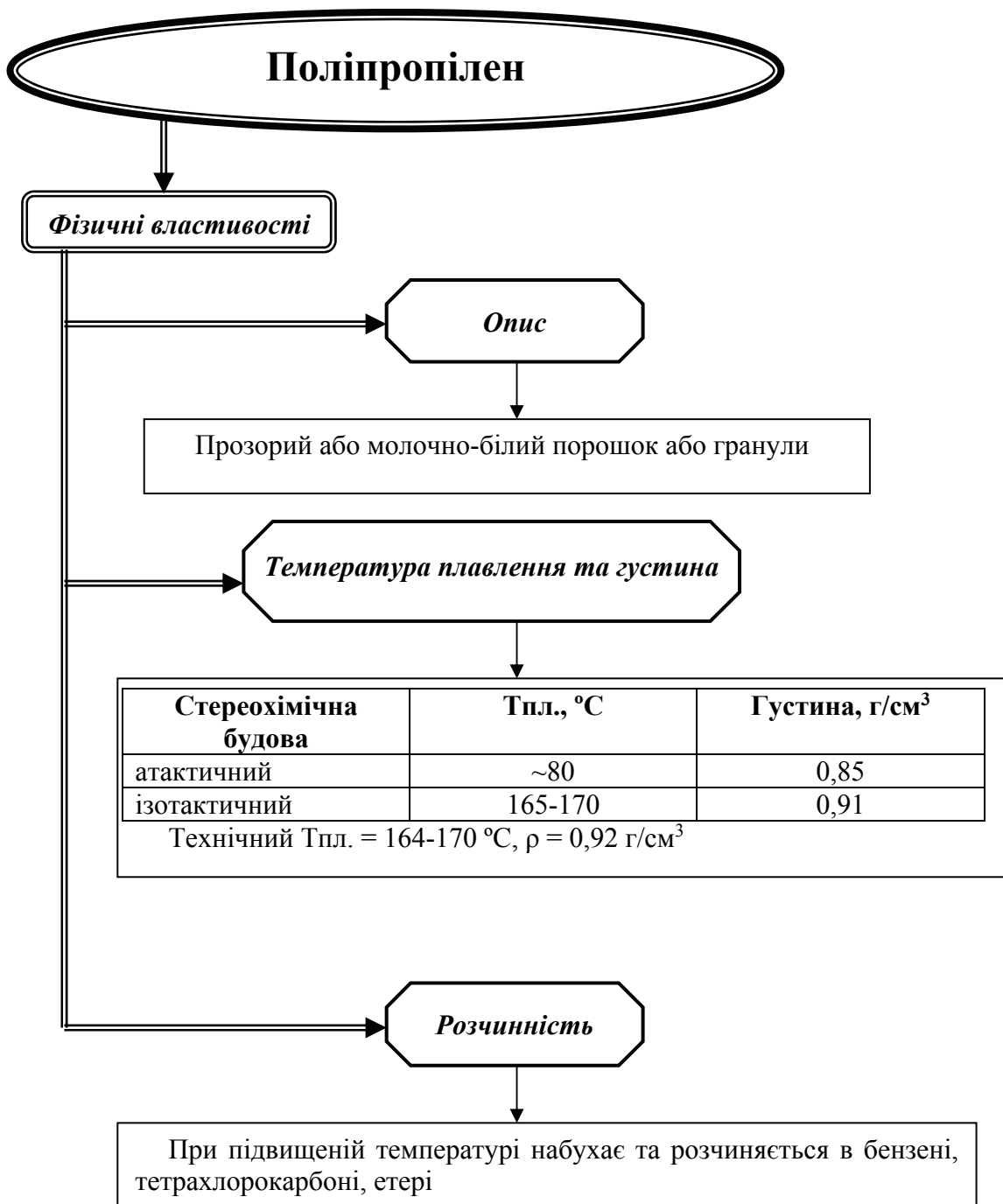


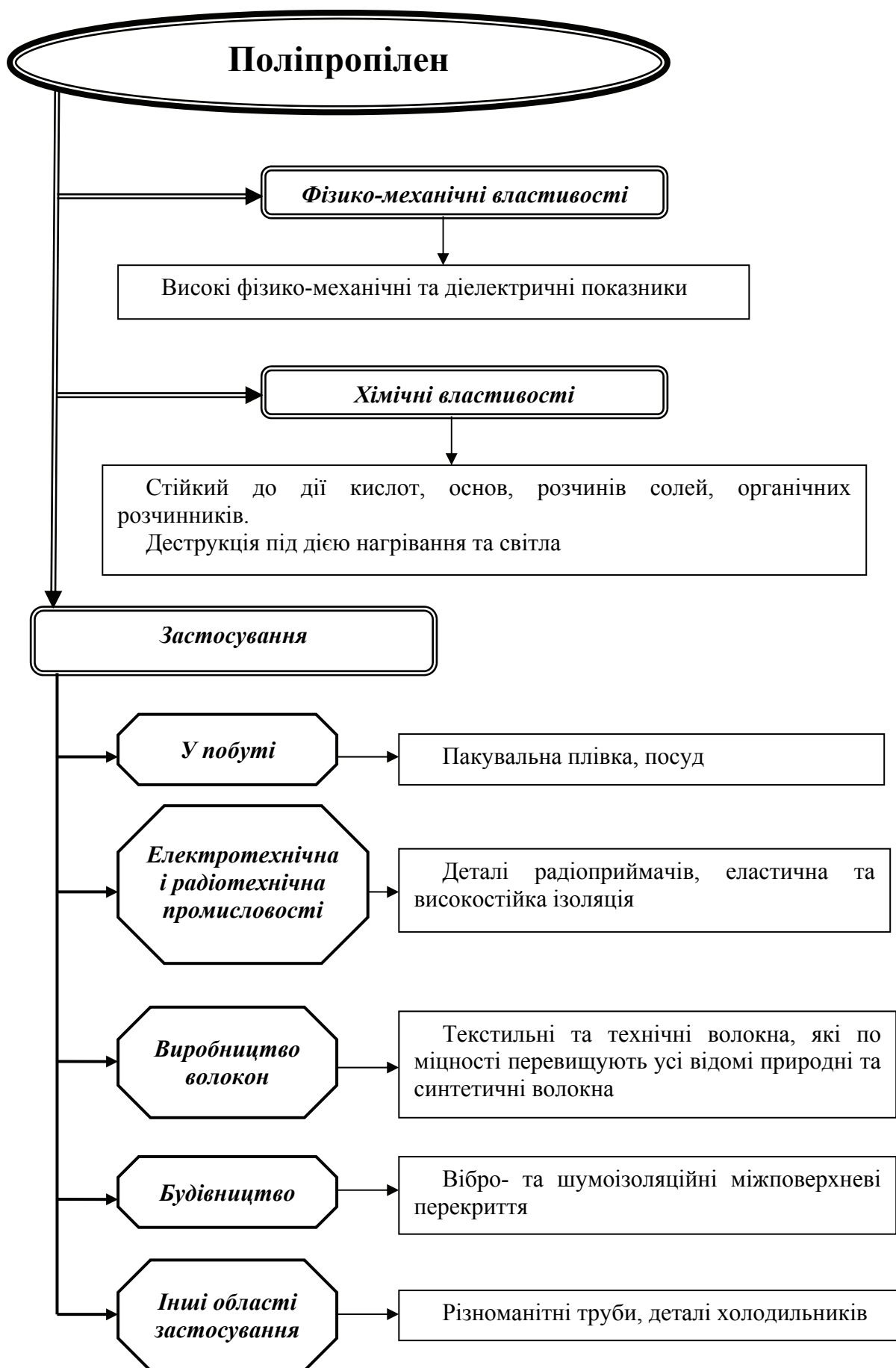


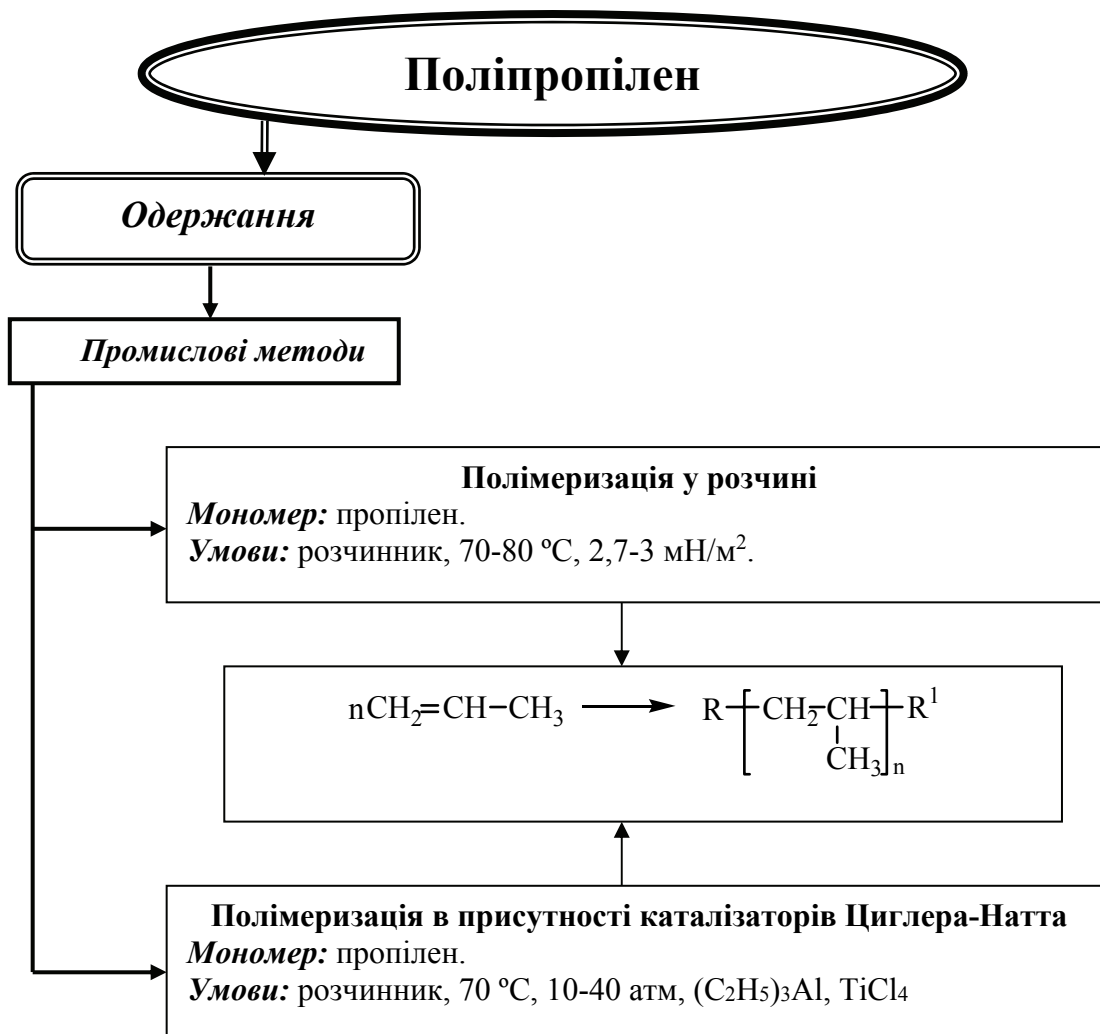


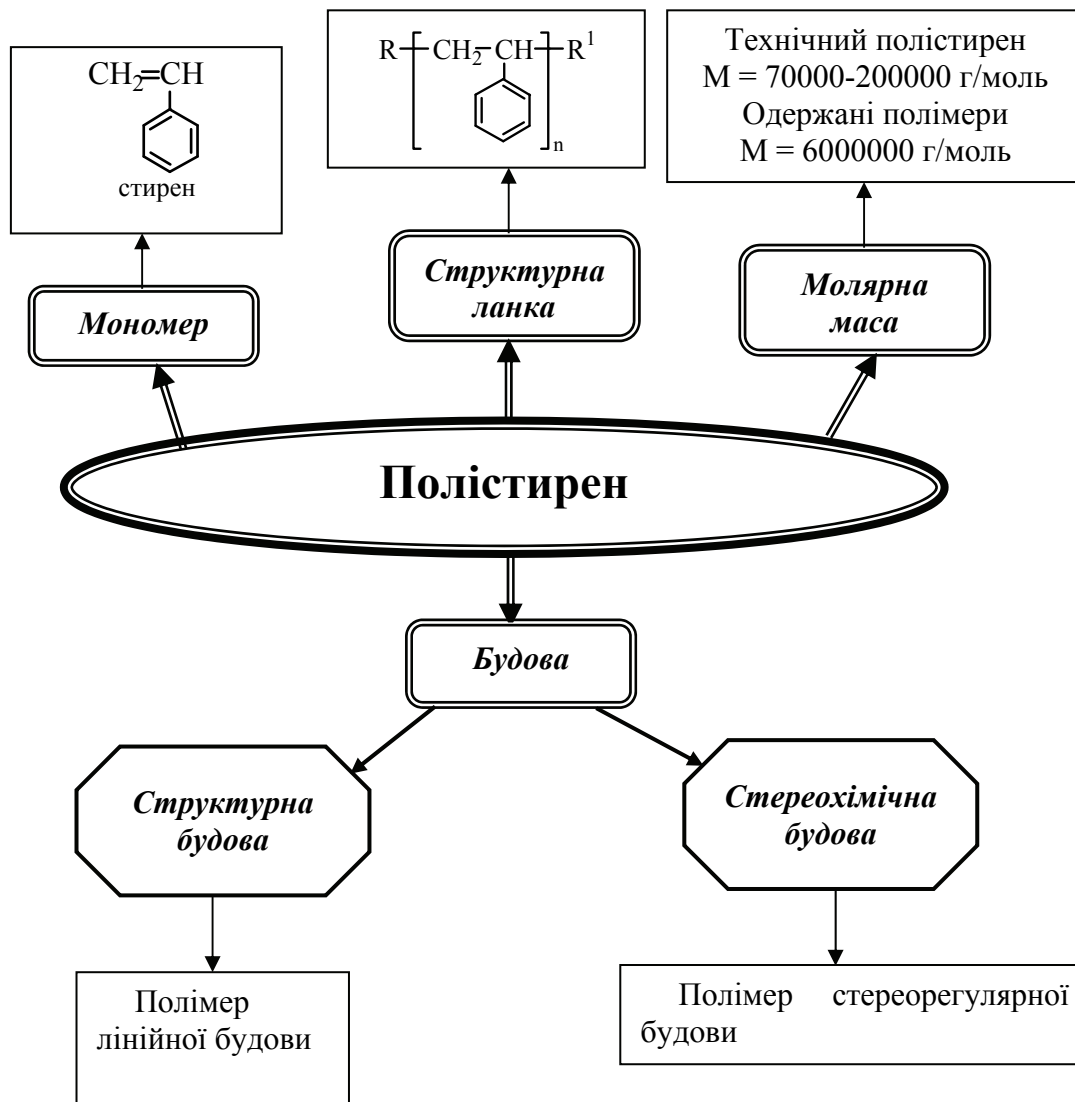


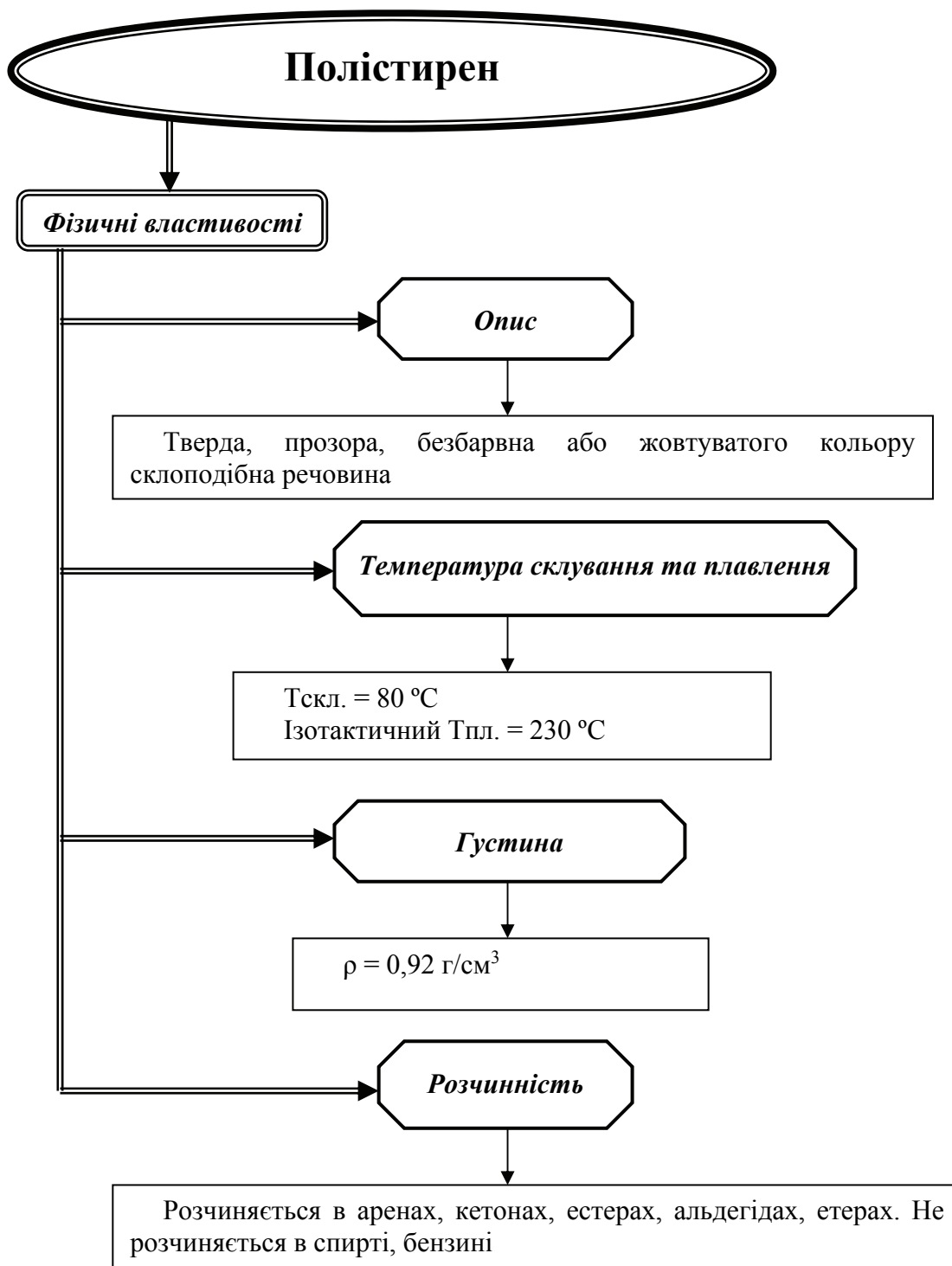


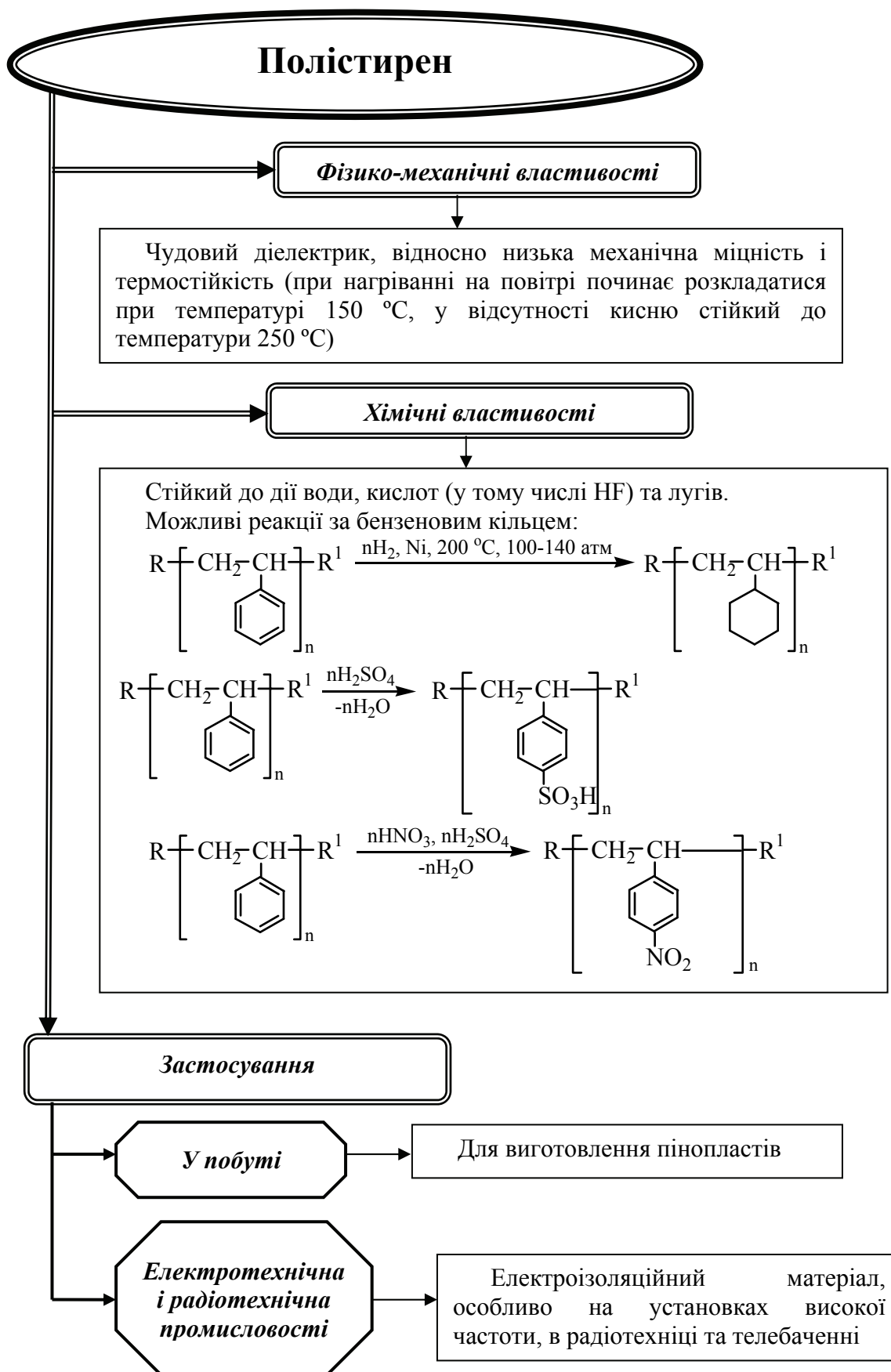


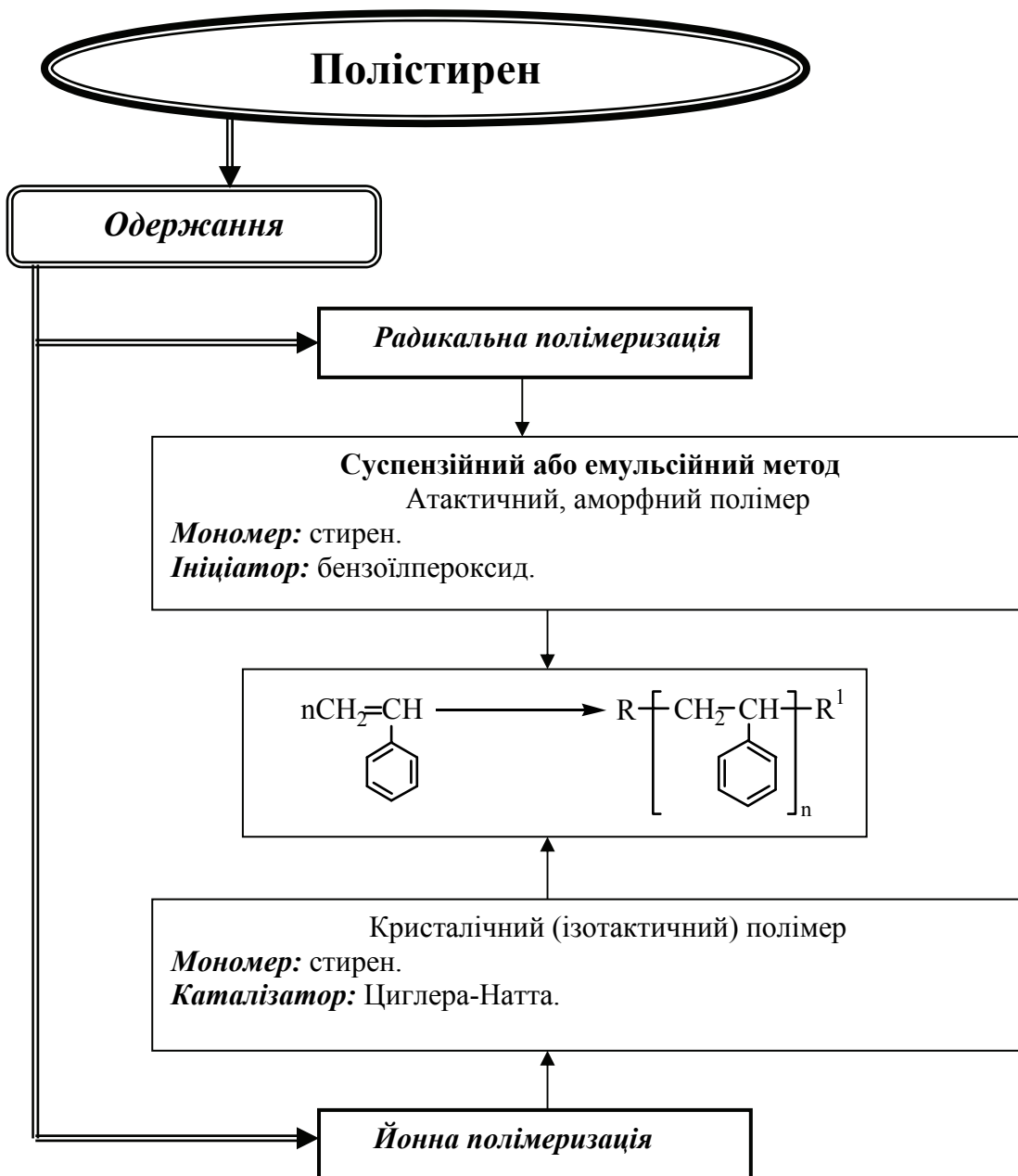


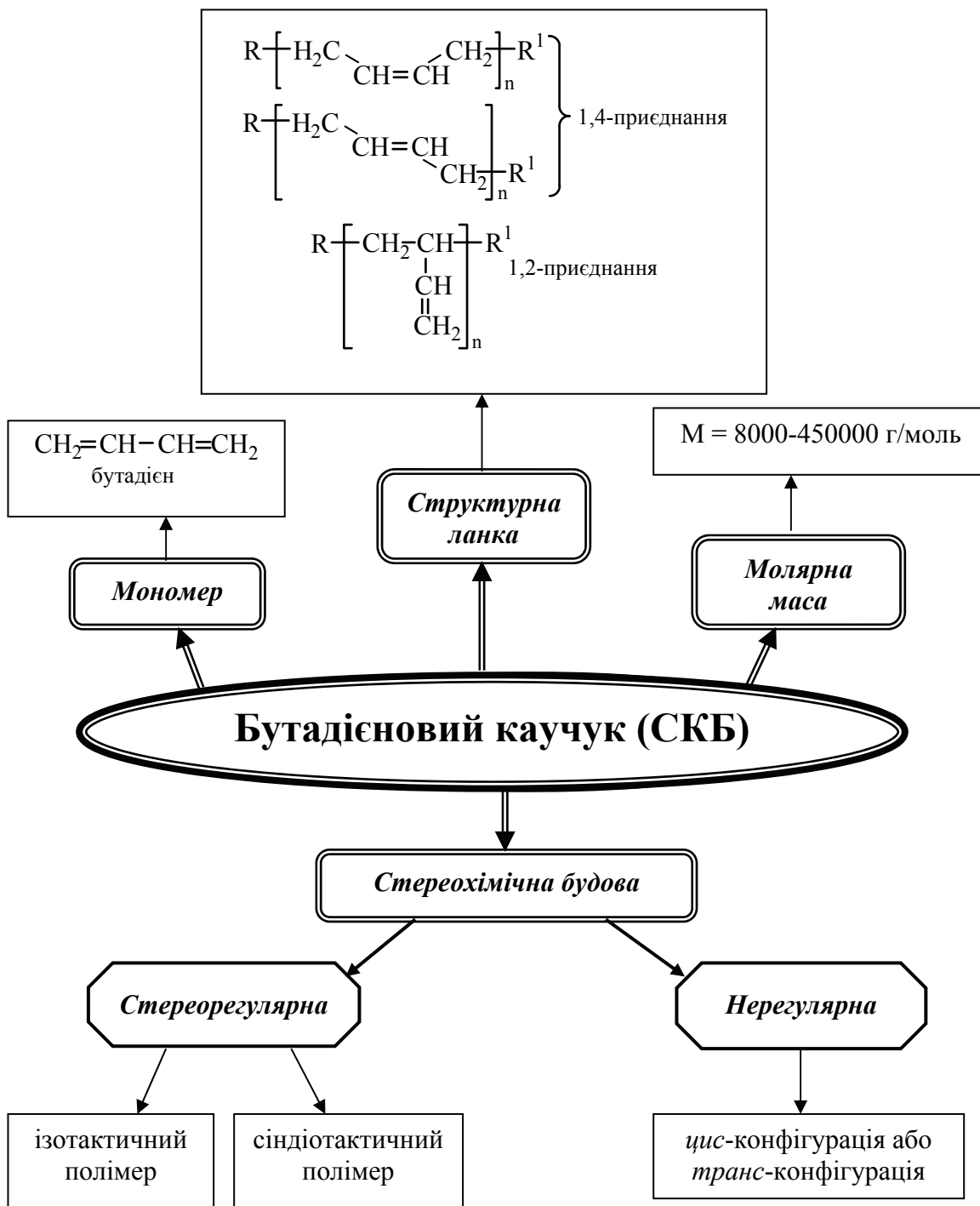


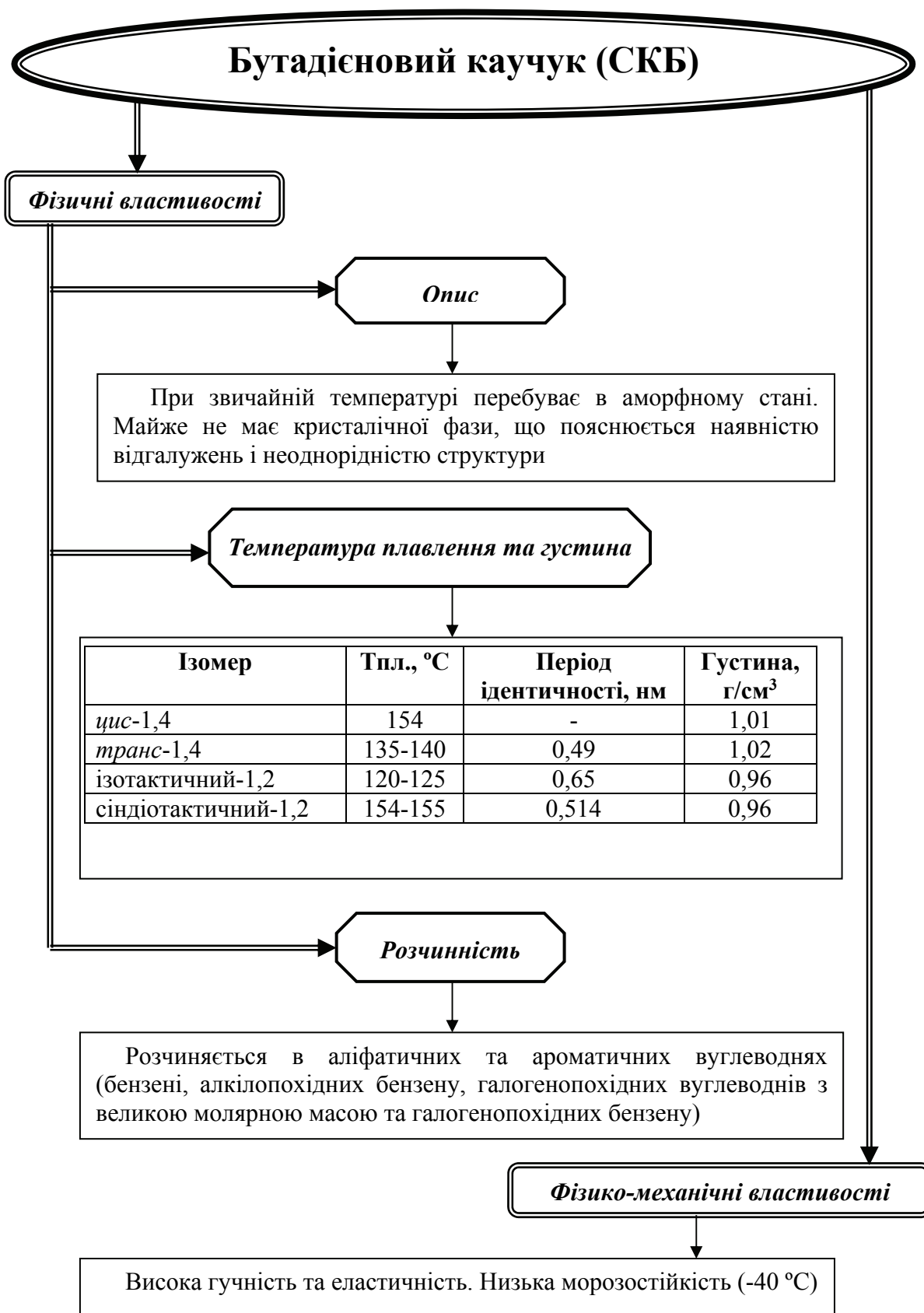










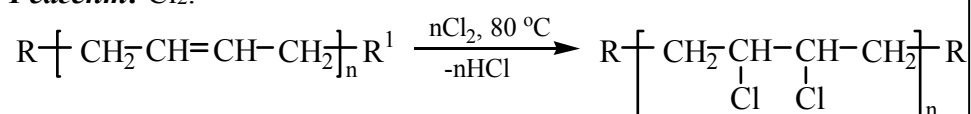


Бутадієновий каучук (СКБ)

Хімічні властивості

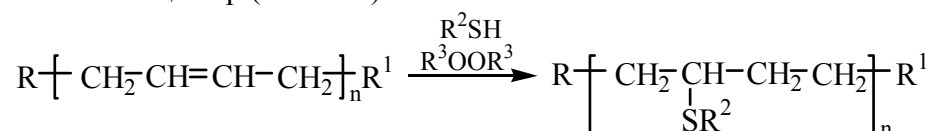
Реакції приєднання

Реагент: Cl₂.



Реагент: R²SH.

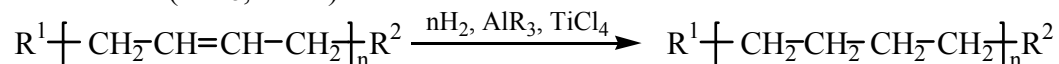
Умови: ініціатор (R³OOR³)



Реакції гідрювання

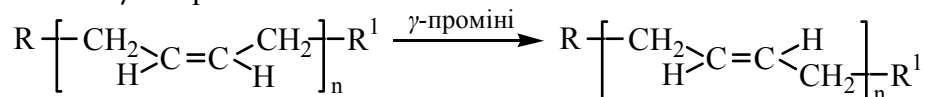
Реагент: H₂.

Умови: kat (AlR₃, TiCl₄).



Ізомеризація

Умови: γ-випромінювання.

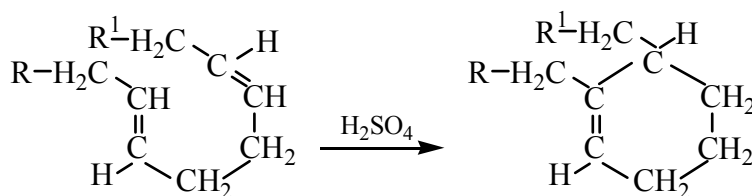


Бутадієновий каучук (СКБ)

Хімічні властивості

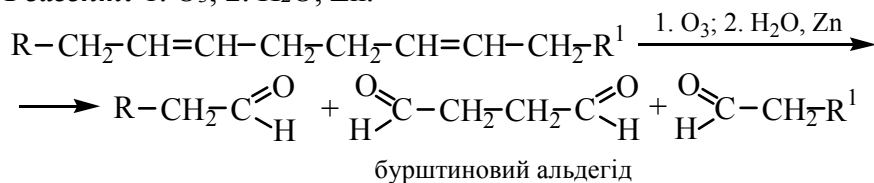
Циклізація

Умови: H₂SO₄.



Озоноліз

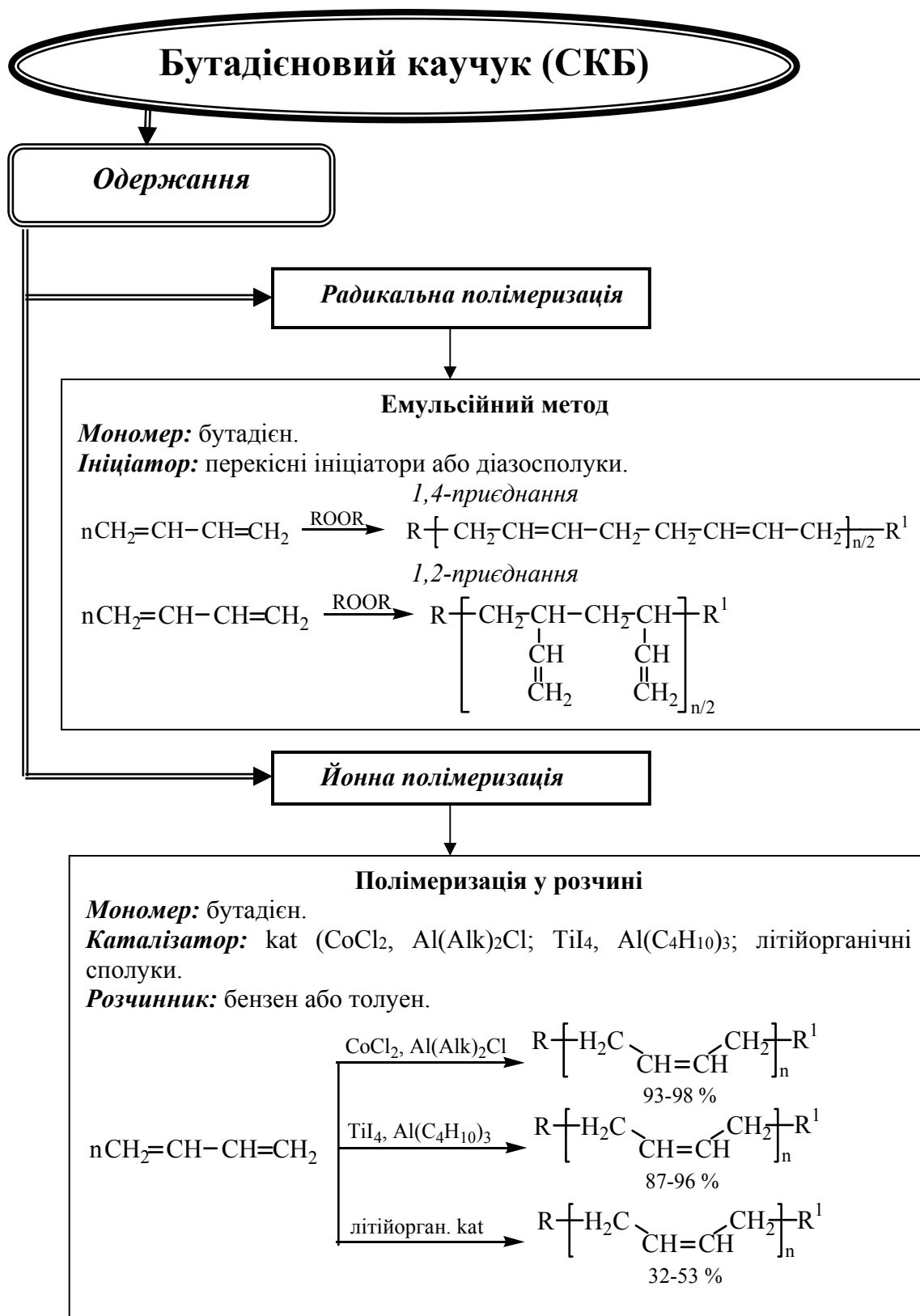
Реагент: 1. O₃; 2. H₂O, Zn.



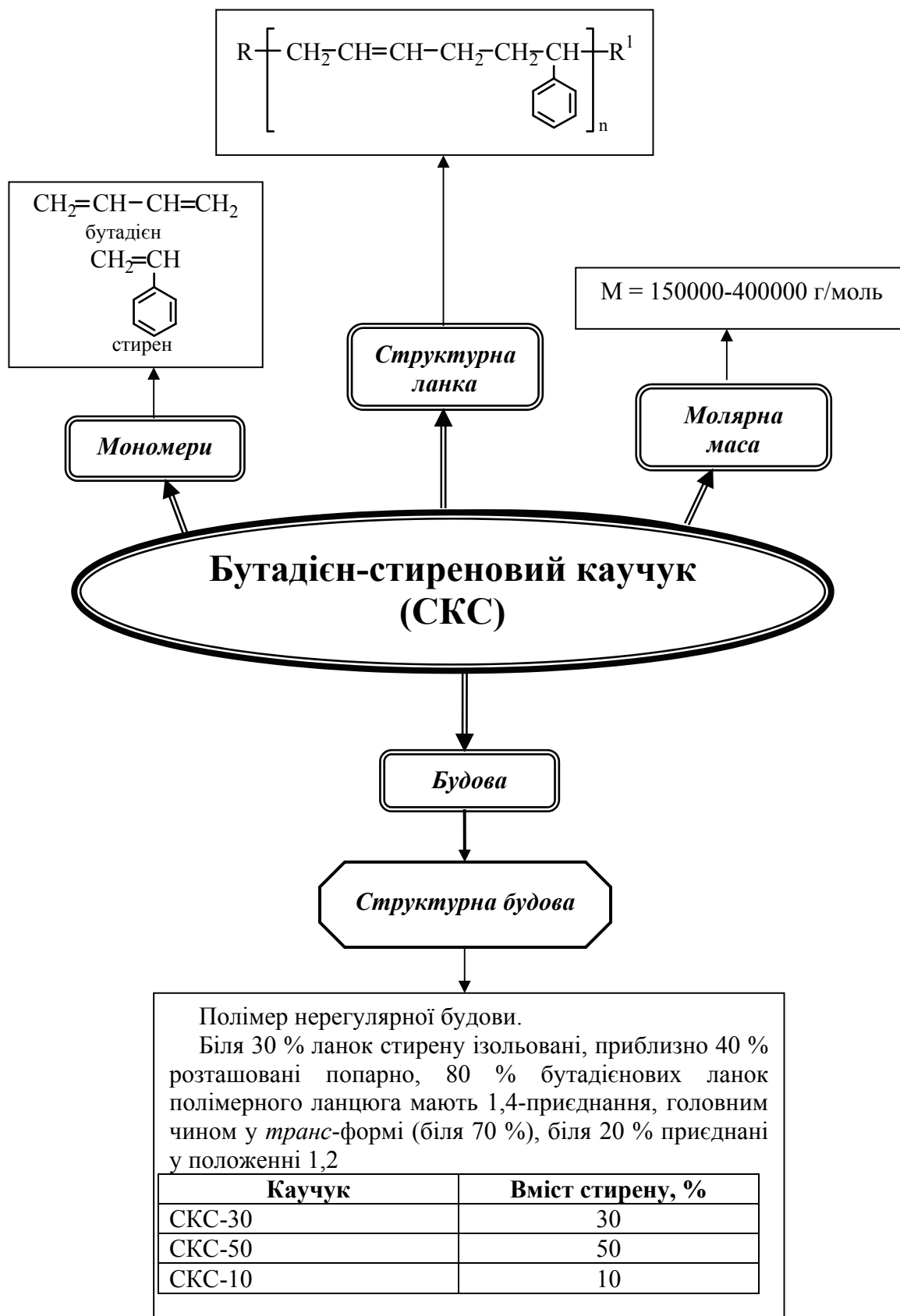
Термополімеризація

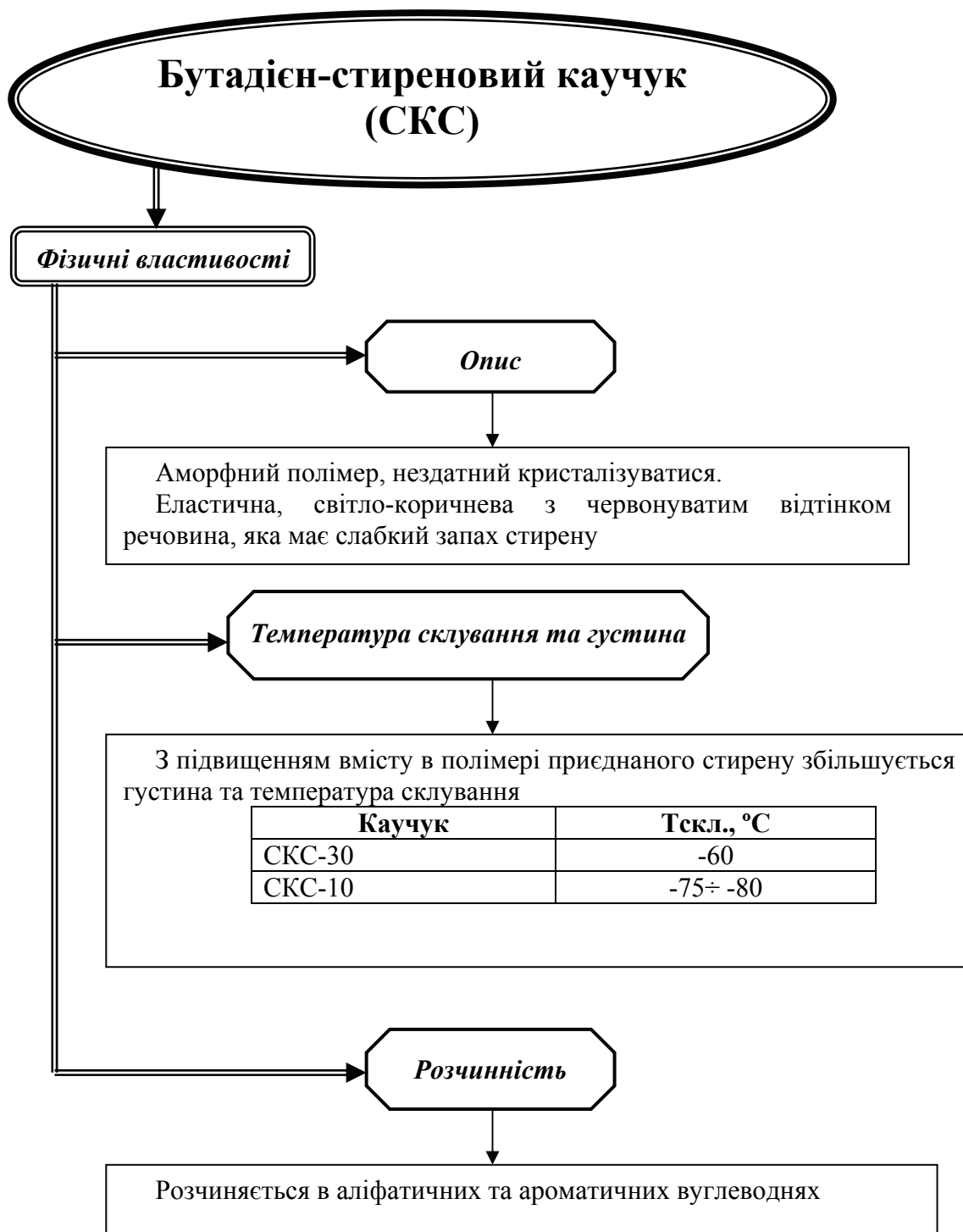
Умови: нагрівання (180-200 °С)

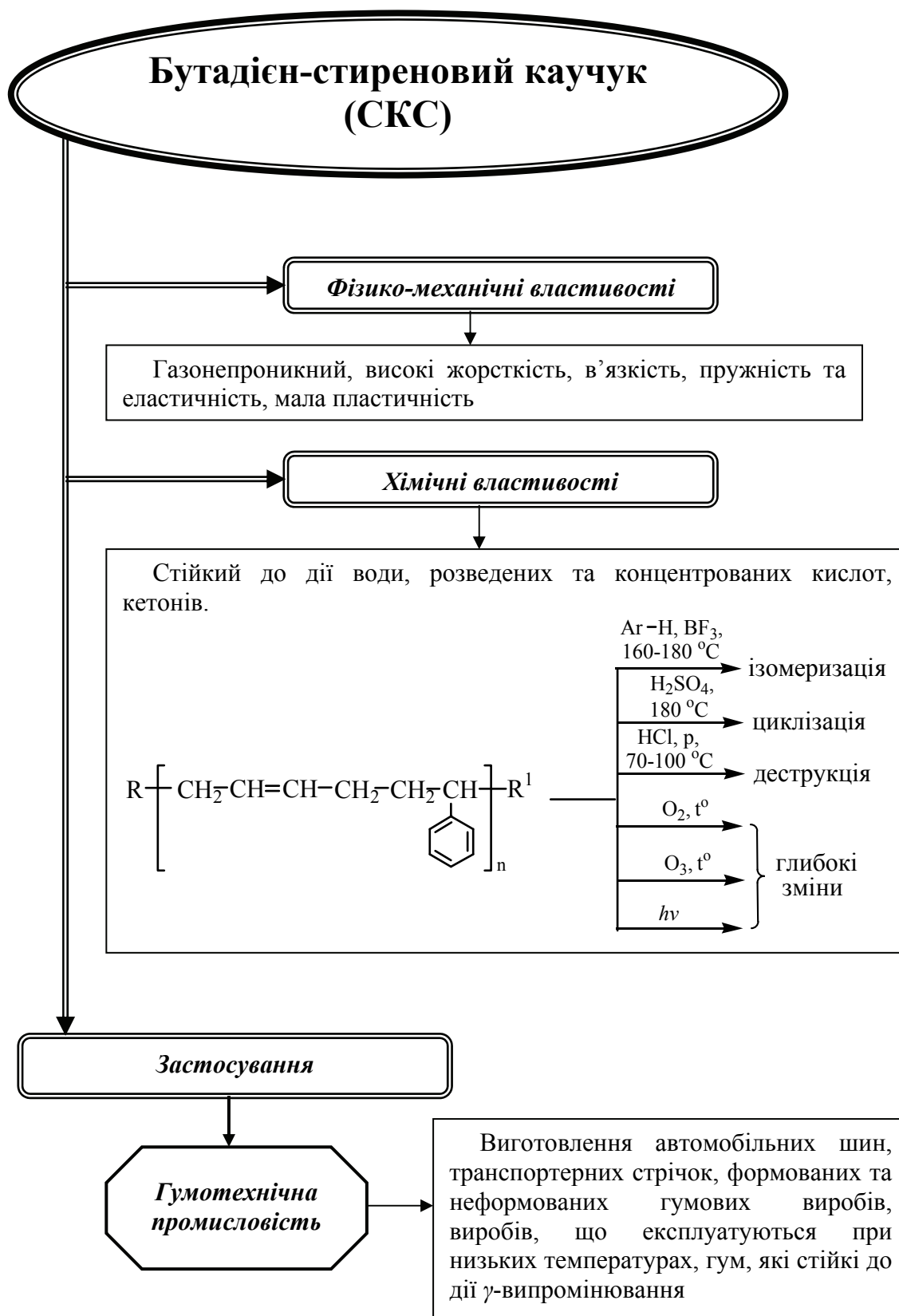
Вінільні групи утворюють поперечні зв'язки між окремими макромолекулами

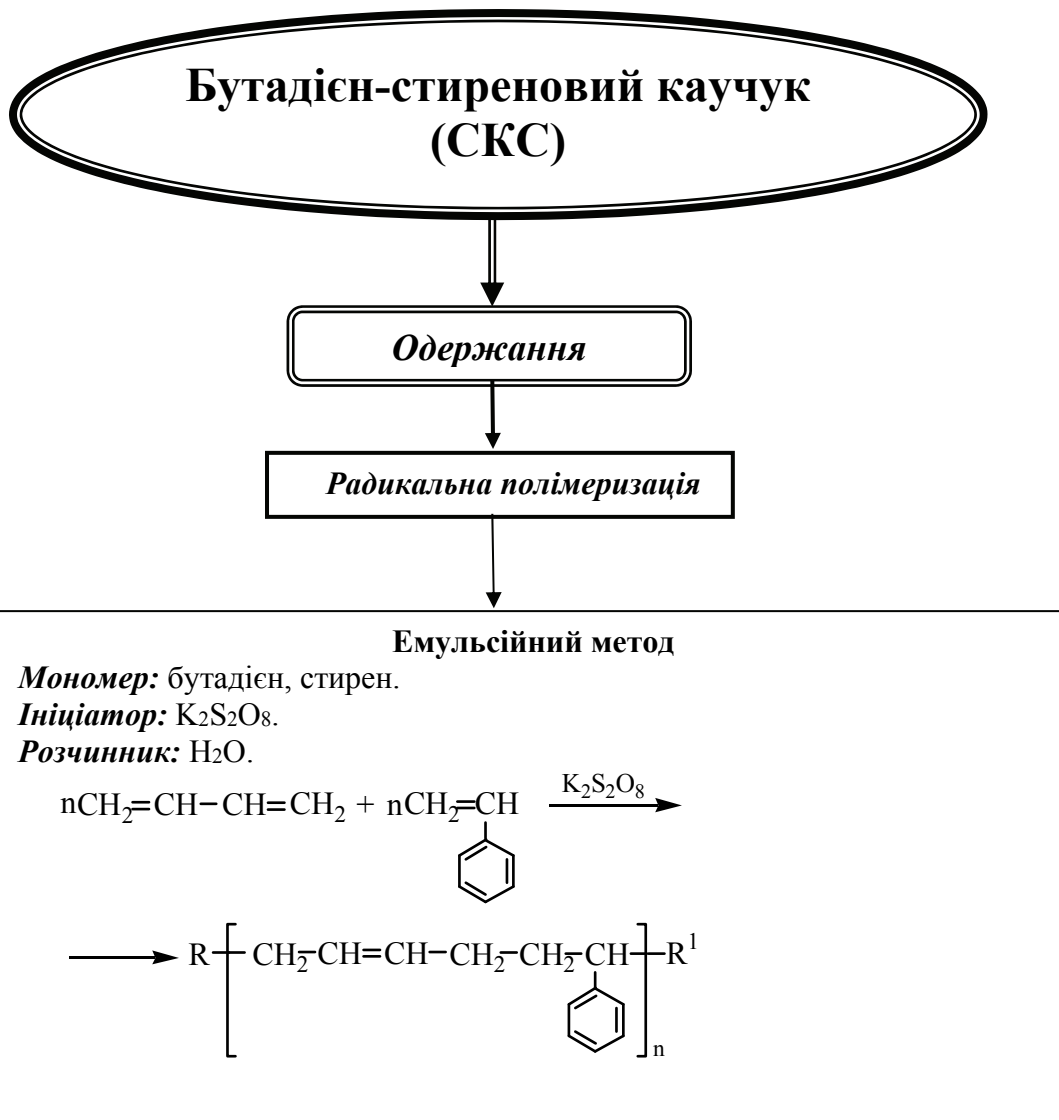


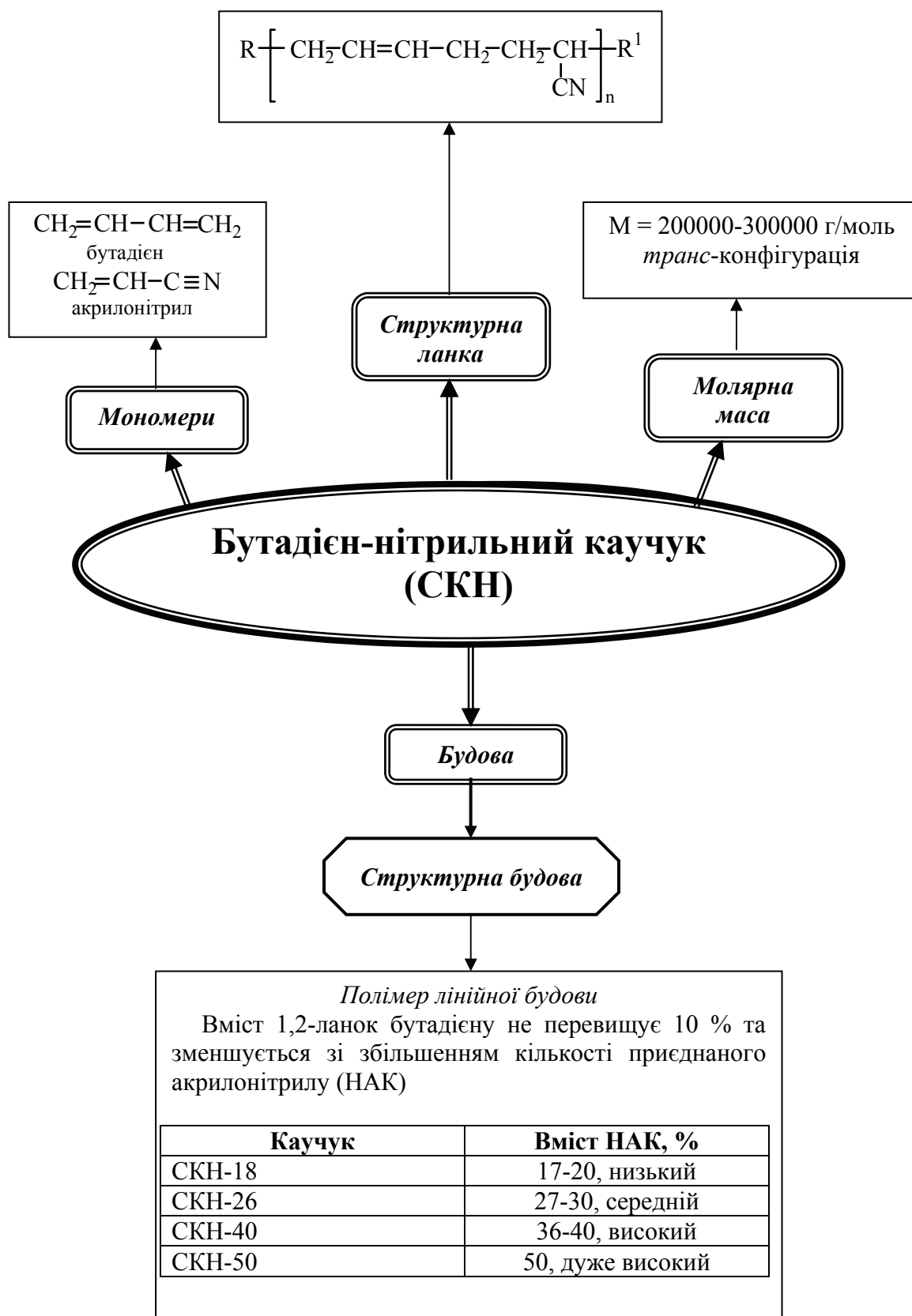


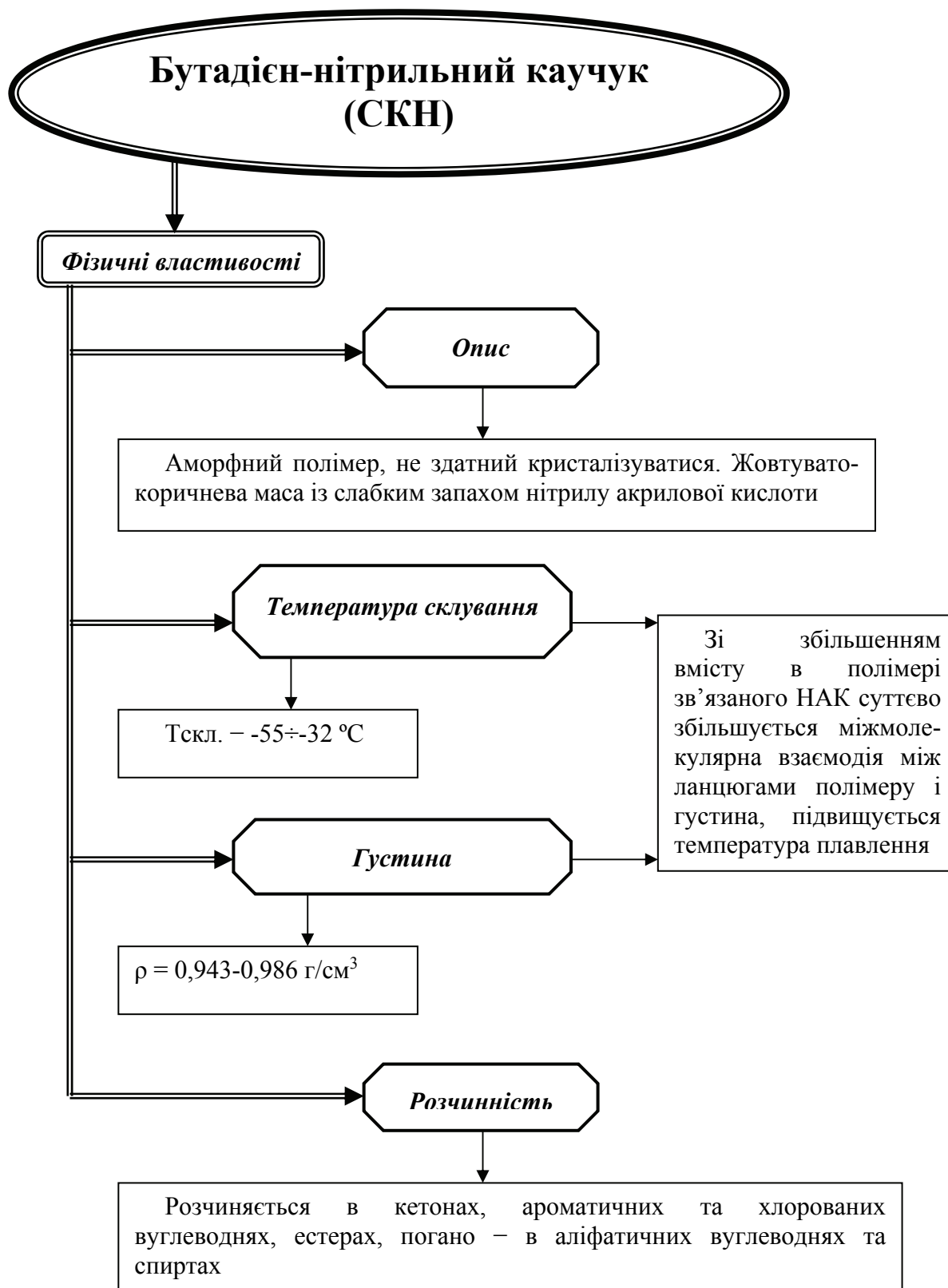




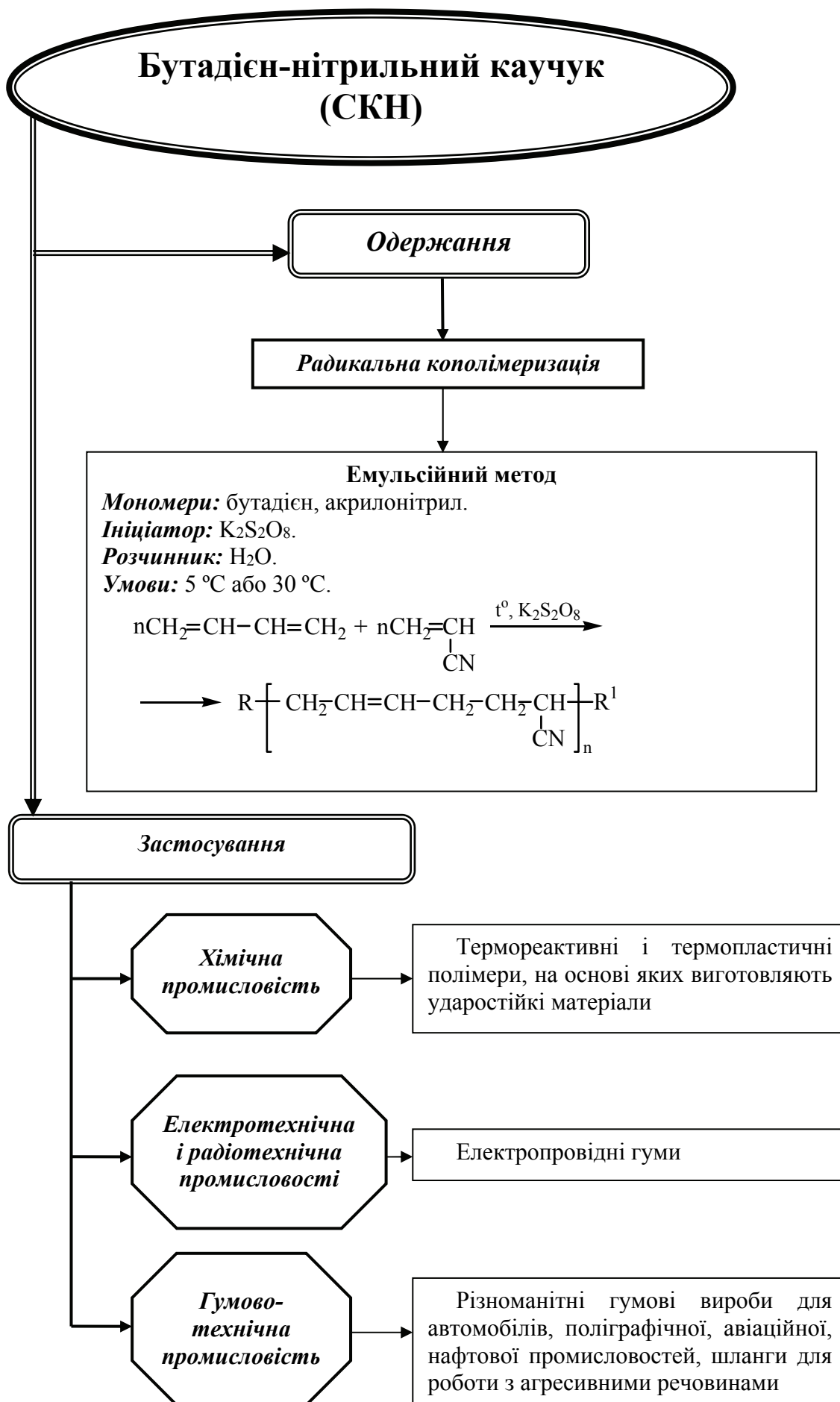


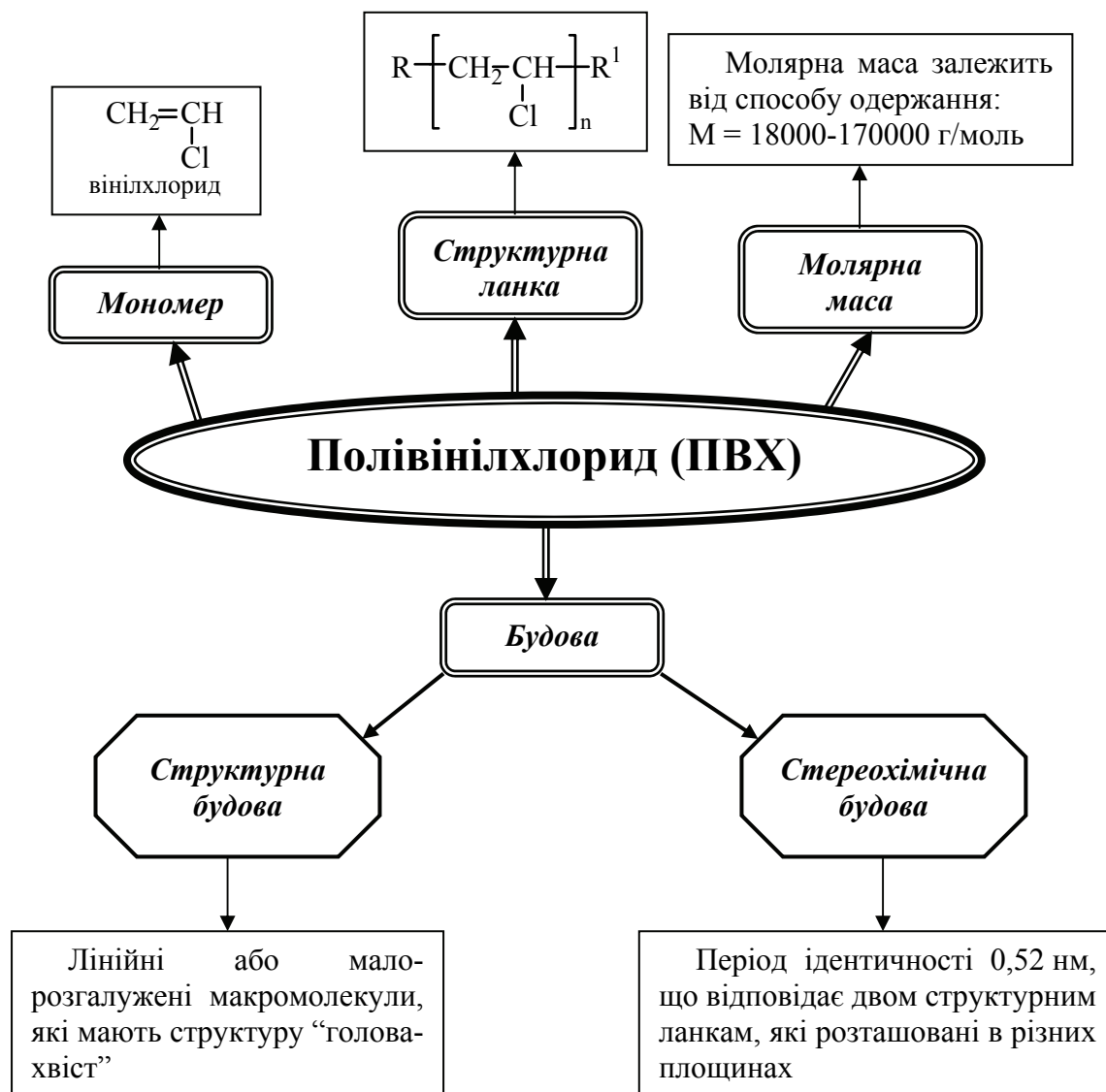


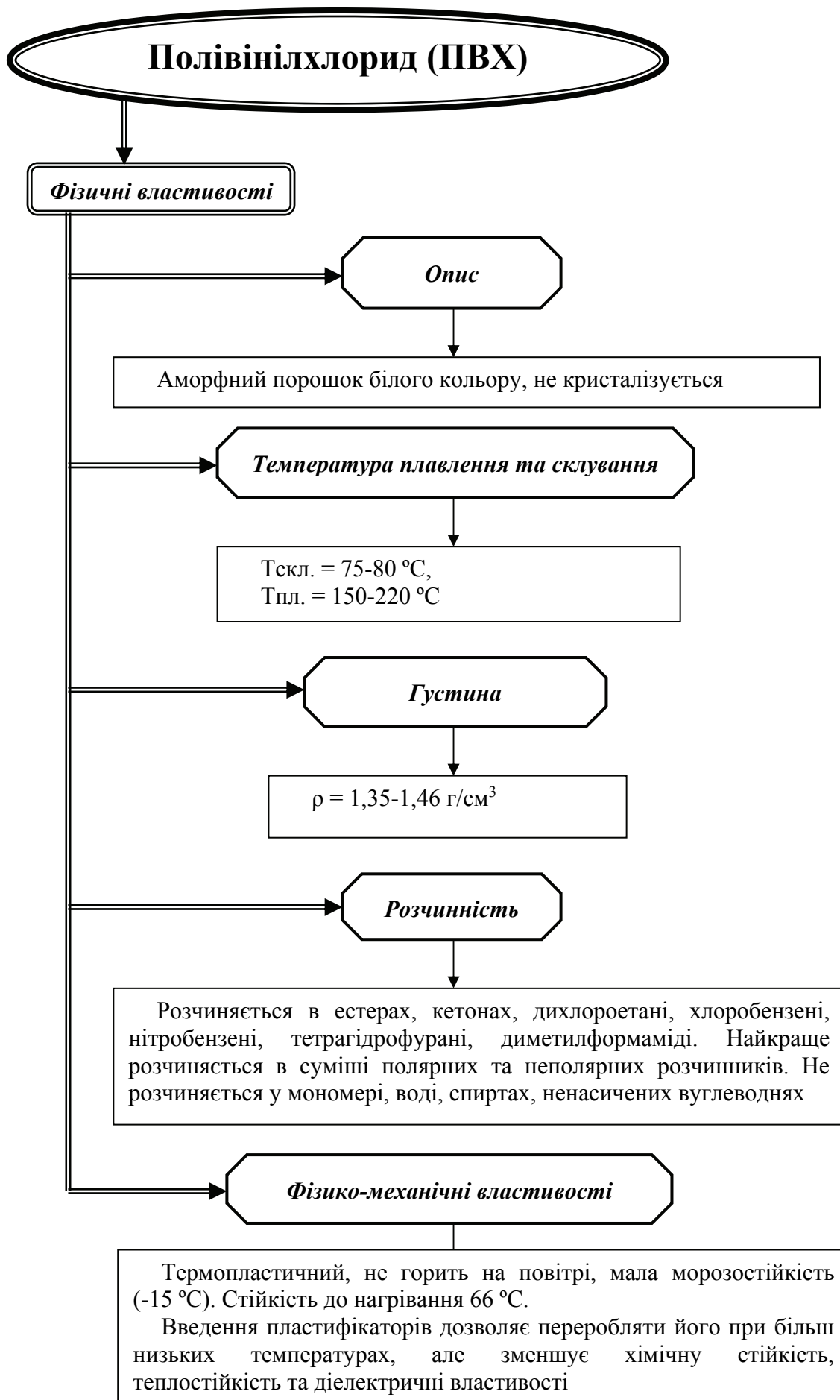












Полівінілхлорид (ПВХ)

Хімічні властивості

Стійкий до дії кислот і основ, розчинів солей, вуглеводнів нафти.

Деструкція

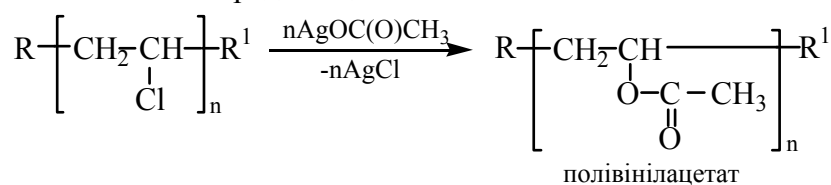
Умови: 130-150 °С.

Полімер розкладається.

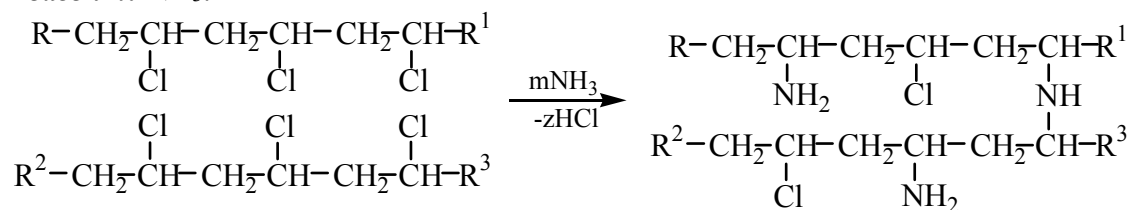
Реакції заміщення

Реагент: AgOC(O)CH₃

Умови: кисле середовище.

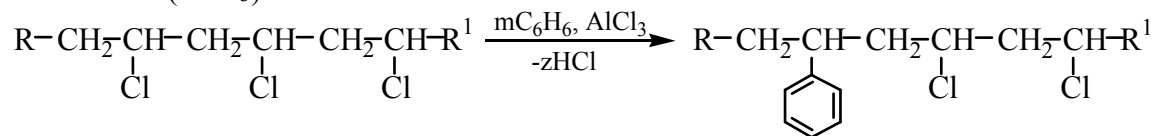


Реагент: NH₃.

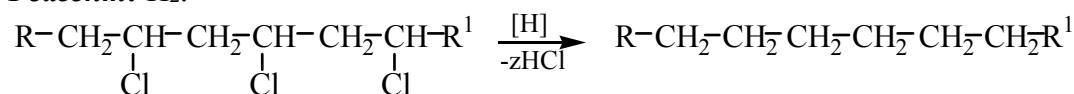


Реагент: бензен.

Умови: kat (AlCl₃).

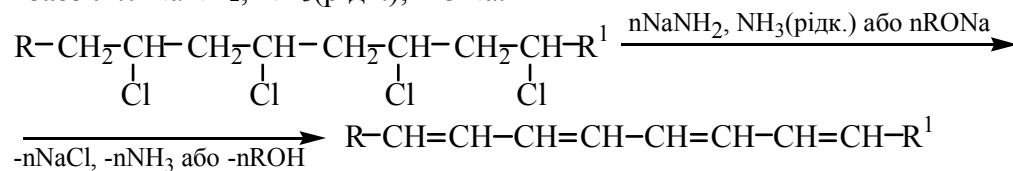


Реагент: H₂.

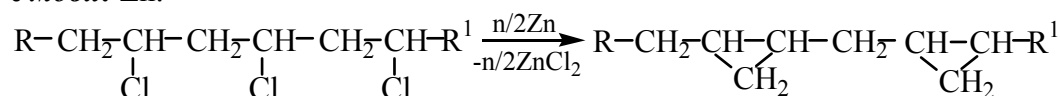


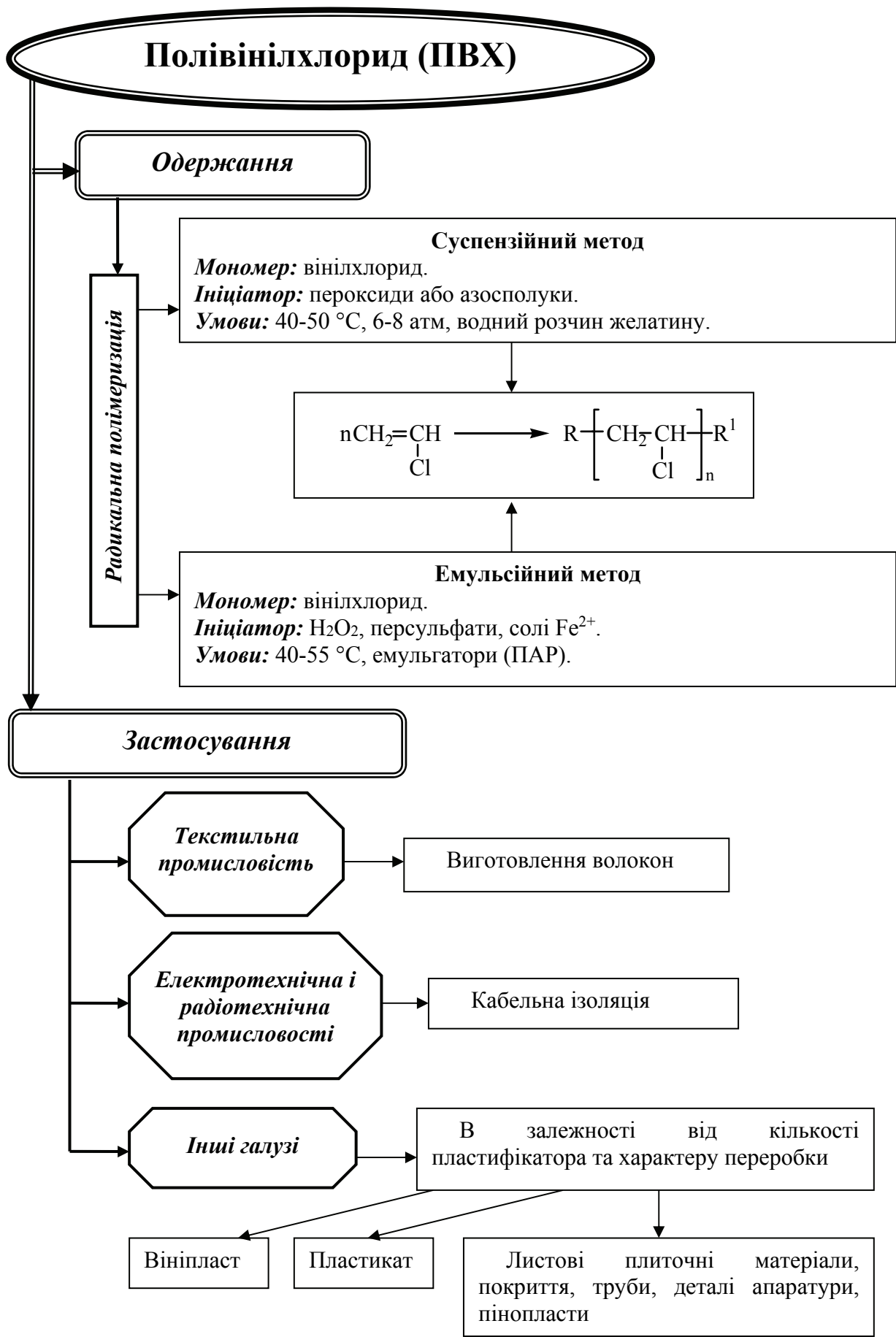
Реакції елімінування

Реагент: NaNH₂, NH₃(рідк.); RONa.

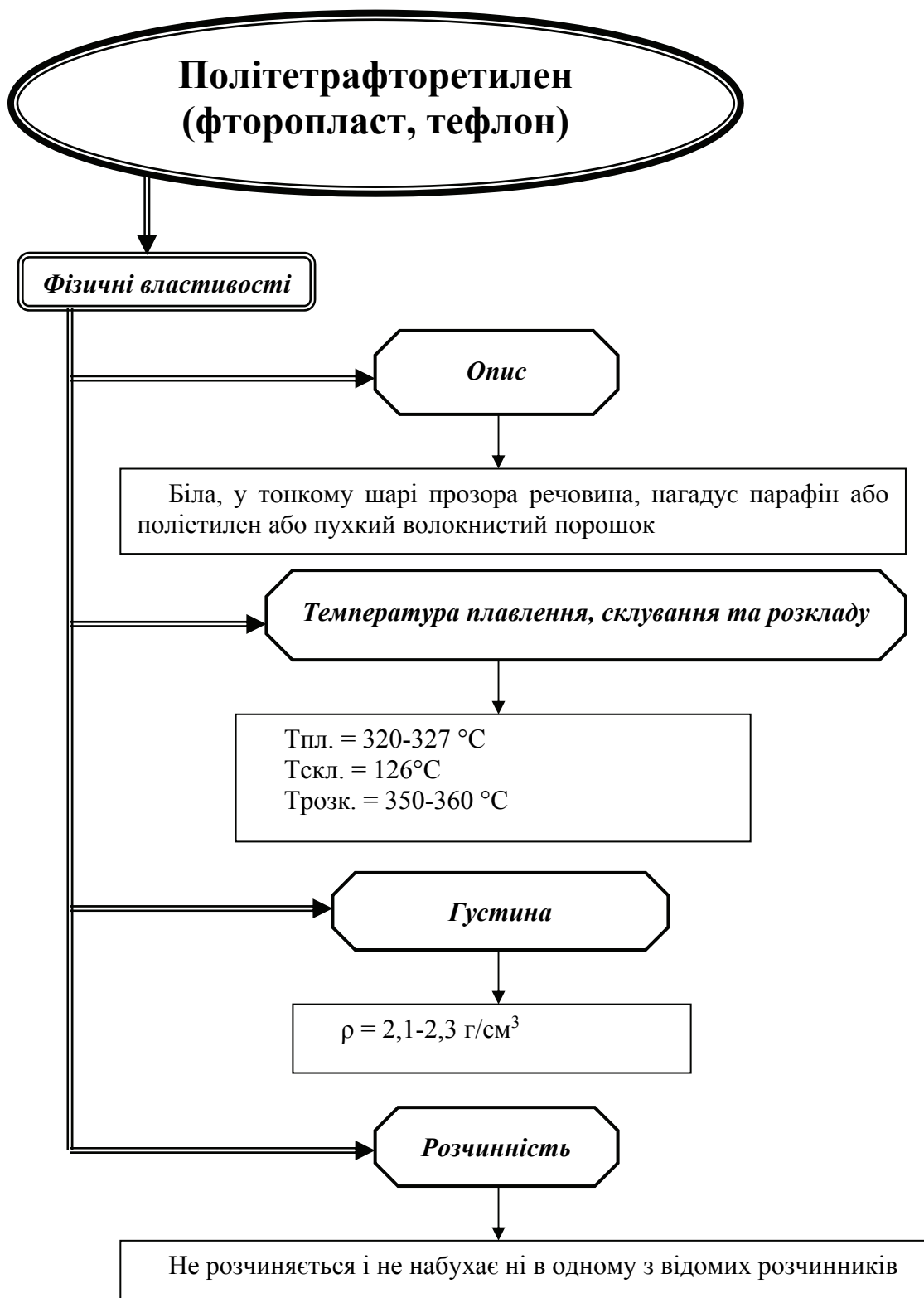


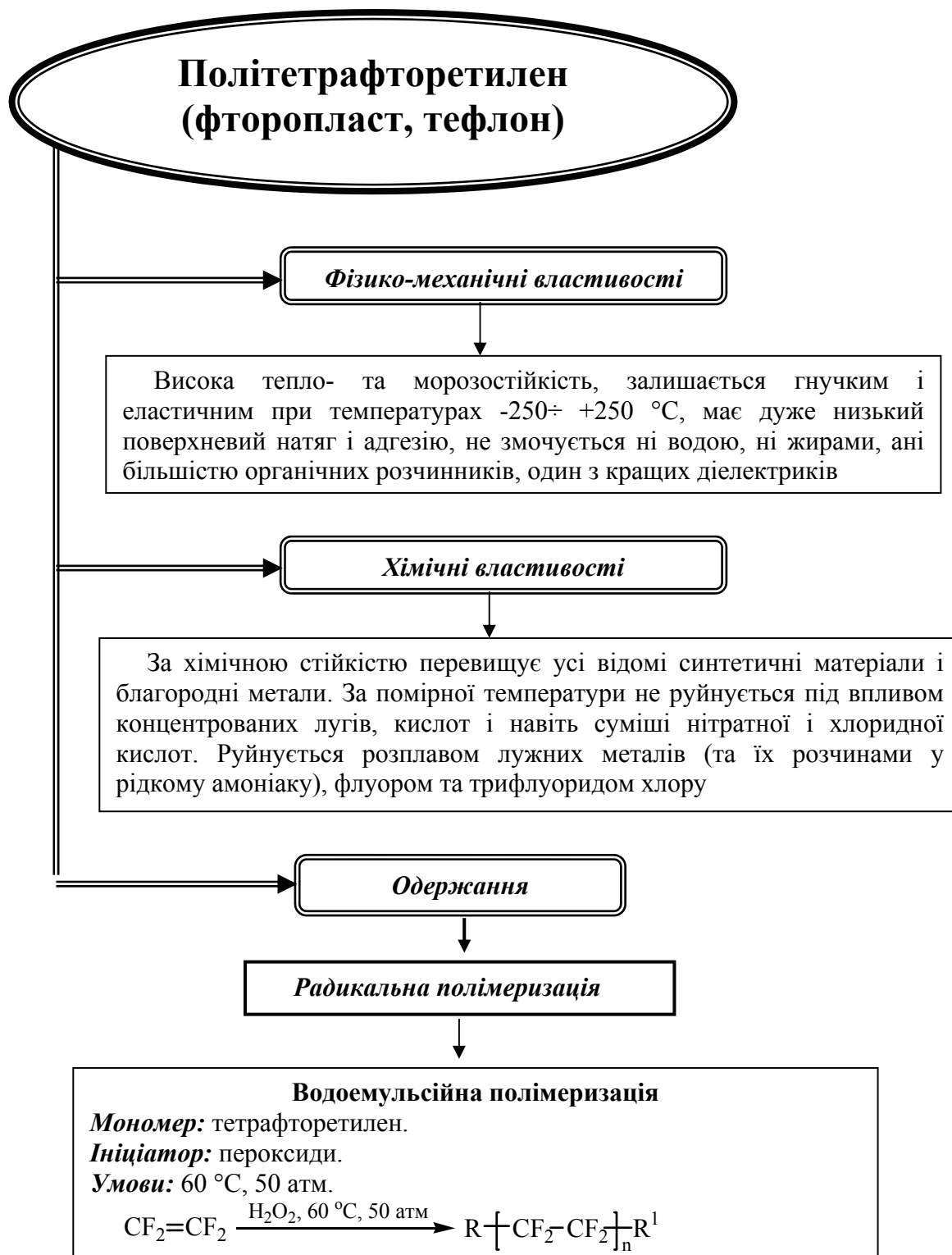
Умови: Zn.

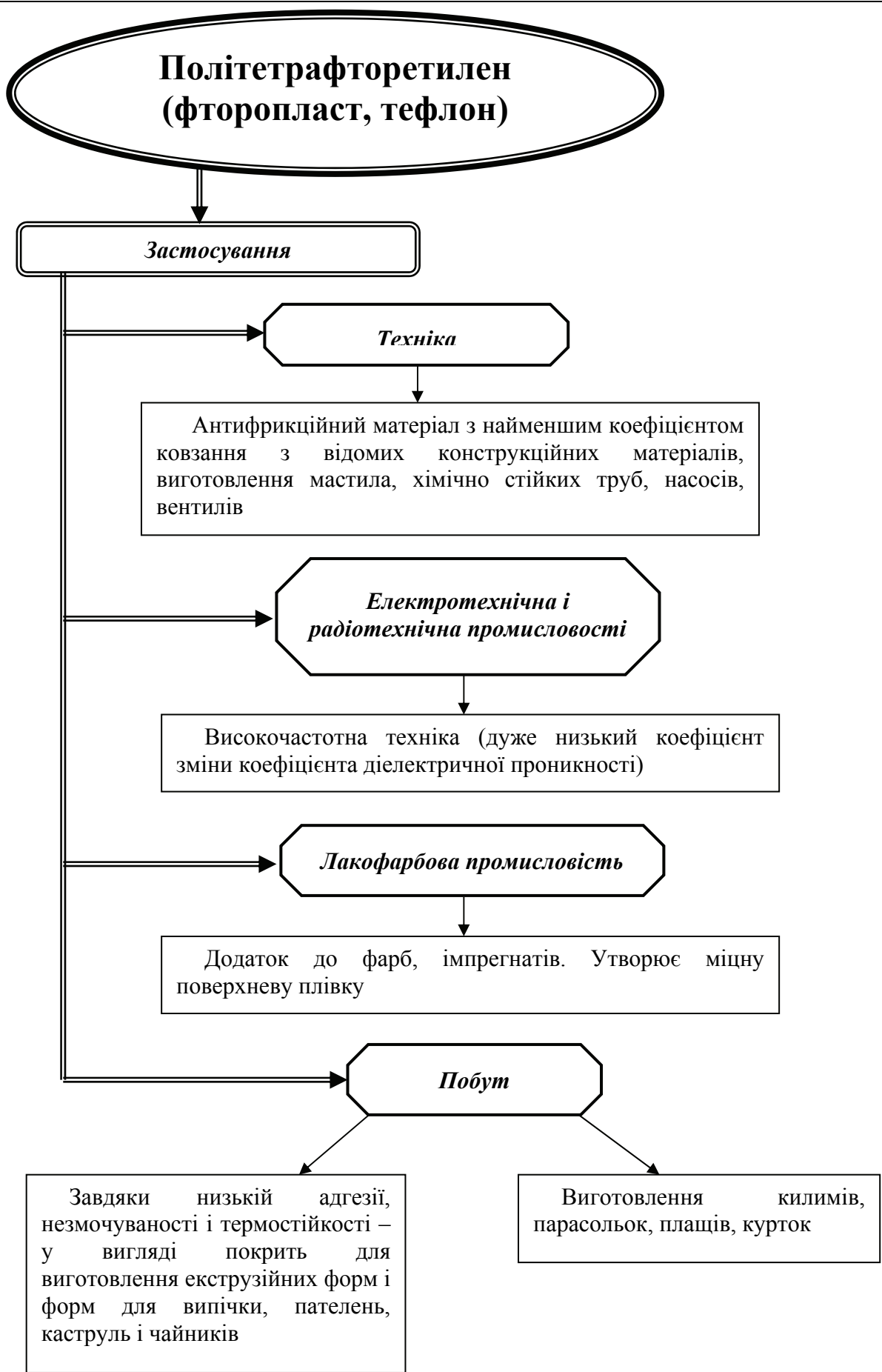




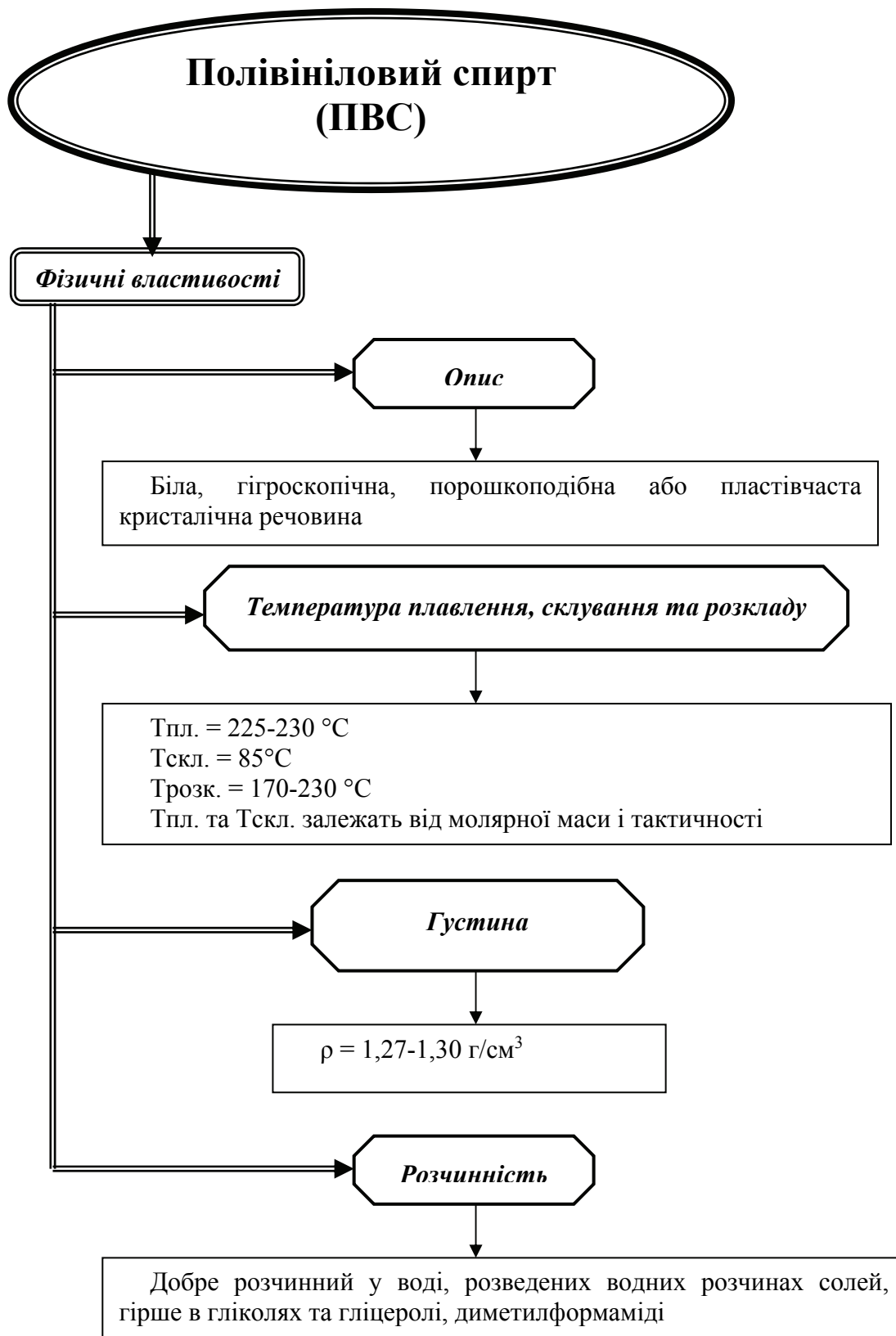












Полівініловий спирт (ПВС)

Фізико-механічні властивості

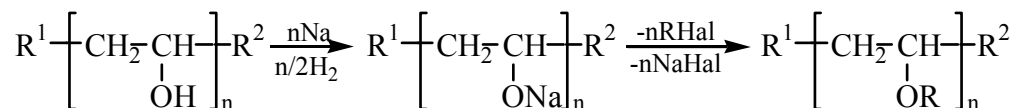
Висока поверхнева твердість, низька хладоплинність, висока газонепроникність. Це пояснюється утворенням водневих зв'язків між ланками сусідніх макромолекул. Високоміцний на розрив, зі збільшенням вологості зменшується міцність на розрив, але збільшується еластичність

Хімічні властивості

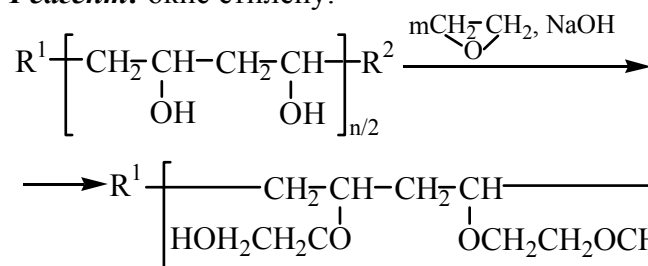
Стійкий до дії олій, жирів та органічних розчинників, нафтопродуктів, розчинів кислот і лугів, окисників, світла, мікроорганізмів.

Вступає в реакції характерні для багатоатомних спиртів: естерифікації, етерифікації. З йодом утворює комплекси синього кольору.

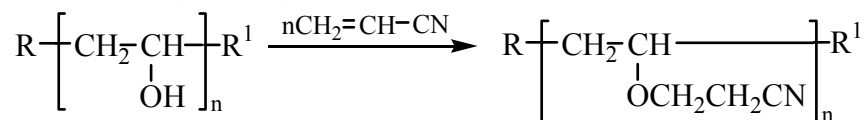
Реагент: 1. Na; 2. RHal.



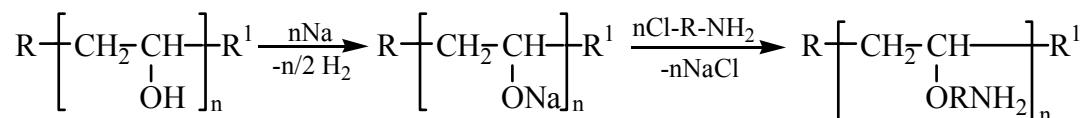
Реагент: окис етилену.



Реагент: акрилонітрил.



Реагент: 1. Na, 2. алкілгалогенаміни.



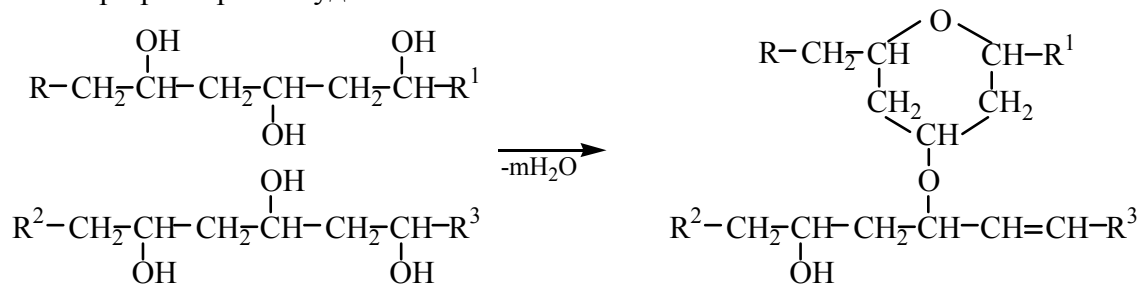
Полівініловий спирт (ПВС)

Хімічні властивості

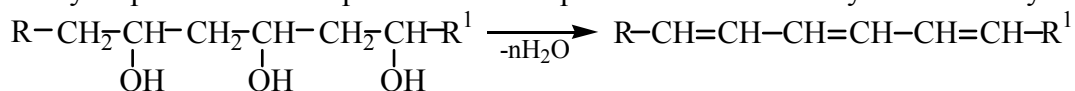
Дегідратація

В залежності від умов реакції утворюються продукти, аналогічні продуктам дегідратації багатоатомних низькомолекулярних спиртів – ланцюги, що містять подвійні зв'язки, а також циклічні етери.

Одночасно відбувається відщеплення води від двох макромолекул полівінілового спирту з утворенням міжмолекулярних зв'язків, і одержується полімер просторової будови:



Або утворюється полімер з системою спряжених зв'язків типу полівінілену:



Полівініловий спирт (ПВС)

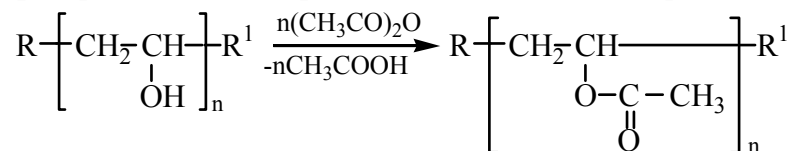
Хімічні властивості

Естерифікація

Реагент: ангідриди карбонових кислот.

Умови: kat (CH₃COONa (безводний)); піридин.

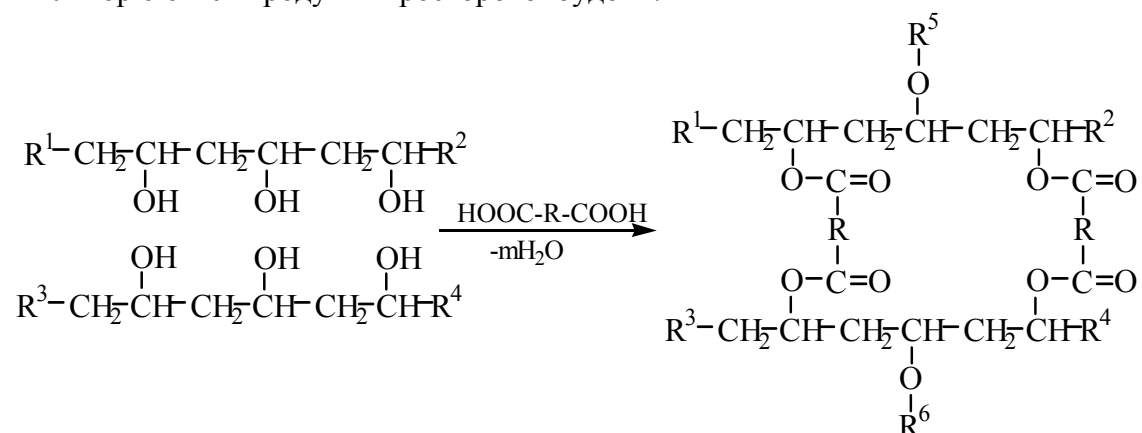
Продукти естерифікації: ацетати, форміати, пропіонати, бутирати, флуороацетати, сульфати, бензоати та інші естери полівінілового спирту:



полівінілацетат

Реагент: двохосновні карбонові кислоти (щавлева, малеїнова).

Утворюються продукти просторової будови:



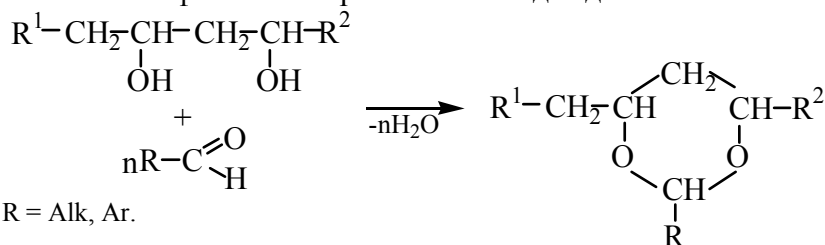
тривимірна макромолекула

Полівініловий спирт (ПВС)

Хімічні властивості

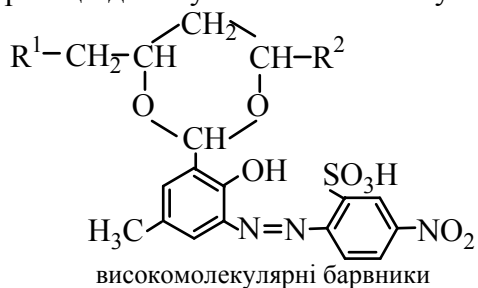
Конденсація з альдегідами

Реагент: аліфатичні та ароматичні альдегіди.



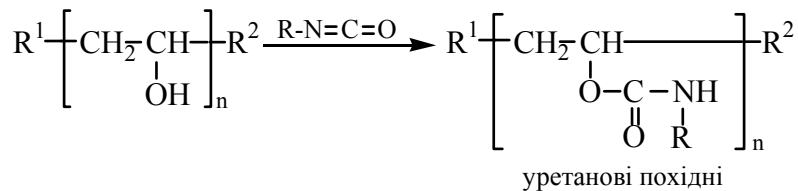
полівінілацетали

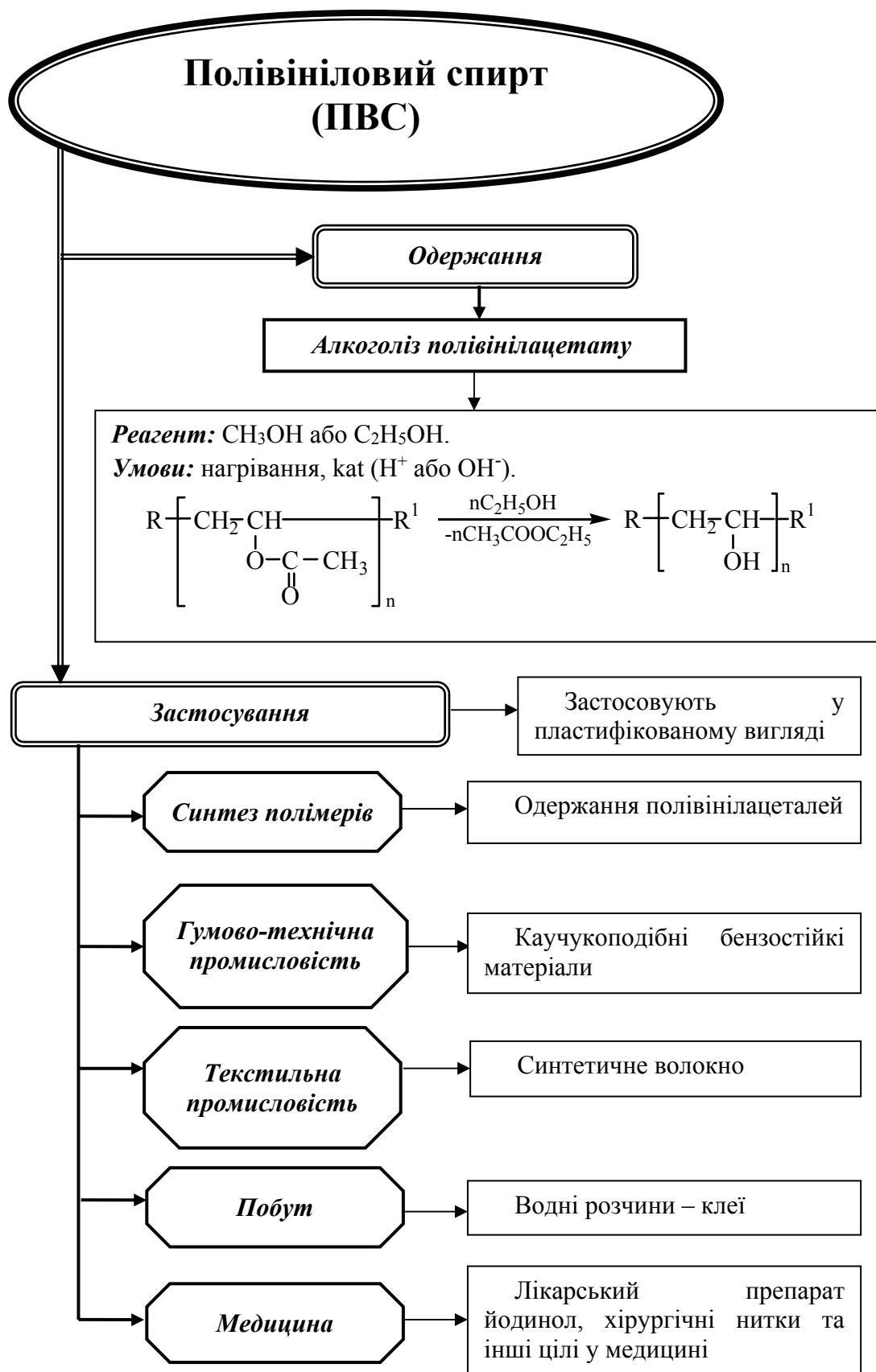
З ароматичними альдегідами можна одержувати полівінілацетали, які здатні до реакції діазотування та азосполучення:

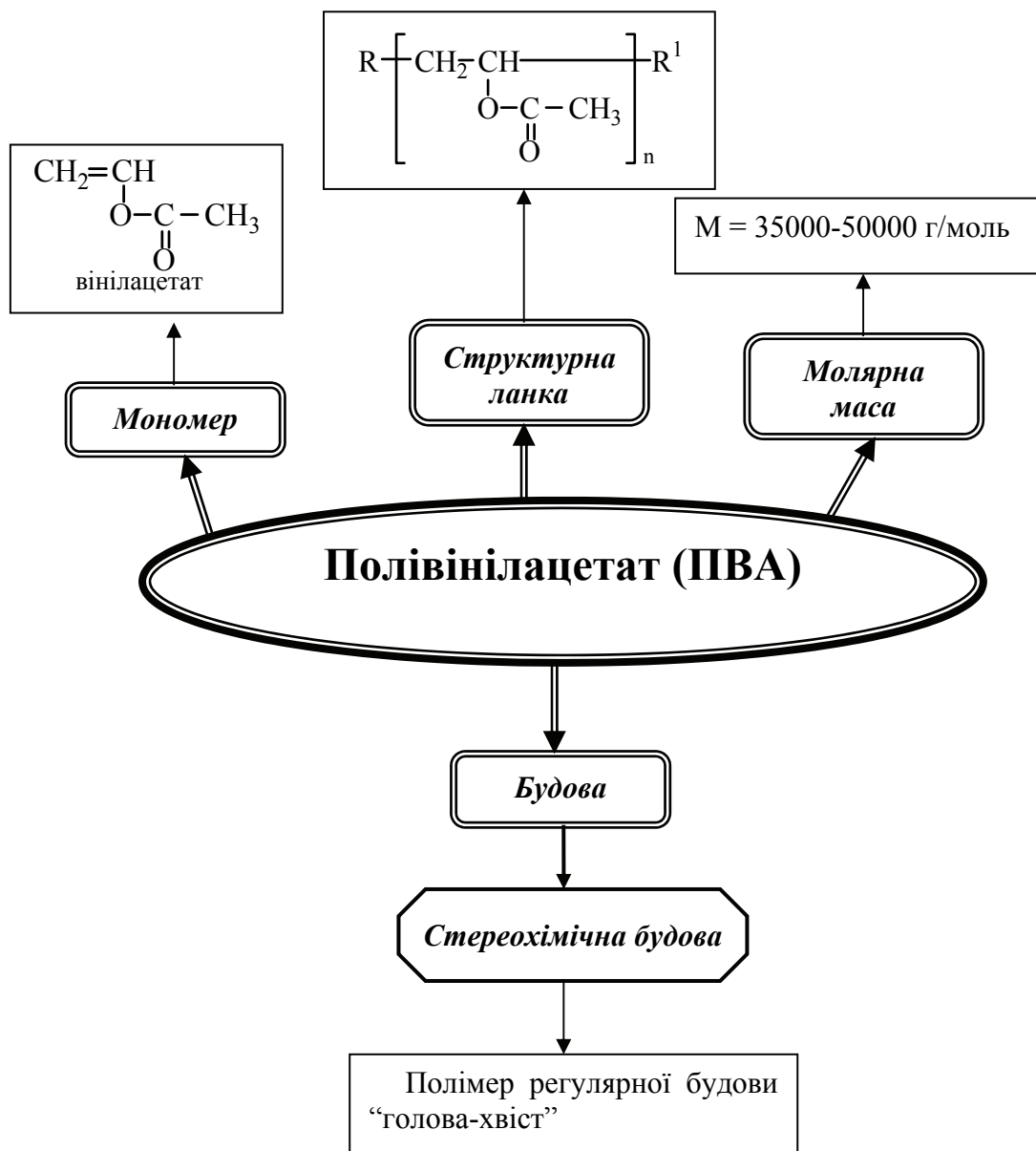


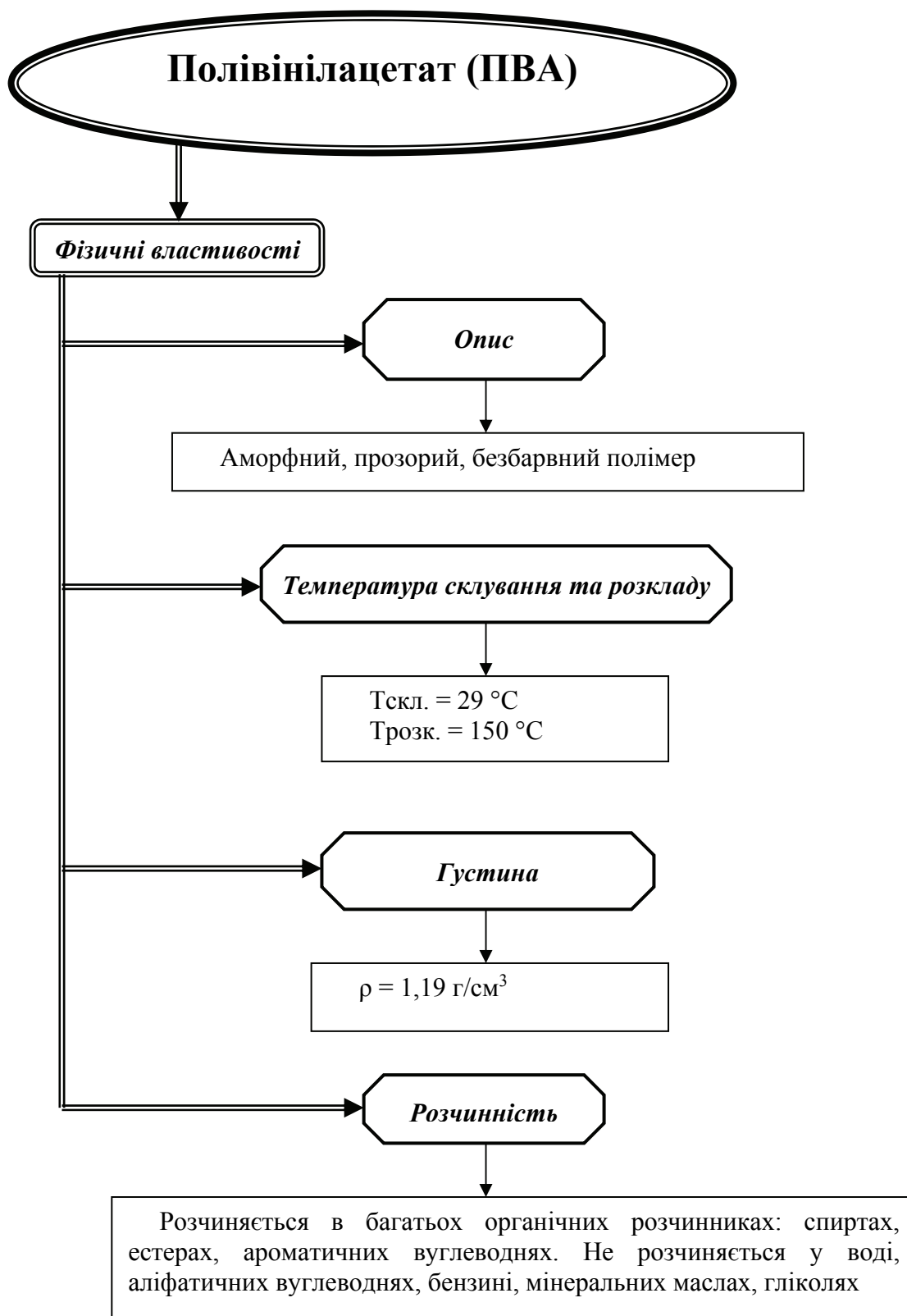
Взаємодія з ізоціанатами

Реагент: ізоціанати.









Полівінілацетат (ПВА)

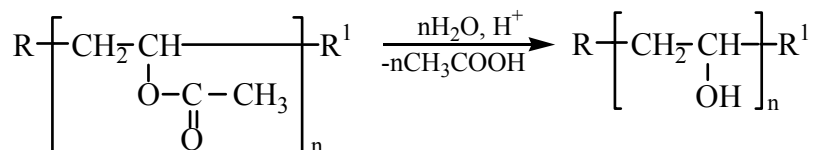
Фізико-механічні властивості

Низька термостійкість, стійкий до старіння в атмосферних умовах. При температурі, яка набагато перевищує кімнатну, легко змінює форму і стає липким, висока адгезія до силікатного і органічного скла, добрі оптичні властивості, зносостійкий

Хімічні властивості

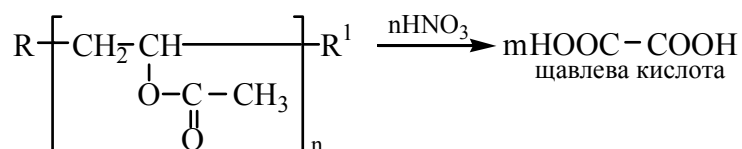
Гідроліз

Реагент: H₂O (H⁺ або OH⁻).



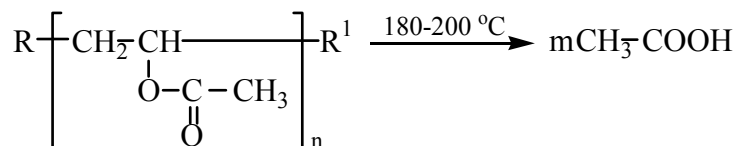
Окиснення

Реагент: HNO₃.

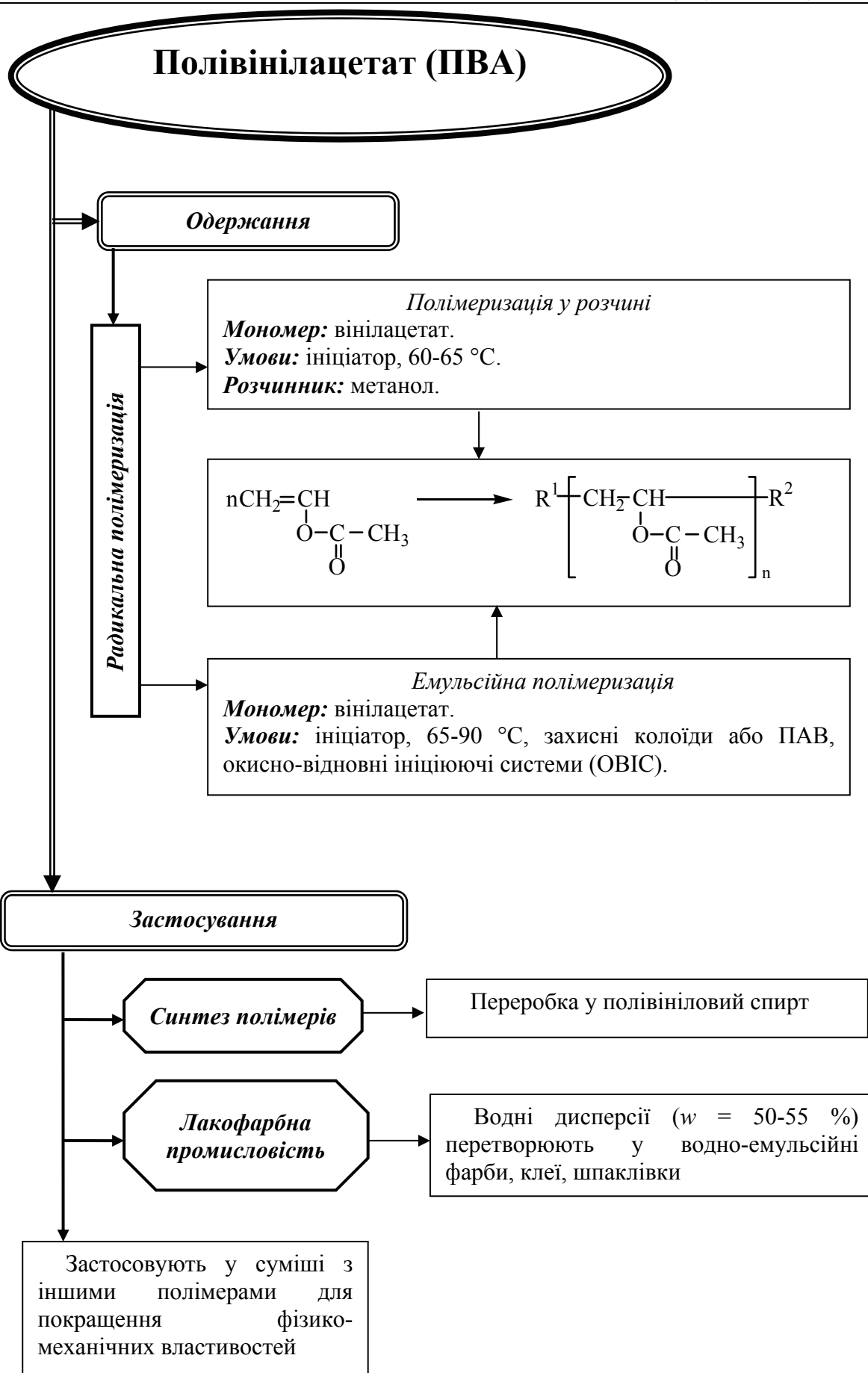


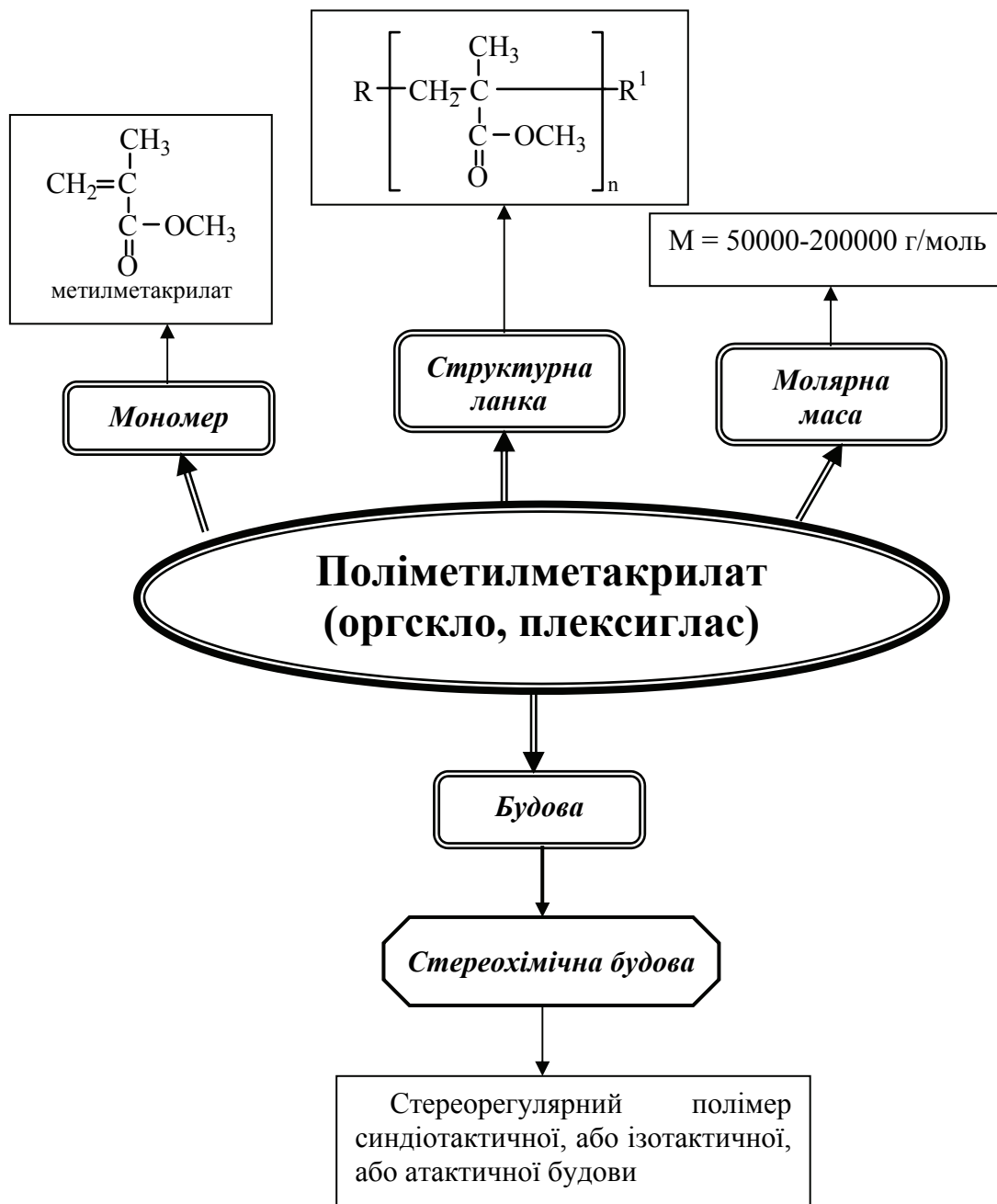
Деструкція

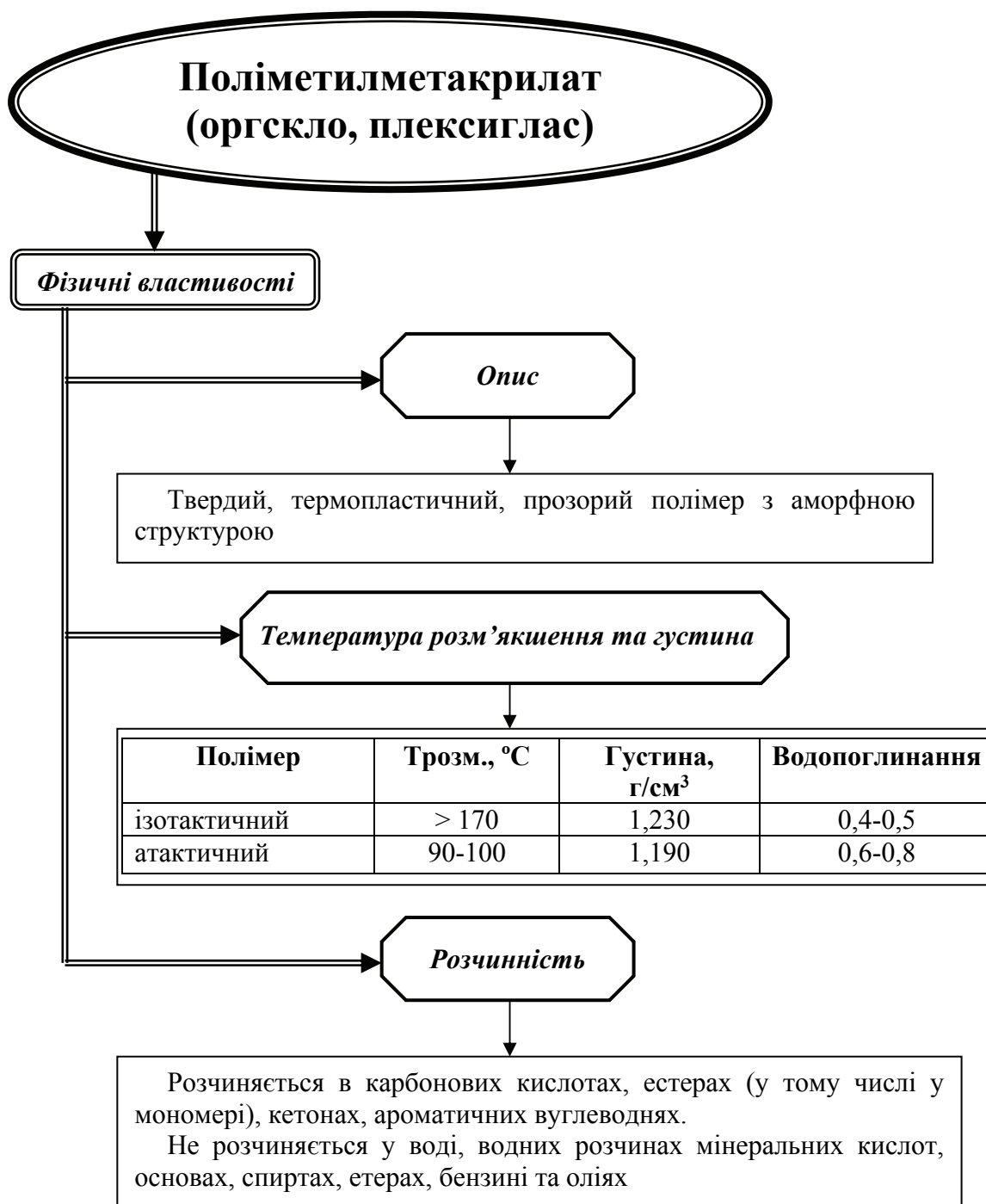
Умови: 180-200 °С.



У присутності каталітичних кількостей мінеральних кислот, Zn, Cl₂, AlCl₃ деструкція починається при більш низькій температурі







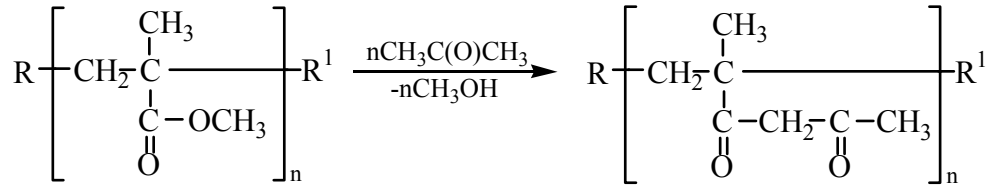
Поліметилметакрилат (оргскло, плексиглас)

Фізико-механічні властивості

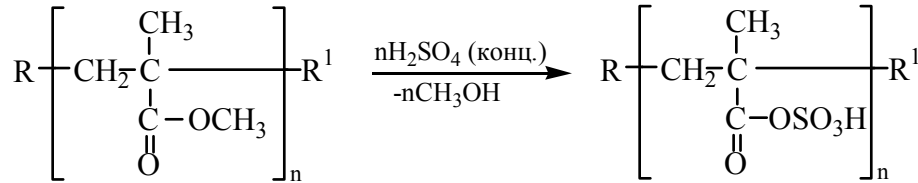
Атмосферостійкий, при ударі не розбивається, низька теплопровідність, висока світлопроникність, легкий, легко піддається механічній обробці, морозостійкий, має електроізоляційні властивості

Хімічні властивості

Реагент: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.



Реагент: H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.), HF (розв.).



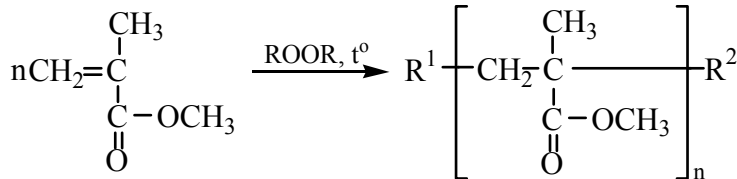
Одержання

Радикальна полімеризація

Блочна або суспензійна полімеризація

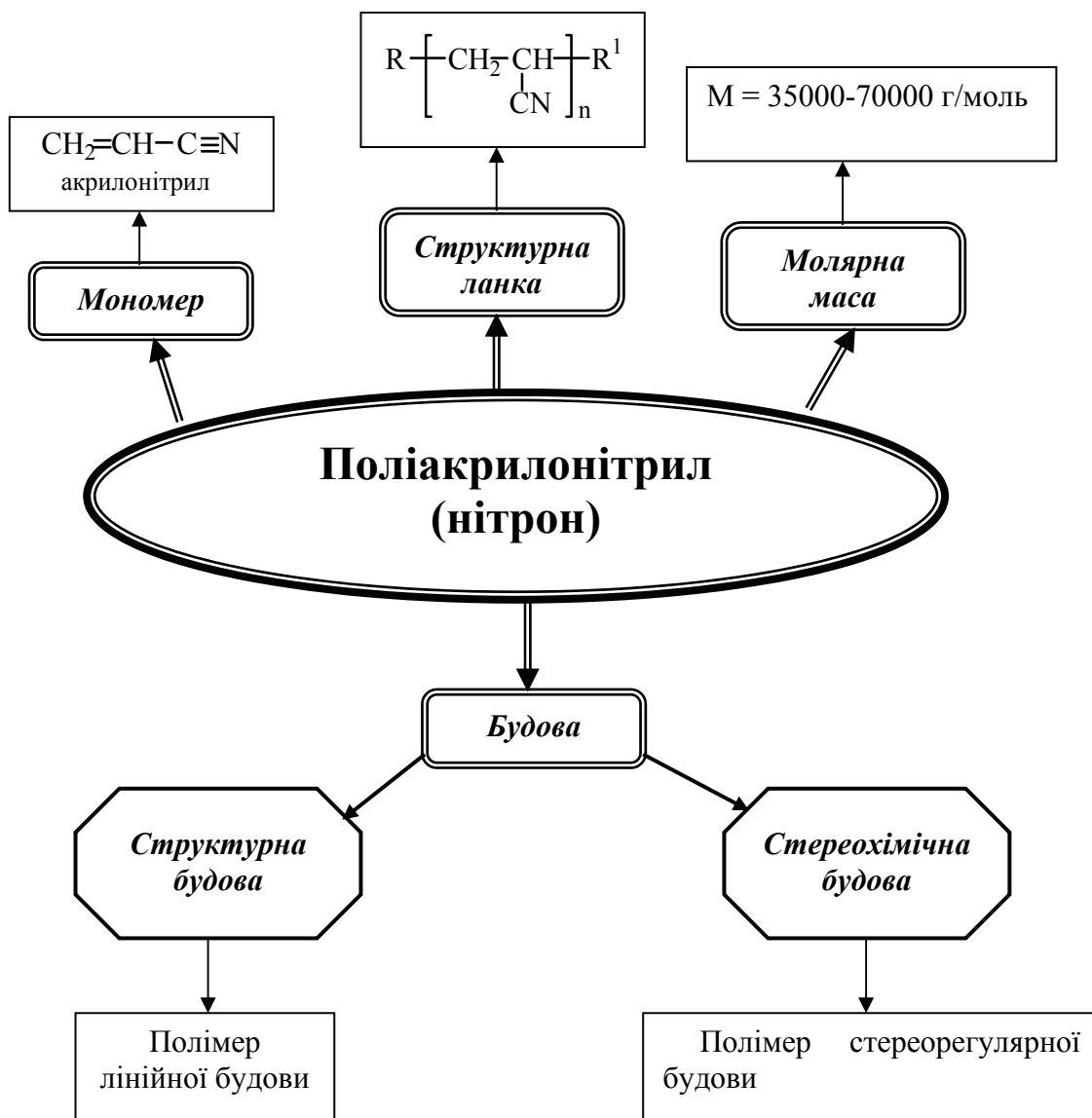
Мономер: метилметакрилат.

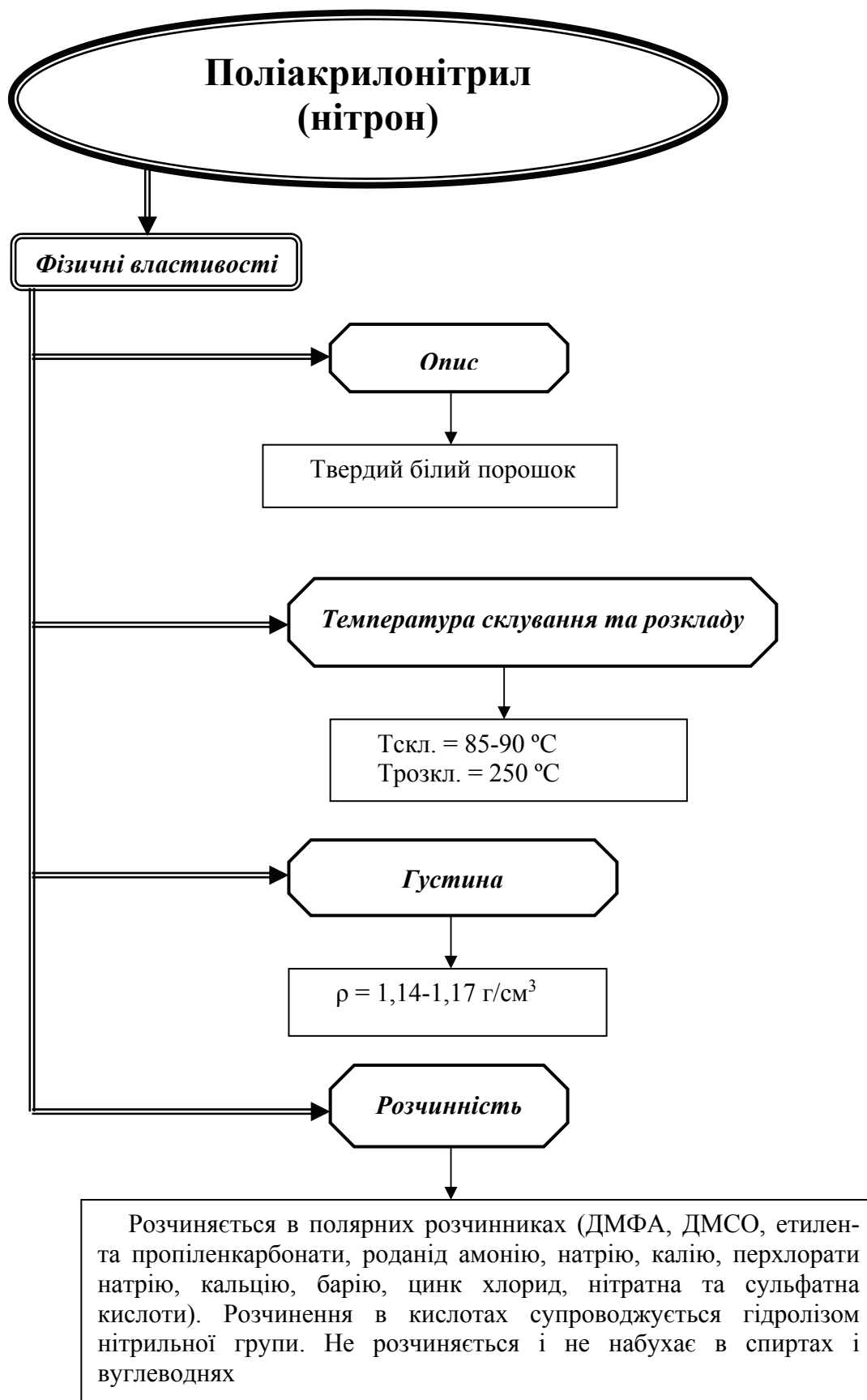
Умови: ініціатор, нагрівання.



Випускають, в основному, у вигляді листів та гранульованих матеріалів







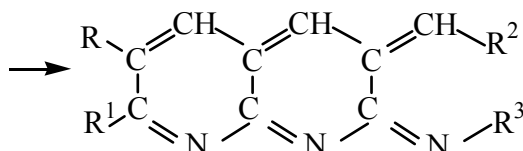
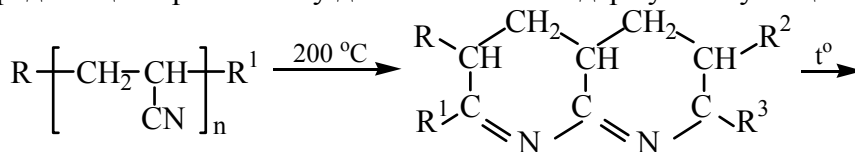
Поліакрилонітрил (нітрон)

Фізико-механічні властивості

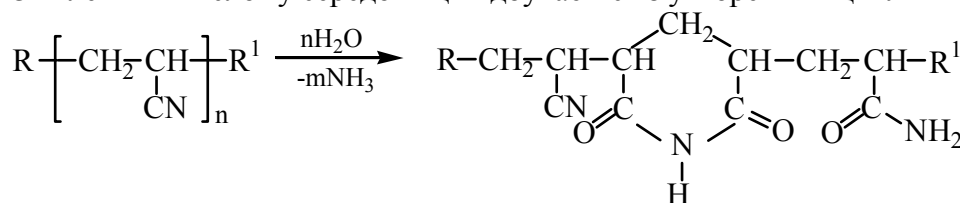
Не розм'якшується при нагріванні і не переходить у еластичний стан. Важко кристалізується

Хімічні властивості

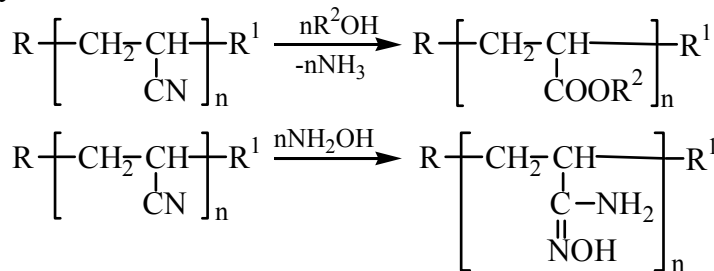
При нагріванні на повітрі (180-300 °С) відбуваються термохімічні зміни, які супроводжуються поглинанням кисню та виділенням води, амоніаку (при 220 °С), ціанідної кислоти (при 270 °С) та нерозчинного продукту. Основні процеси термічного перетворення: внутрішньомолекулярна та міжмолекулярна циклізація, міжмолекулярне зшивання з утворенням драбинчастого просторово-структурованого полімеру. При подальшому нагріванні такого полімеру в середовищі інертного газу до 1000-2000 °С одержують вуглецеві матеріали:

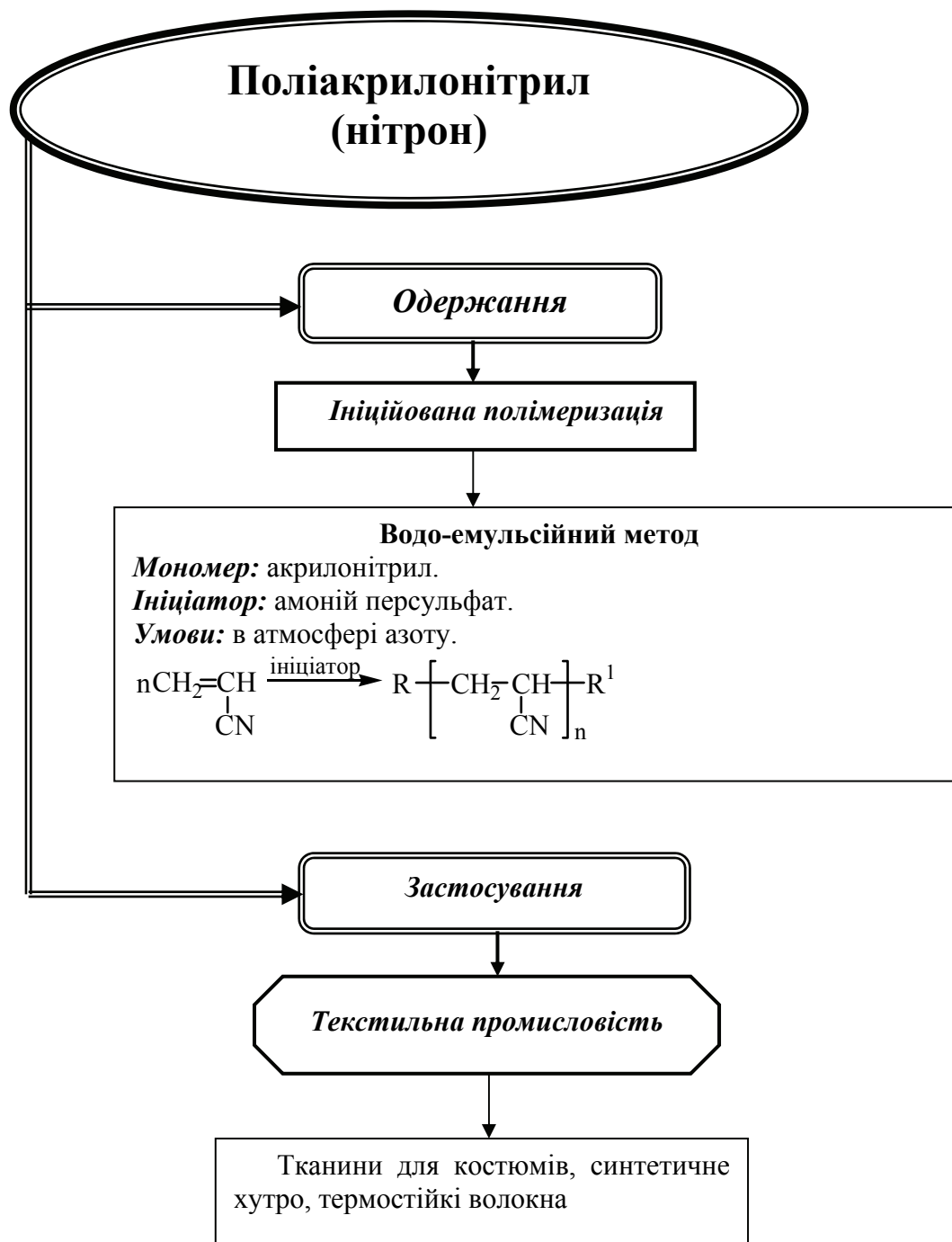


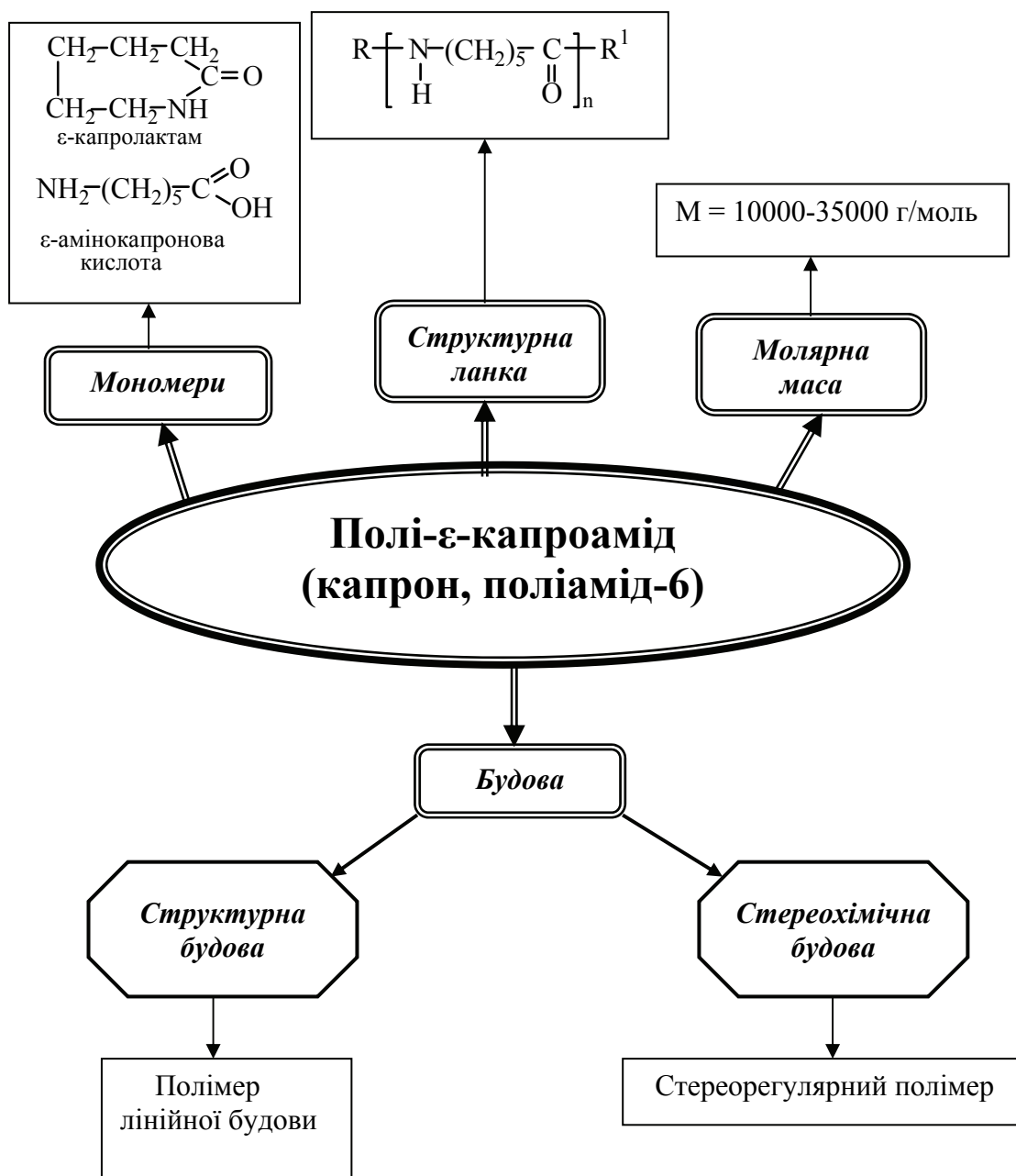
Омилення в кислому середовищі відбувається з утворенням циклічних амідів:

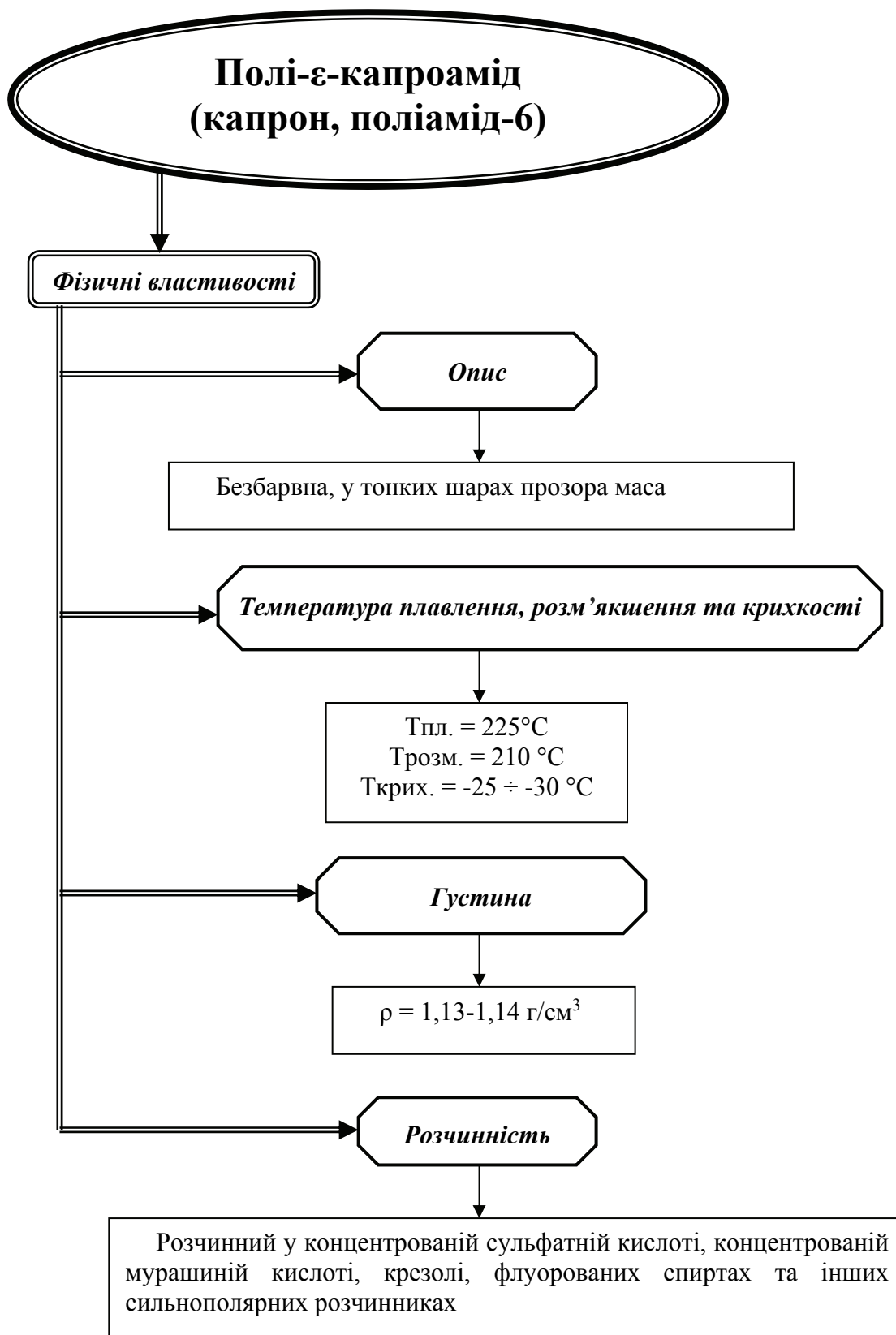


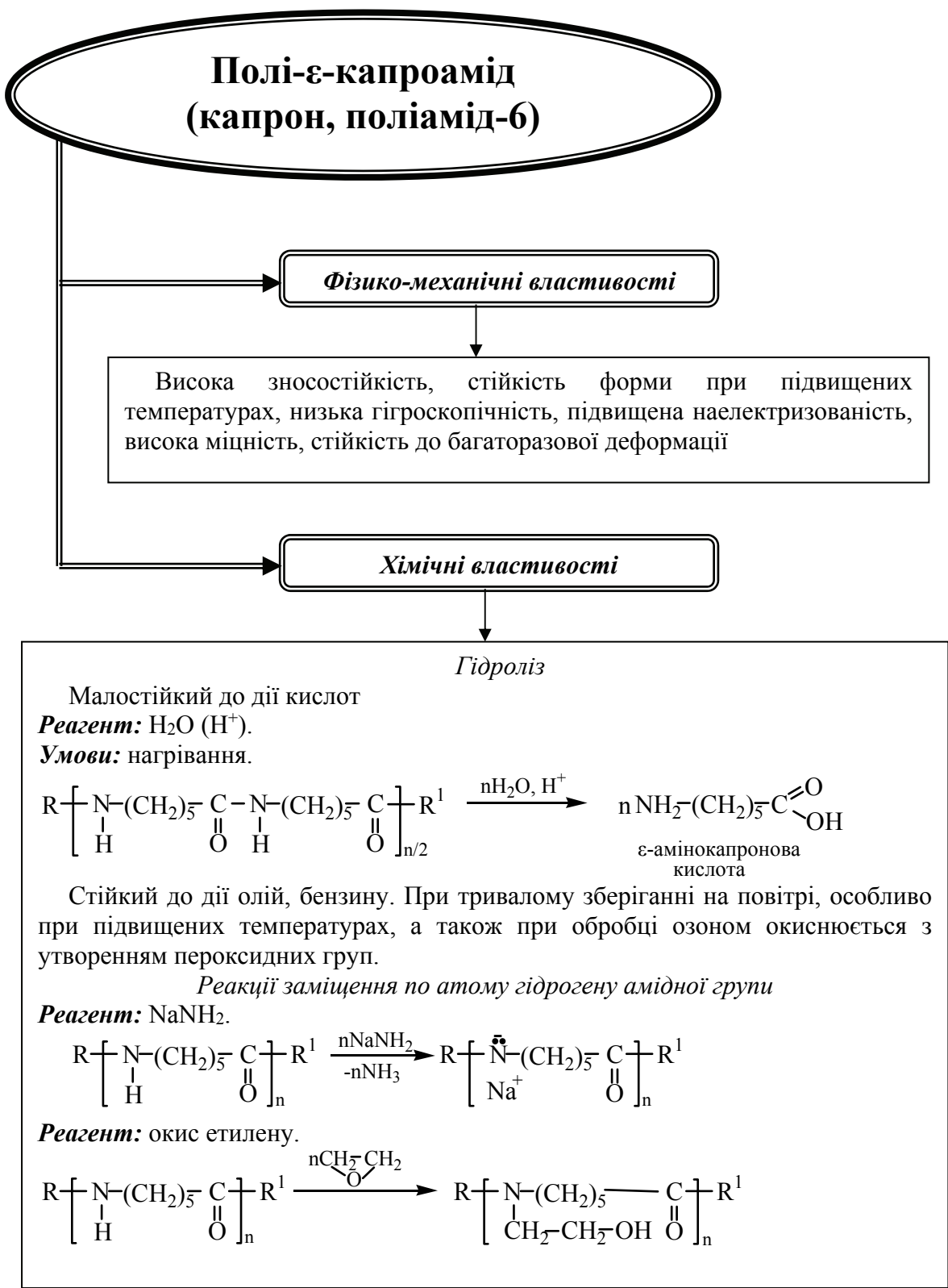
Омилення в спиртовому середовищі відбувається з утворенням естерних груп:

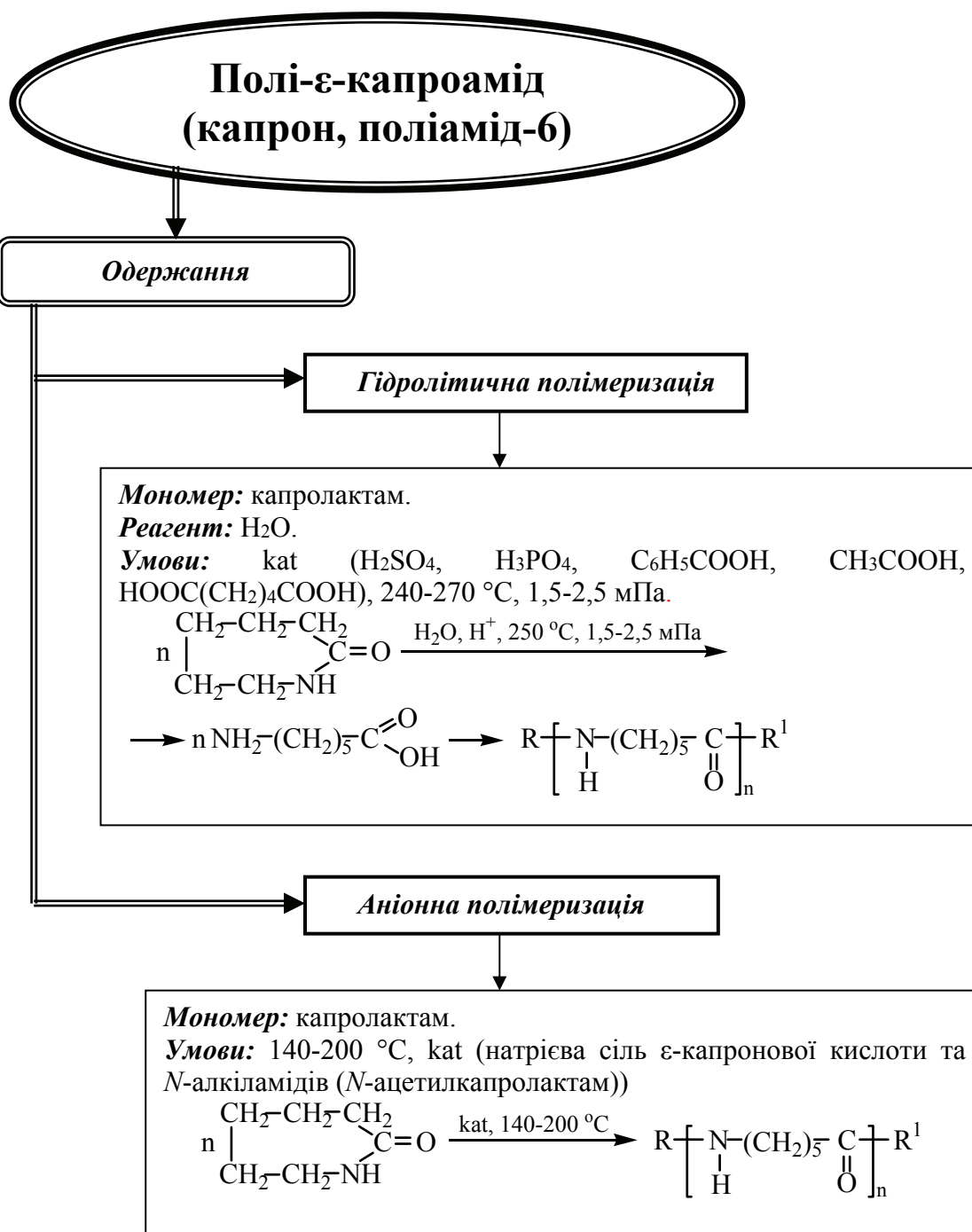


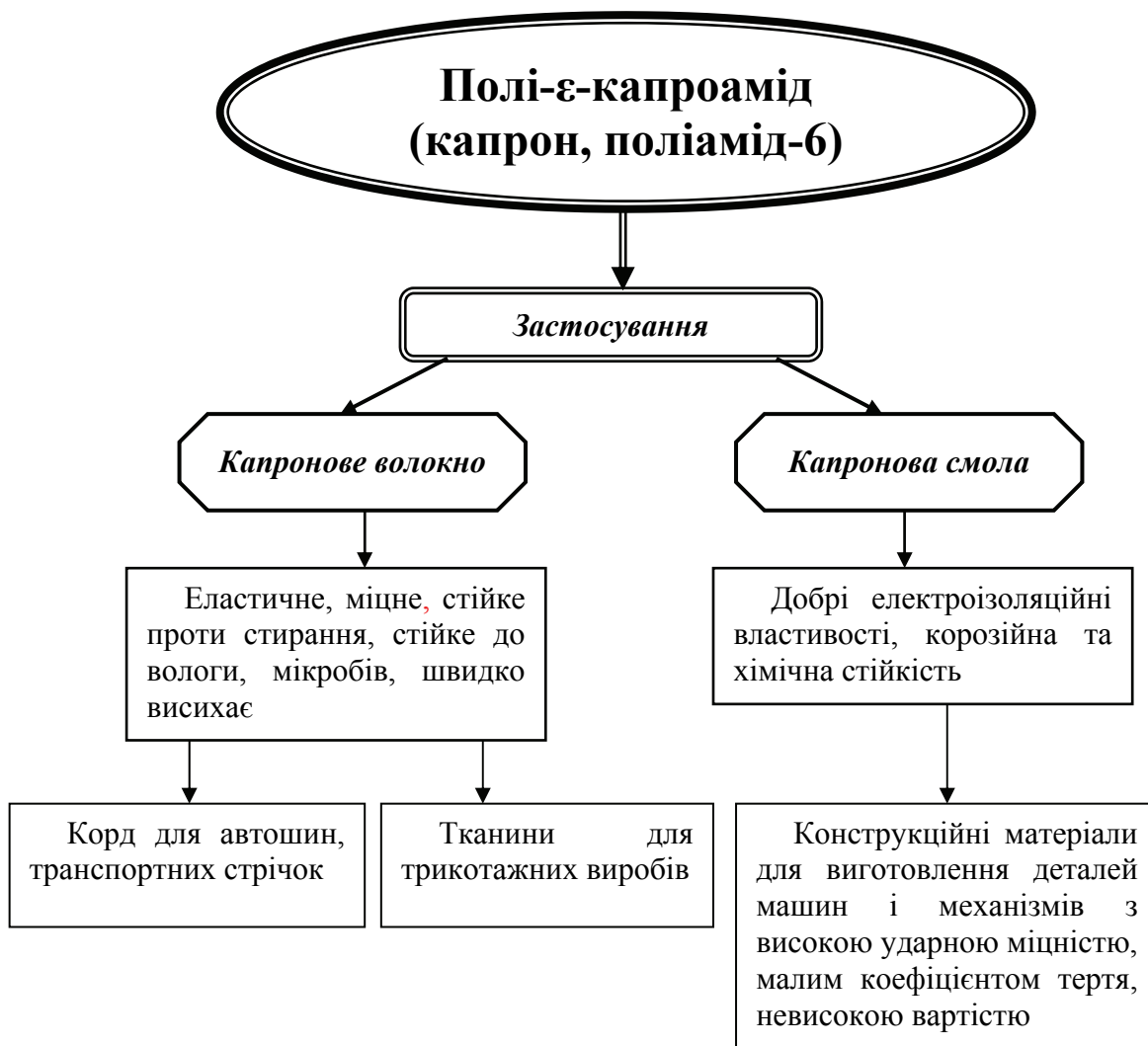


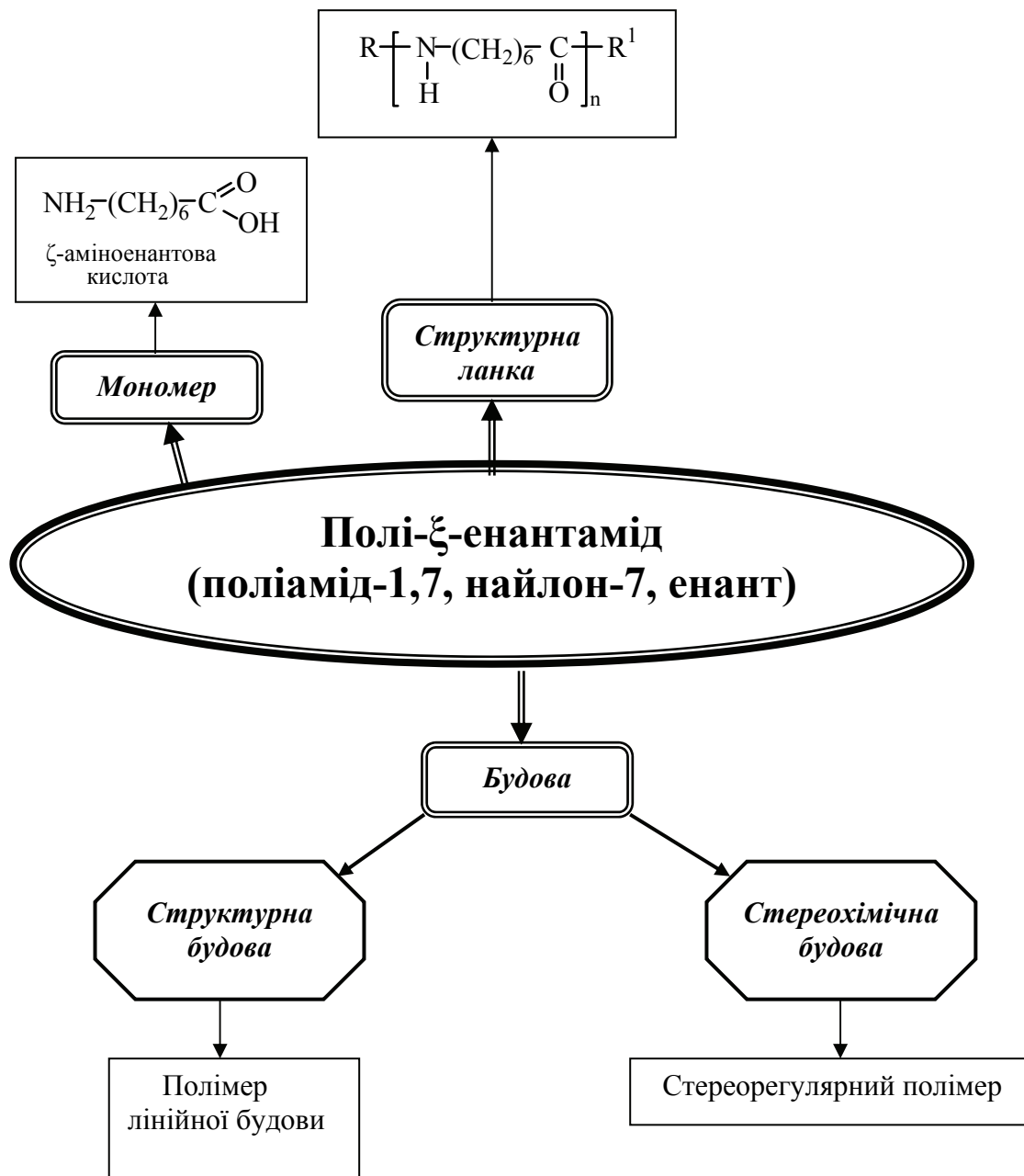


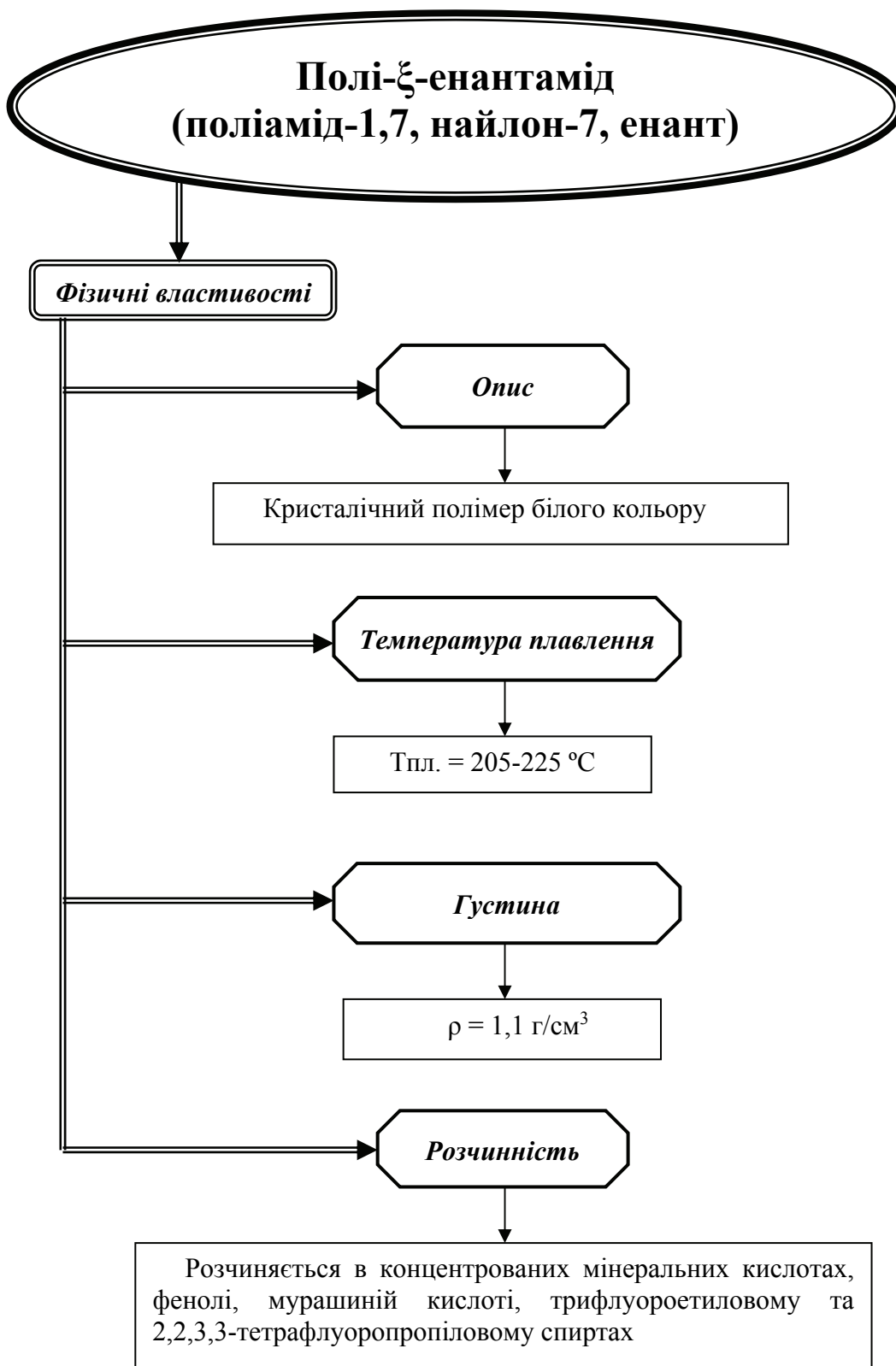


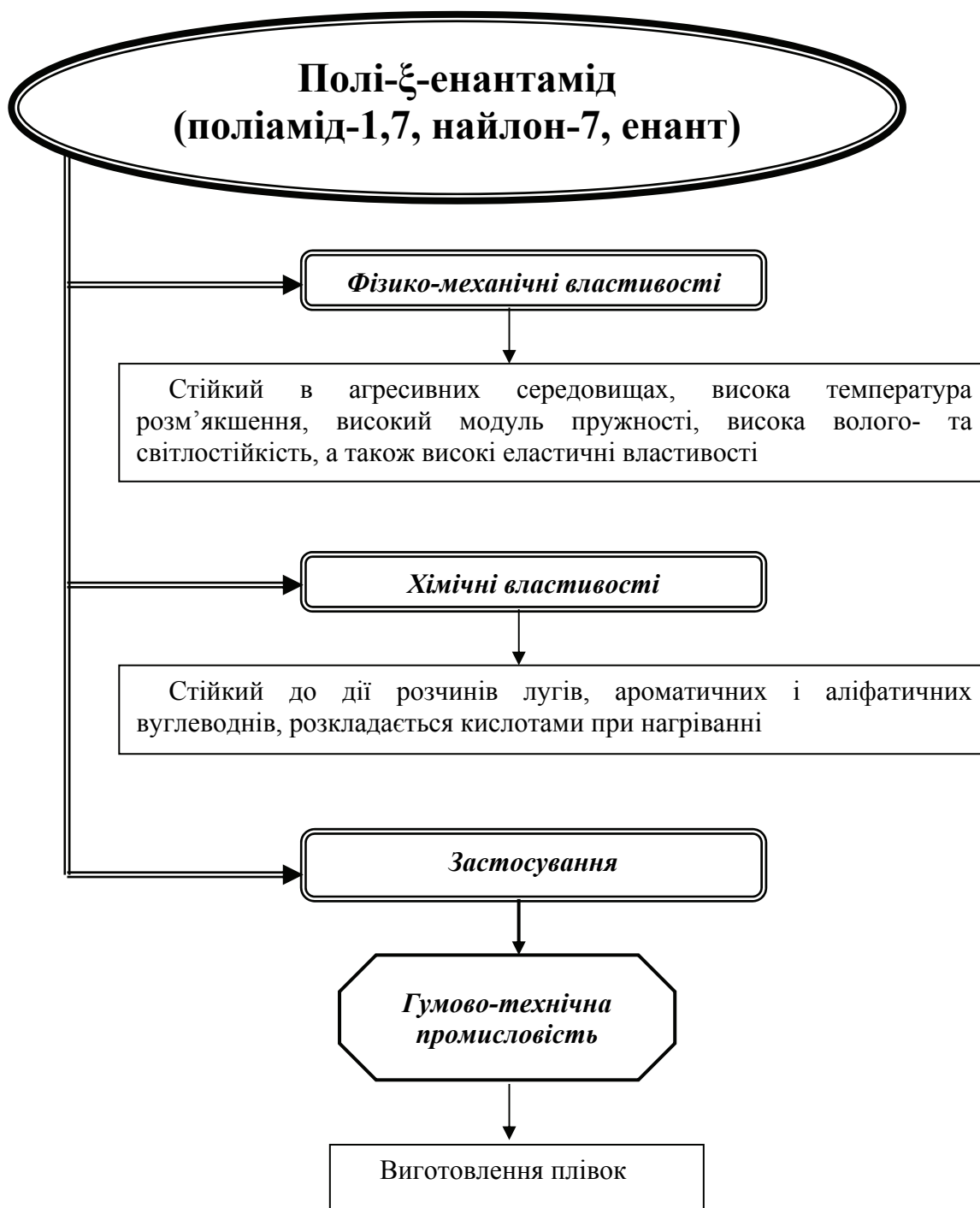








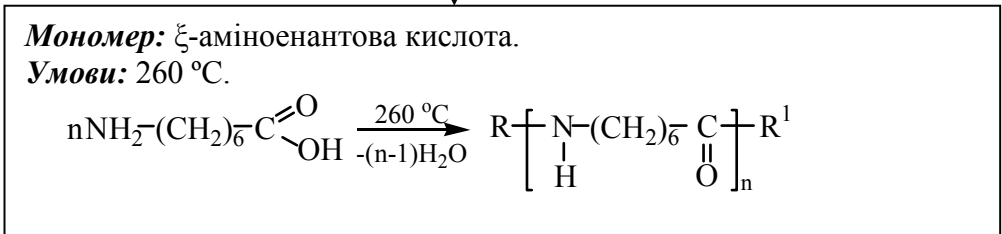




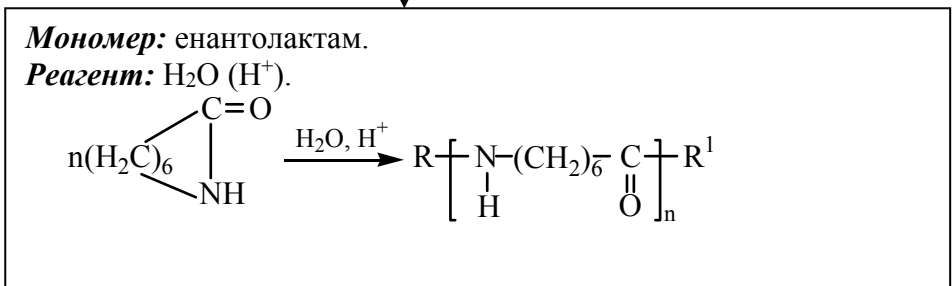
Полі-ξ-енантамід (поліамід-1,7, найлон-7, енант)

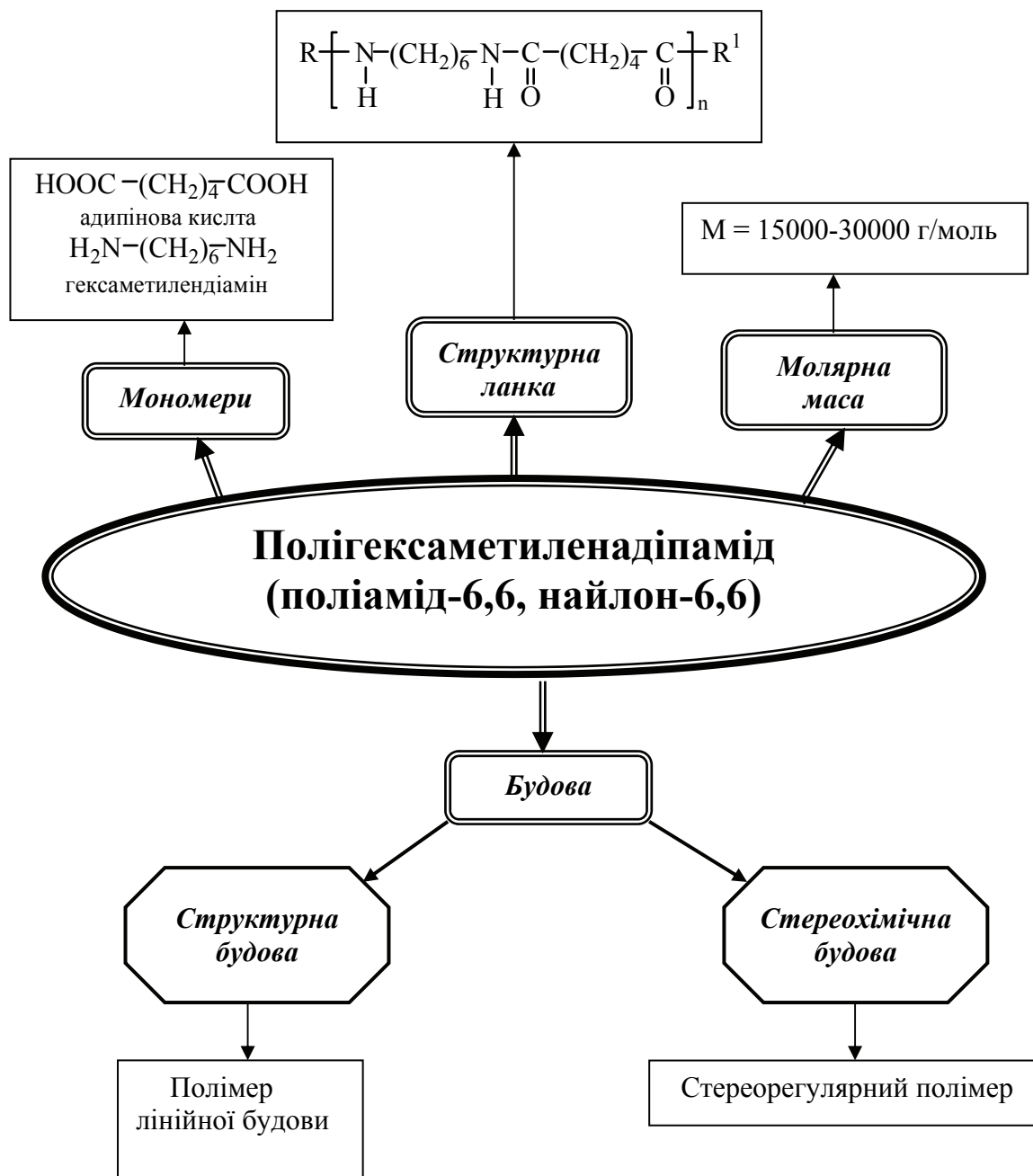
Одержання

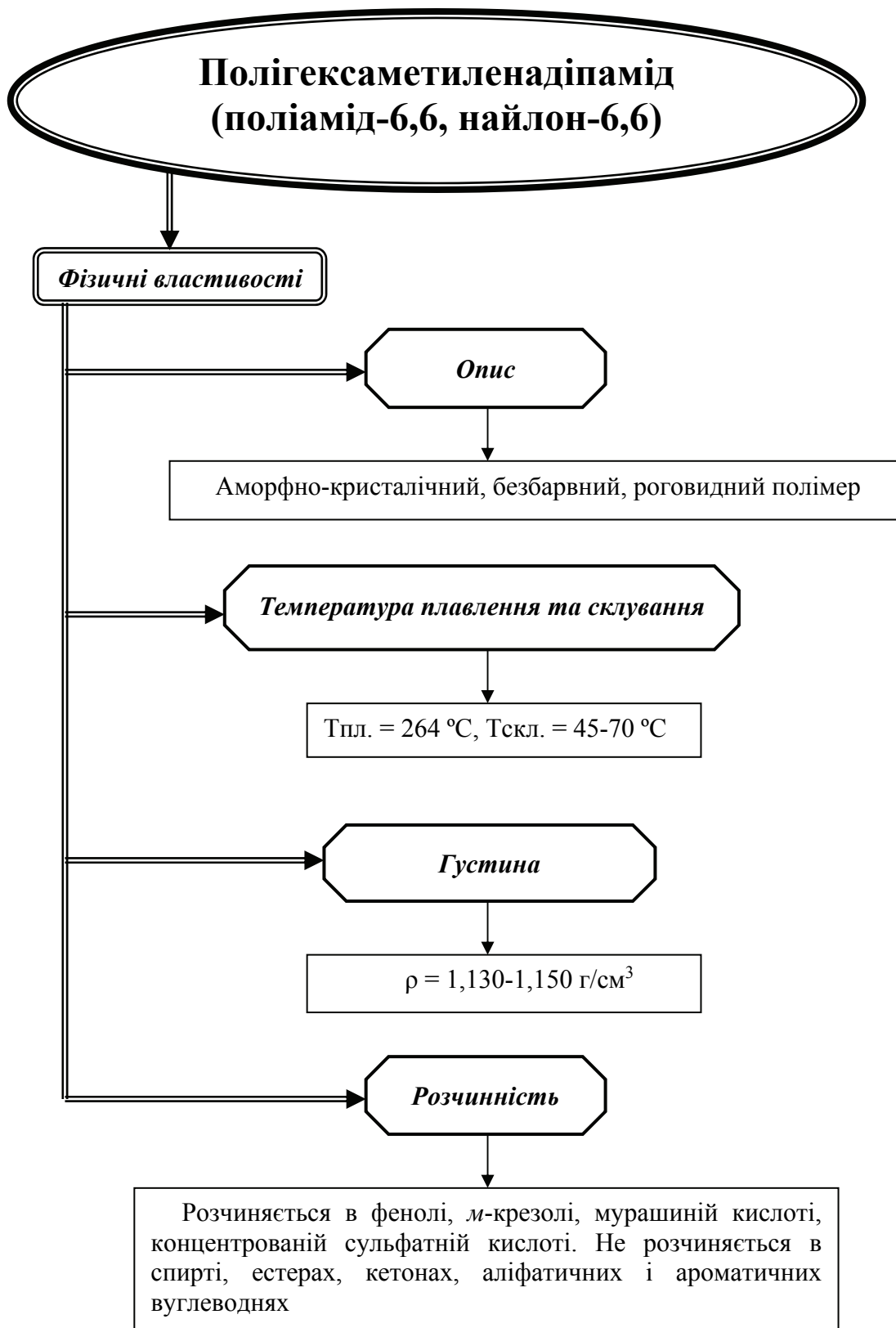
Поліконденсація



Гідролітична полімеризація







Полігексаметиленадіпамід (поліамід-6,6, найлон-6,6)

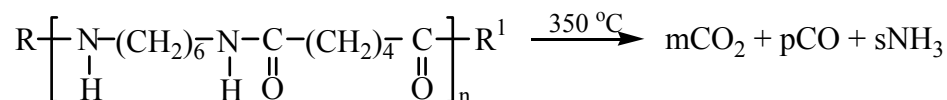
Фізико-механічні властивості

Гарний зовнішній вигляд, висока механічна міцність, еластичність, зносостійкість, добрі експлуатаційні властивості, бензостійкість, водопоглинання 7-8 %

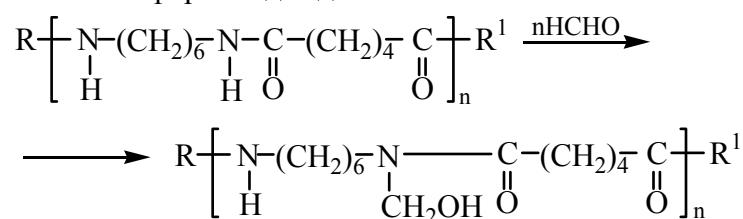
Хімічні властивості

При нагріванні, під дією кисню повітря, УФ- та радіаційного випромінювання відбувається деструкція. Стійкий до дії олій, розведених та концентрованих розчинів основ.

Умови: 350 °С.



Реагент: формальдегід.

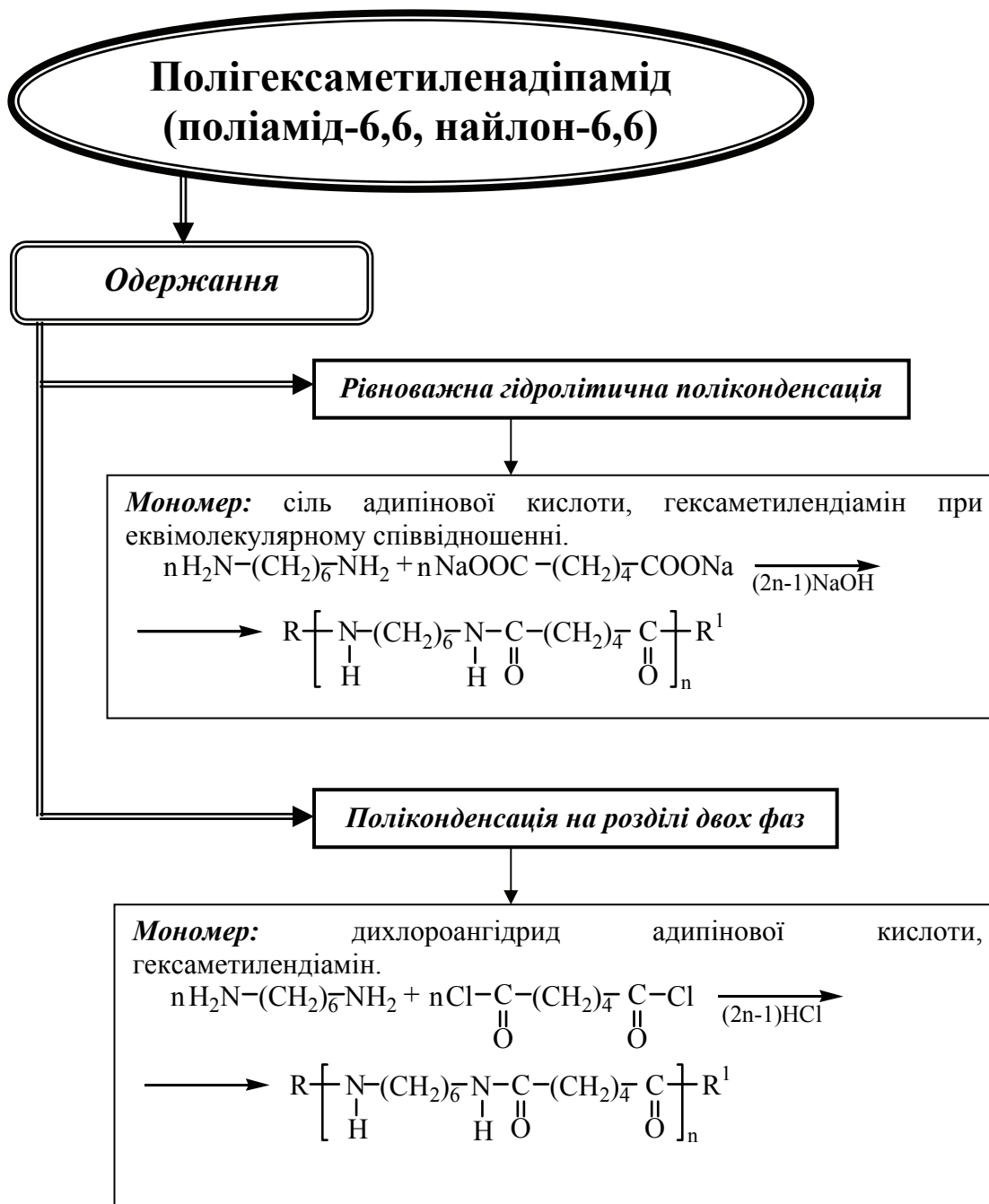


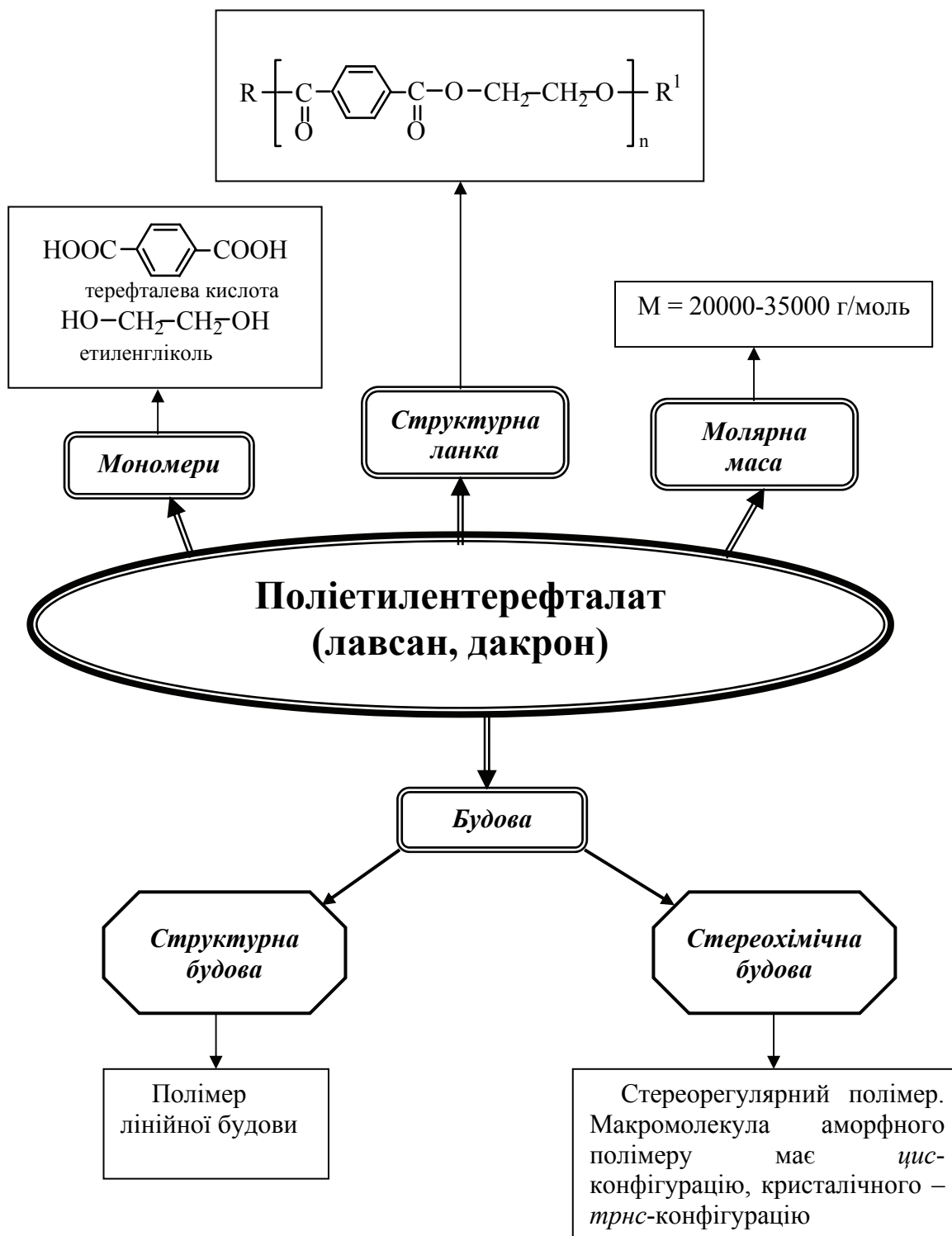
Застосування

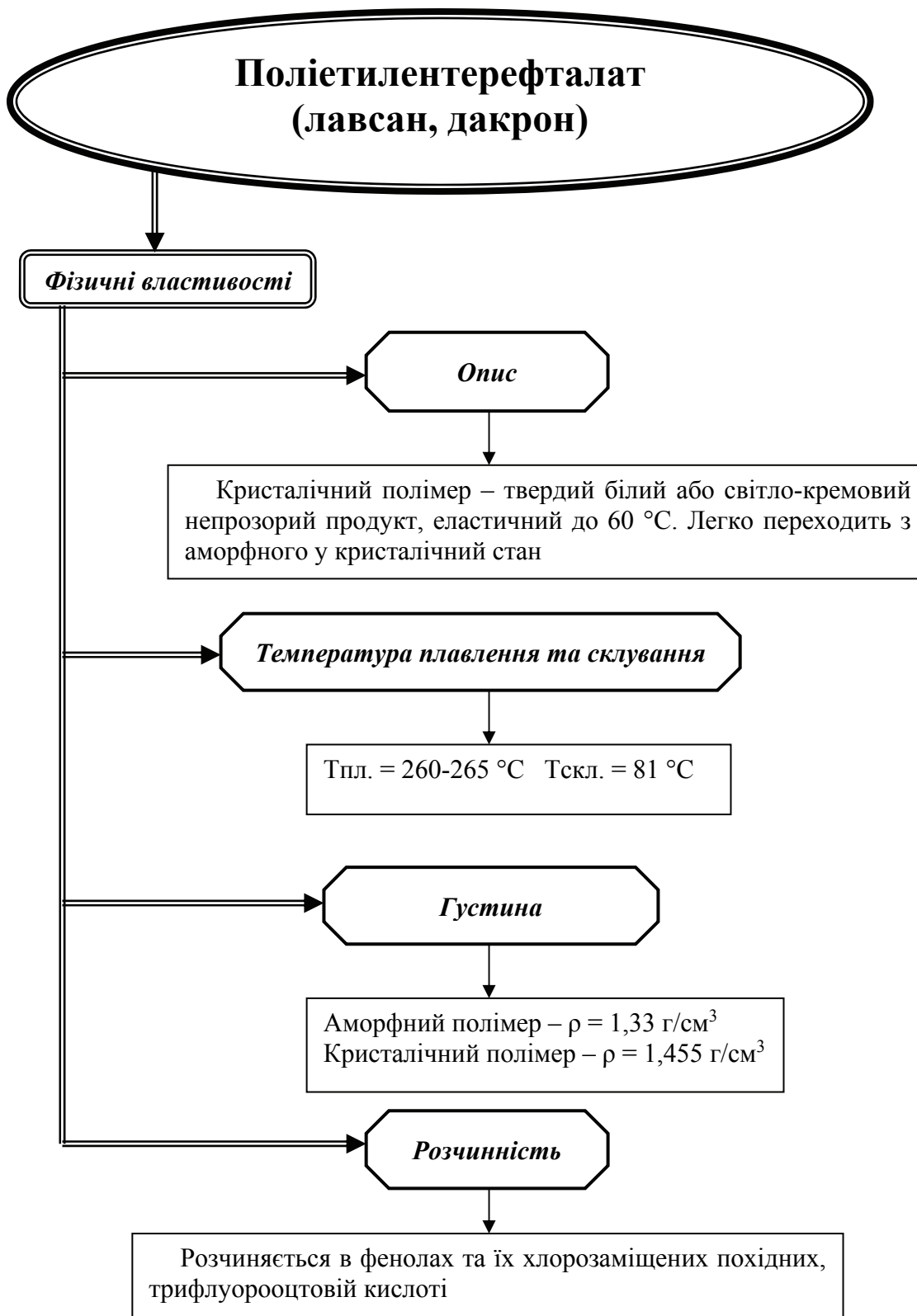
Текстильна промисловість

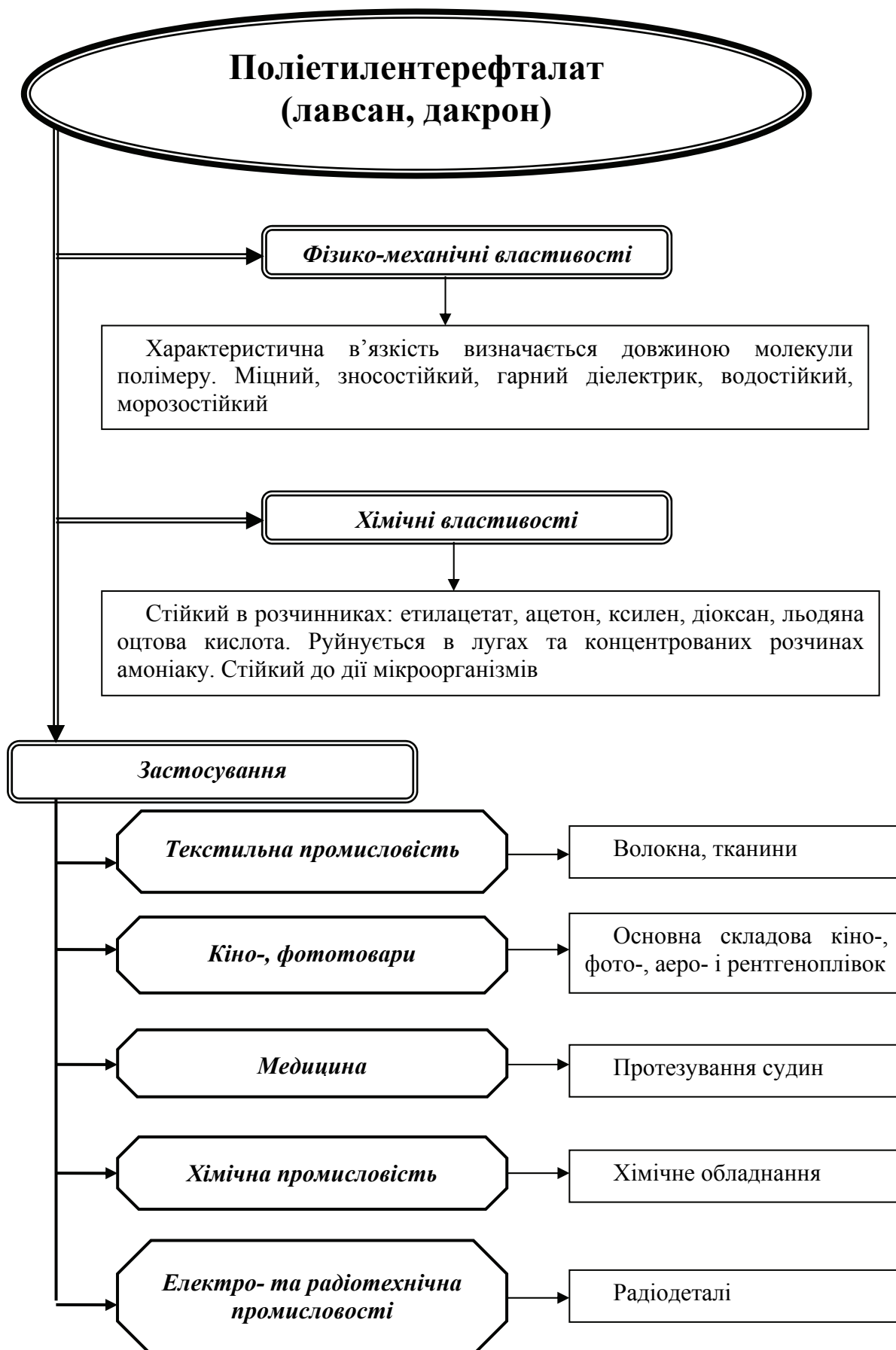
Волокна, нитки, тканини

Вироби для машино-,
приладобудування, електротехніки









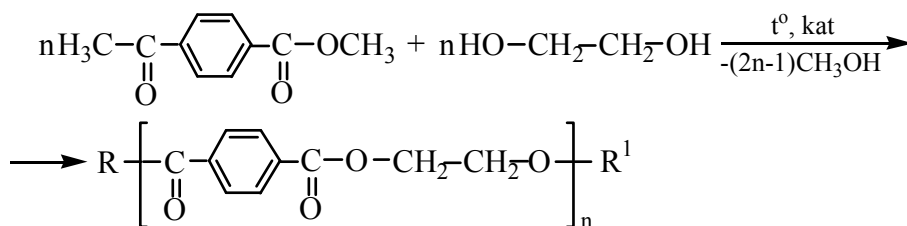
Поліетилентерефталат (лавсан, дакрон)

Одержання

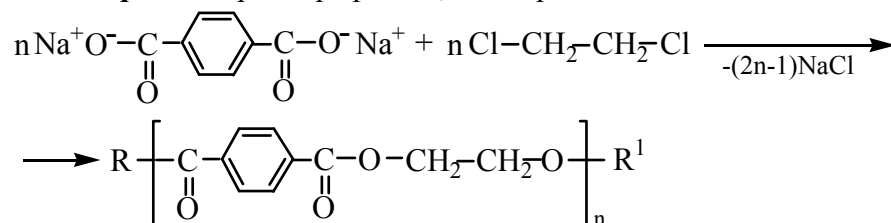
Поліконденсація у розплаві

Мономер: диметилтерефталат, етиленгліколь.

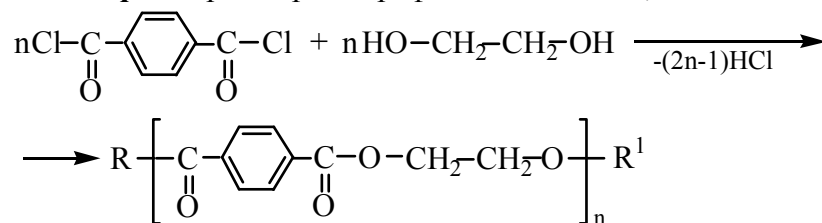
Умови: нагрівання, kat (гідроксиди лужних металів, алканоліти, цинк борат, плумбум оксид, натрій алюмінат та ін.).

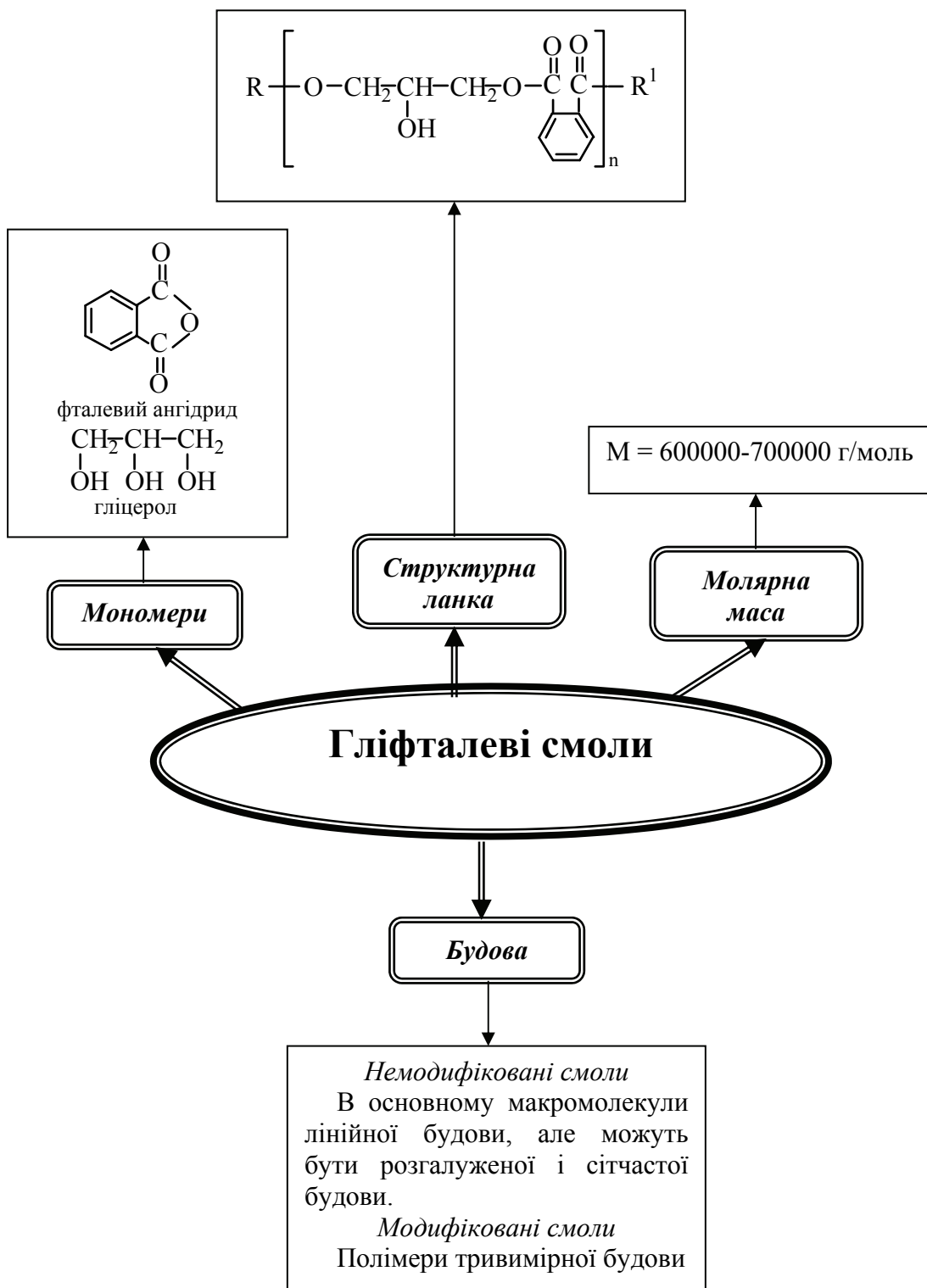


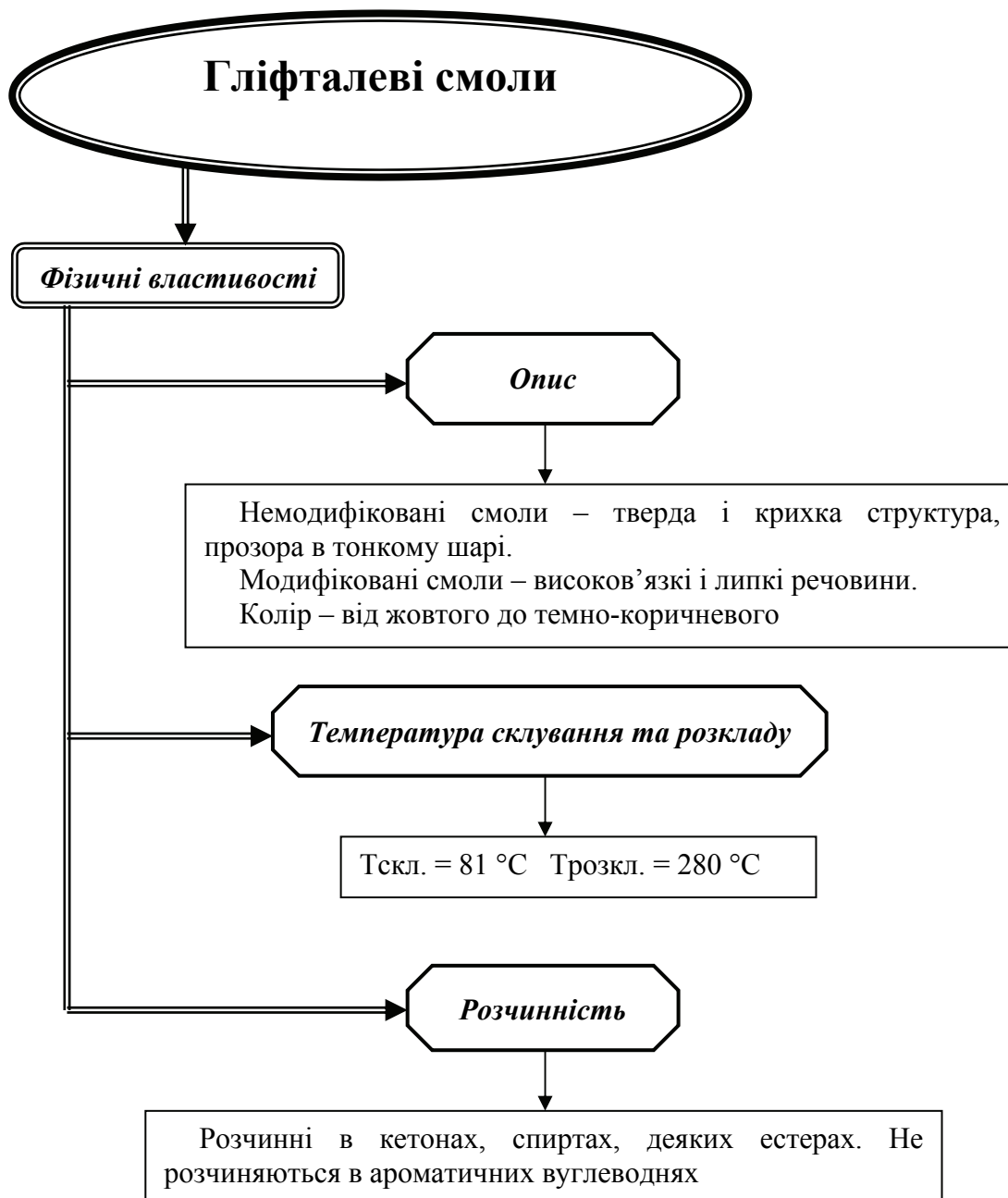
Мономер: динатрій терефталат, дихлороетан.



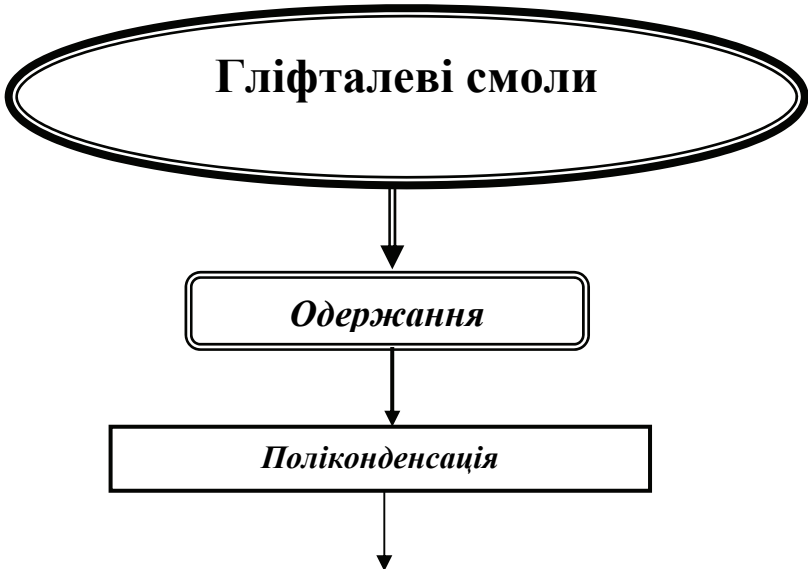
Мономер: хлорангідрид терефталевої кислоти, етиленгліколь.







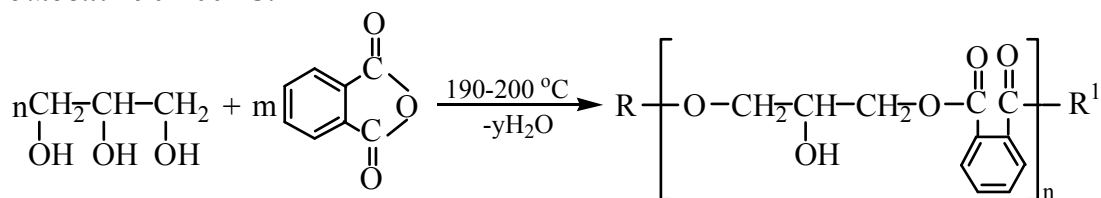




Мономер: фталевий ангідрид, гліцерол.

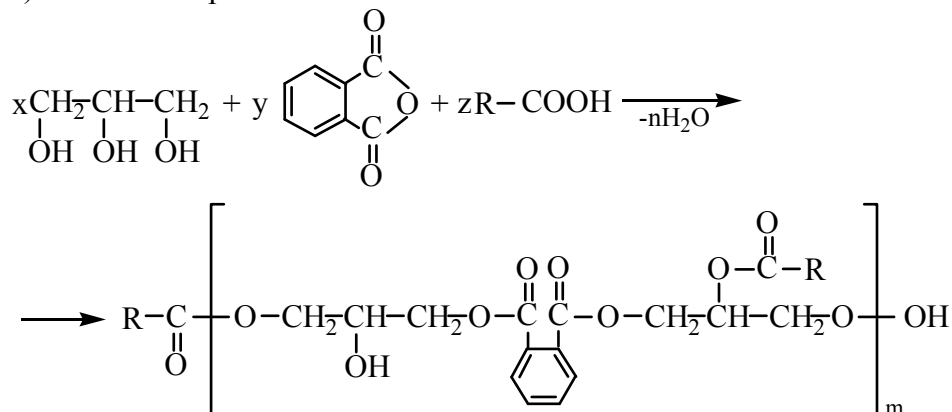
Співвідношення: 2:3

Умови: 190-200 °С.

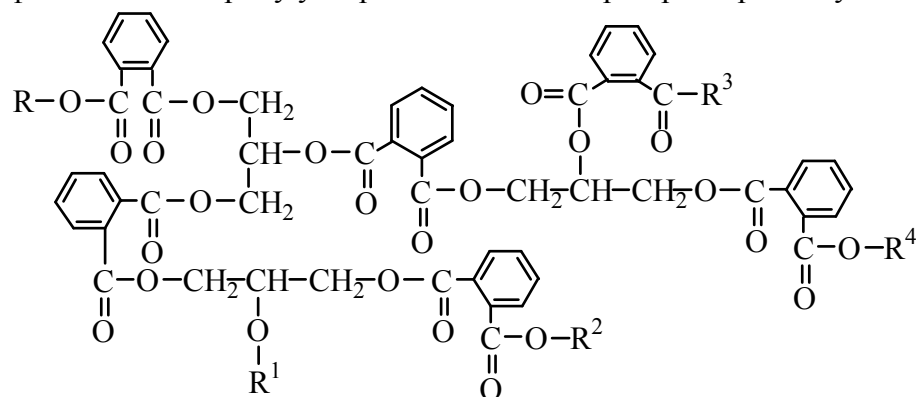


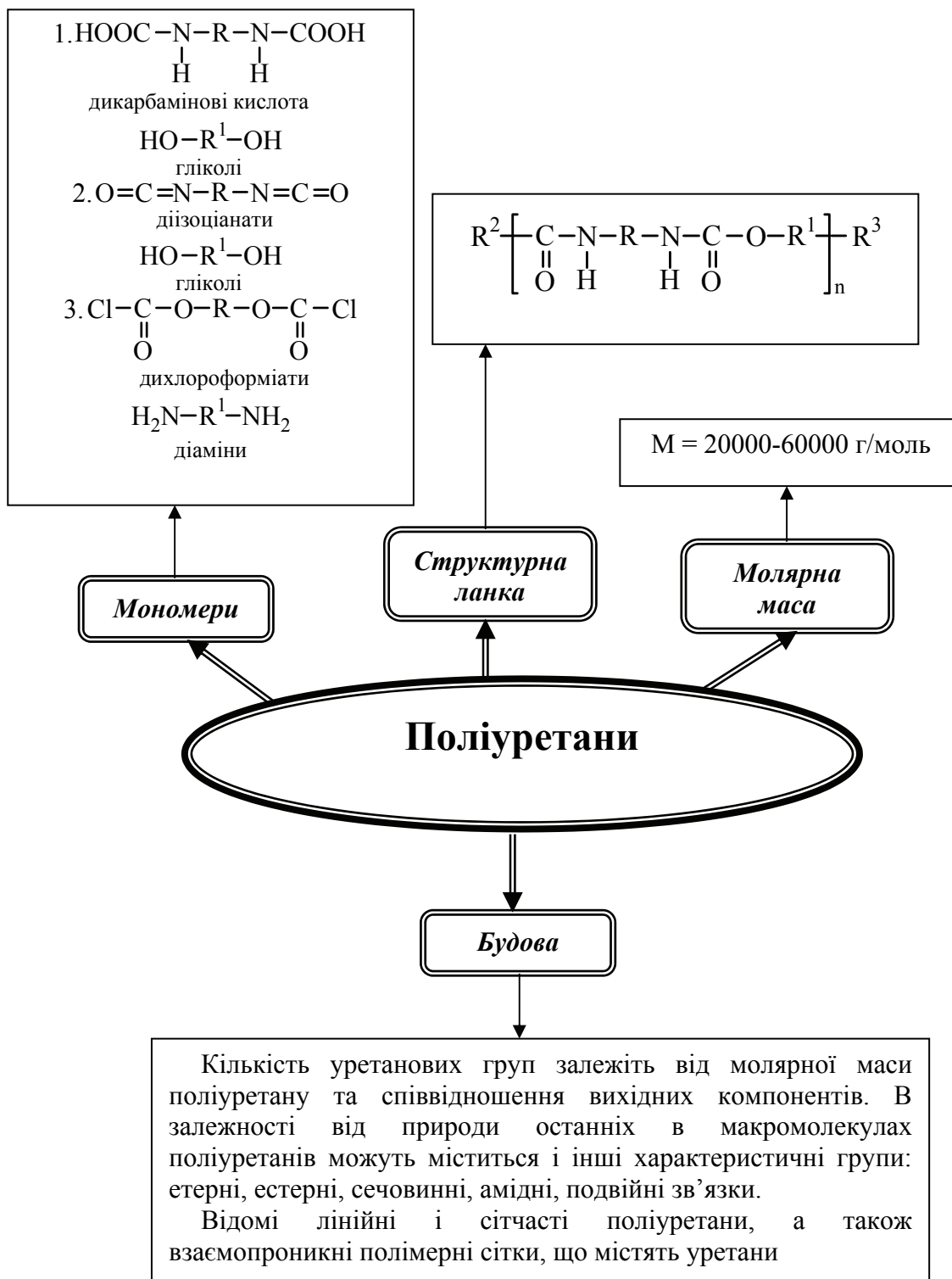
Модифіковані смоли

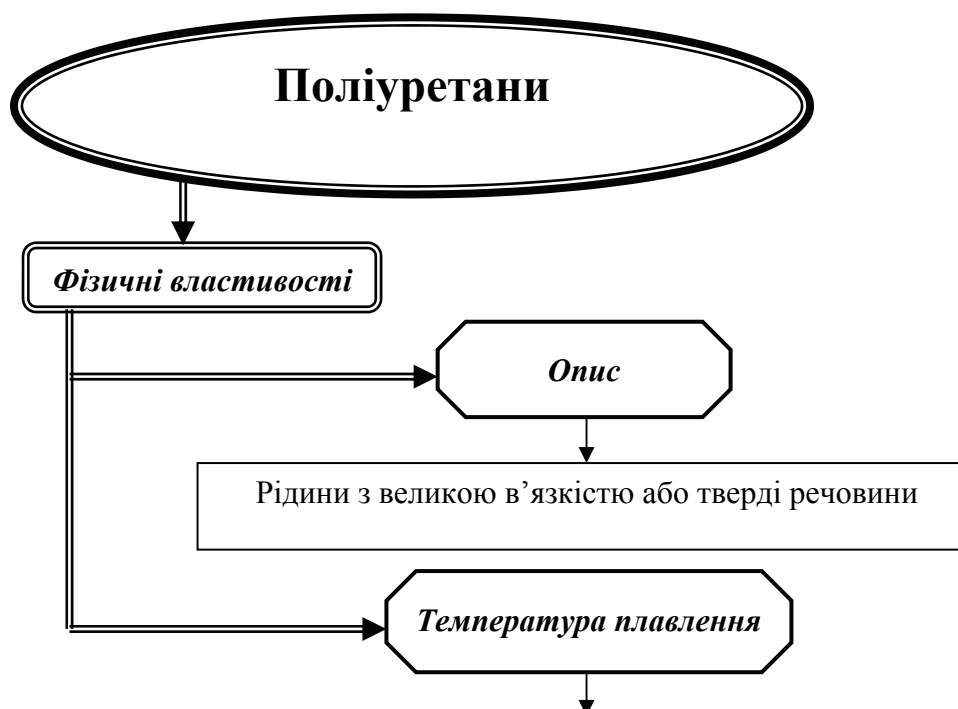
Введення у поліконденсацію: 1) каніфоль; 2) ненасичені жирні кислоти; 3) насичені жирні кислоти.



При подальшому нагріванні лінійного полігліцерофталату з надлишком фталевого ангідриду утворюються поліестери просторової будови:





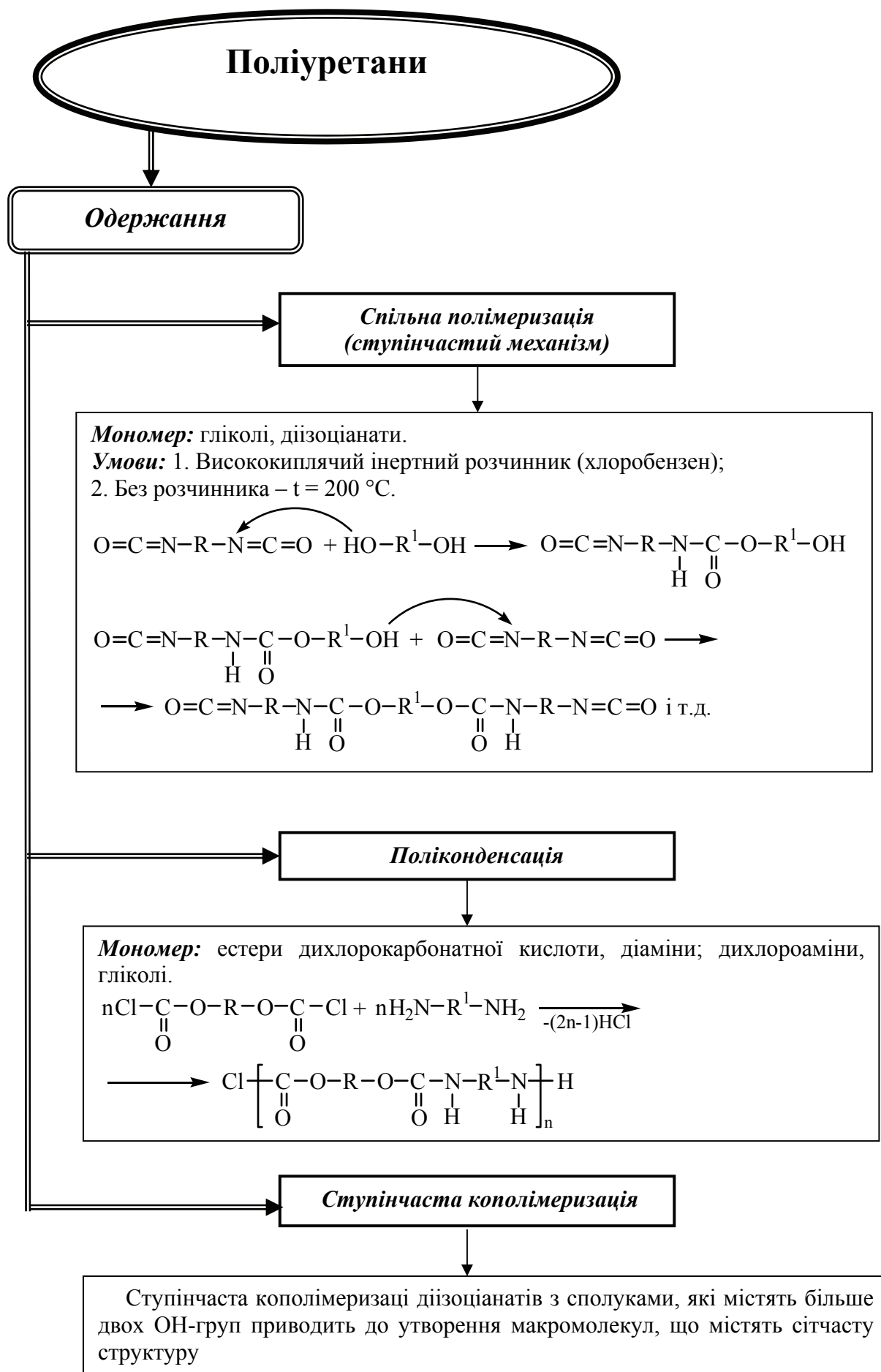


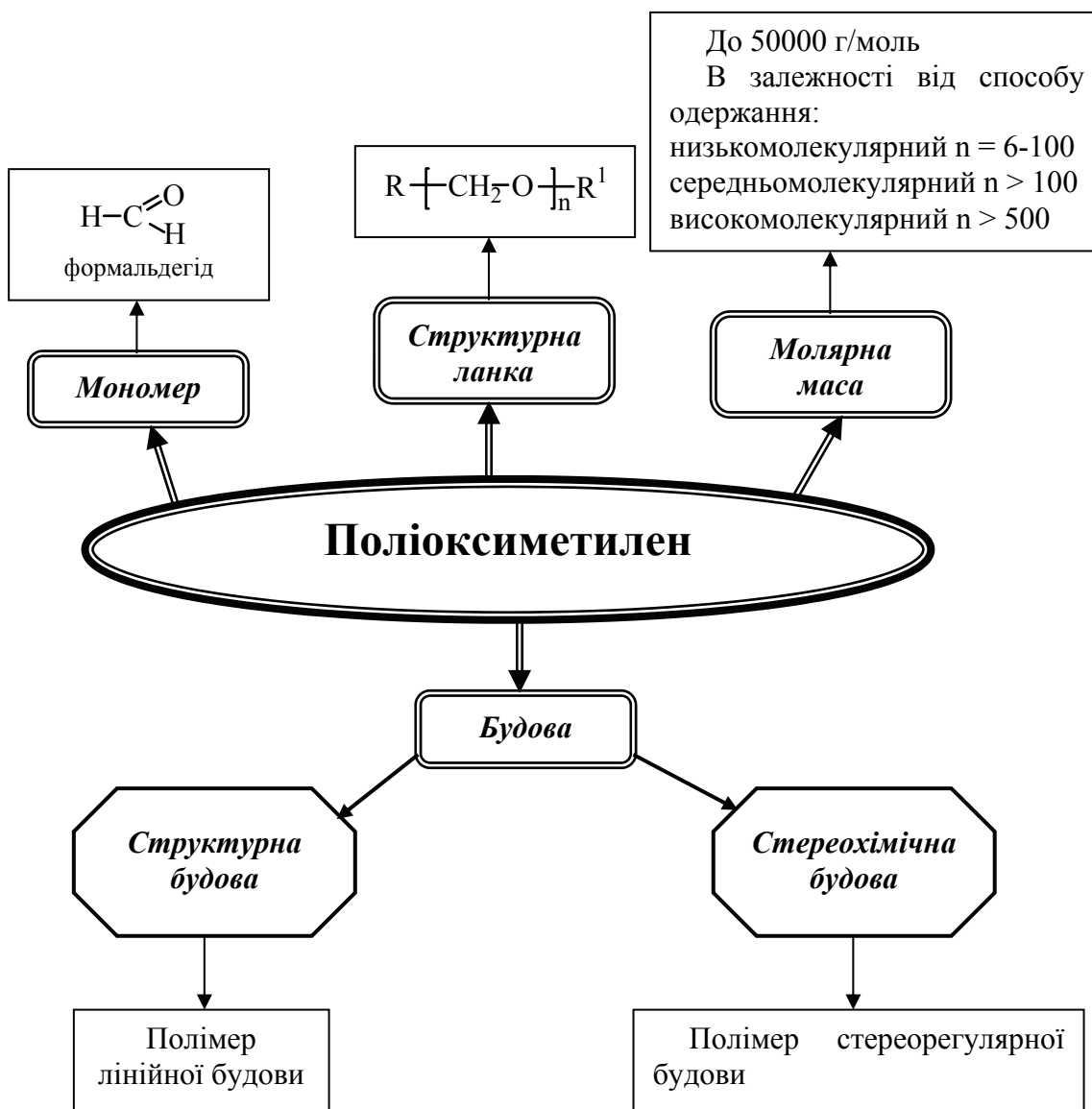
Температура плавлення поліуретанів нижче ніж у відповідних поліамідів. Температура плавлення поліуретанів залежить від вихідних мономерів, які входять до їхнього складу.

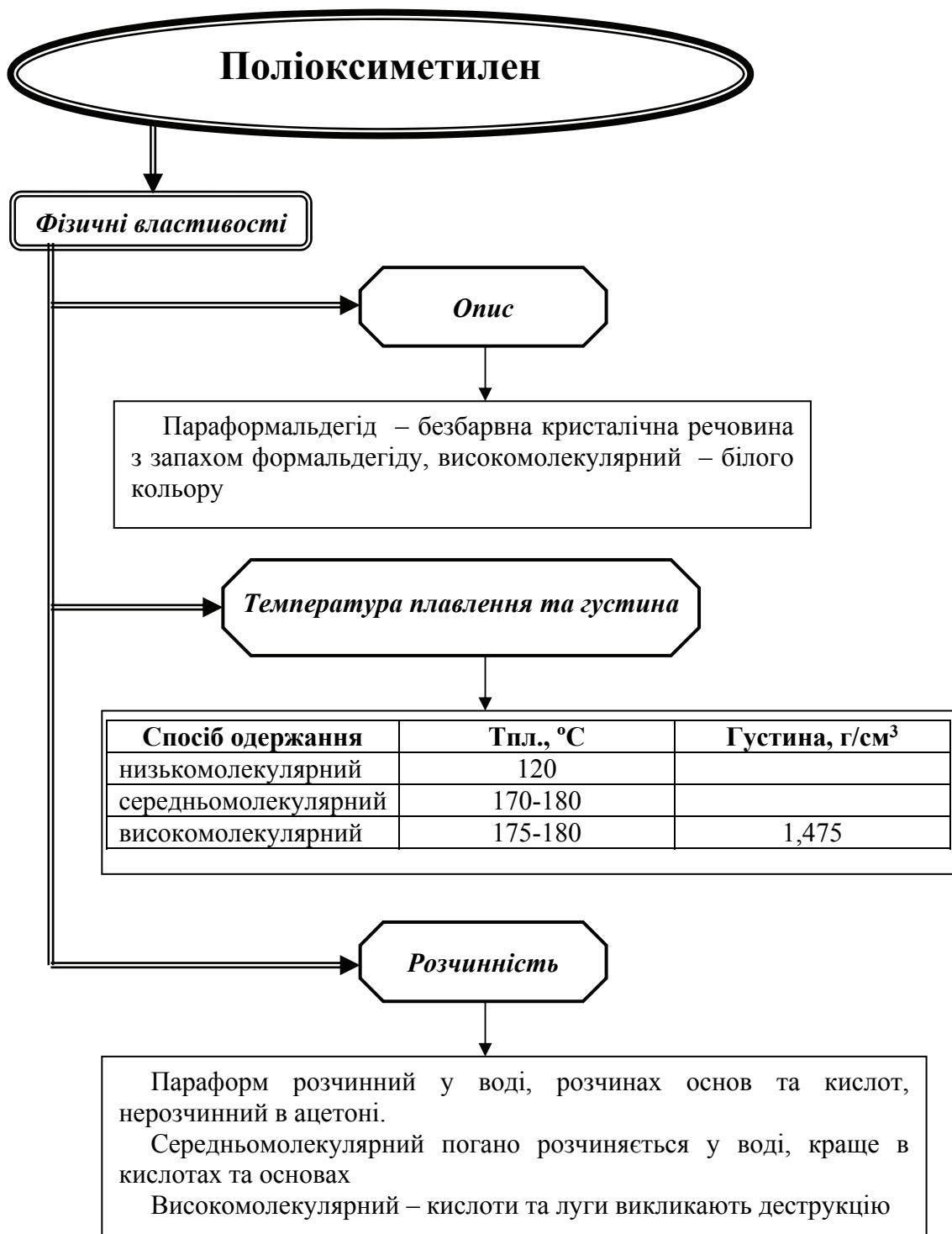
Діол	Температура плавлення поліуретану, °С
Діізоціанат $O=C=N-(CH_2)_4-N=C=O$	
$HO-(CH_2)_4-OH$	193
$HO-(CH_2)_6-OH$	180
$HO-(CH_2)_{10}-OH$	171
Діізоціанат $O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$	
$HO-(CH_2)_4-OH$	184
$HO-(CH_2)_6-OH$	140
$HO-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$	50
$HO-\text{C}_6\text{H}_4-OH$ цис-ізомер	215
$HO-\text{C}_6\text{H}_4-OH$ транс-ізомер	270
Діізоціанат $O=C=N-\text{C}_6\text{H}_4-N=C=O$	
$HO-(CH_2)_4-OH$	260

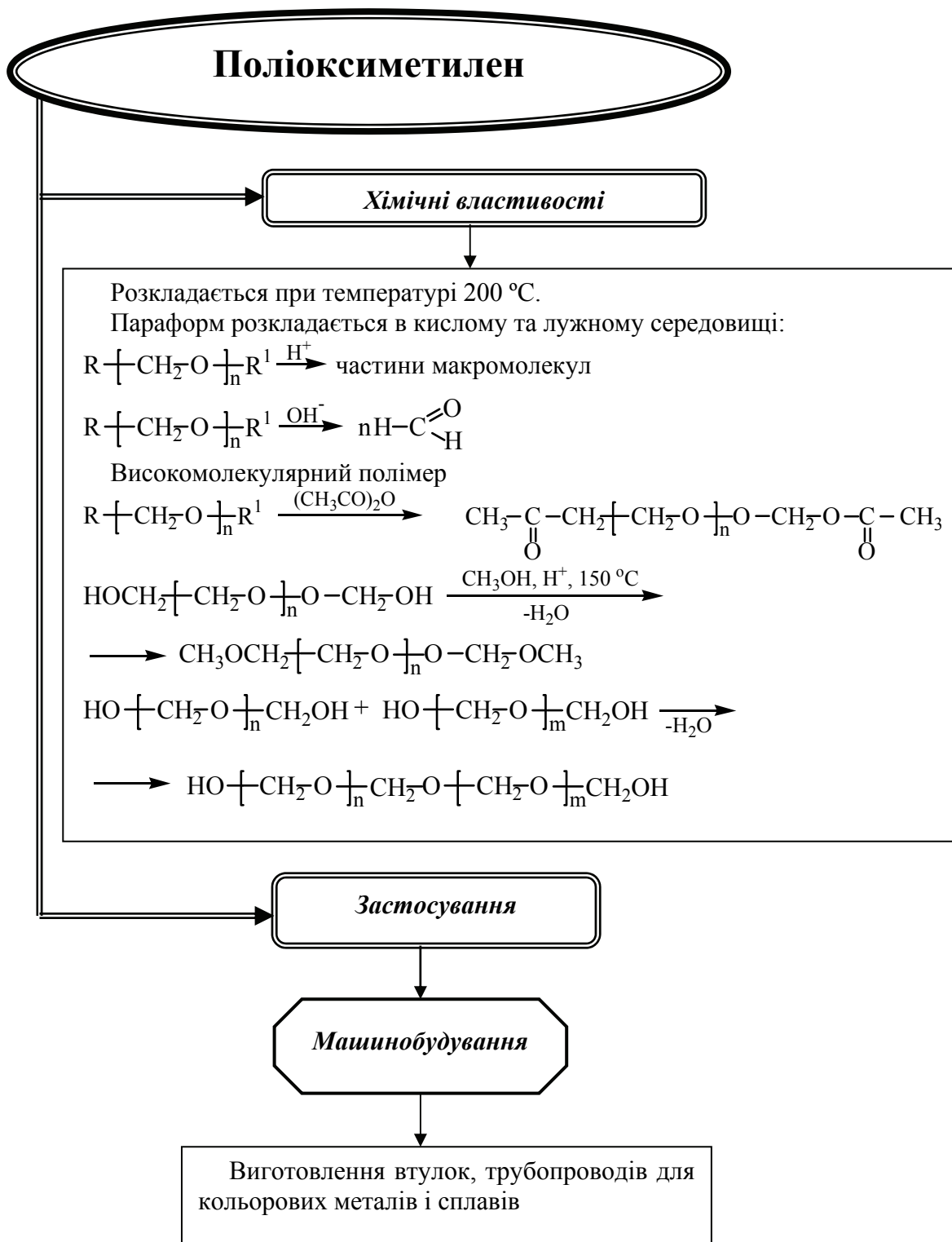
Температура плавлення поліуретанів, одержаних з аліфатичних ізоціанатів і діолів нормальної будови, зменшується зі збільшенням числа метильних груп у полімерному ланцюгу. Наявність у ланцюгу ароматичних або аліциклічних ядер підвищує температуру плавлення полімеру

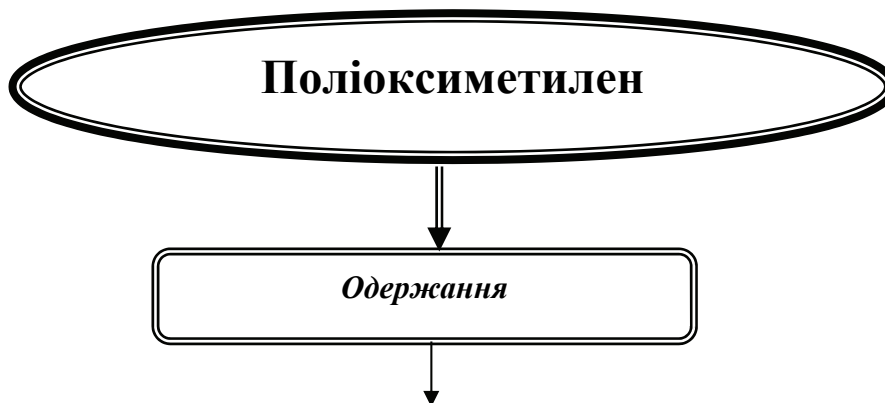










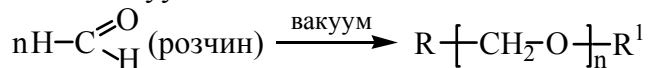


В залежності від умов проведення реакції полімеризації одержують полімери з різною молярною масою.

Низькомолекулярний полімер

Мономер: розчин формальдегіду.

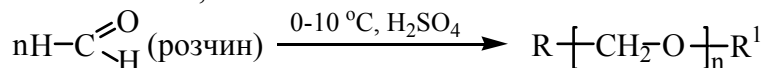
Умови: вакуум.



Середньомолекулярний полімер

Мономер: розчин формальдегіду.

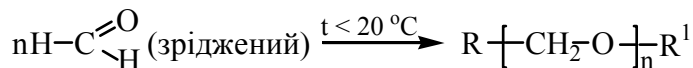
Умови: 0-10 °С, H₂SO₄.



Високомолекулярний полімер

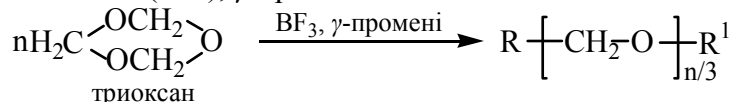
Мономер: зріджений формальдегід.

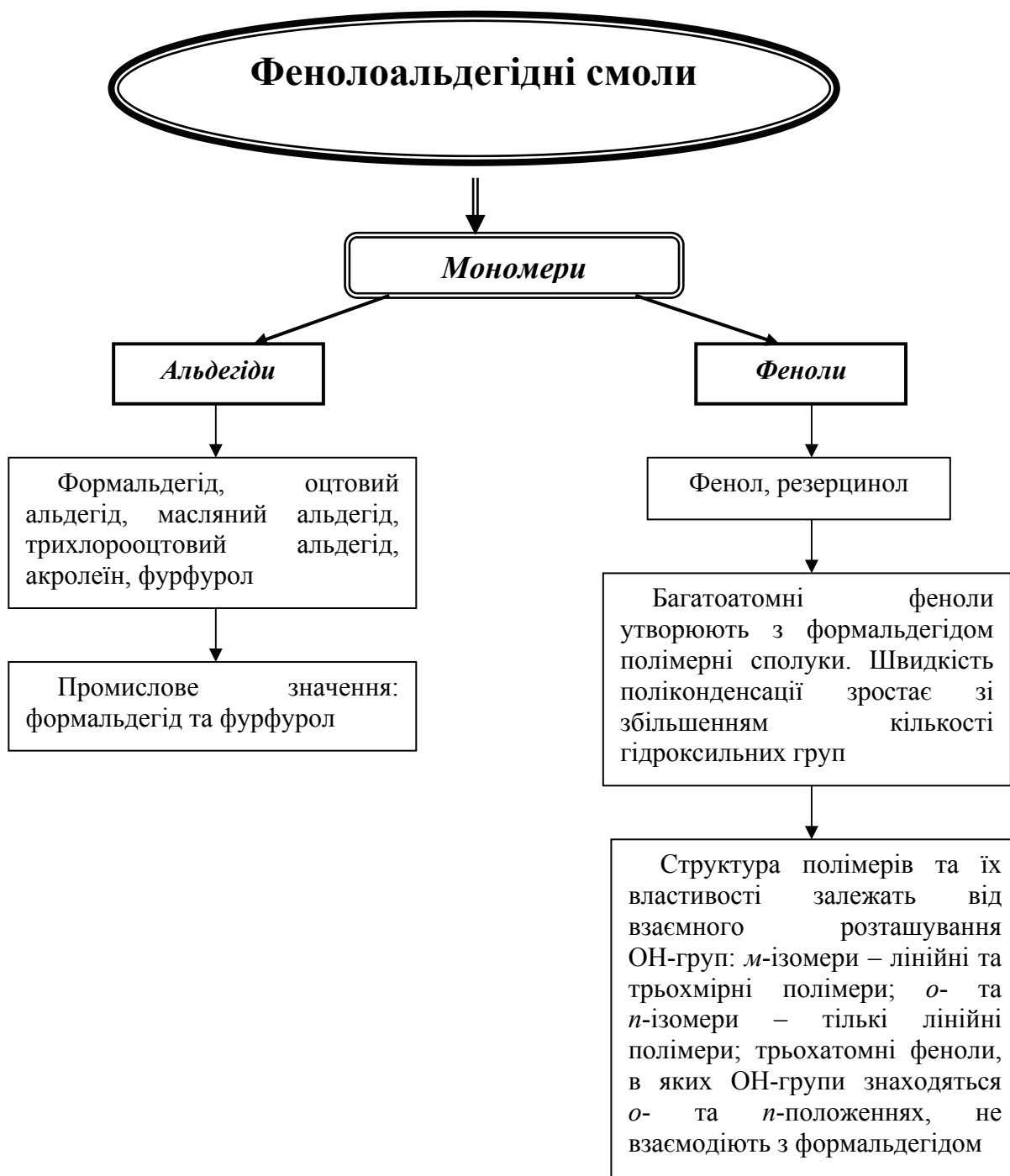
Умови: < -20 °С.

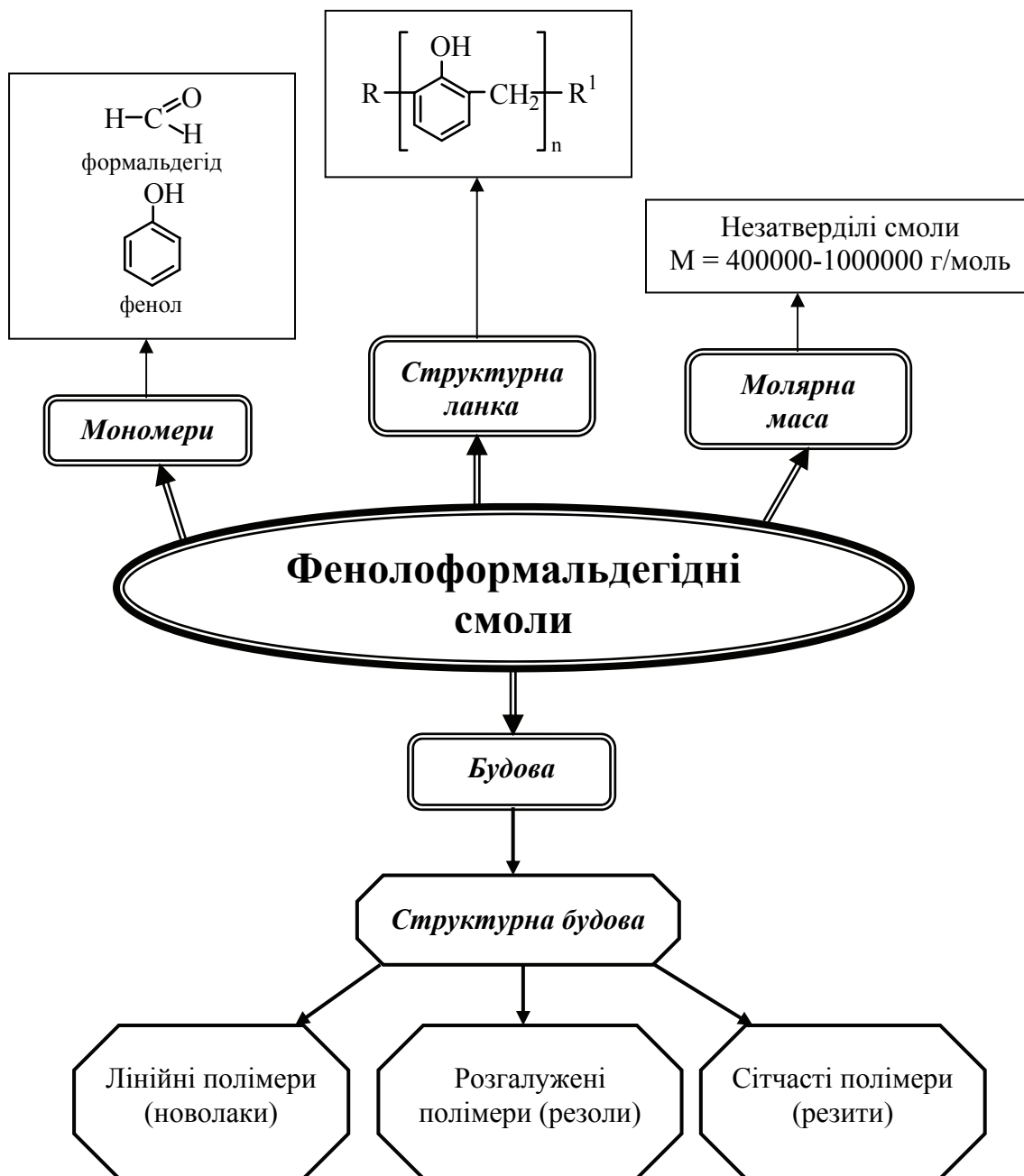


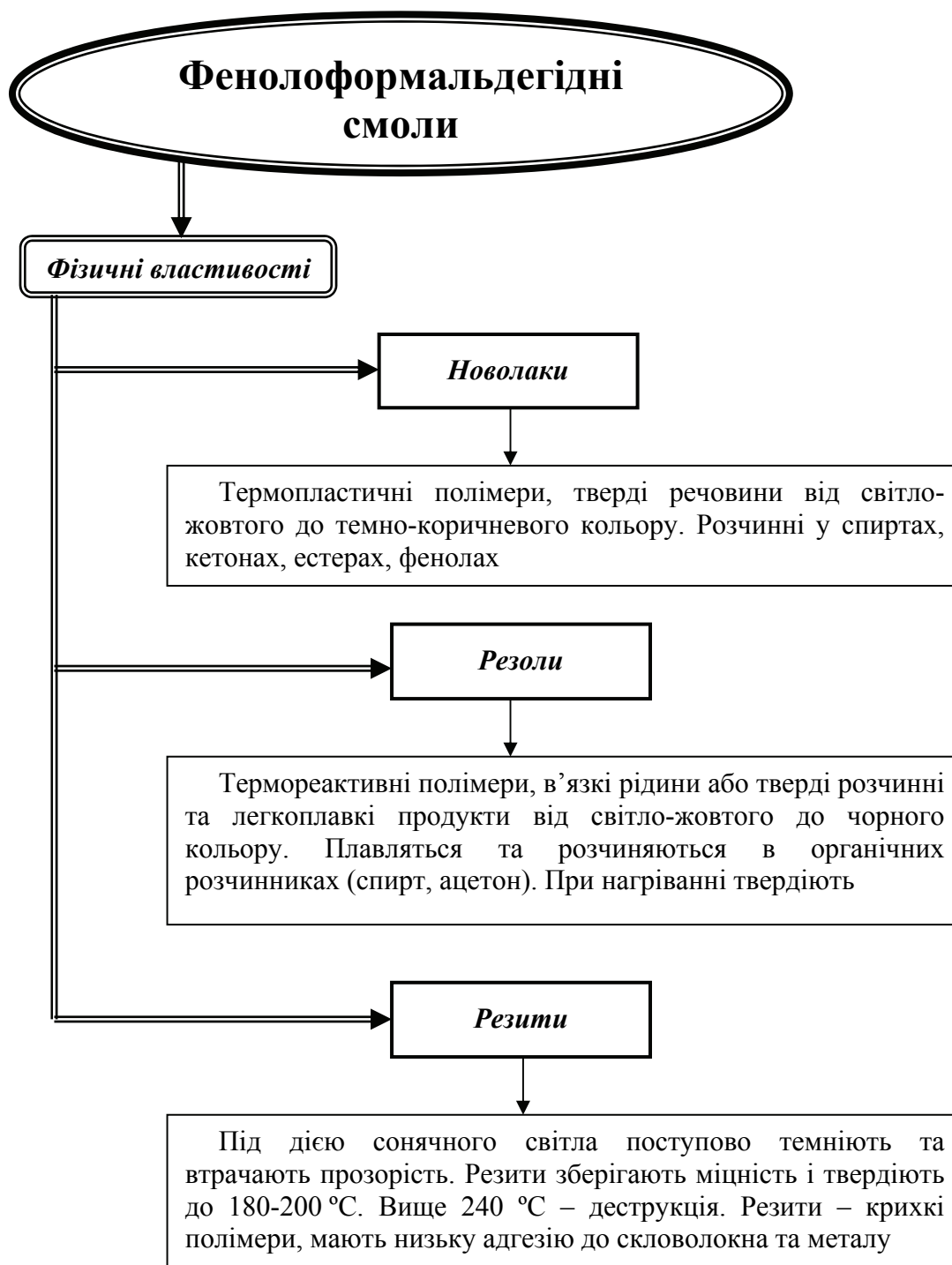
Мономер: триоксан.

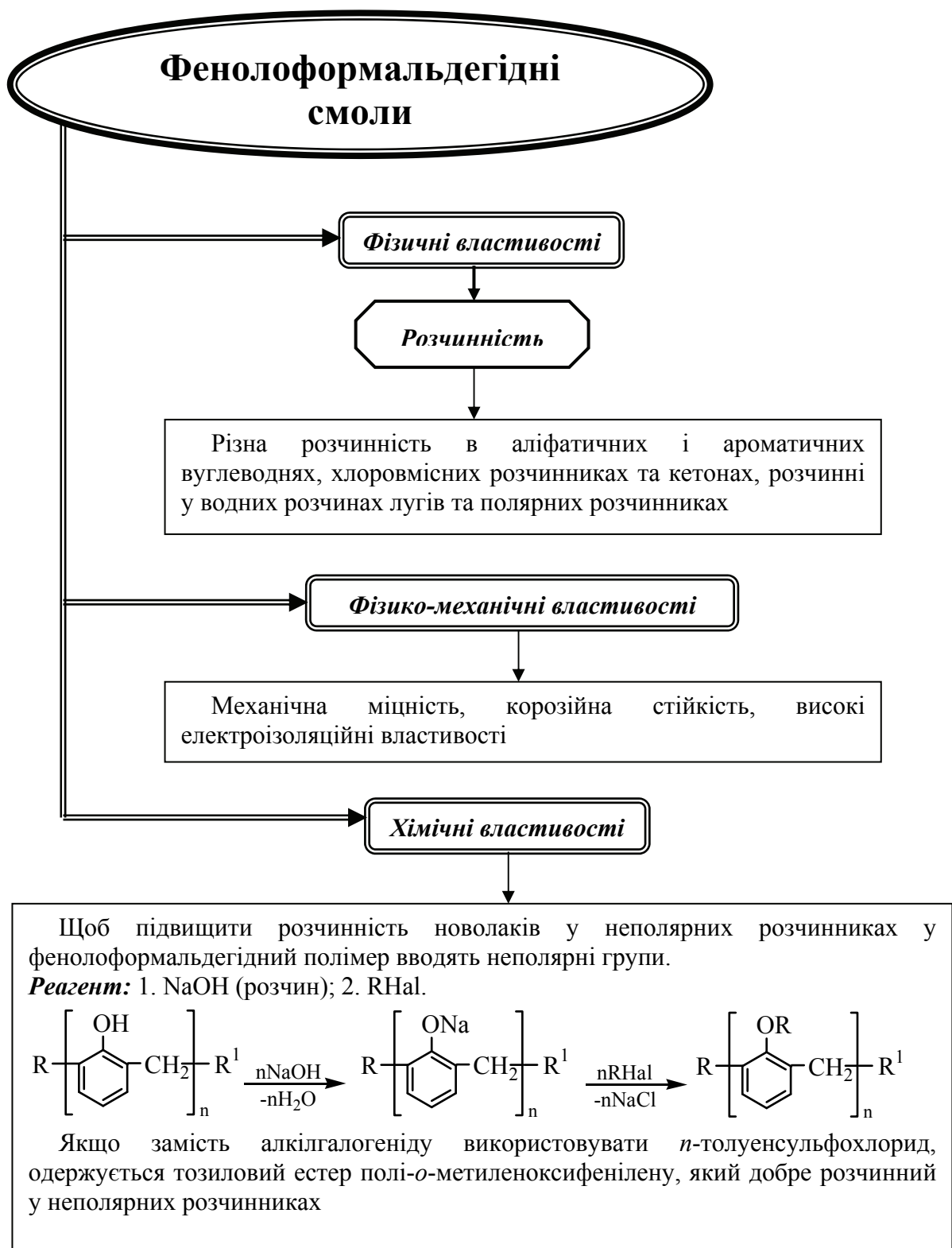
Умови: kat (BF₃), γ-промені.











Фенолоформальдегідні СМОЛИ

Одержання

Новолаки

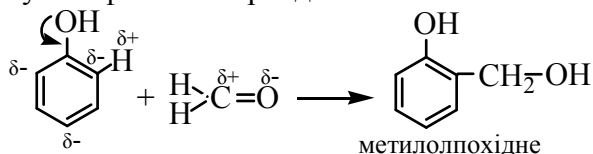
Поліконденсація

Мономери: фенол, формальдегід.

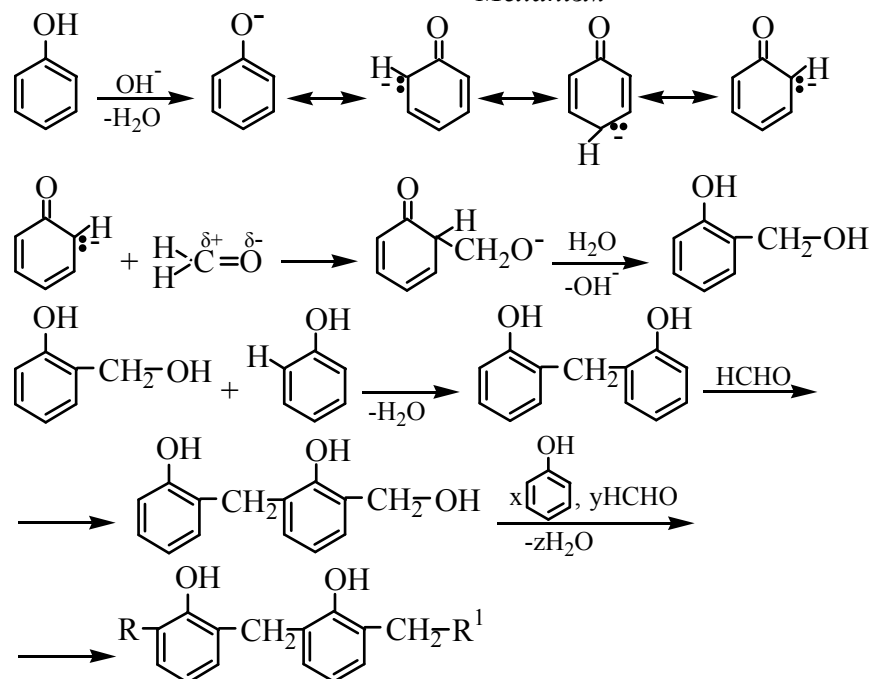
Умови: кисле або лужне середовище, нагрівання.

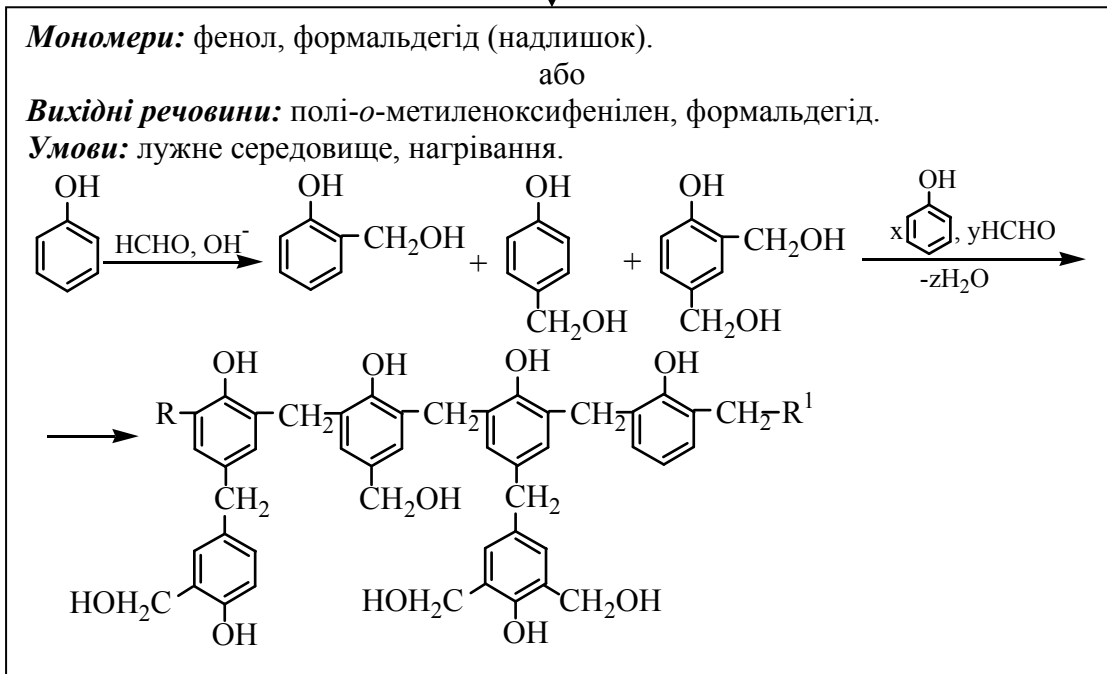
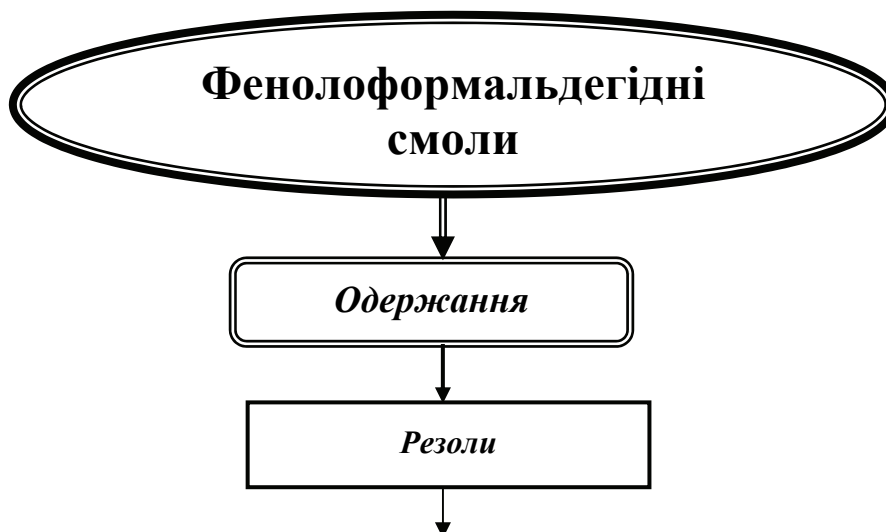
Співвідношення: фенол:формальдегід – 7:6 – утворюється лінійний полімер.

Для фенолу – реакція електрофільного заміщення; для формальдегіду – нуклеофільного приєднання.



Механізм





Фенолоформальдегідні смоли

Одержання

Резити

Мономери: фенол, формальдегід (надлишок).

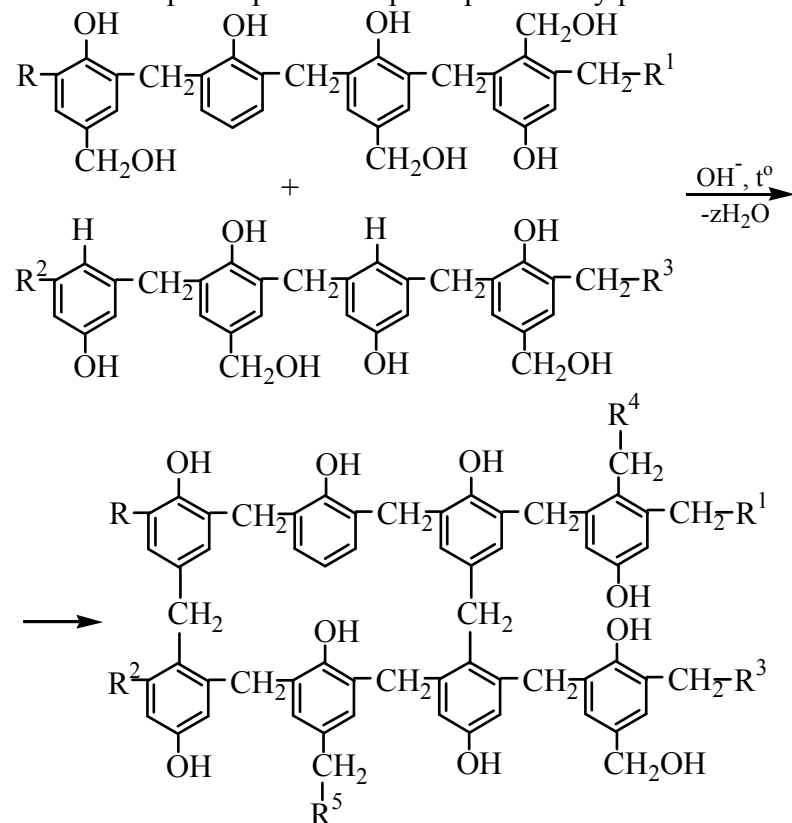
Умови: кисле або лужне середовище, нагрівання.
або

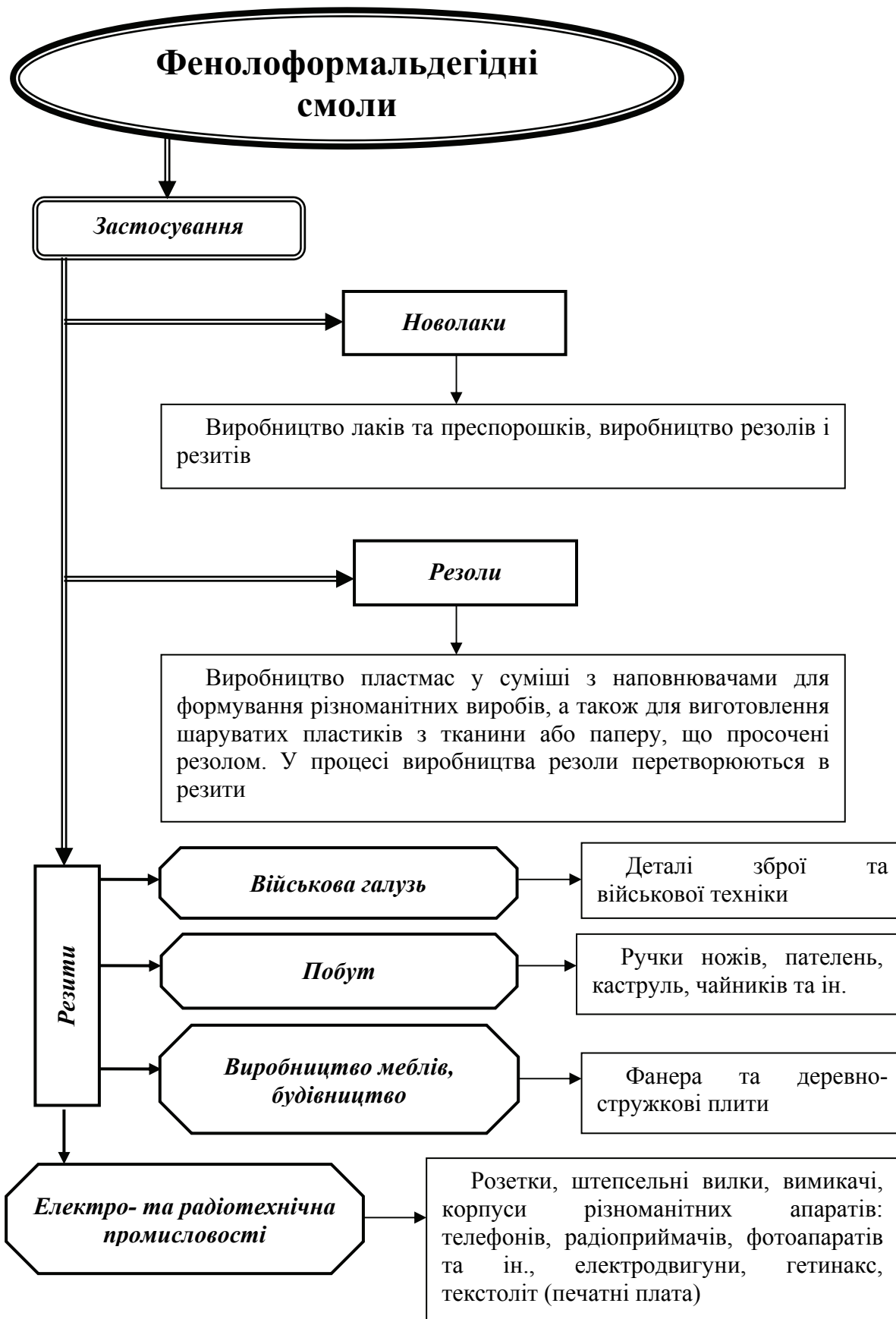
Вихідна речовина: новолак або резол.

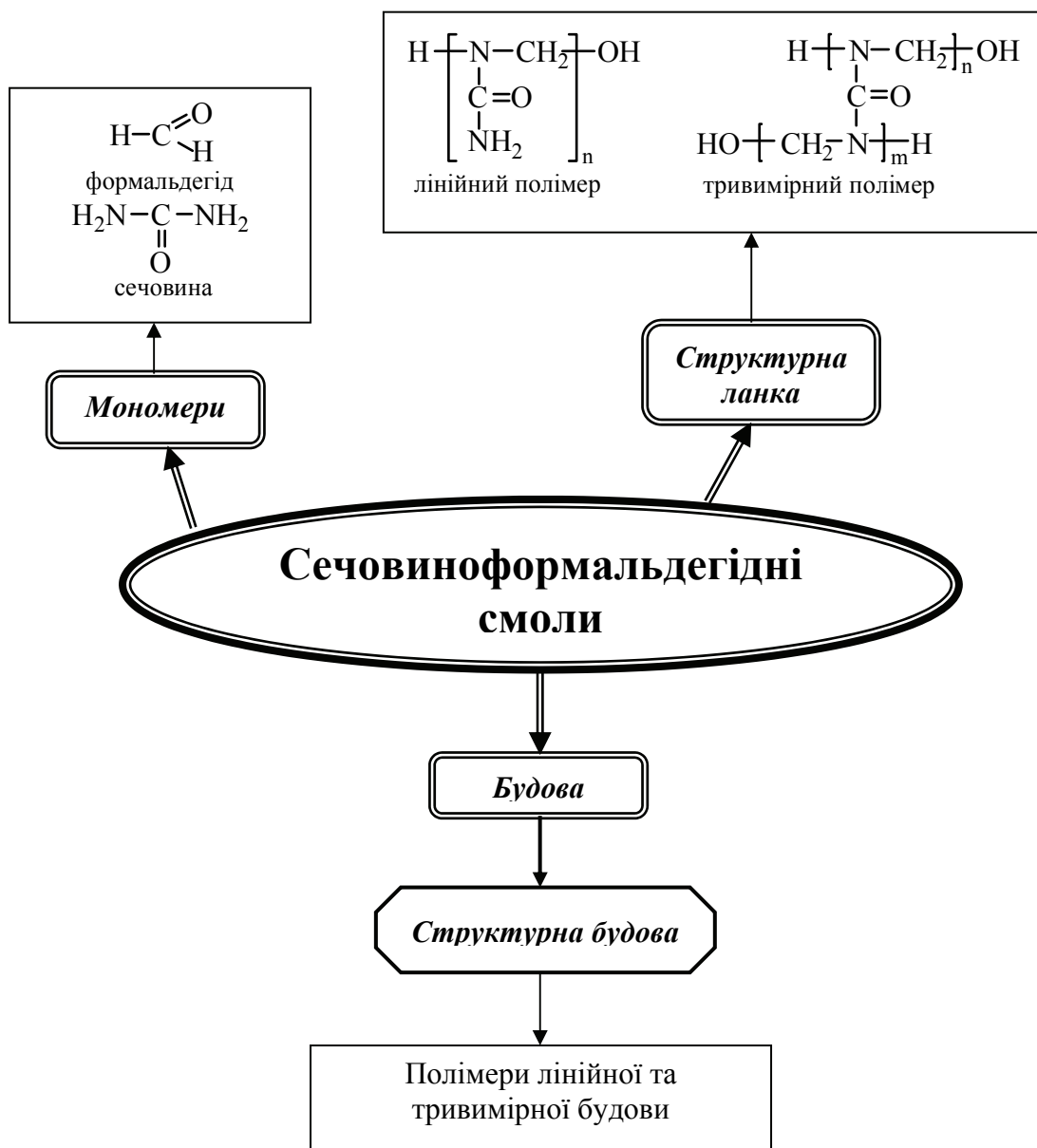
Реагент: формальдегід.

Умови: кисле або лужне середовище, нагрівання.

Резоли при нагріванні перетворюються у резити.









Сечовиноформальдегідні смоли

Одержання

Поліконденсація

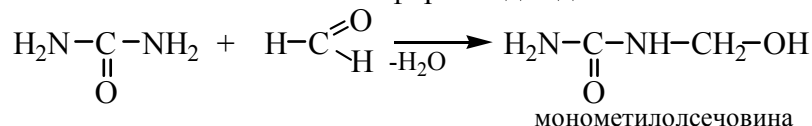
Хімізм процесу

Перша стадія

Мономер: сечовина, формальдегід.

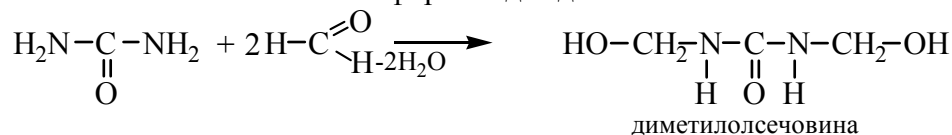
Умови: нейтральне або слабкокисло середовище.

Співвідношення: сечовина:формальдегід – 1:1.

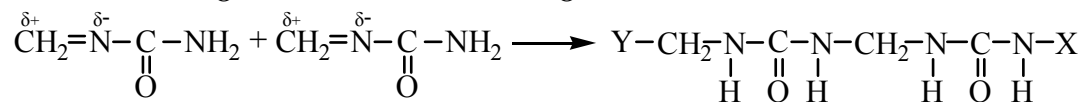
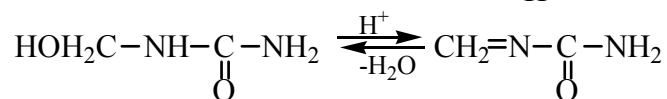
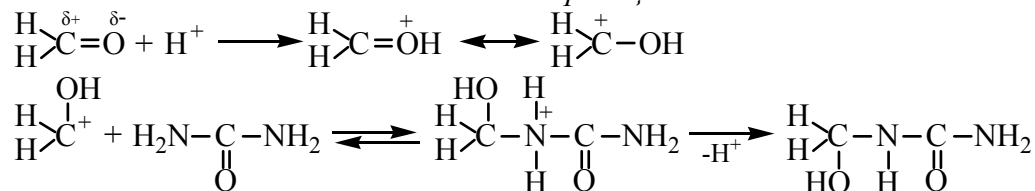


Умови: нейтральне або слабколужне середовище.

Співвідношення: сечовина:формальдегід – 1:2.



Механізм реакції



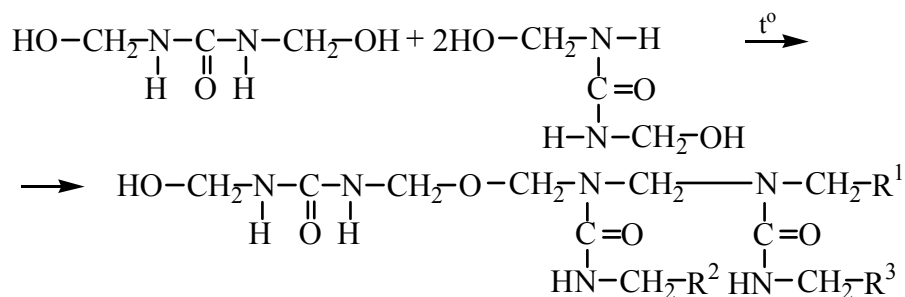
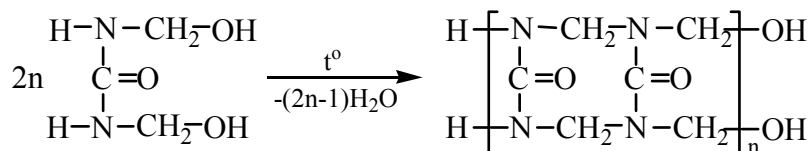
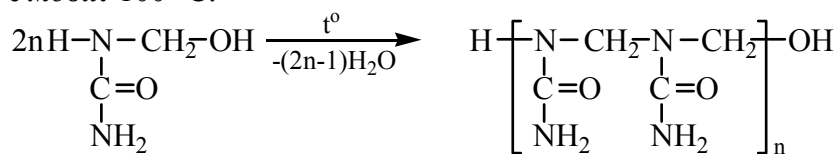
Реакція поліконденсації відбувається доволі глибоко. Ступінь полімеризації 10-20 структурних ланок

Сечовиноформальдегідні смоли

Одержання

*Хімізм процесу
Друга стадія*

Умови: 100 °С.



Продукти відносно легкоплавкі, чутливі до дії води, іноді розчинні

Сечовиноформальдегідні смоли

Одержання

У зв'язку з високою чутливістю процесу поліконденсації до зміни кислотності середовища одержання сечовино-формальдегідних смол необхідно проводити при певних значеннях pH на кожній стадії процесу

Регулювання pH досягається зменшенням співвідношення сечовини та формальдегіду на різних стадіях процесу, введенням тіосечовини, діціанаміду, фенолу та ін.

Для проходження реакції поліконденсації з необхідною швидкістю необхідно слабкокислое середовище ($pH = 4,5-5,0$), але для усунення у подальшому збільшення в'язкості необхідно знизити ступінь кислотності та підтримувати її в межах $pH = 5,5-6,5$. Для цього додають в реакційну масу солі лужних металів слабких кислот, які володіють буферною дією, регулюють pH середовища

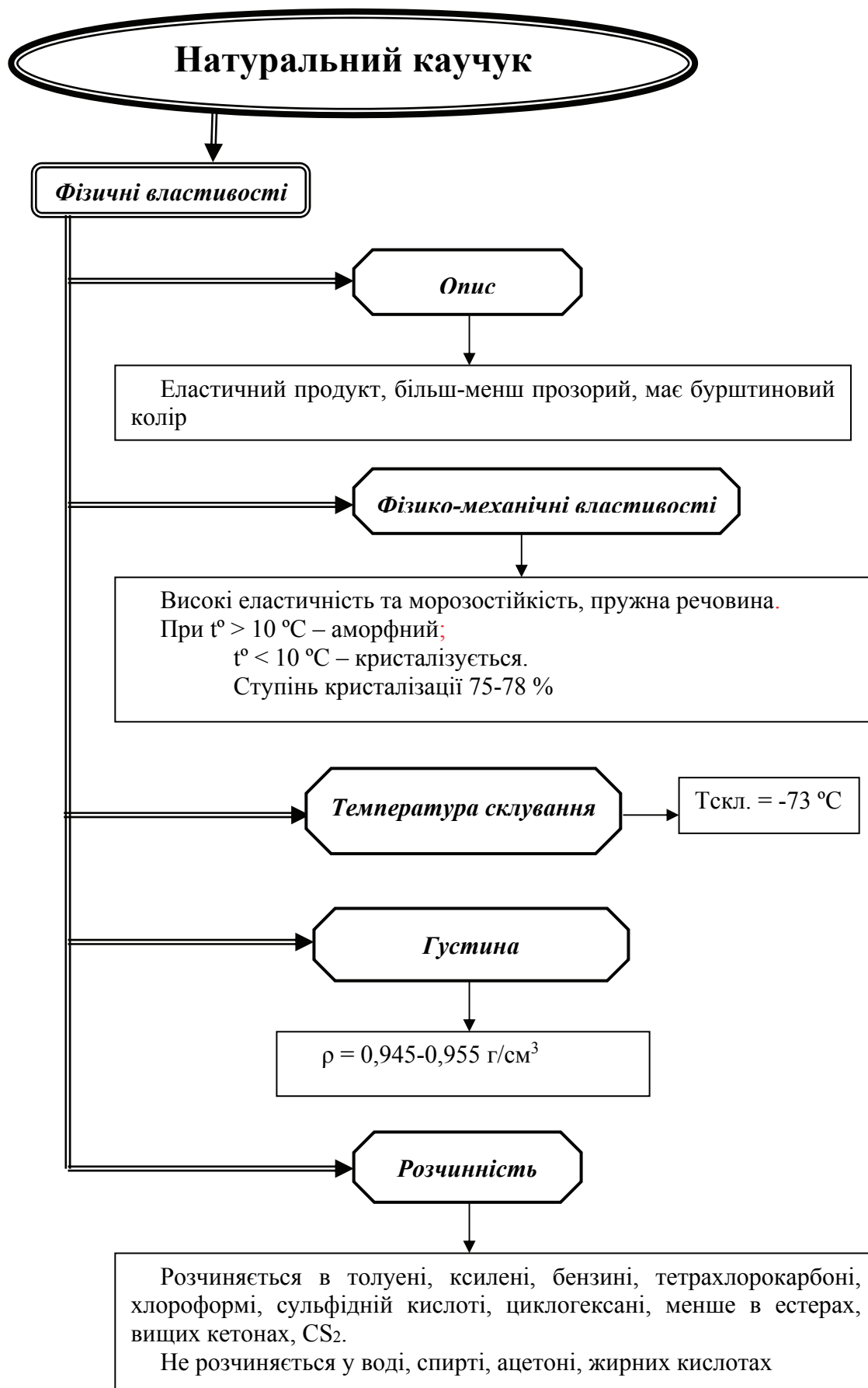
На стадії висушування смоли для запобігання желатинізації необхідне нейтральне середовище ($pH = 6,5-7,5$), яке досягається введенням соди. На останній стадії поліконденсації для отвердіння смоли необхідно знову збільшити кислотність до $pH = 3,5-4,5$, що досягається введенням твердих органічних кислот або продуктів їхньої конденсації з багатоатомними спиртами, кислих солей, жирних кислот та ін.

Регулятором кислотності реакційної маси може бути уротропін, який регулює також і швидкість реакції смолоутворення, яка збільшується йонами гідрогену. Використовуючи регулюючу дію уротропіну, можна проводити реакцію при нетривалому нагріванні або на холоді

Для прискорення отвердіння смоли при гарячому пресуванні необхідно вводити прискорювачі (органічні кислоти), температура плавлення яких повинна знаходитися в межах температур гарячого пресування. Взаємодія рідкої смоли з розплавленою кислотою приводить до різкого підвищення кислотності, а це – до збільшення швидкості отвердіння та швидкості пресування







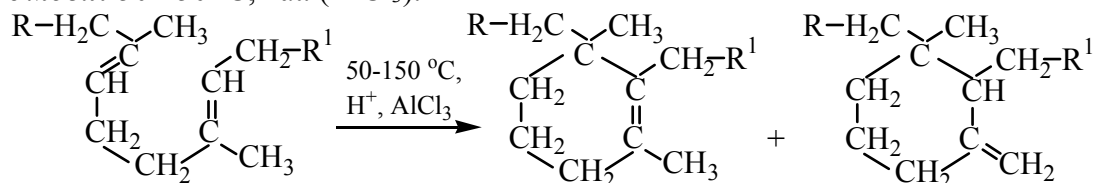
Натуральний каучук

Хімічні властивості

Натуральний каучук має високу реакційну здатність: взаємодіє з киснем, галогенами, воднем, малеїновим ангідридом, тіокислотами та меркаптаном

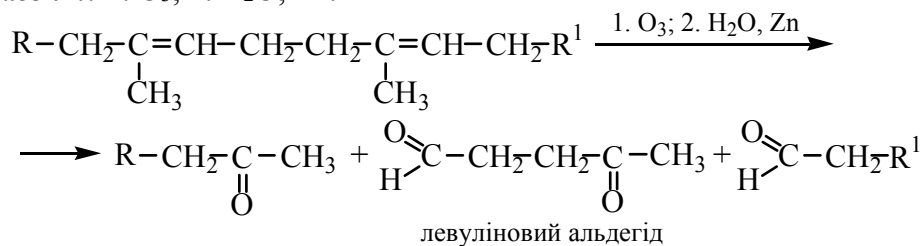
Циклізація

Умови: 50-150 °C, kat. (AlCl₃).



Озоноліз

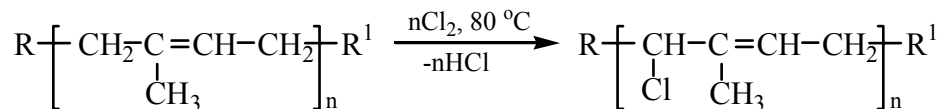
Реагент: 1. O₃; 2. H₂O, Zn.



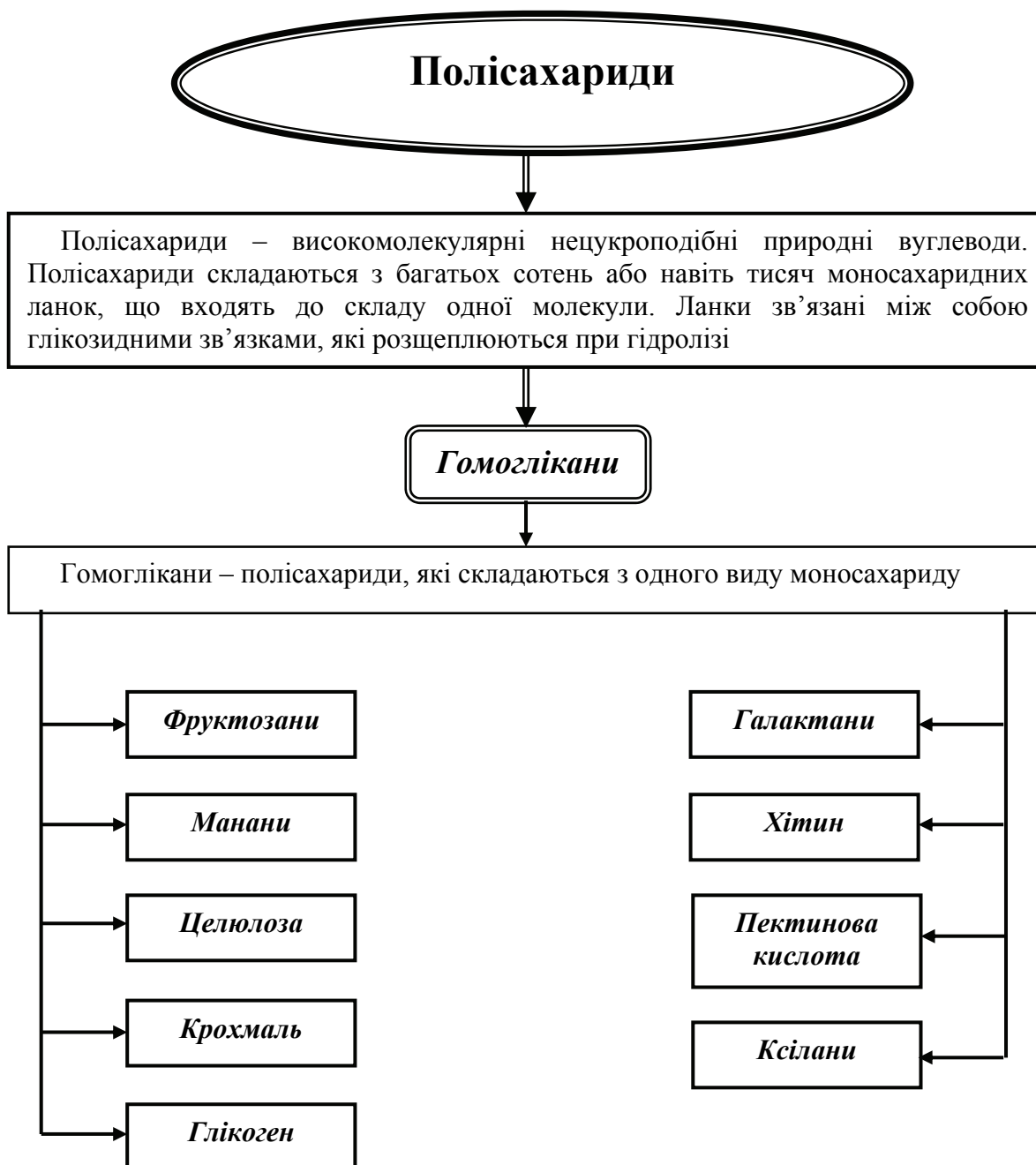
Хлорування

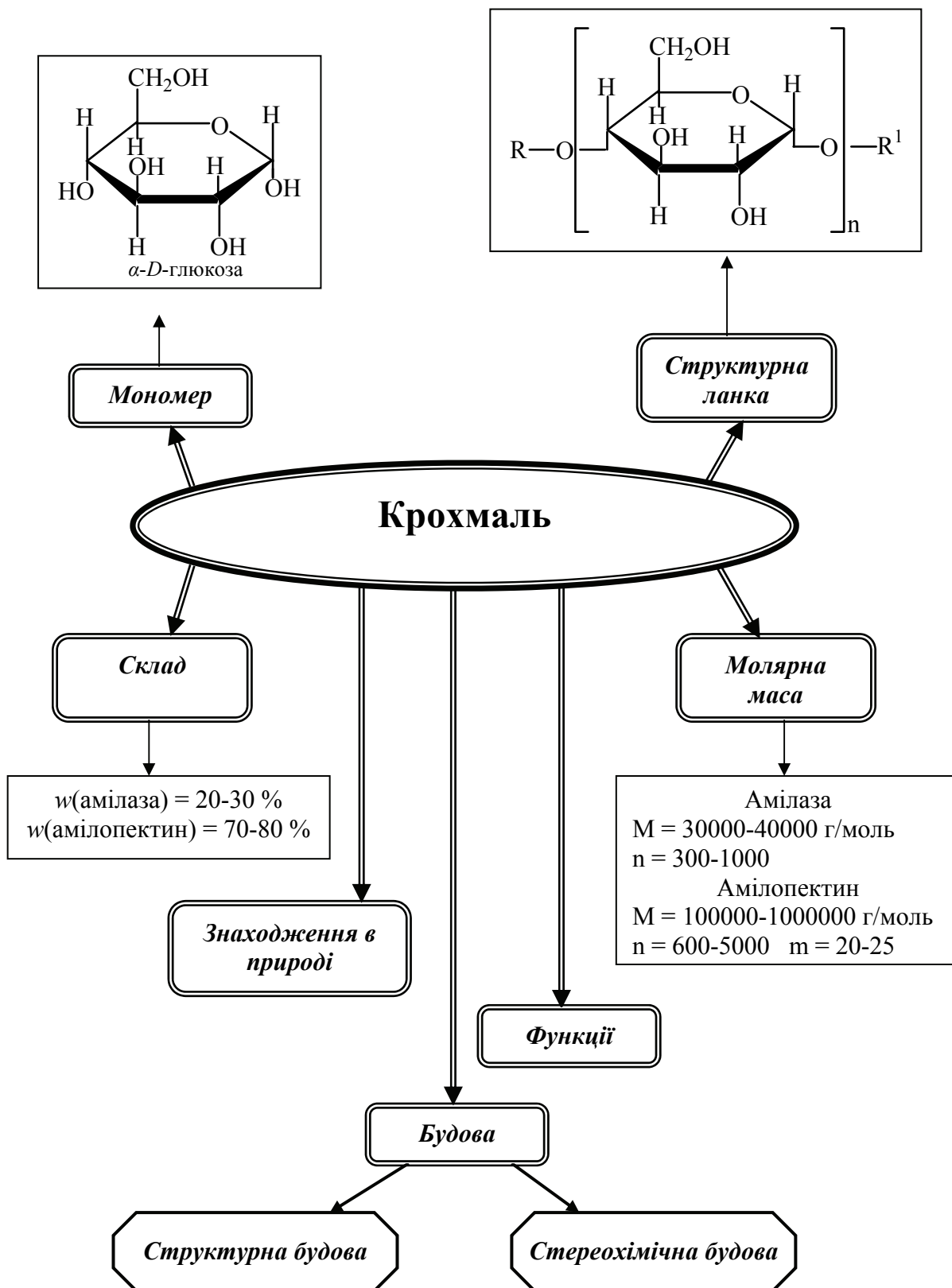
Реагент: Cl₂.

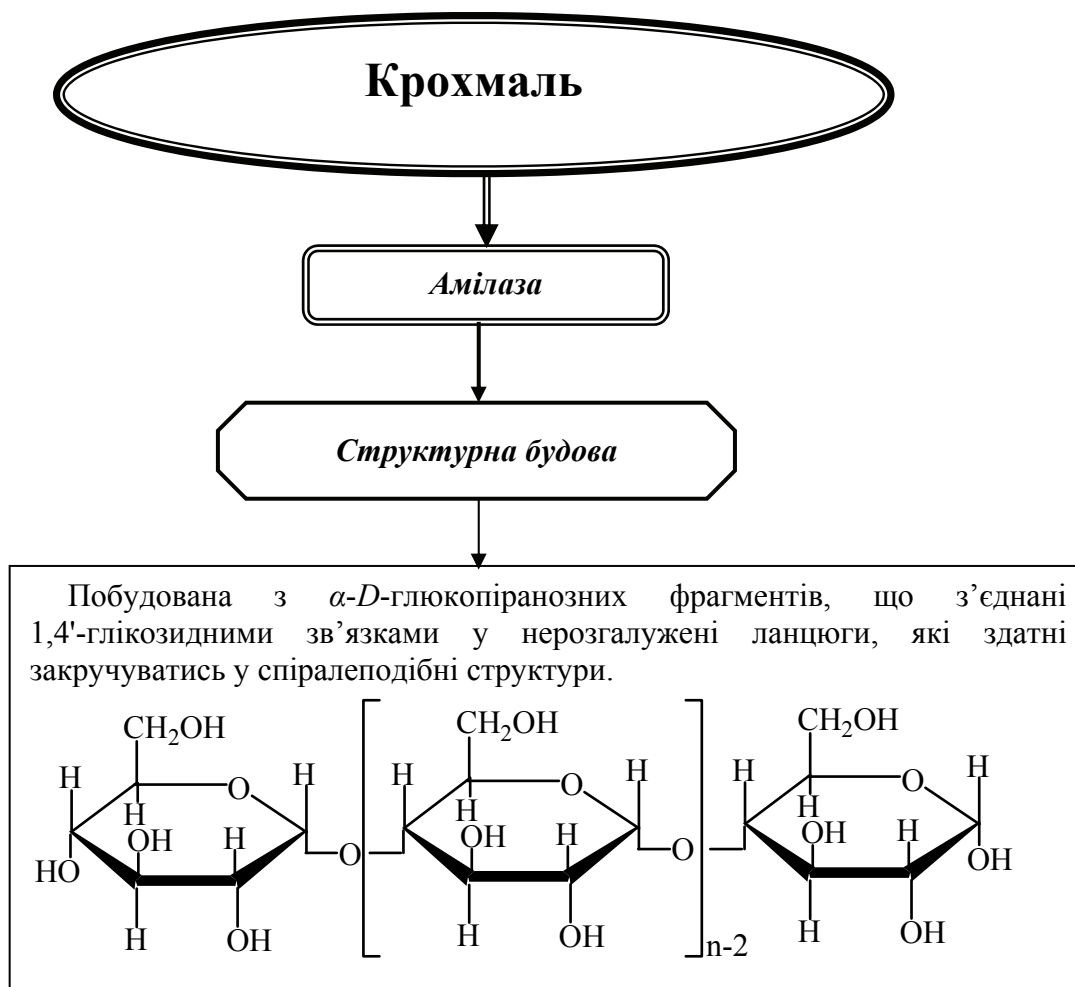
Умови: 80 °C.

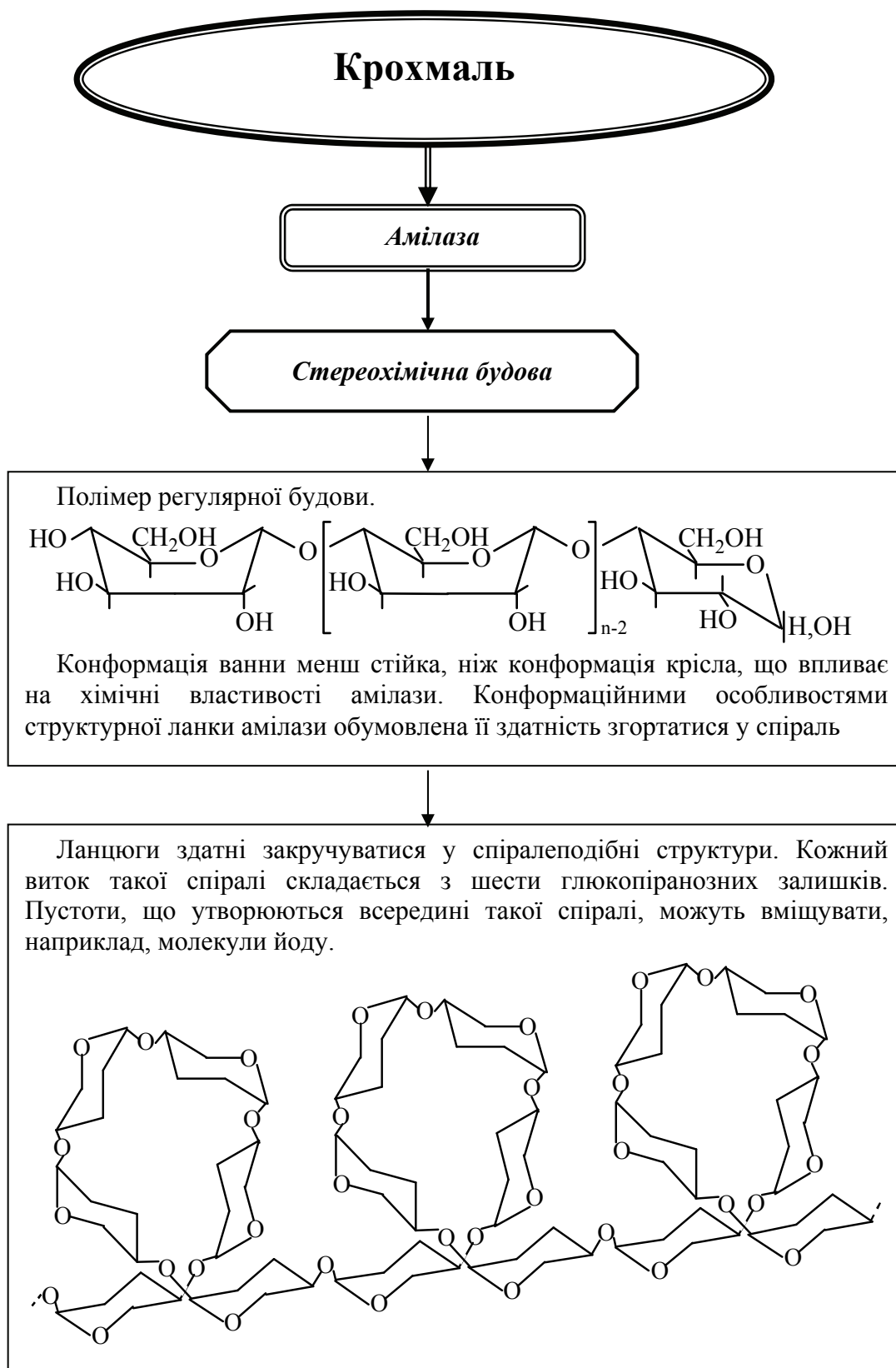










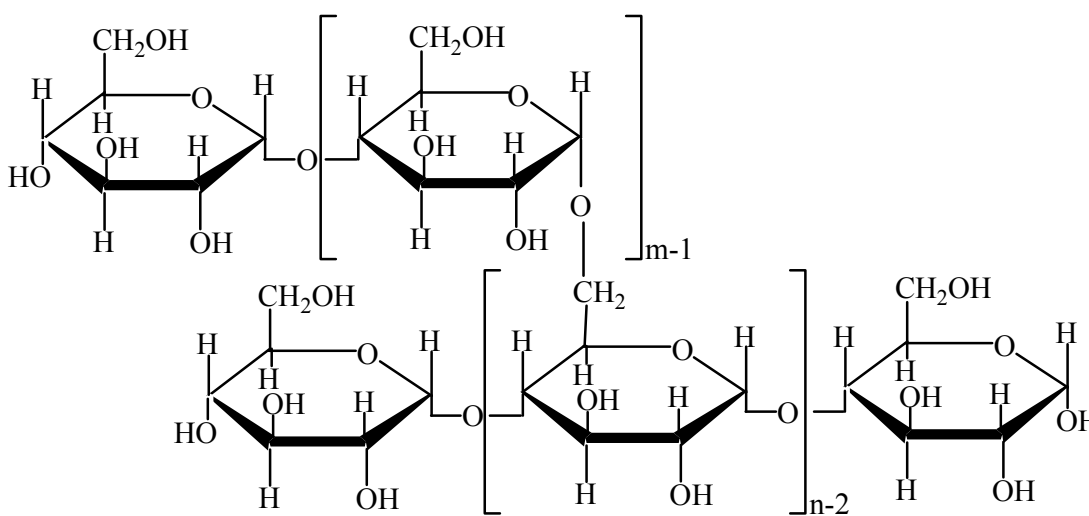


Крохмаль

Амілопектин

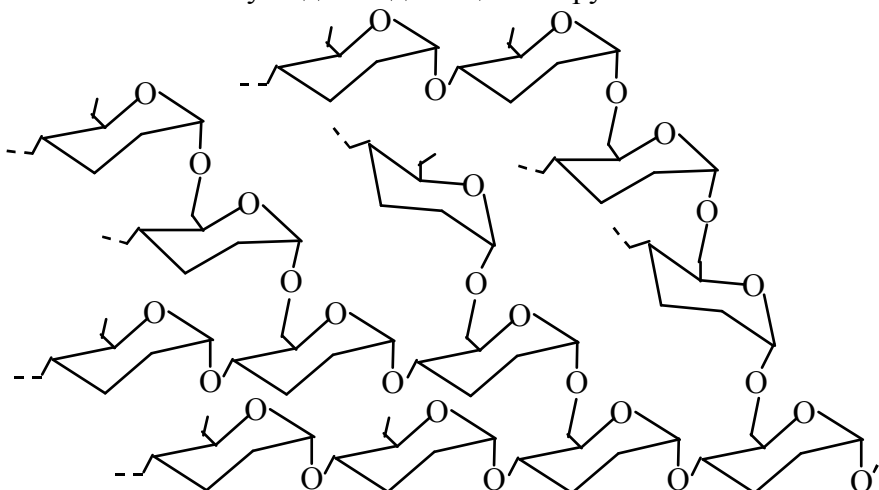
Структурна будова

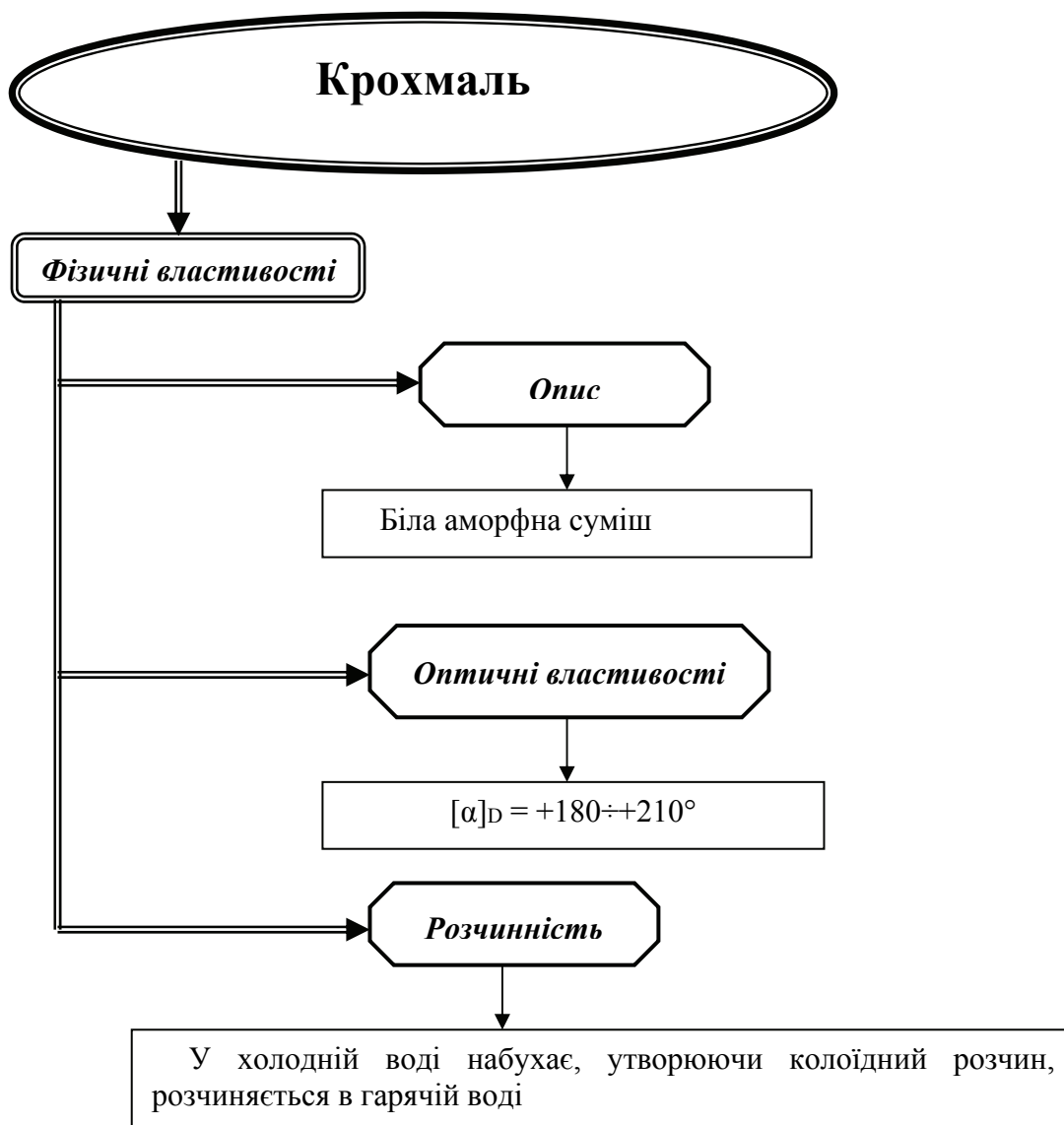
Полісахарид з розгалуженою будовою, який складається із залишків α -D-глюкози, з'єднаних 1,4'-глікозидними зв'язками. Розгалуження виникає внаслідок сполучення деяких молекул α -D-глюкози 1,6'-глікозидними зв'язками.

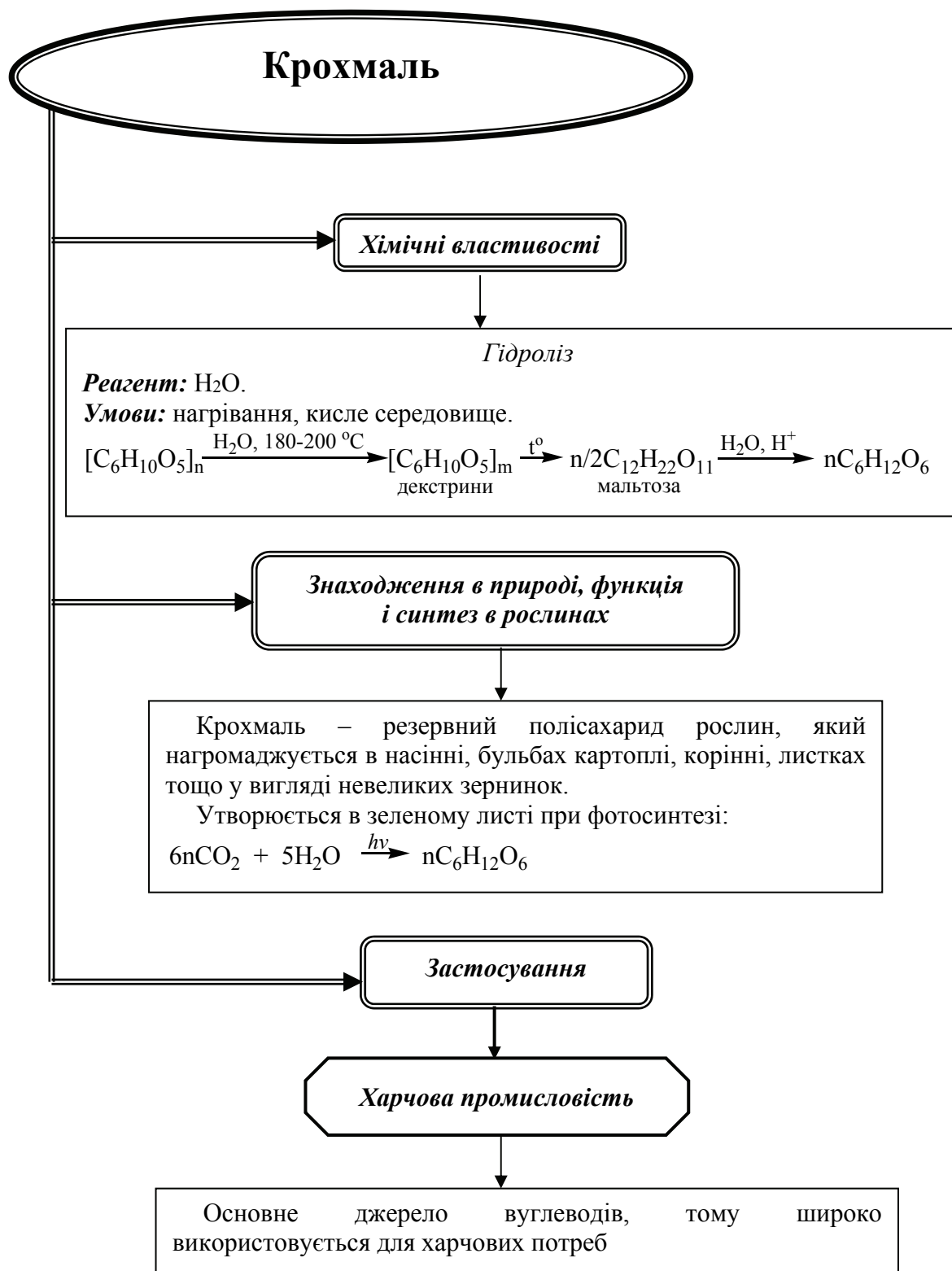


Стереохімічна будова

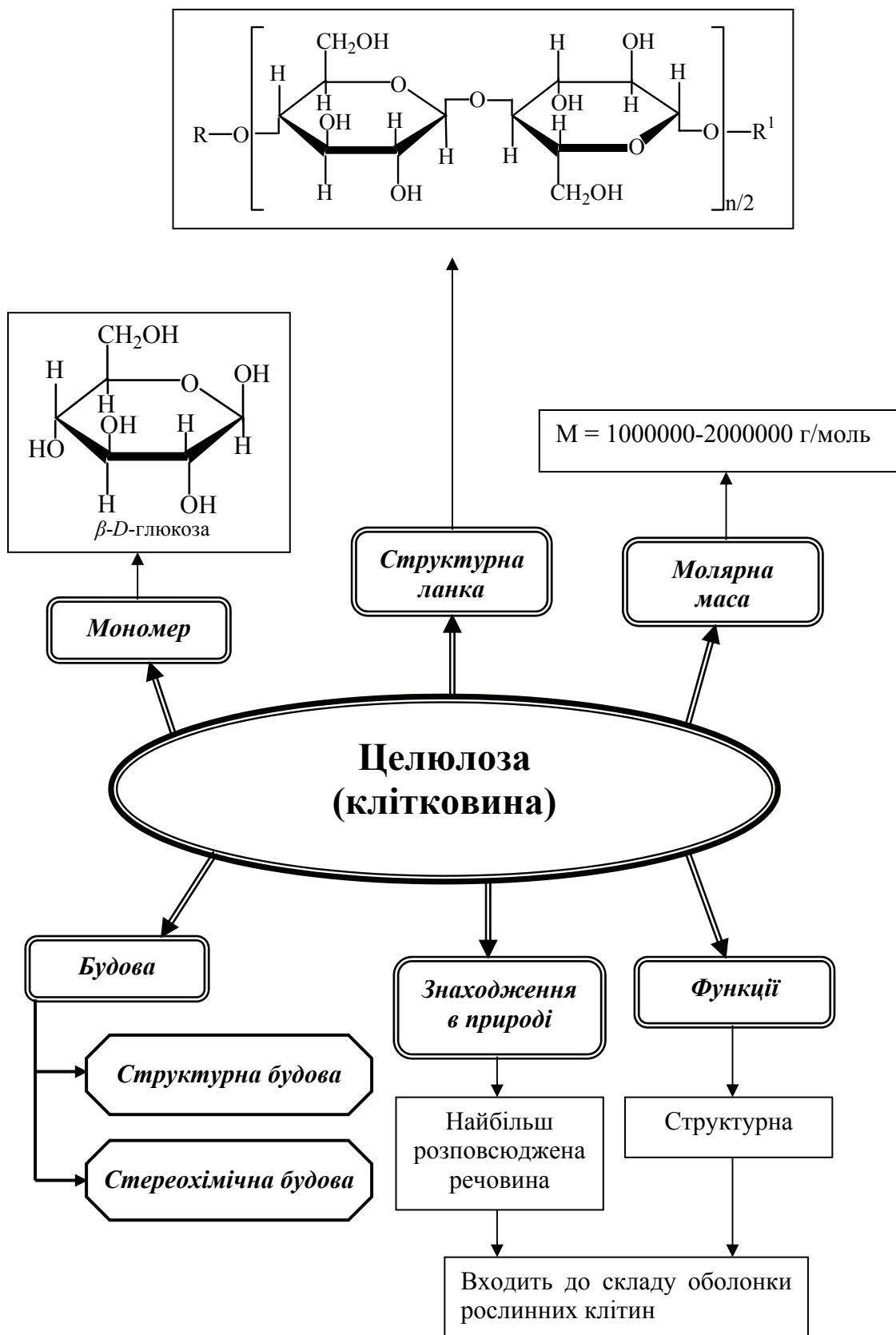
Як і амілаза амілопектин утворює йодний комплекс, який має червоний колір. існує лінійна залежність між ступенем розгалуження й довжиною хвилі поглинання у видимій ділянці спектру.







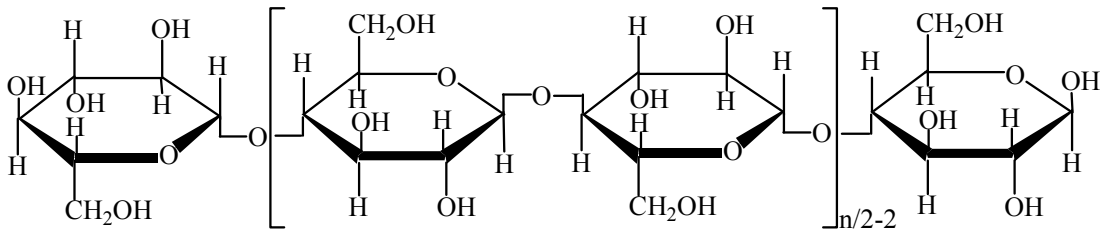




Целюлоза

Структурна будова

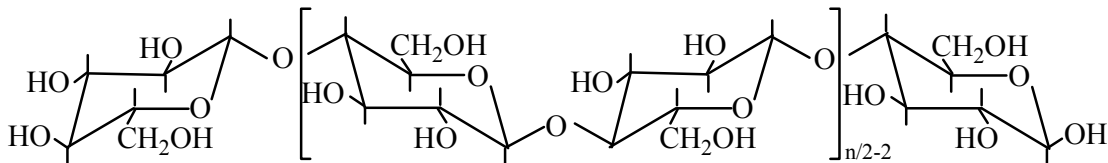
Полісахарид, побудований із залишків β -D-глюкози за участю β -1,4'-глікозидних зв'язків аналогічно целобіозі:

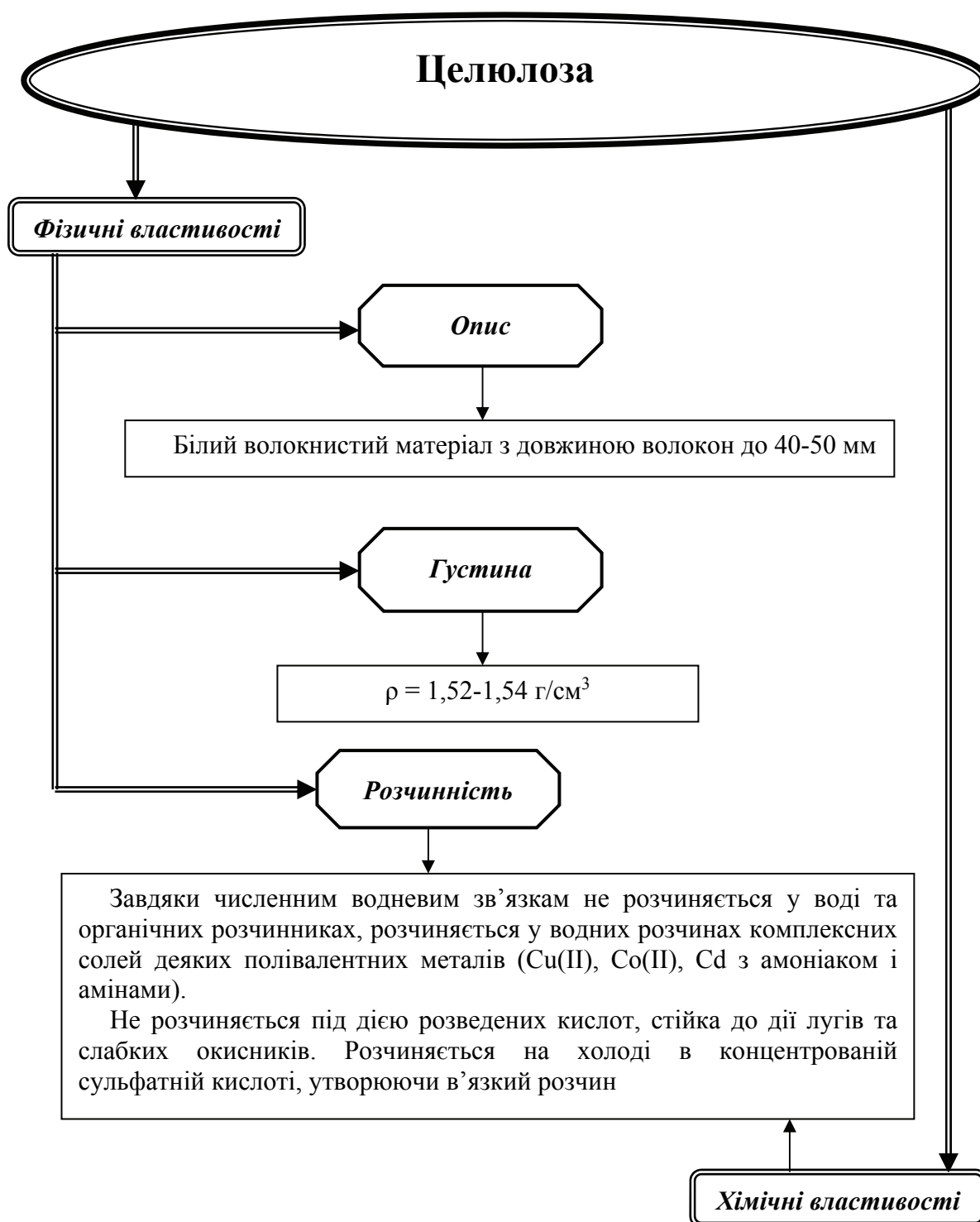


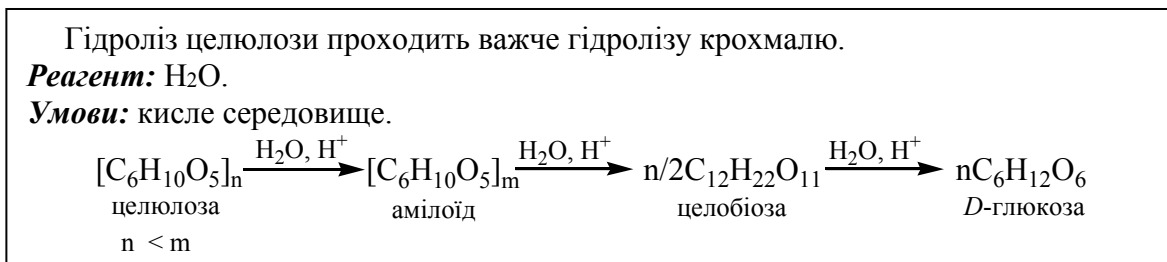
Ланцюги целюлози витягнуті та укладені пучками, вони утримуються один біля одного міжмолекулярними водневими зв'язками між сусідніми OH-групами. Пучки заплетені таким чином, що утворюються структури подібні мотузкам, які в свою чергу групуються, утворюючи волокна. У деревині целюлозні мотузки оточені лігніном, що утворює структури, які можна порівняти з армованим бетоном

Стереохімічна будова

Стереорегулярна будова. Ангідро-D-глюкопіранозна ланка глюкози знаходиться в конформації С-1, яка більш стійка. В конформації С-1 у β -D-глюкопіранози всі гідроксильні групи екваторіальні:





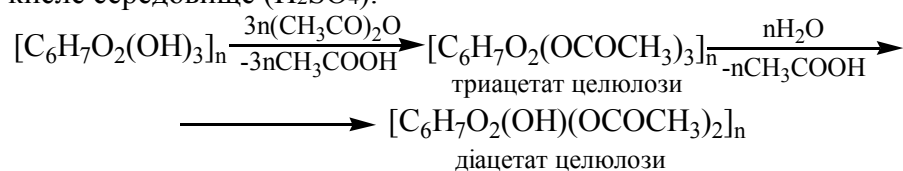


Хімічні властивості целюлози

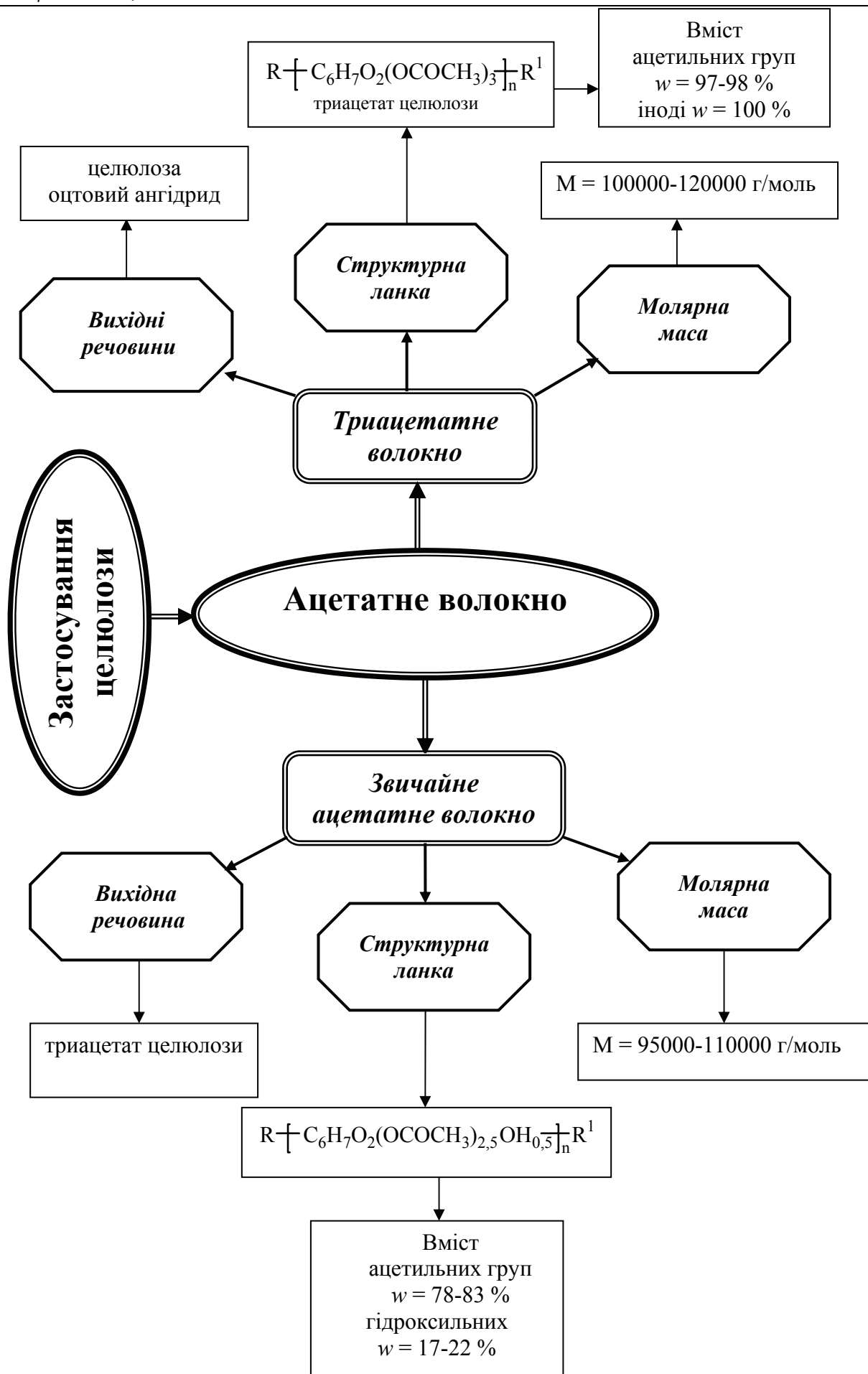
Ацилювання

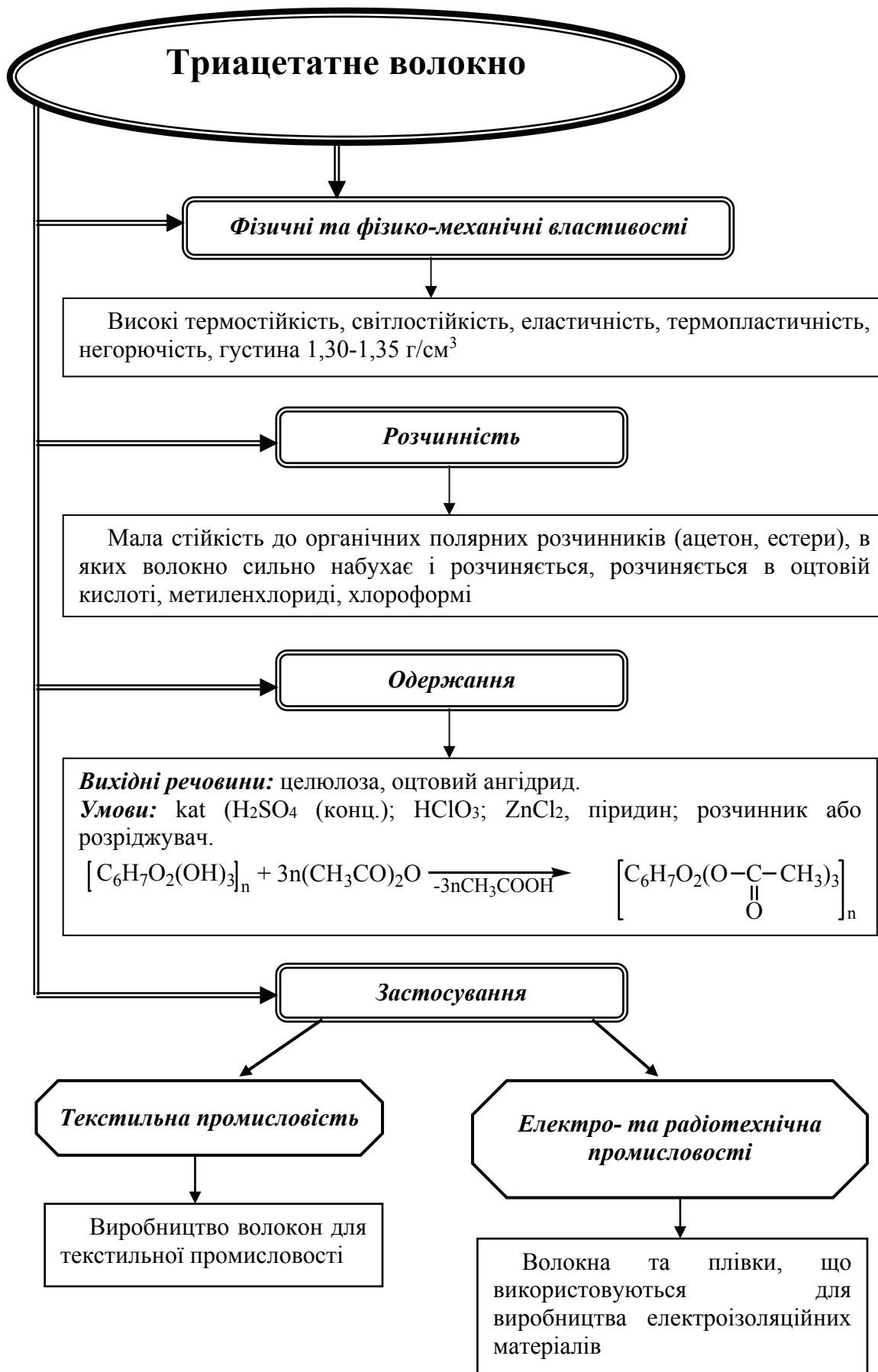
Реагент: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$.

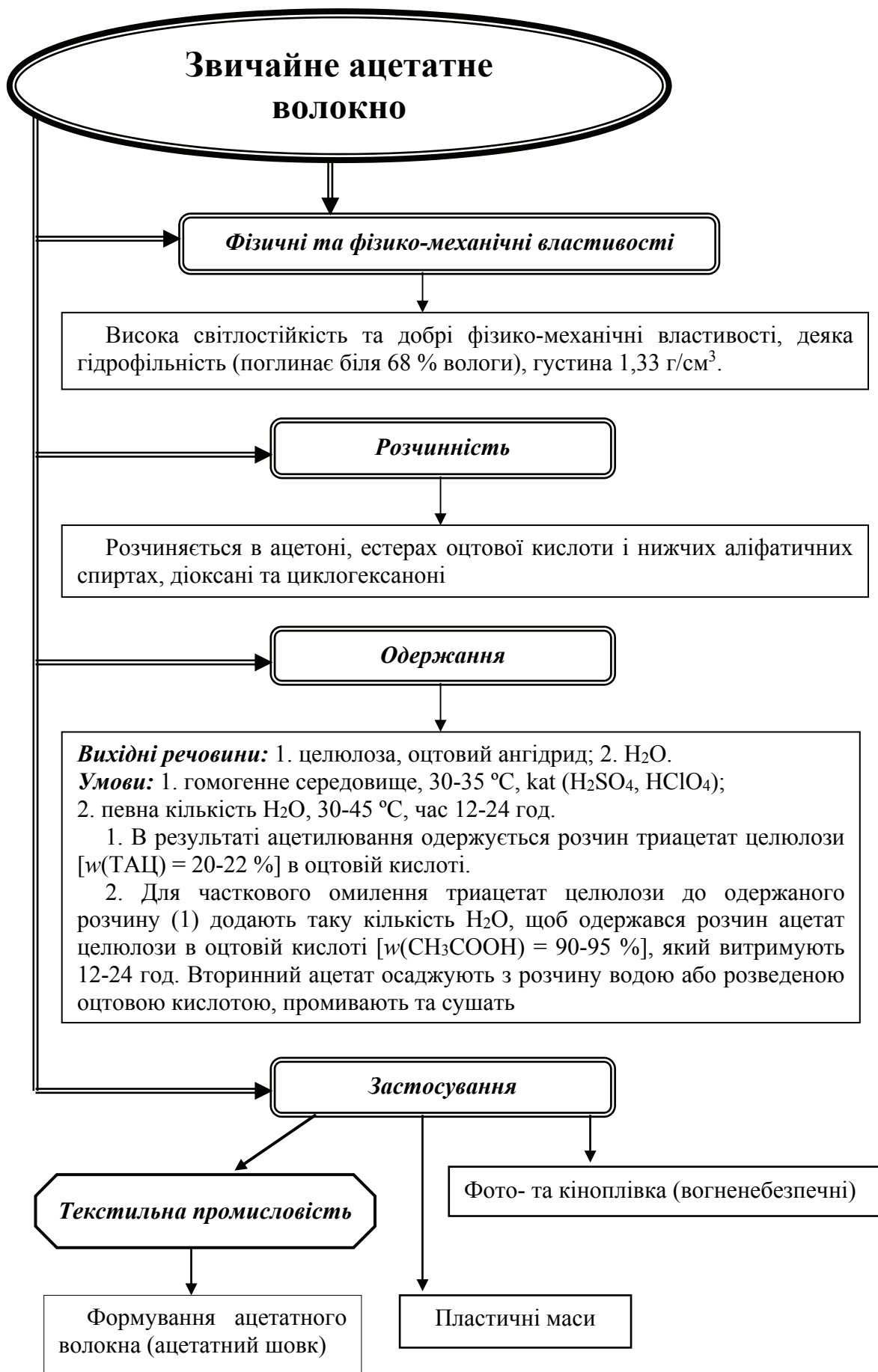
Умови: кисле середовище (H_2SO_4).



Триацетат целюлози нерозчинний в органічних розчинниках. Діацетат целюлози розчинний в органічних розчинниках.







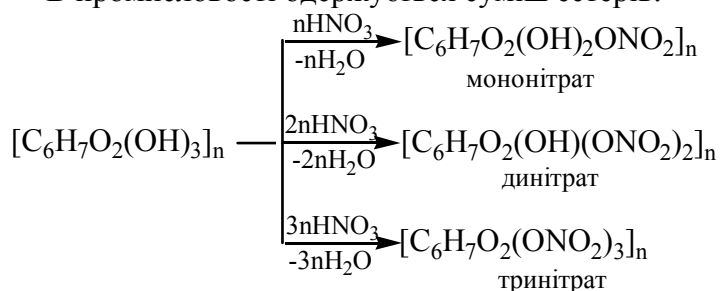
Хімічні властивості целюлози

Нітрування

Реагент: HNO₃, H₂SO₄.

Властивості та галузь застосування цього продукту залежить від ступеня нітрування.

В промисловості одержується суміш естерів:



Піроксилін (тринітратцелюлози)

Нітрат з високим
ступеням естерифікації
[w(N) = 11,5-14 %]

Застосування:
виробництво бездимного
пороху, вогнебезпечної
фото- та кіноплівки

Колоксилін (суміш моно- та динітроцелюлози)

Нітрат з низьким
ступеням естерифікації
[w(N) = 11-12 %]

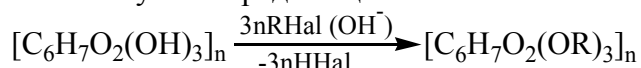
Застосування:
нітролак і колодій; суміш
колоксиліну з камфорою –
сировина для виробництва
целулоїду

Хімічні властивості целюлози

Алкилування

Реагент: CH₃Cl або (CH₃O)₂SO₂; C₂H₅Cl; C₆H₅CH₂Cl.

Умови: лужне середовище.

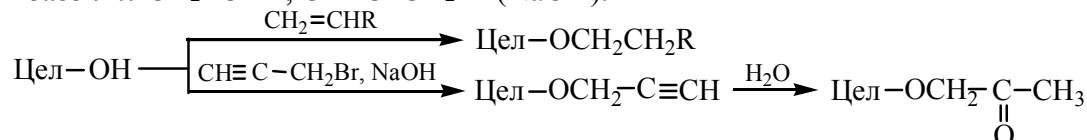


Такі замісники як –OCH₃ надають полімеру розчинність у воді, залишки –O(O)CCH₃CH₂C₆H₅ – розчинність в органічних розчинниках та пластифікаторах. Етери більш хімічно стійкі, ніж естери, відрізняються високою морозостійкістю і термостабільністю.

Метил-, етил- та бензилцелюлоза застосовуються як основа лаків, плівкоутворювачів, загусників тощо

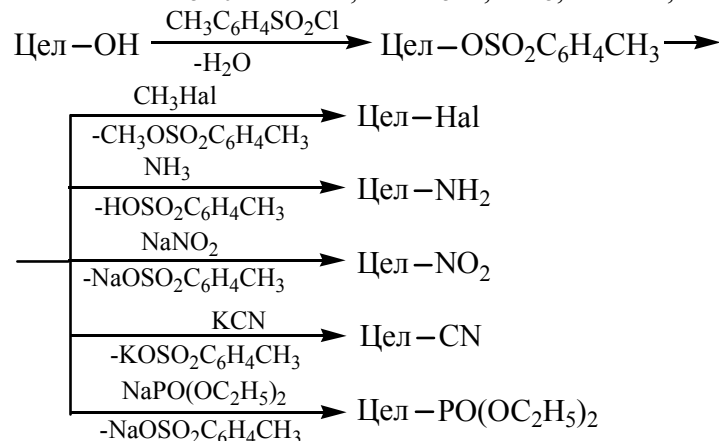
Приєднання вільних мономерів і введення потрібного зв'язку

Реагент: CH₂=CHR, CH≡C–CH₂Br (NaOH).



Нуклеофільне заміщення

Реагент: CH₃C₆H₄SO₂Cl; 2. CH₃Cl, NH₃, NaNO₂, KCN, NaPO(OC₂H₅)₂.

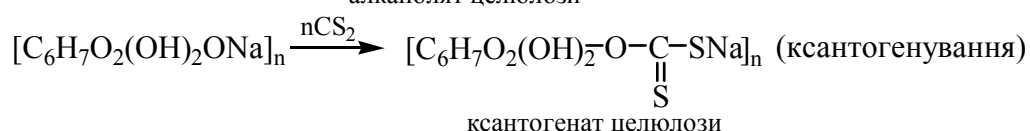
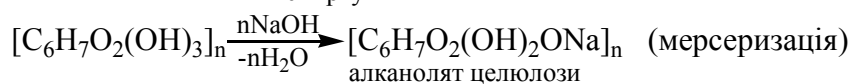
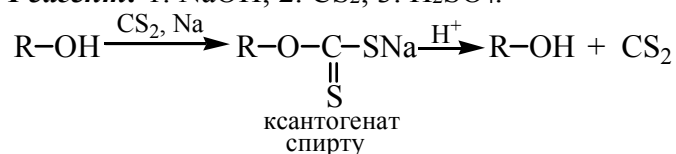


Хімічні властивості целюлози

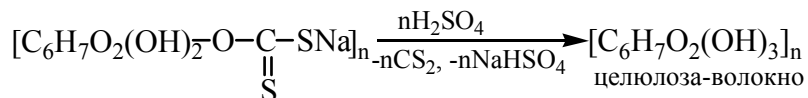
Одержання волокон

Віскозне волокно

Реагент: 1. NaOH; 2. CS₂; 3. H₂SO₄.



Лужний розчин ксантагенату целюлози – віскоза. При продавлюванні віскози крізь фільтри у кислотну ванну, целюлоза регенерується у вигляді тонких волокон, які називаються штучним волокном або віскозним шовком:



Якщо віскозу продавлювати через вузьку щілину, то целюлоза регенерується у вигляді плівки – целофану

Переваги

Доступність та дешевизна сировини, стійкість до дії органічних розчинників, довготривала стійкість до дії температури 100-120 °С, високоміцне волокно

Недоліки

Низька стійкість по відношенню до лугів і значна втрата міцності волокна у мокрому стані (до 40-50 %)

Полісахариди

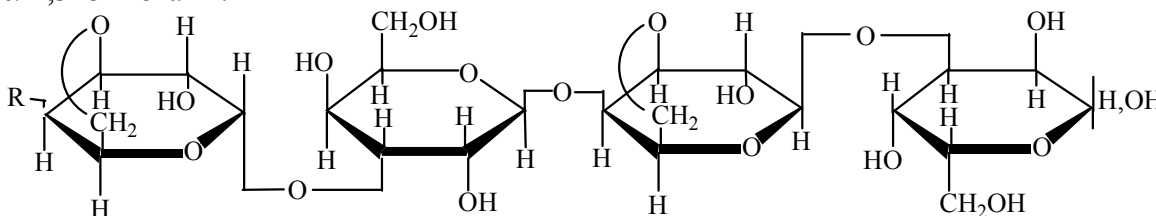
Галактани

Знаходження в природі: Входять до складу пектинових речовин, широко розповсюджені у рослинному світі. Галактани частково естерифіковані сульфатною кислотою, зустрічаються в деяких водоростях (агар, карагеніни).

Агар входить до складу червоних водоростей. Складається з двох полісахаридів: агарози і агаропектину.

Будова агарози

Агароза – сульфатований полісахарид, побудований з залишків *D*-галактози та 3,6-ангідро-*L*-галактози, які чергуються, при цьому галактоза зв'язана з ангідрогалактозою β -1,4'-зв'язками, а 3,6-ангідрогалактоза з залишками галактози – α -1,3'-зв'язками:

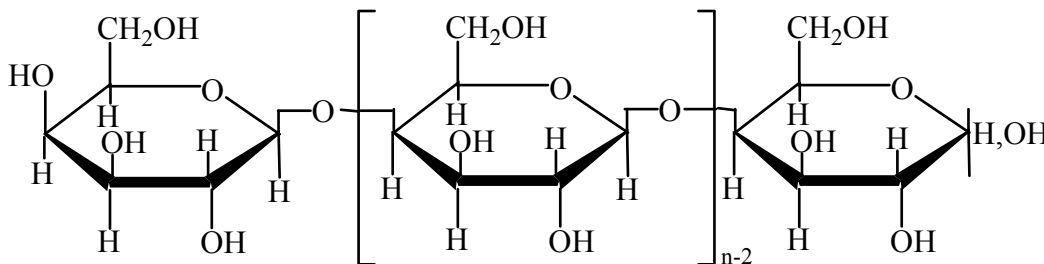


Аналогічну будову мають і деякі інші сульфатовані полісахариди червоних водоростей, наприклад, карагеніни.

Галактан, виділений з насіння люпину

Будова

Лінійна будова, ангідро-*D*-галактопіранози зв'язані β -1,4'-глікозидними зв'язками:



Полісахариди

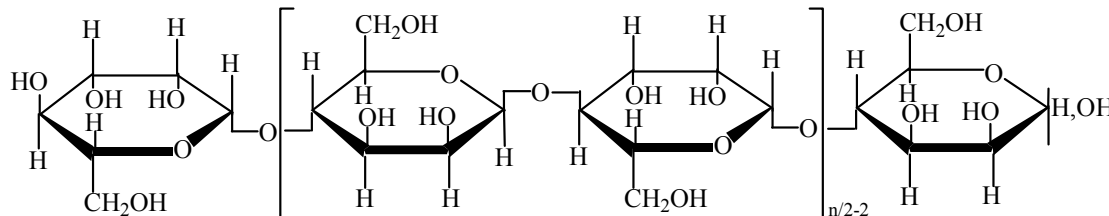
Манани

Знаходження в природі: Містяться в багатьох рослинних матеріалах, супутники целюлози в деревині. Значні кількості в кам'яному горіху та пекарських дріжджах.

Будова

Будова мананів різна. Манани дріжджів мають, як правило, розгалужену будову і різні типи зв'язків.

Манан кам'яного горіху має лінійну будову. Молекули побудовані з залишків ангідро-*D*-манопіранози, з'єднаних β -1,4'-глікозидними зв'язками:

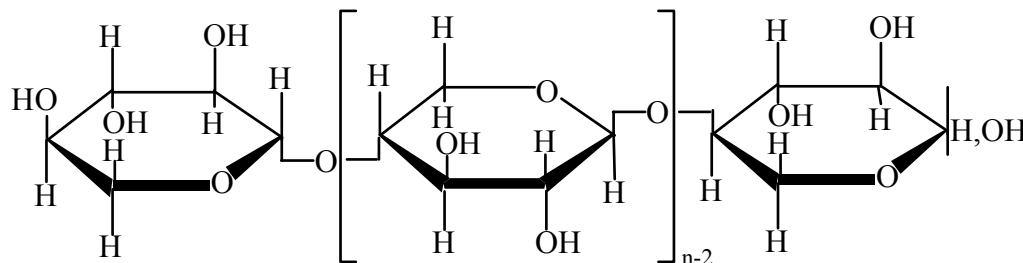


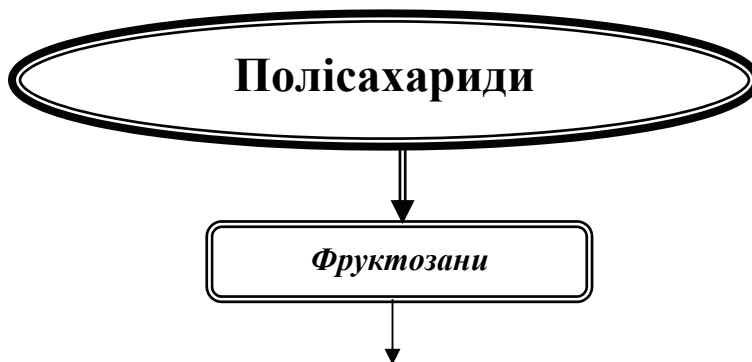
Ксилани

Знаходження в природі: Найбільш широко розповсюджений пентозан. Входить до складу деревини, міститься у великій кількості в кукурудзяних качанах, соняшниковій луззі та інших сільськогосподарських відходах.

Будова

Залежить від джерела, з якого виділений ксилан. Основний ланцюг ксилану, що виділений з соломи, побудований з залишків ангідро-*D*-ксилопіранози, з'єднаних β -1,4'-глікозидними зв'язками:



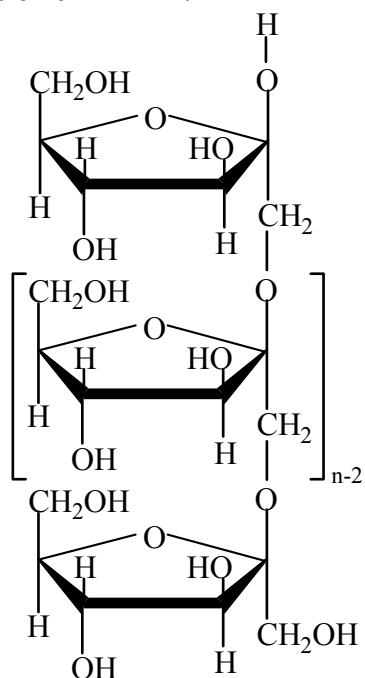


Знаходження в природі: Резервні полісахариди деяких рослин, які містяться головним чином в бульбах.

Інулін (земляна груша)

Будова

Молекули побудовані з залишків ангідрофруктофуранози, які з'єднаня в положенні 1→2:



Полісахариди

Пектинові речовини

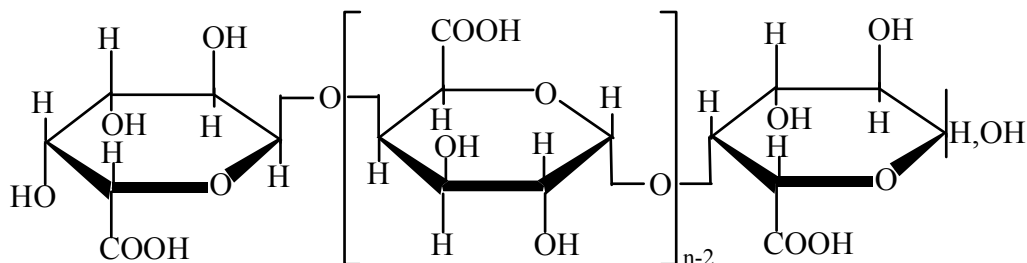
Знаходження в природі: Тканини наземних рослин та деяких водоростей.

Пектинова кислота

Будова

Молекули побудовані з залишків галактуранової кислоти, зв'язаних α -1,4'-глікозидними зв'язками.

Частина карбоксильних груп пектинової кислоти естерифікована метиловим спиртом:



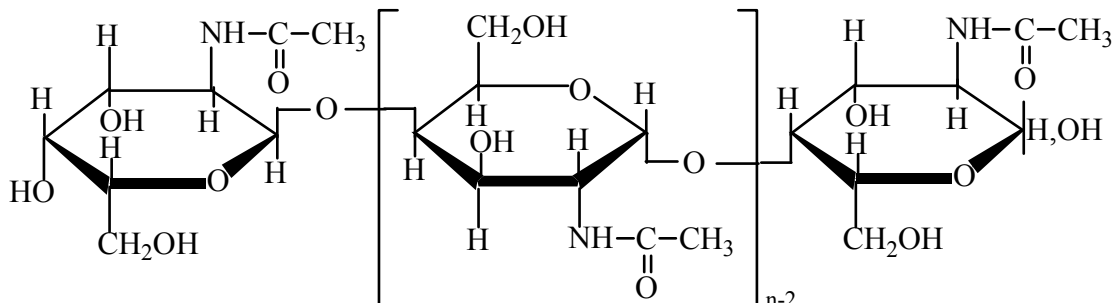
Амінополісахариди

Хітин

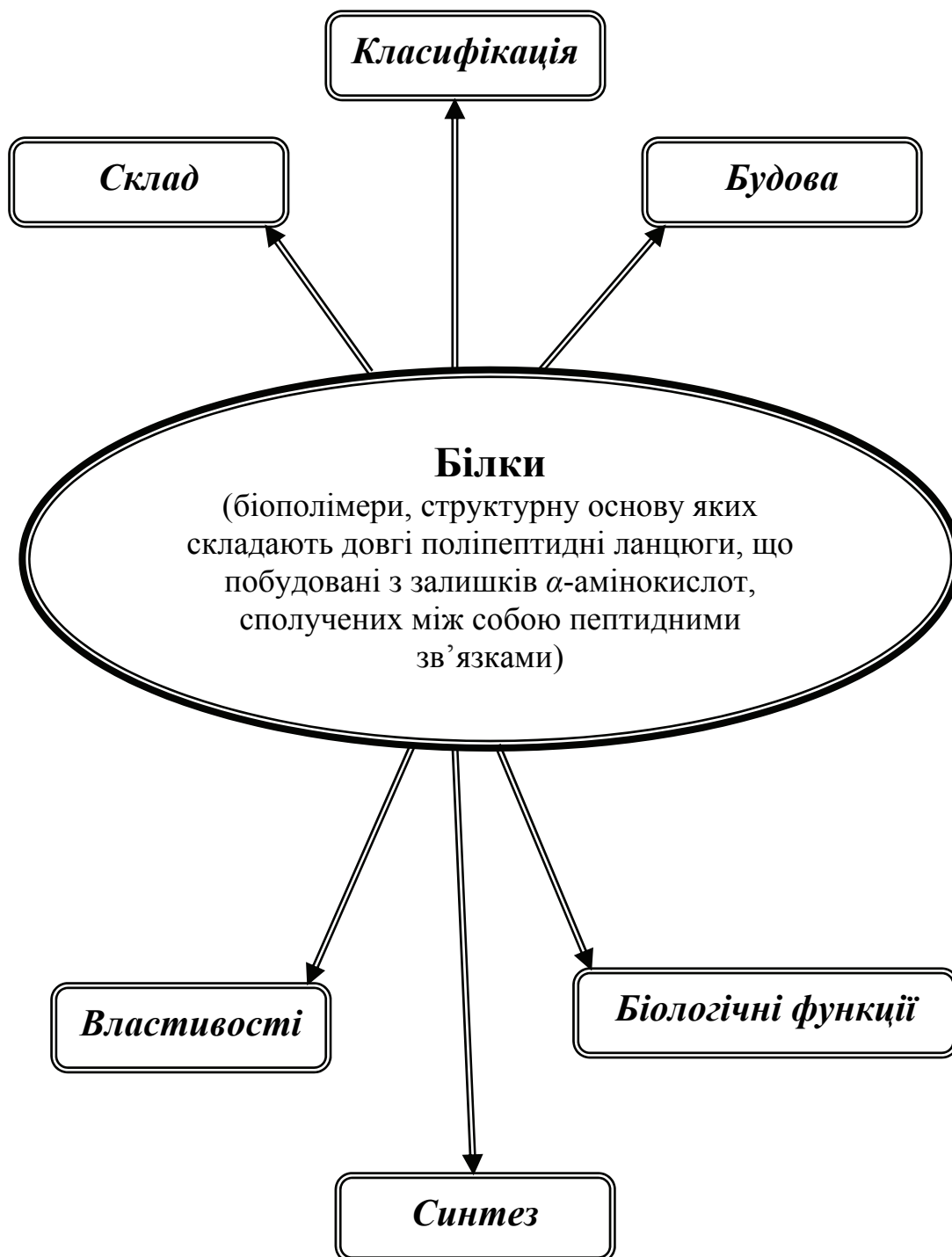
Знаходження в природі: Основний компонент зовнішнього скелету ракоподібних, комах та оболонки деяких грибів. В природі знаходиться у вигляді комплексів з білком.

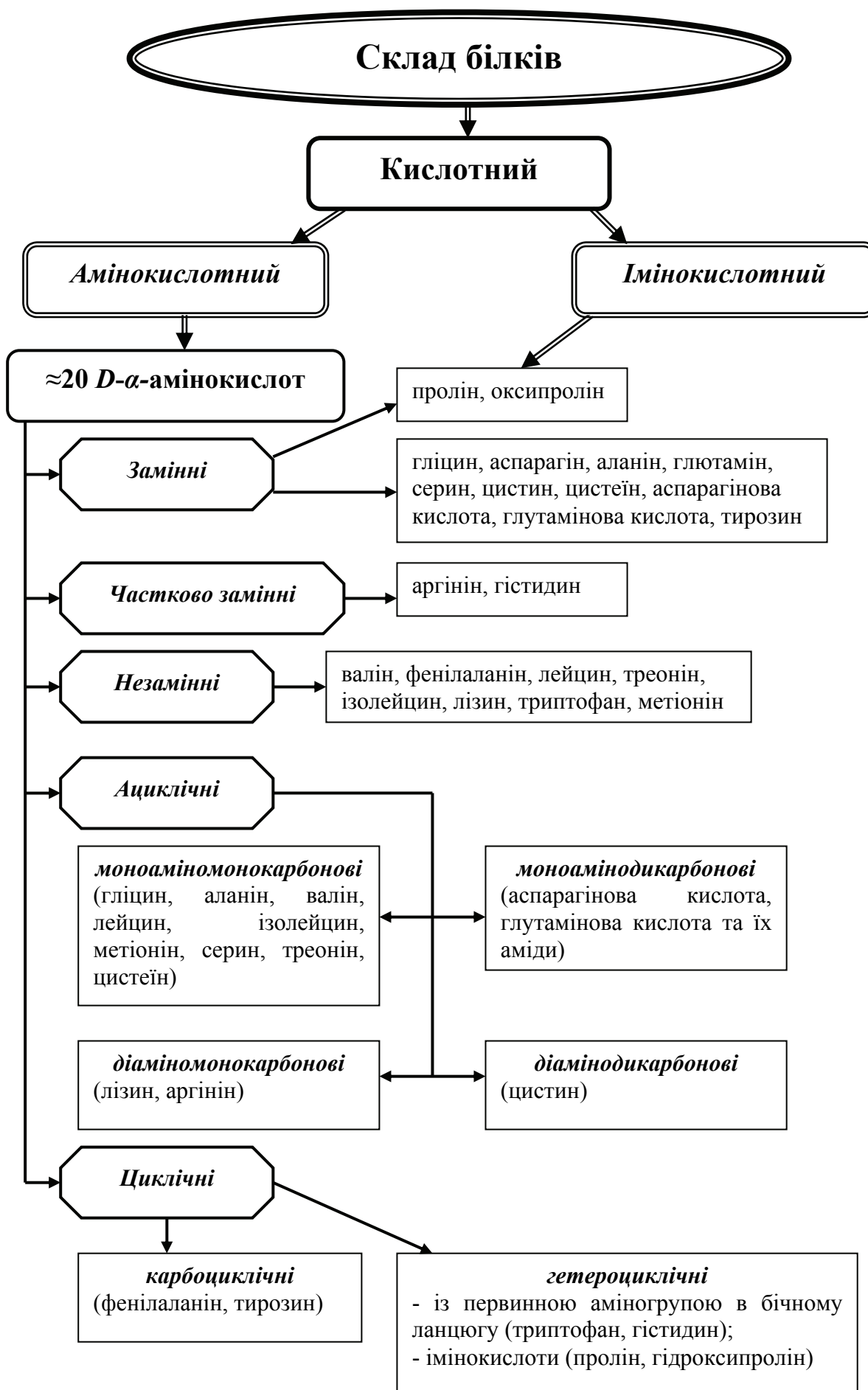
Будова

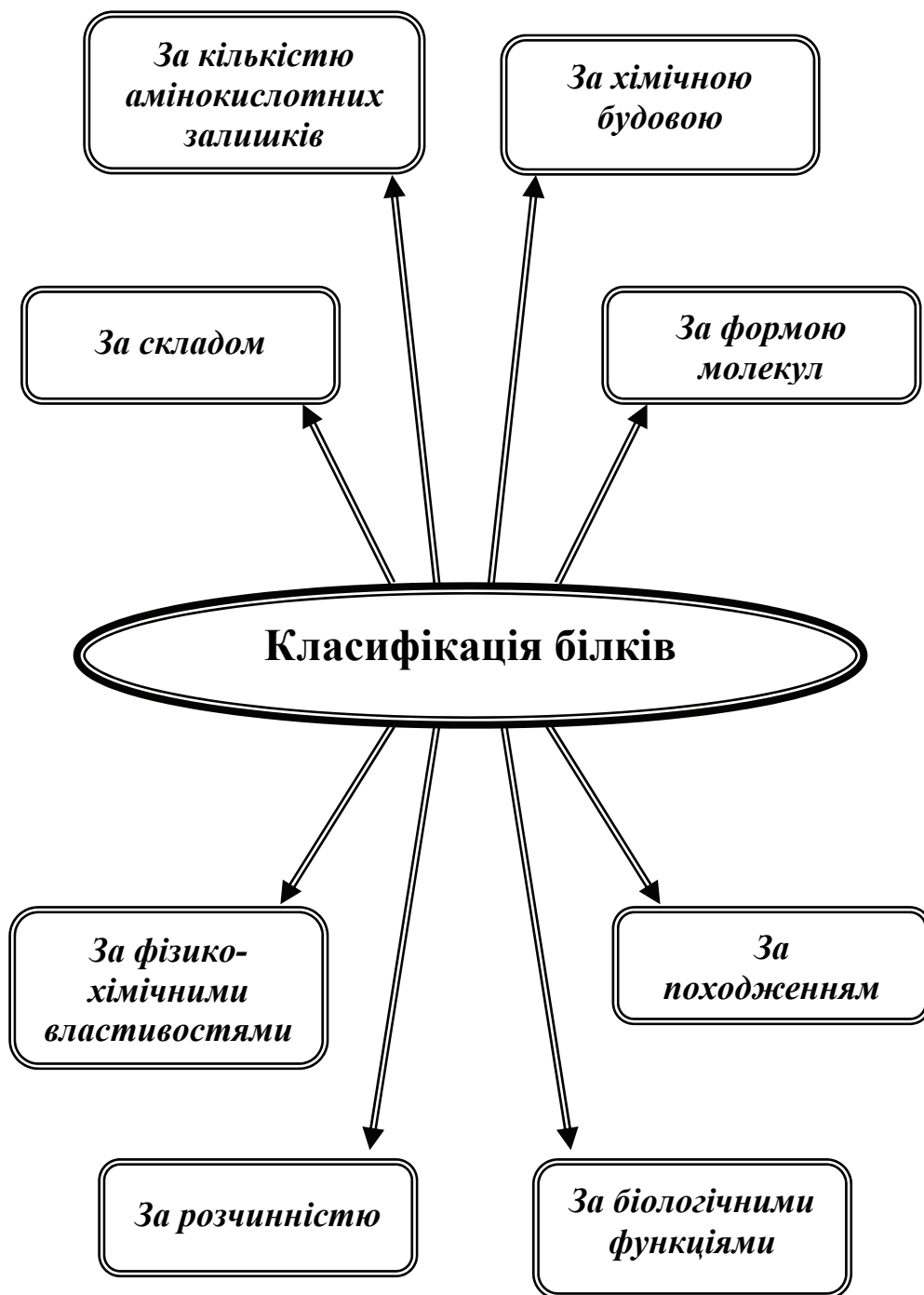
Залишки *N*-ацетил- β -глюкозаміну з'єднані зв'язками 1 \rightarrow 4:



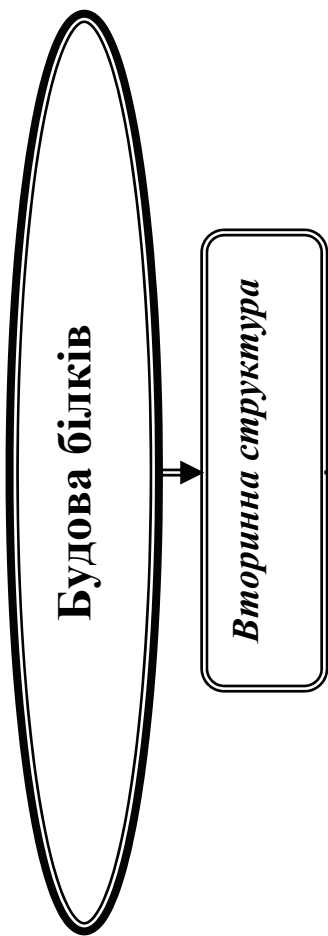
Хітин за будовою дуже близький до целюлози, відрізняється тільки характеристичною групою у С₂-атома карбону структурної ланки











α -Форма

Поліамідний ланцюг закручений у спіраль, в якій розташовані поруч гілки з'єднуються за рахунок водневих зв'язків між атомами сусідніх амідних груп. Спіраль має праве обертання, при цьому об'ємні бокові ланцюги L-амінокислот направлені до центру спіралі.

Рис. 3. Будова α -спіралі поліпептиду за Л. Полінгом

Це розташування у просторі поліпептидного ланцюга у формі α -спіралі або β -структури

β -Форма

Поліамідні ланцюги розташовані поруч у антипаралельному положенні, утворюючи шар поліпептидних ланцюгів, які зв'язані між собою водневими зв'язками. При такій будові ланцюги поліпептидних молекул знаходяться поперемінно над та під площиною шару.

Рис. 4. Конформація β -складчатого шару поліпептиду

Будова білків

Третинна структура

Третинна структура – це спосіб укладання в тривимірному просторі поліпептидного ланцюга з певною вторинною структурою. Третинна структура білків обумовлена взаємодією бокових ланцюгів амінокислот. Крім водневих зв'язків важливим фактором стабілізації третинної структури є утворення дисульфідних зв'язків. Третинна структура часто надає молекулі білка таку конформацію, при якій гідрофільні групи (ОН, NH₂, COOH) розташовані на поверхні молекули, а гідрофобні групи (Alk, Ar) знаходяться у середині і направлені до центра молекули

Фібрилярні білки

Молекули фібрилярних білків витягнуті у довжину, ниткоподібні і здатні групуватися одна біля одної з утворенням волокон, в деяких випадках вони утворюють багаточисельні водневі зв'язки. Внаслідок цього міжмолекулярні сили, які повинен розірвати розчинник, дуже міцні.

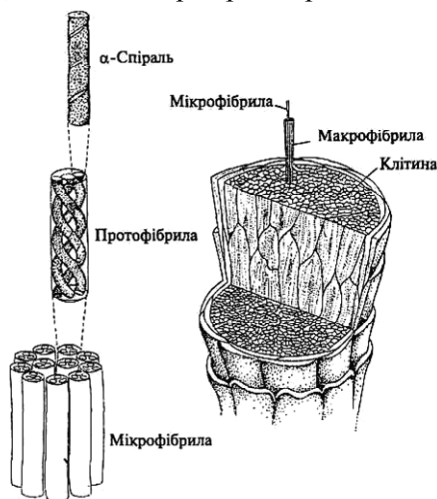


Рис. 5. Фібрилярна структура α-кератину

Глобулярні білки

Молекули глобулярних білків складені у компактні глобули, які часто по формі наближаються до кулі. Водневі зв'язки в цьому випадку являються внутрішньомолекулярними. В цьому випадку міжмолекулярні зв'язки відносно слабкі.



Рис. 6. Третинна структура міоглобіну за Дж. Кендрю

Будова білків

Четвертинна структура

Асоціація ланцюгів в четвертинну структуру обумовлена міжмолекулярною взаємодією між боковими групами (йонні та водневі зв'язки, гідрофобна взаємодія відповідних контактуючих поверхонь глобул третинної структури).

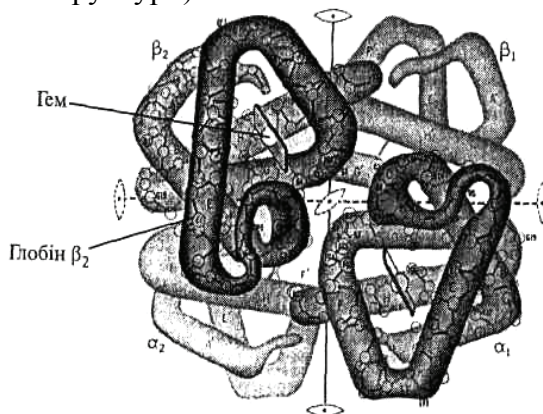
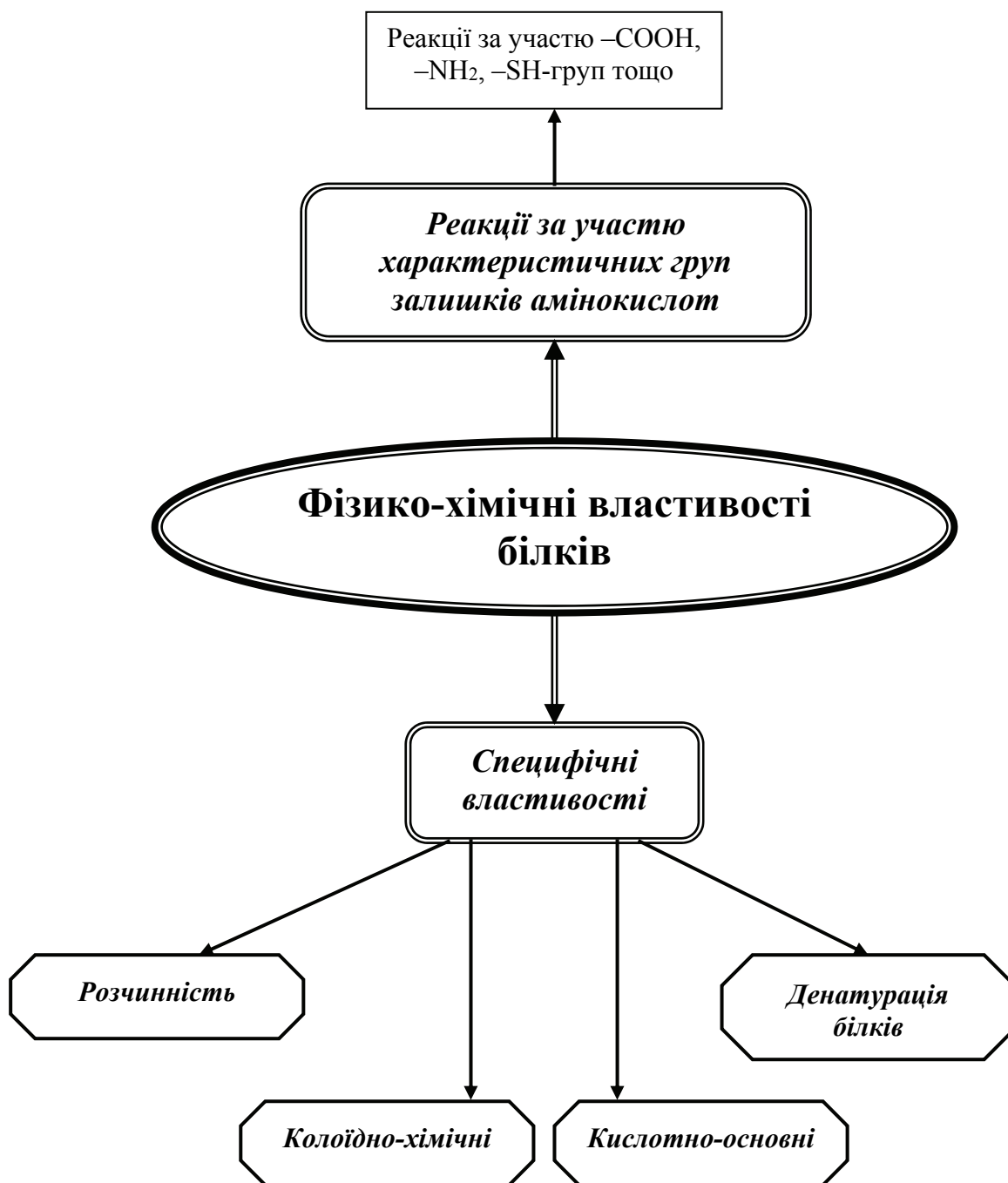


Рис. 7. Будова гемоглобіну



Специфічні властивості білків

Розчинність

Розчинність білків залежить в основному від співвідношення полярних та неполярних амінокислотних ланок у їхній структурі. Якщо на поверхні білків переважають полярні характеристичні групи (заряджені та незаряджені), вони здатні при контакті з водою утворювати відповідні гідратні оболонки. Так гідратні оболонки виникають завдяки як йон-дипольній взаємодії молекул води з йонами поверхні білку, так і водневим зв'язком між молекулами води і полярними групами $-\text{CONH}-$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$.

Білки, що добре розчиняються у воді, мають переважно глобулярну будову. Білки фібрилярної структури, на зразок колагену, у воді не розчиняються, а лише набрякають, що пояснюється значно меншою кількістю полярних груп у їхній структурі

Колоїдно-хімічні властивості

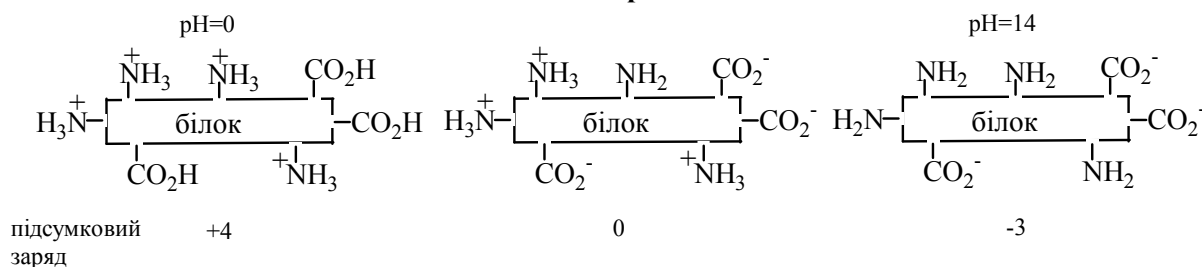
Колоїдно-хімічні властивості: здатність білкових молекул до дифузії, висока в'язкість розчинів, схильність до гелеутворення. Білки можна розглядати як типові колоїдні системи, що стабілізуються внаслідок існування на поверхні частинок електричного заряду та гідратної оболонки з молекул води. Завдяки високим значенням молярної маси білкам притаманна мала швидкість дифузії у клітинах та поза них. При цьому глобулярні білки дифундують швидше, ніж фібрилярні. Висока в'язкість білків теж визначається їх високою молярною масою

Специфічні властивості білків

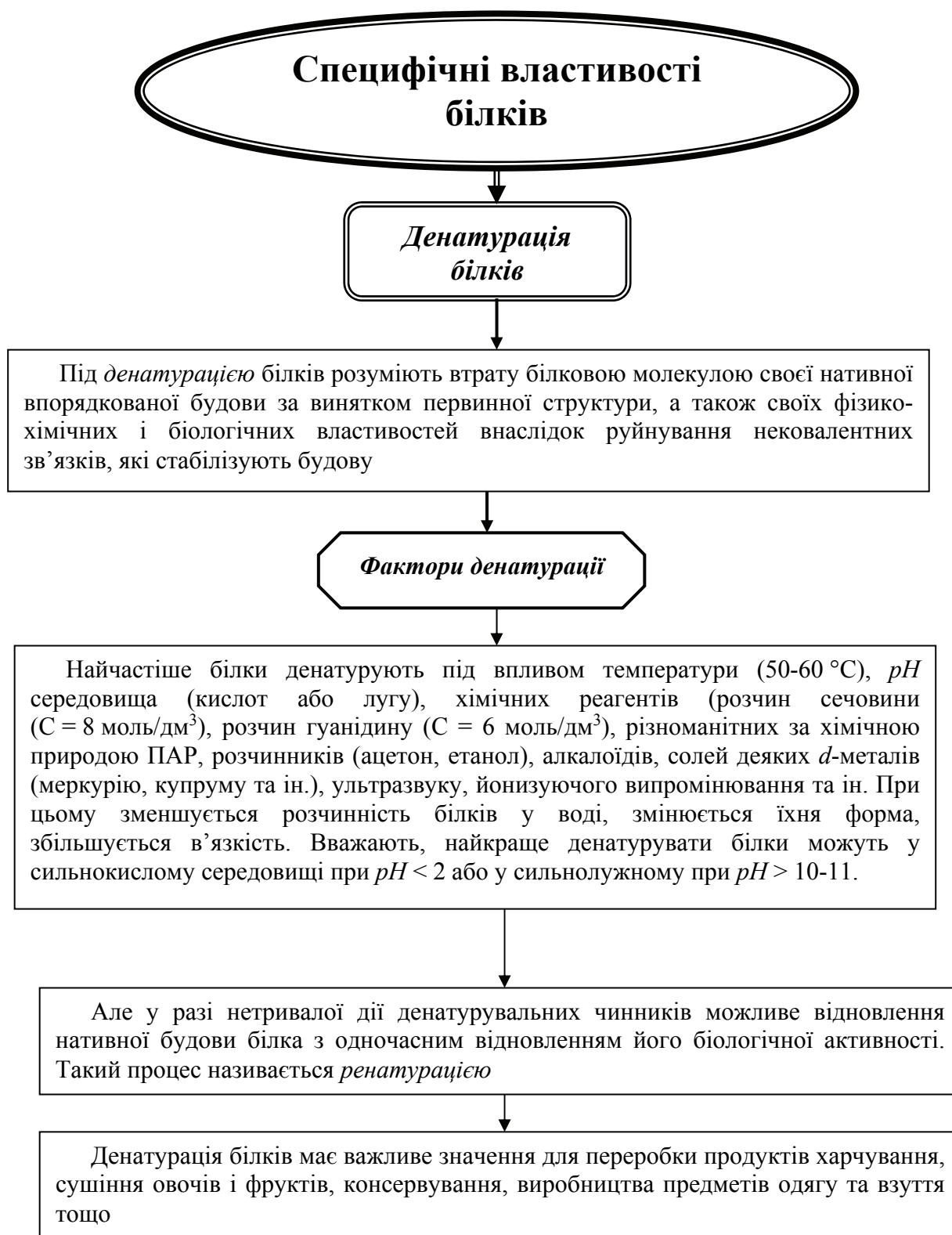
Кислотно-основні властивості

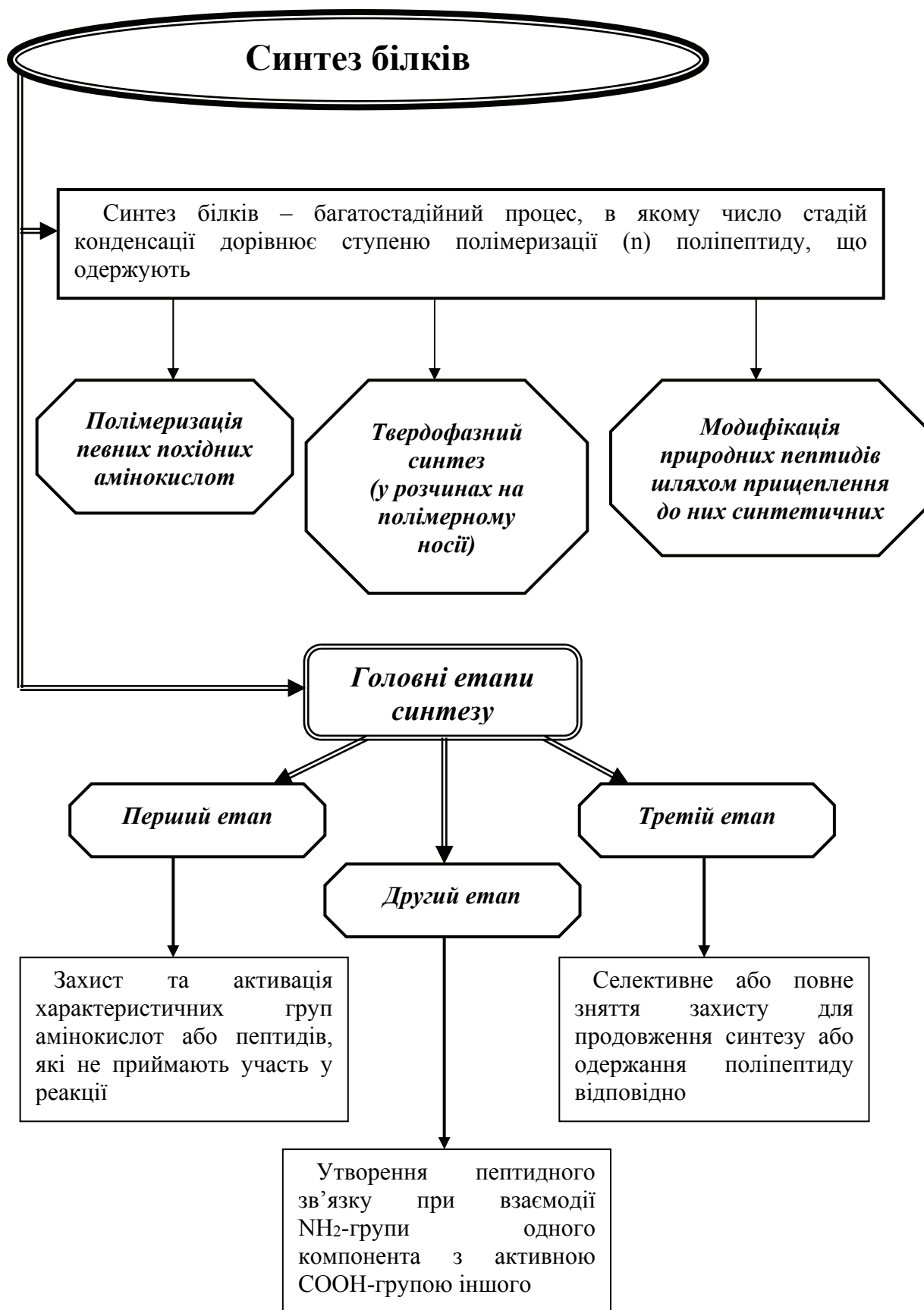
Кислотно-основні властивості визначаються згідно з розташуванням на поверхні білкових молекул аніоногенних ($-\text{COOH}$ і меншою мірою $-\text{OH}$, $-\text{SH}$) та катионогенних ($-\text{NH}_2$, гуанідинових та імідазолільних фрагментів) груп. Унаслідок цього білки є амфотерними електролітами, заряд яких залежить від значень pH середовища та амінокислотного складу. При низьких значеннях pH молекула білка має позитивний заряд, при високому – негативний заряд. При деякому проміжному значенні pH загальний або середній заряд молекули буде дорівнювати нулю, і це значення pH називається ізоелектричною точкою.

Ізоелектричний стан



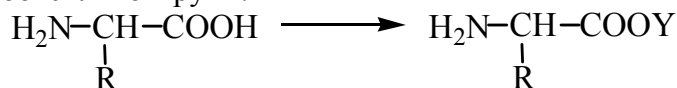
Властивості білкових молекул значно змінюються при переході через ізоелектричний стан. Залежність підсумкового заряду на поліпептиді або білка від зміни pH середовища використовують для розділення цих молекул за допомогою електрофорезу



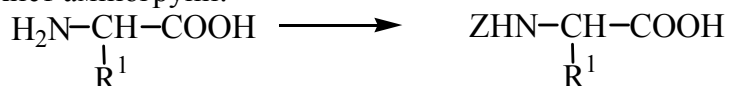


Синтез білків

1. Захист карбоксильної групи:



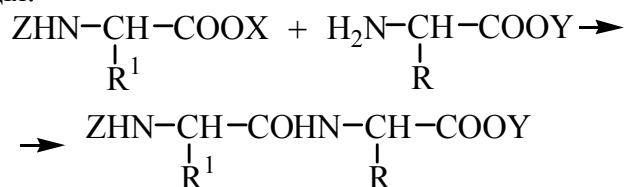
2. Або захист аміногрупи:



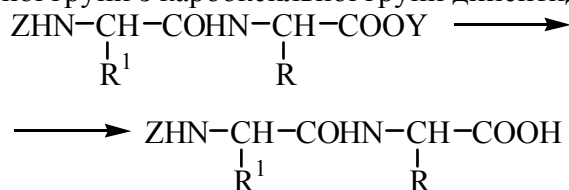
3. Активація карбоксильної (або аміногрупи):



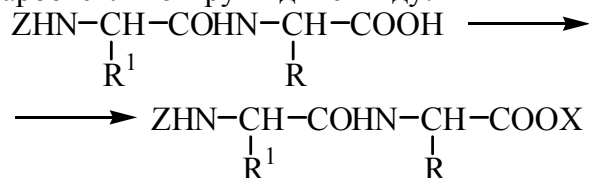
4. Конденсація:



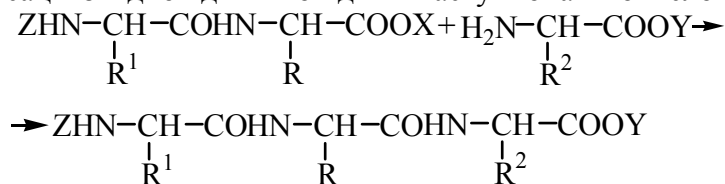
5. Зняття захисної групи з карбоксильної групи дипептиду:



6. Активація карбоксильної групи дипептиду:



7. Конденсація з відповідним похідним наступної амінокислоти:

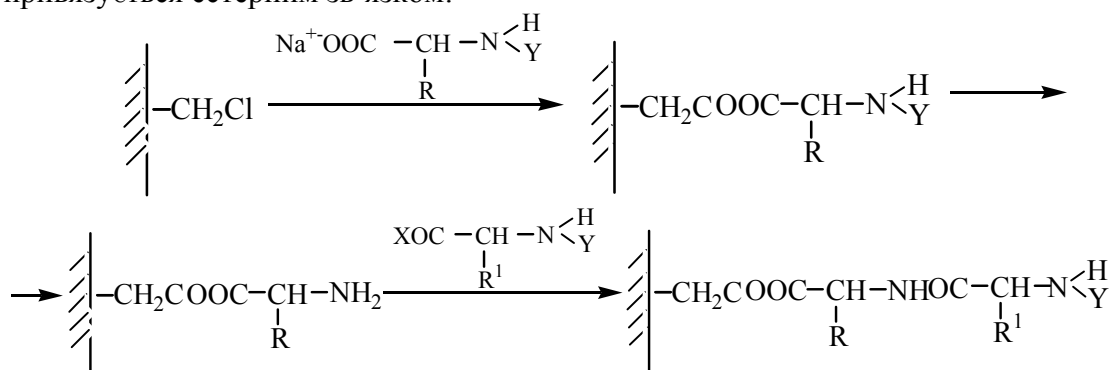


8. Після закінчення синтезу пептидного ланцюга захисні групи відокремлюються як C-, та і з N-кінця

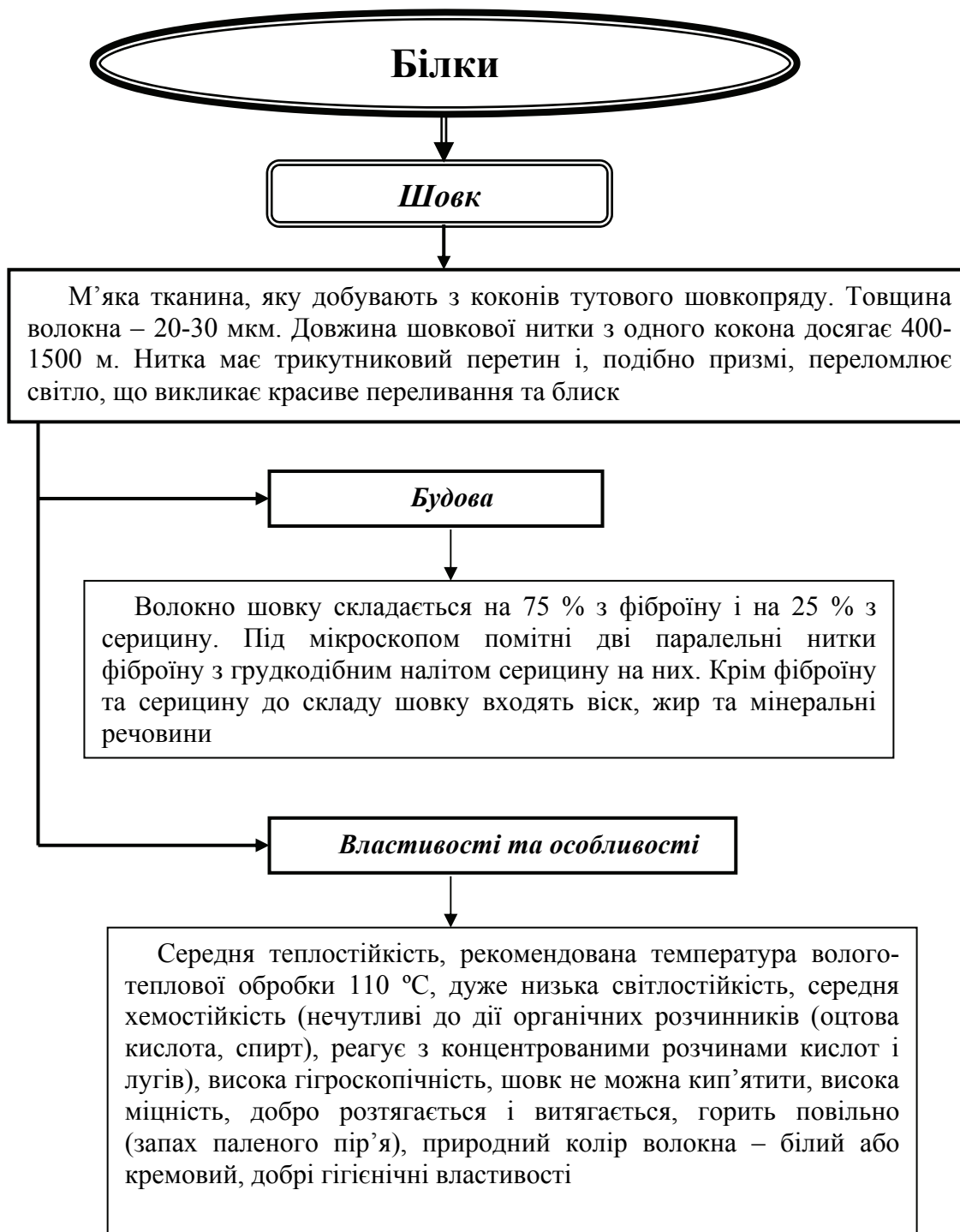
Синтез білків

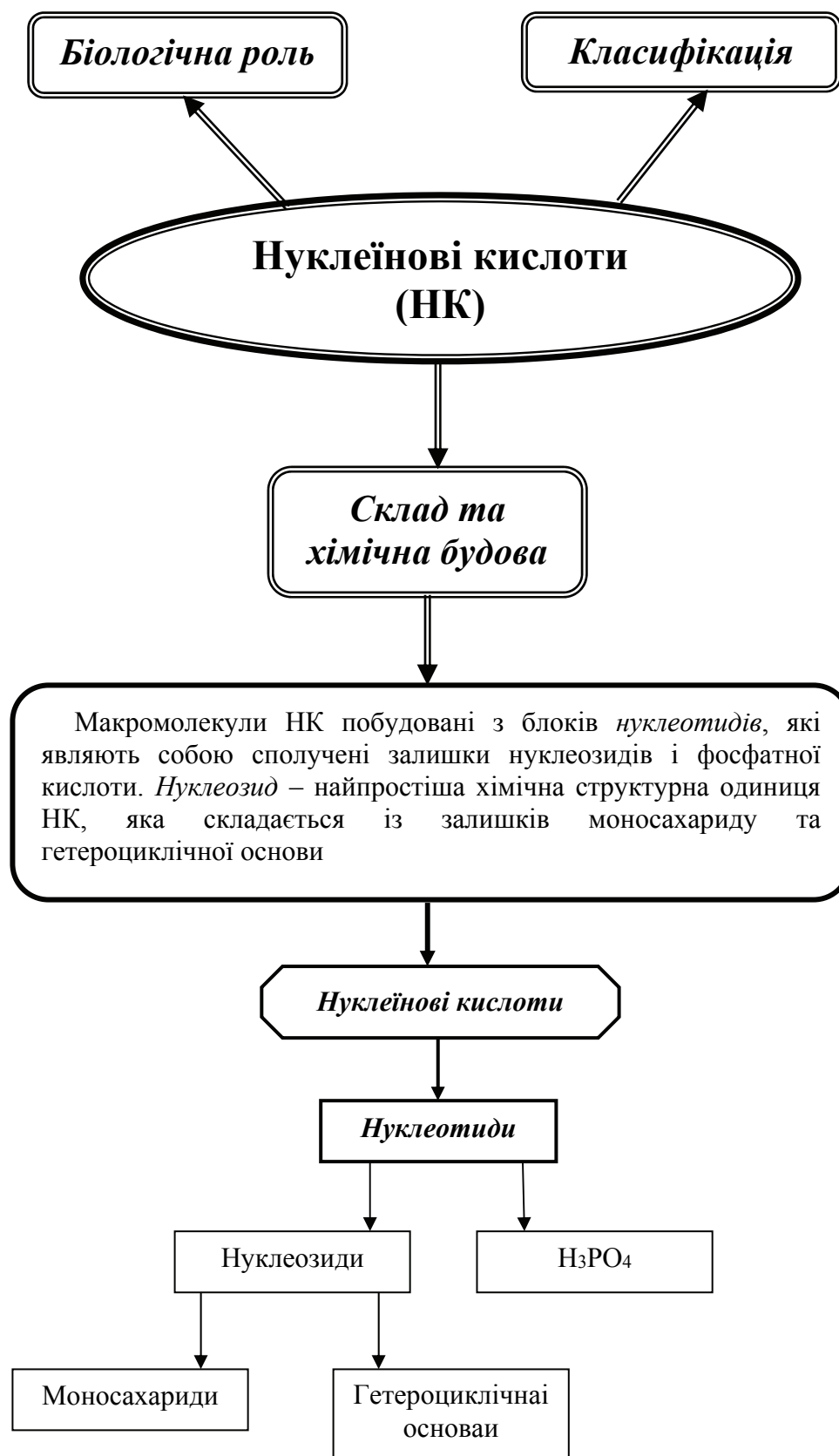
Твердофазний синтез

Збільшення пептидного ланцюгу відбувається на поверхні твердого полімерного носія. Полімер, містить активні групи (CH_2Cl , CH_2OH) і *N*-захіщена амінокислота прив'язується естерним зв'язком:



Після нарощування ланцюга достатньої довжини поліпептид відщеплюється від носія дією суміші $\text{HBr} + \text{CF}_3\text{COOH}$ (цей прийом може бути автоматизований)





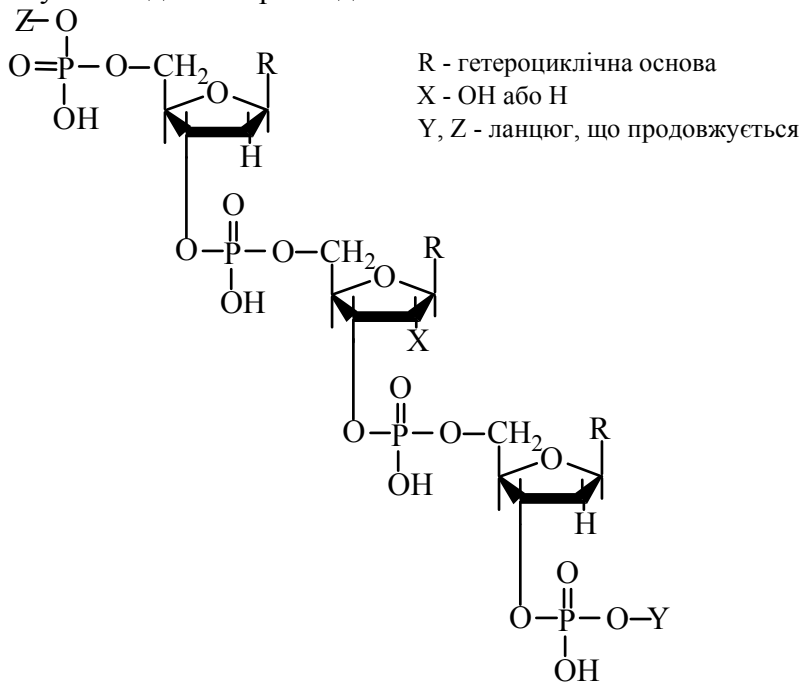
Нуклеїнові кислоти

Високомолекулярні сполуки, які складаються із значної кількості мононуклеотидів

Будова

Класифікація

Окремі нуклеотиди зв'язані між собою в полінуклеотидний ланцюг за рахунок фосфодіестерних зв'язків, що утворюються між 3'- та 5'-гідроксильними групами пентоз сусідніх нуклеотидів. Наприклад:



Прийнято полінуклеотидний ланцюг схематично зображати від кінцевого 5'-фосфату зліва до 3'-кінцевої групи справа у напрямку 5' → 3'. Для полегшення схематичного зображення НК застосовують стислу форму, що нагадує проекції Фішера:



Класифікація НК

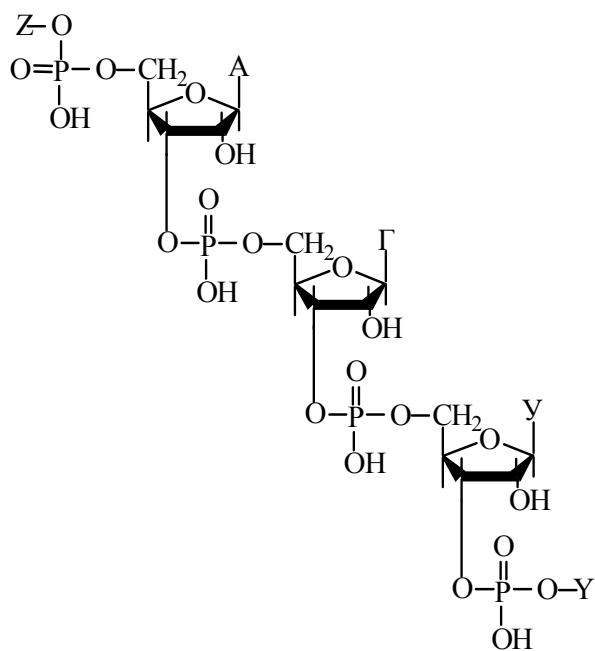
В залежності від природи моносахариду НК поділяють на рибонуклеїнові кислоти (РНК) та дезоксирибонуклеїнові кислоти (ДНК)

РНК

ДНК

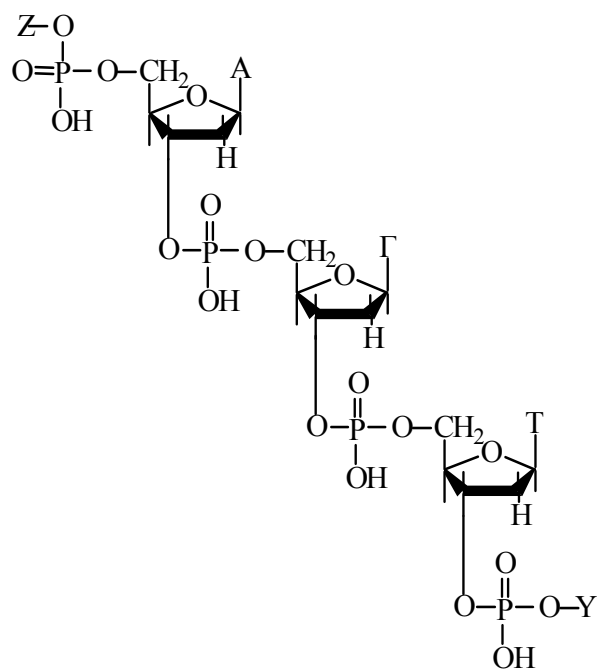
Моносахарид: D-рибоза.

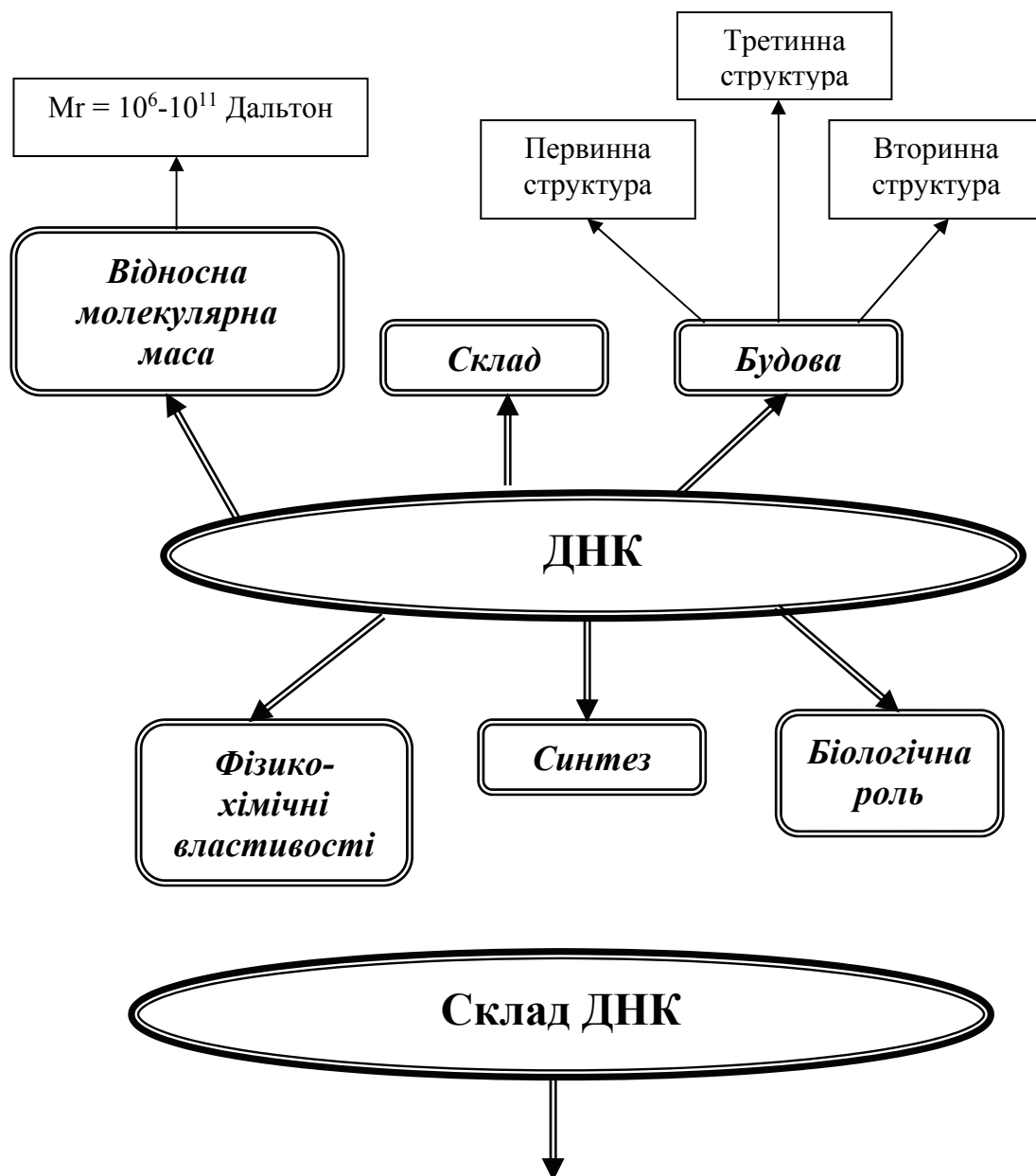
Гетероциклічні основи: аденін (А), гуанін (Г), цитозин (Ц), урацил (У):



Моносахарид: 2-дезоксид-Д-рибоза.

Гетероциклічні основи: аденін (А), гуанін (Г), цитозин (Ц), тимін (Т):



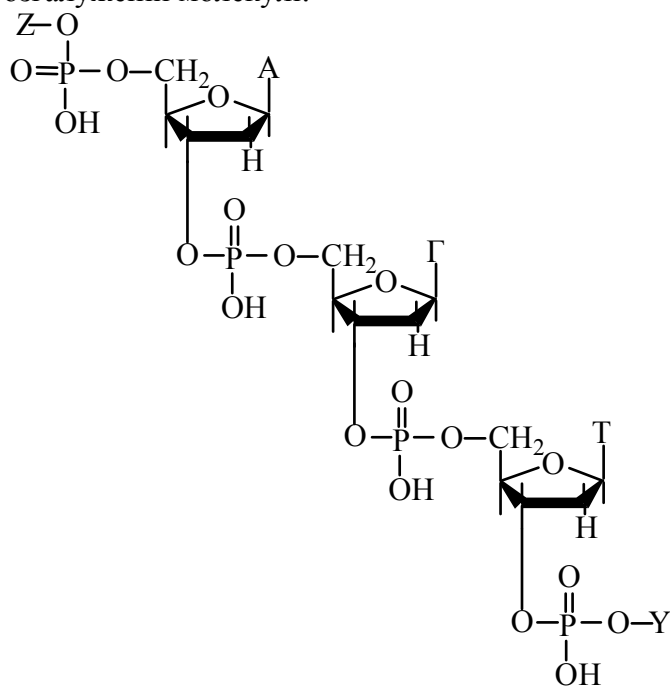


*Моносахарид: 2-дезоксид-*D*-рибоза.*
Гетероциклічні основи: аденін (А), гуанін (Г), цитозин (Ц), тимін (Т).
Фосфатна кислота.
Правила Чаргаффа (E. Chrgaff):
1. Сума пуринових основ дорівнює сумі піримідинових основ:
 $A + G = T + C$
або $(A + G)/(T + C) = 1$
2. Кількість 6-аміногруп дорівнює 6-кетогруп (за хімічною номенклатурою Фішера).
3. Вміст аденіну дорівнює вмісту тиміну, вміст гуаніну дорівнює вмісту цитозину (правило еквівалентності):
 $A = T, G = C$

Будова ДНК

Первинна структура

Послідовність нуклеотидних ланок, сполучених фосфордіестерними зв'язками, в нерозгалуженій молекулі:

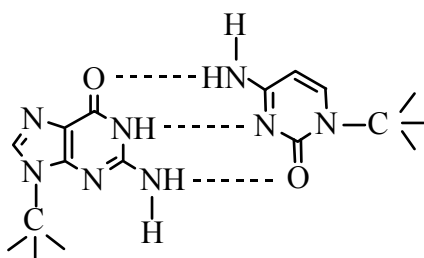


Будова ДНК

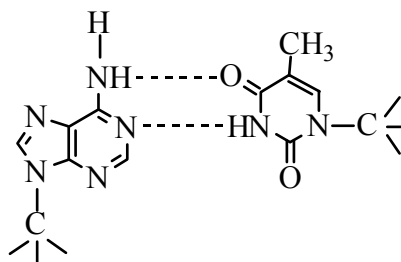
Вторинна структура

На основі результатів рентгеноструктурного аналізу М. Уілкінс (M. Wilkins), Дж. Уотсон (J. Watson) та Ф. Крік (Fr. Crick) запропонували просторову модель структури ДНК. Ця просторова модель являє собою подвійну спіраль (так звана β -форма молекули ДНК за Уотсоном та Кріком)

Молекула ДНК складається з двох антипаралельних полінуклеотидних ланцюгів. Ці ланцюги сполучені між собою водневими зв'язками, що утворюються між протилежно розташованими, так званими комплементарними гетероциклічними основами: аденіном і тиміном та гуаніном і цитозином, відповідно, що і пояснюється правилом Чаргаффа:



взаємодія гуаніну (Г) з цитозином (Ц)



взаємодія аденіну (А) з тиміном (Т)

Два антипаралельні полінуклеотидні ланцюги утворюють стабілізовану водневими зв'язками правообертальну спіраль, в якій полінуклеотидні ланцюги закручені навколо центральної осі

Структурні особливості подвійної спіралі: діаметр – 2 нм, відстань між гетероциклічними основами впродовж осі спіралі 0,34 нм; спіральна структура повторюється з інтервалом в 3,4 нм, тобто через 10 нуклеотидних пар

Будова ДНК

Вторинна структура

Крім водневих зв'язків молекули ДНК стабілізуються також за рахунок взаємодії між p -електронними хмарами гетероциклів, що розміщені один під одним упродовж осі спіралі – так звані “стекинг-взаємодії”.

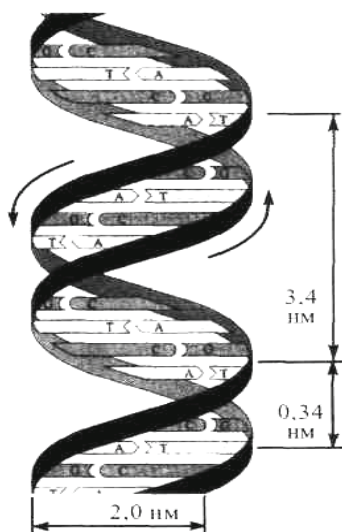


Рис. 8. Схематична модель двоспиральної молекули ДНК за Уотсоном і Кріком

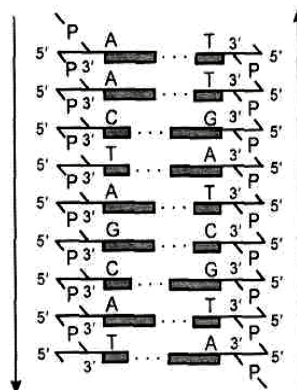


Рис. 9. Антипаралельність полінуклеотидних ланцюгів в молекулі ДНК

- Н
- О
- С у фосфофірному ланцюгу
- С і N в основах
- Р

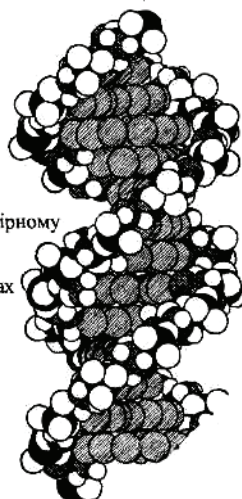


Рис. 10. β -Форма молекули ДНК

Будова ДНК

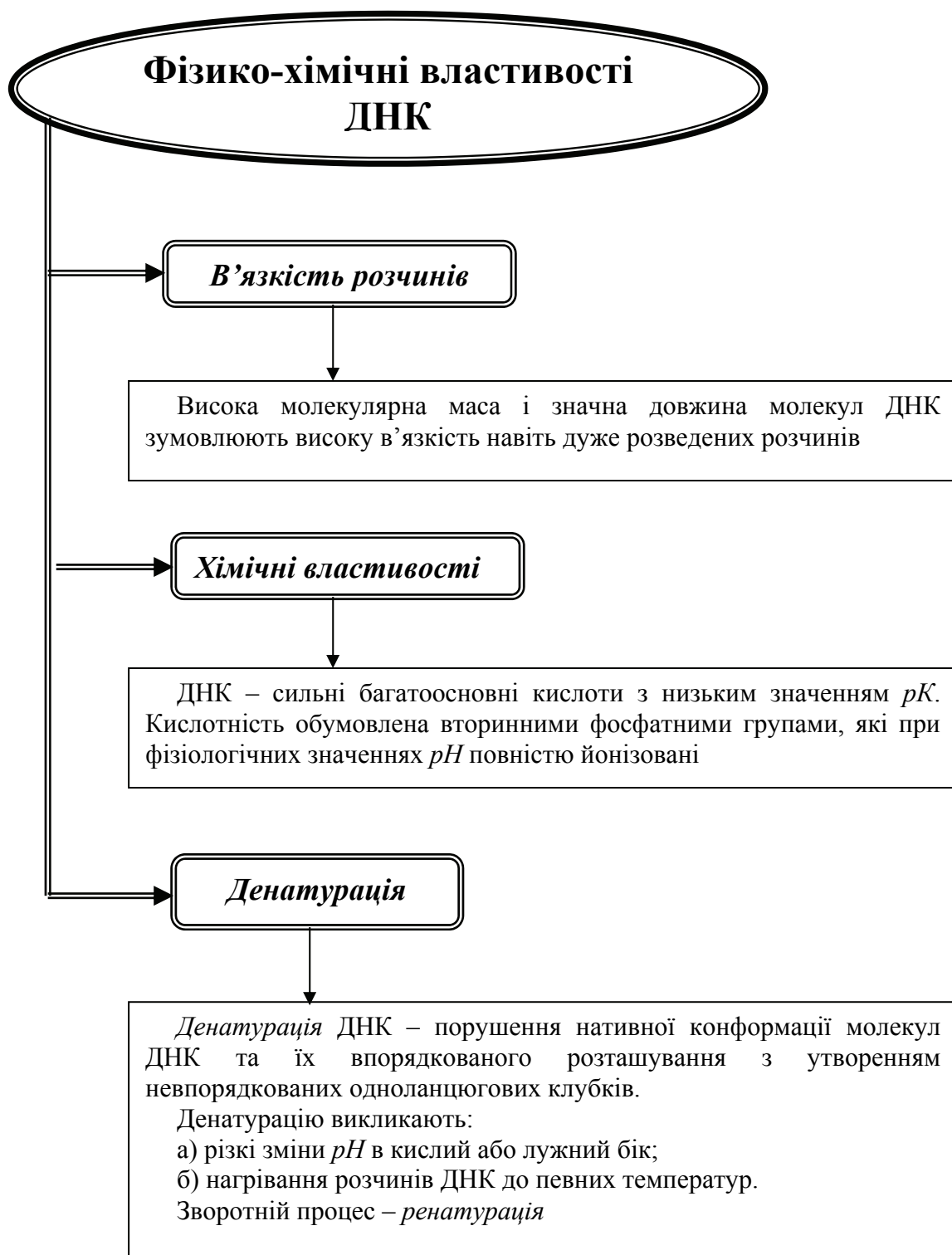
Третинна структура

В живій клітині подвійна спіраль, що становить вторинну структуру ДНК додатково згорнута у просторі, утворюючи певні третинні структури – суперспіралі.

Подібна третинна структура стабілізується за рахунок ковалентних зв'язків із залишками амінокислот, які входять до складу тих білків, що утворюють нуклеопротейдні комплекси (хроматин):



Рис.11. Нуклеопротейдні комплекси



Біологічна роль ДНК

1. Забезпечення можливості самоутворення клітин.
2. Збереження та передача генетичної інформації.
3. Забезпечення синтезу РНК, яка приймає участь у синтезі білка в клітині

Якщо роз'єднати подвійну спіраль на окремі нитки, то на кожній з них може бути утворена нова спіраль, в якій послідовність гетероциклічних основ буде відповідати вихідній первісній ("материнській") спіралі. Утворена нова спіраль завдяки "горизонтальній" і "вертикальній" взаємодії зі своєю матричною утворює нову подвійну спіраль. У такий спосіб із однієї подвійної спіралі ДНК у клітинному ядрі утворюються дві нові подвійні спіралі, але з точною копією "оригіналу" матричної ДНК. Такий процес називається *реплікацією* ДНК

Реплікація – процес самоподвоєння матричної ДНК, при якому в новоутворених ДНК точно збігається послідовність гетероциклічних основ.

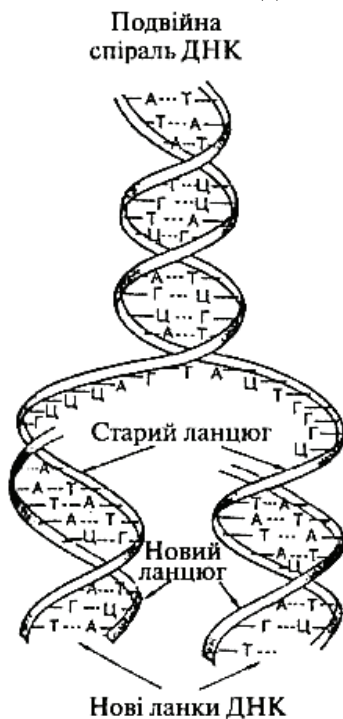
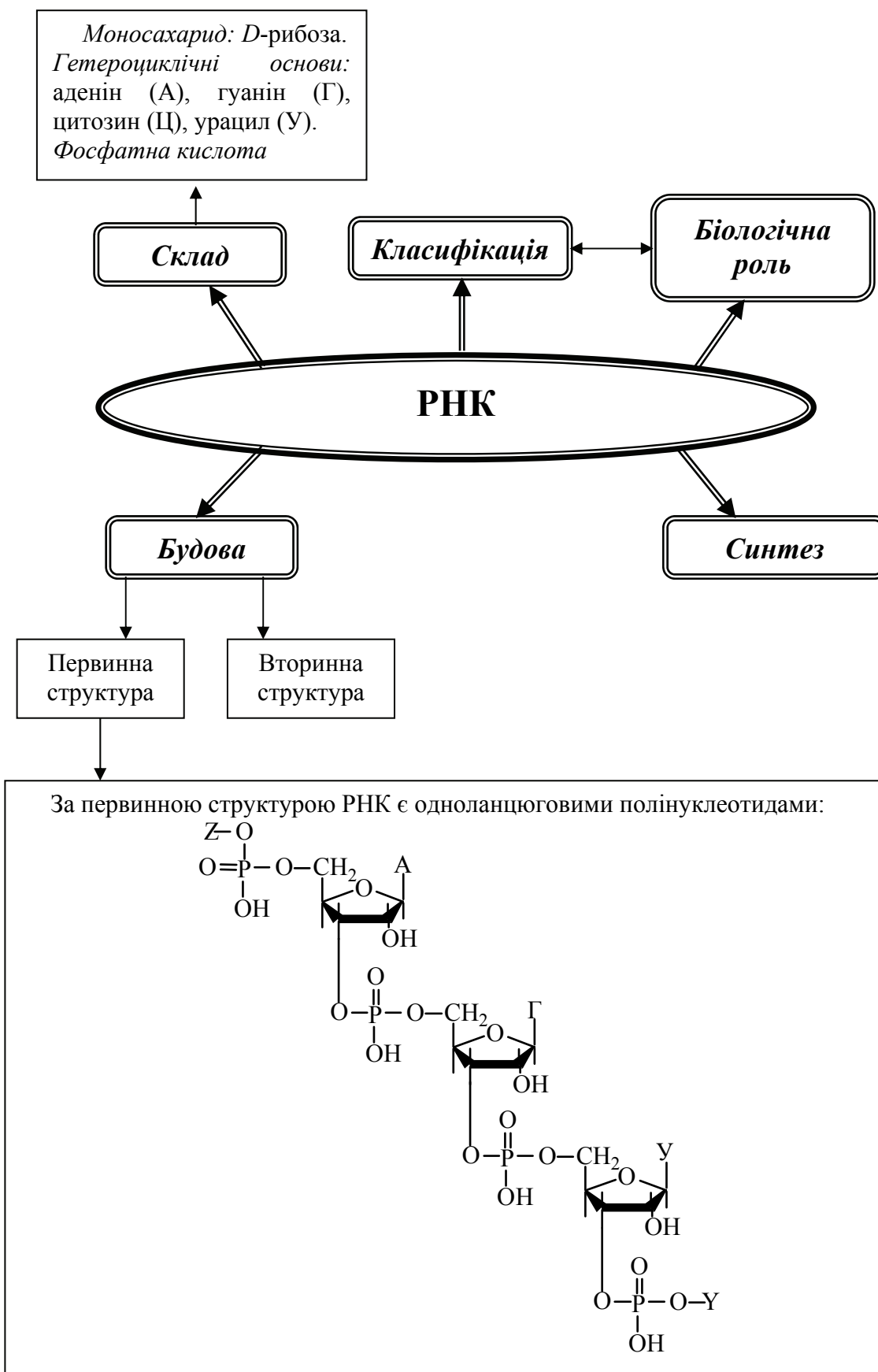


Рис. 12. Реплікація



Будова РНК

Вторинна структура

Вторинна структура одноланцюгових полінуклеотидів еукаріотів характеризується наявністю ділянок, що мають двоспіральну структуру. Ці ділянки молекул РНК – так звані “шпильки” – утворюються за рахунок згинів полірибонуклеотидного ланцюга та взаємодії між собою комплементарних гетероциклічних основ (А–У та Г–Ц) в межах одного ланцюга. Такі спіральні ділянки включають в себе 20-30 нуклеотидних пар і чергуються з наспіралізованими фрагментами РНК.

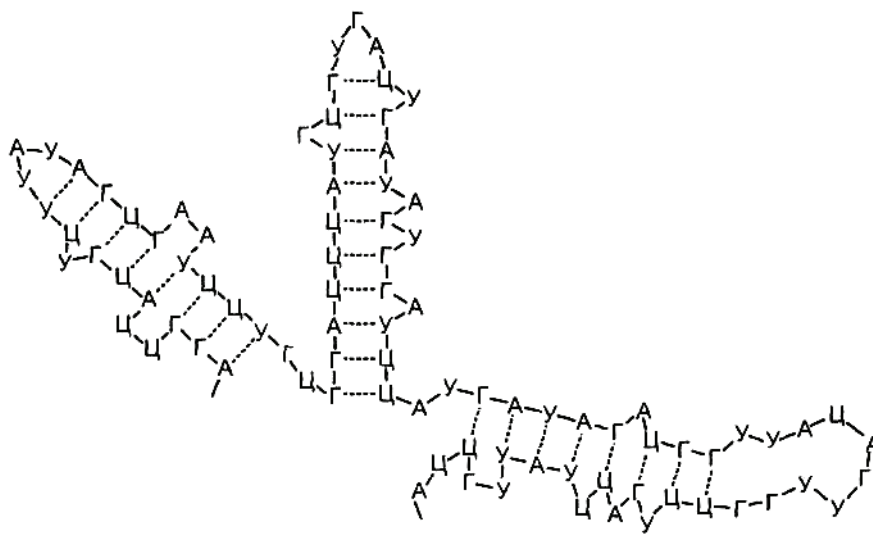
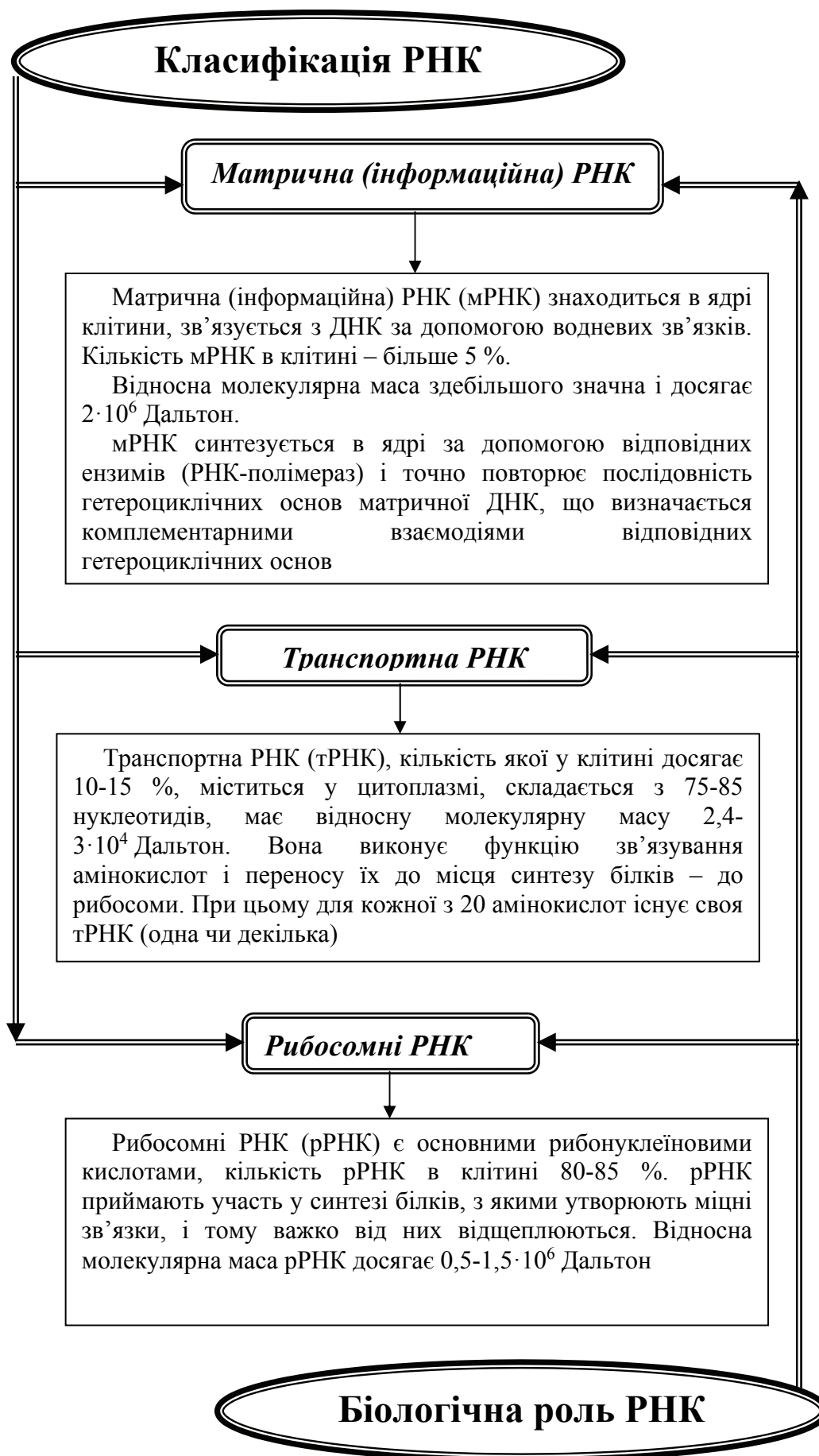


Рис. 13. Механізм утворення “шпильок” у вторинній структурі РНК



В утворенні НК *in vivo* домінують процеси реплікації (ДНК) або транскрипції (РНК) з матричної (материнської) молекули ДНК під дією ензимів (ДНК-полімераз або РНК-полімераз відповідно)

В природі

Одержання НК

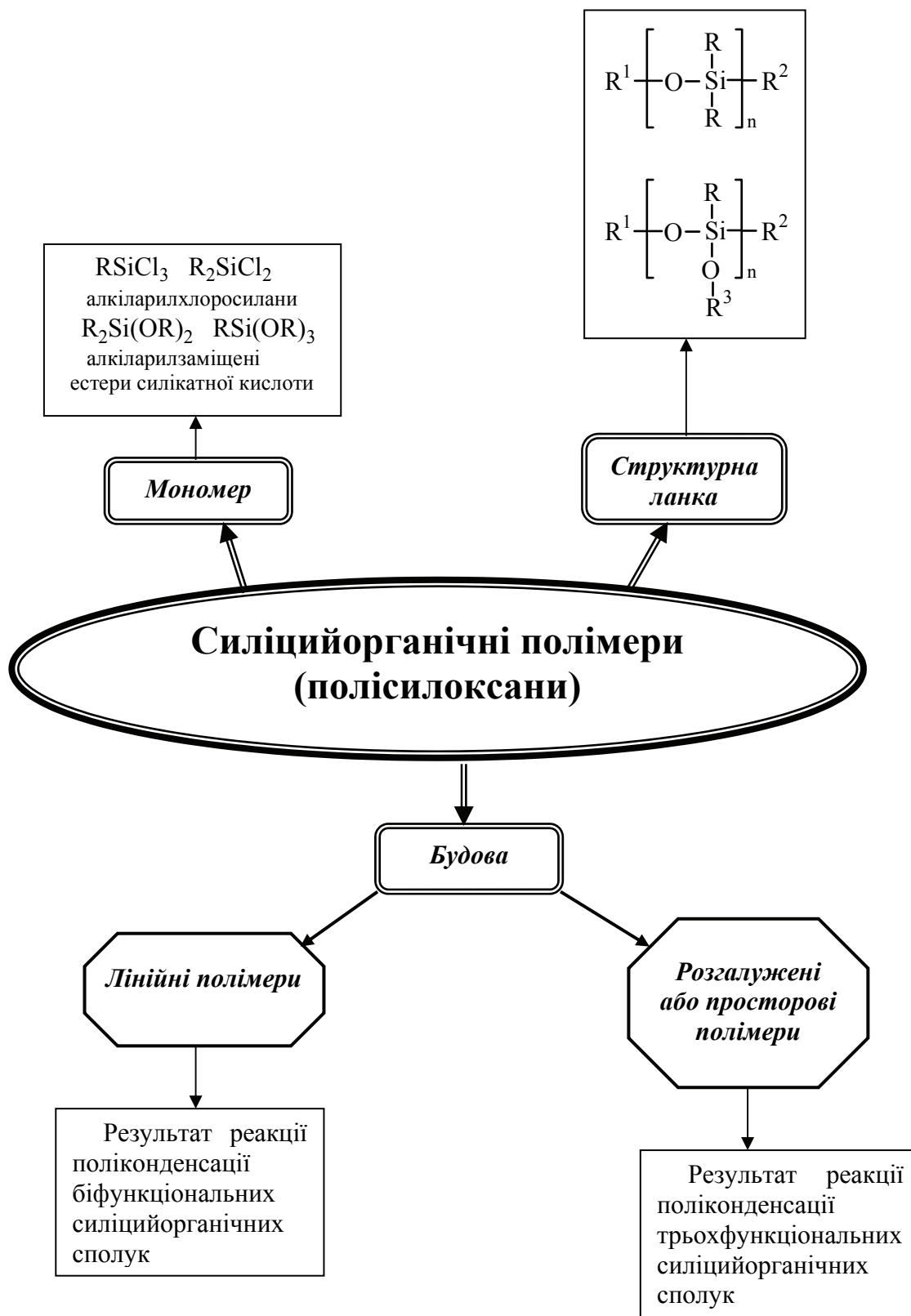
Лабораторні методи

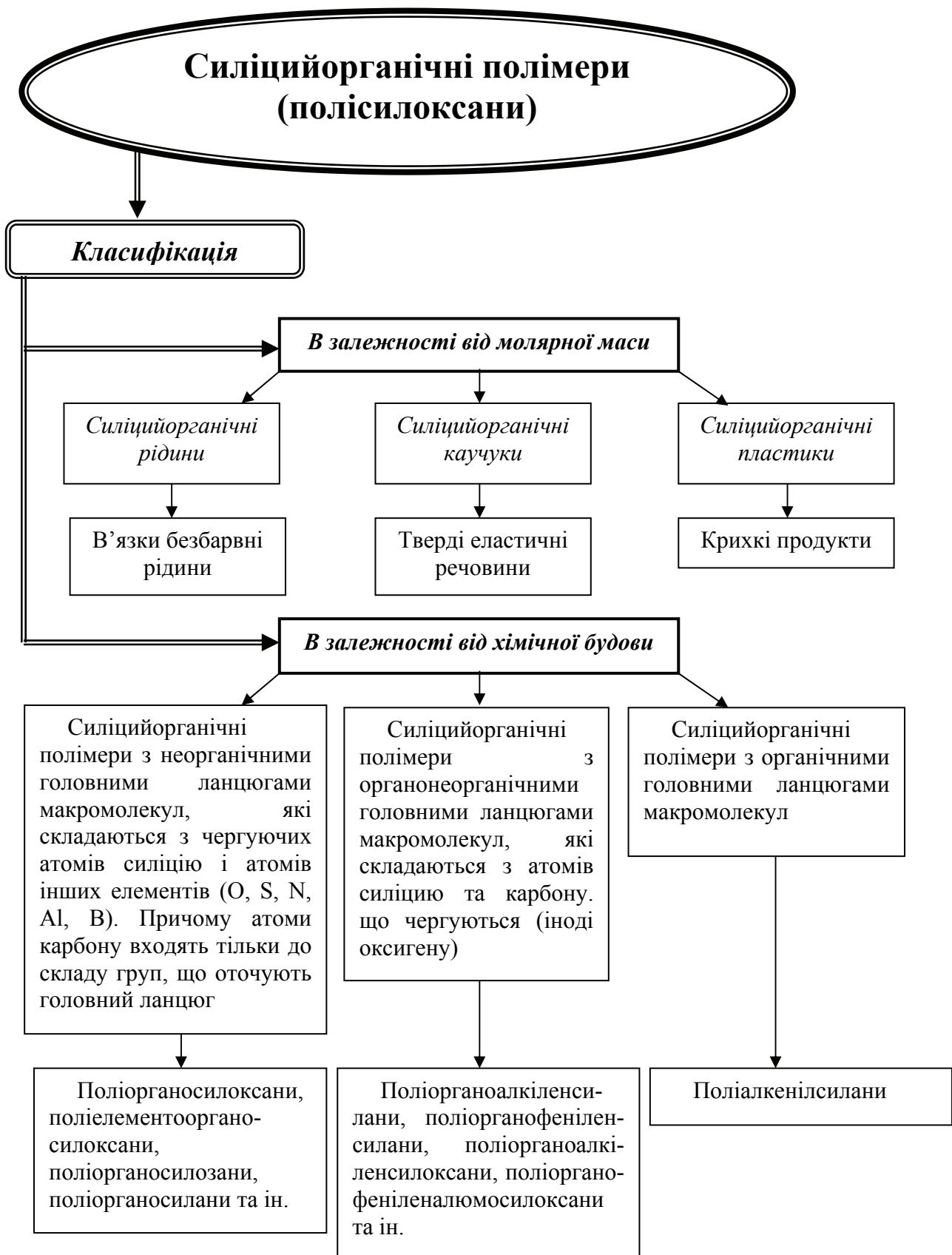
Особливо складний момент у синтезі НК – зв’язування двох нуклеотидів фосфатним мостиком безпосередньо по третьому та п’ятому гідроксилам. Для цього необхідно захистити гідроксили, які не повинні вступати в реакцію, і крім того, захистити аміногрупу гетероциклічних основ.

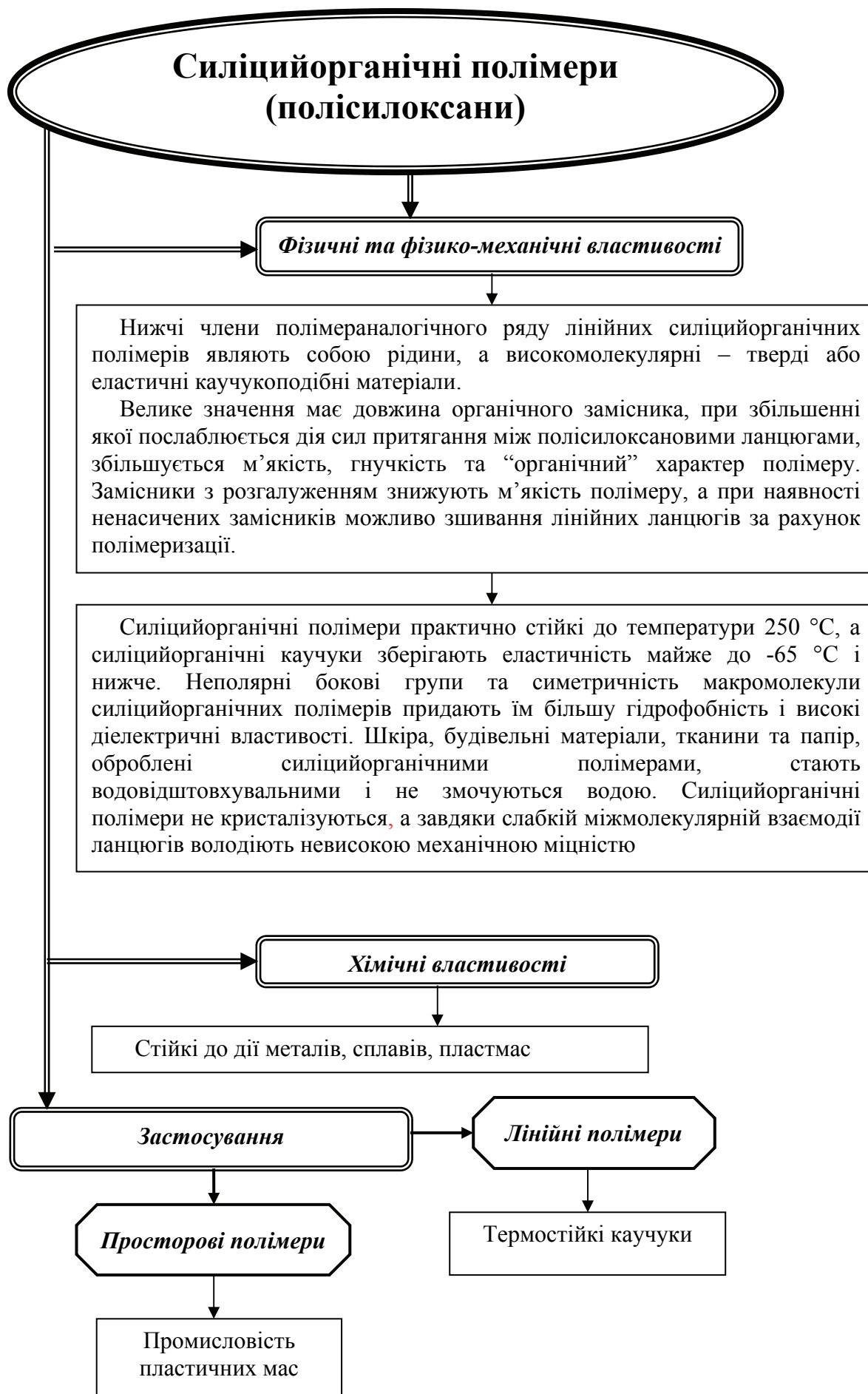
Вторинні гідроксили захищають бензоїлуванням або ацетилюванням, первинні гідроксили – тритилуванням, аміногрупи – бензоїлуванням. Зв’язування фосфатним мостиком здійснюється дією двокислотного фосфатного естеру нуклеозиду (нуклеотиду) на захищений другий нуклеотид у присутності дегідратуючого агента – дициклогексилкарбодііміду:

$$\begin{array}{c} \text{ЦBz} \\ | \\ \text{TrO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{T} \\ | \\ \text{P} \text{---} \text{OAc} \end{array} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_{11}} \begin{array}{c} \text{BzЦ} \quad \text{T} \\ | \quad | \\ \text{TrO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \end{array} \xrightarrow[2. \text{H}^+]{1. \text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{BzЦ} \quad \text{T} \\ | \quad | \\ \text{HO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \end{array}$$

Ц - цитозин
Т - тимін
Tr - тритил (трифенілметил)
P - залишок H₃PO₄
Bz - бензоїл
Ac - ацетил







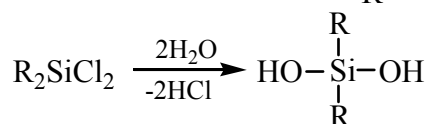
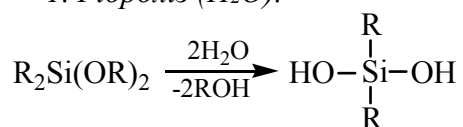
Силіційорганічні полімери (полісилоксани)

Одержання

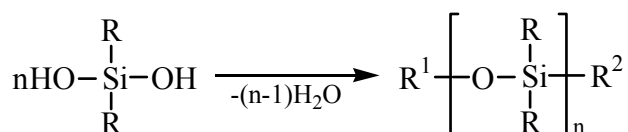
Лінійні полімери

Вихідні сполуки: або алкіларилхлоросилани, або алкіларилзаміщені етери силікатної кислоти.

1. Гідроліз (H₂O).



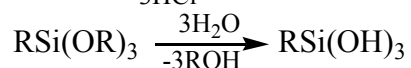
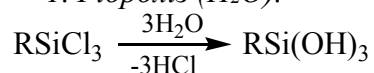
2. Поліконденсація



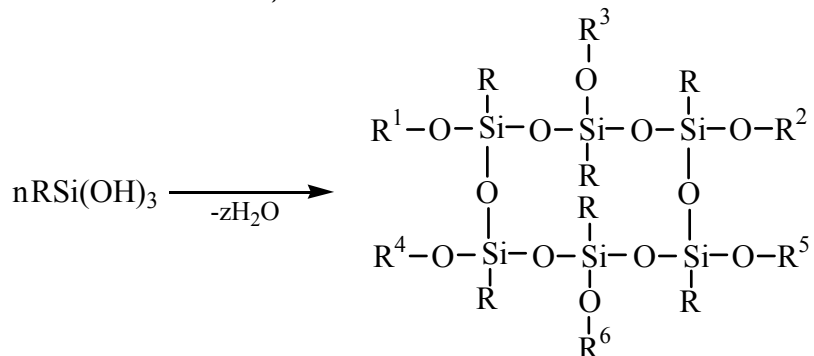
Просторові полімери

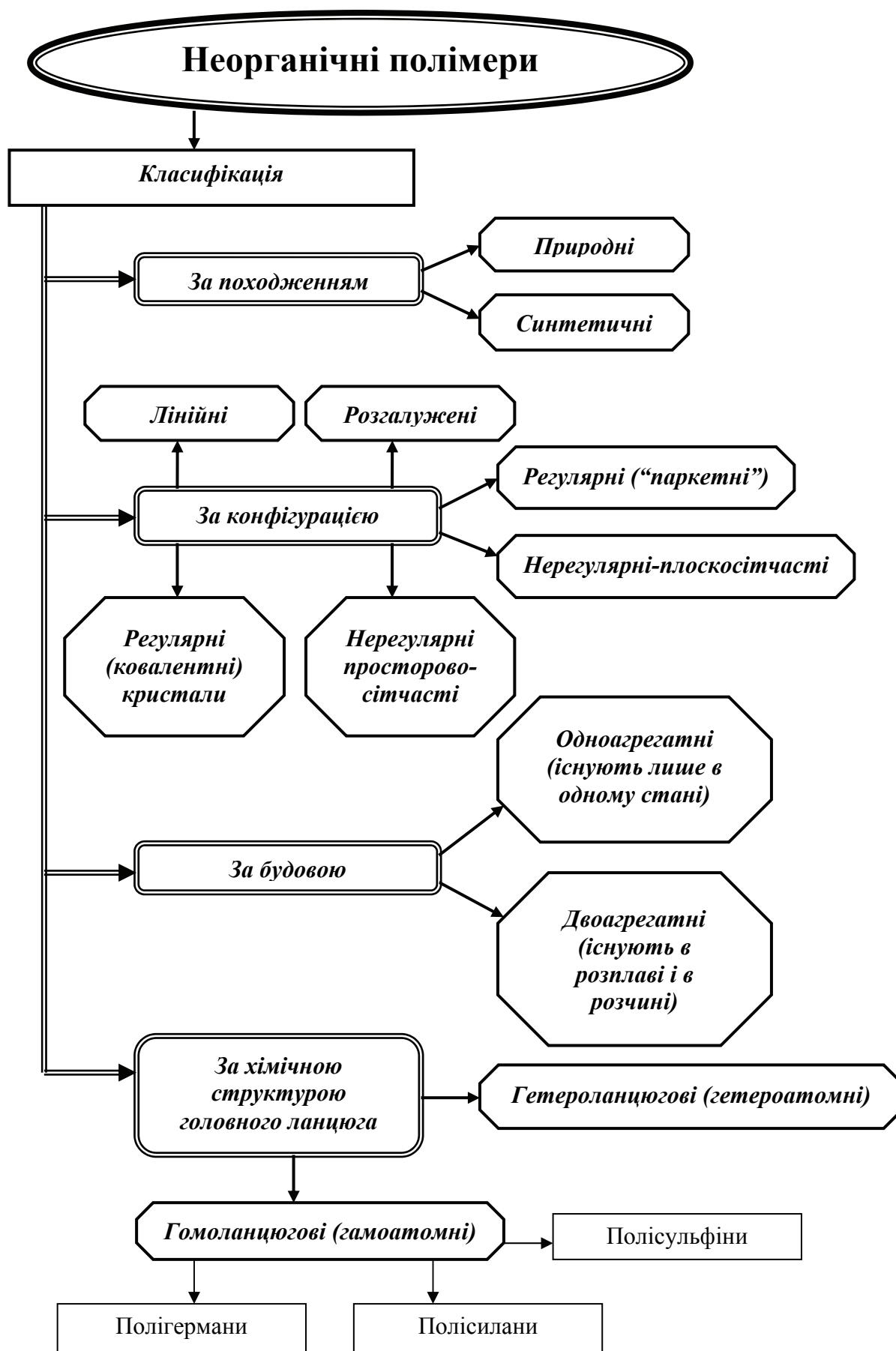
Вихідні сполуки: трифункціональні похідні силікатної кислоти.

1. Гідроліз (H₂O).

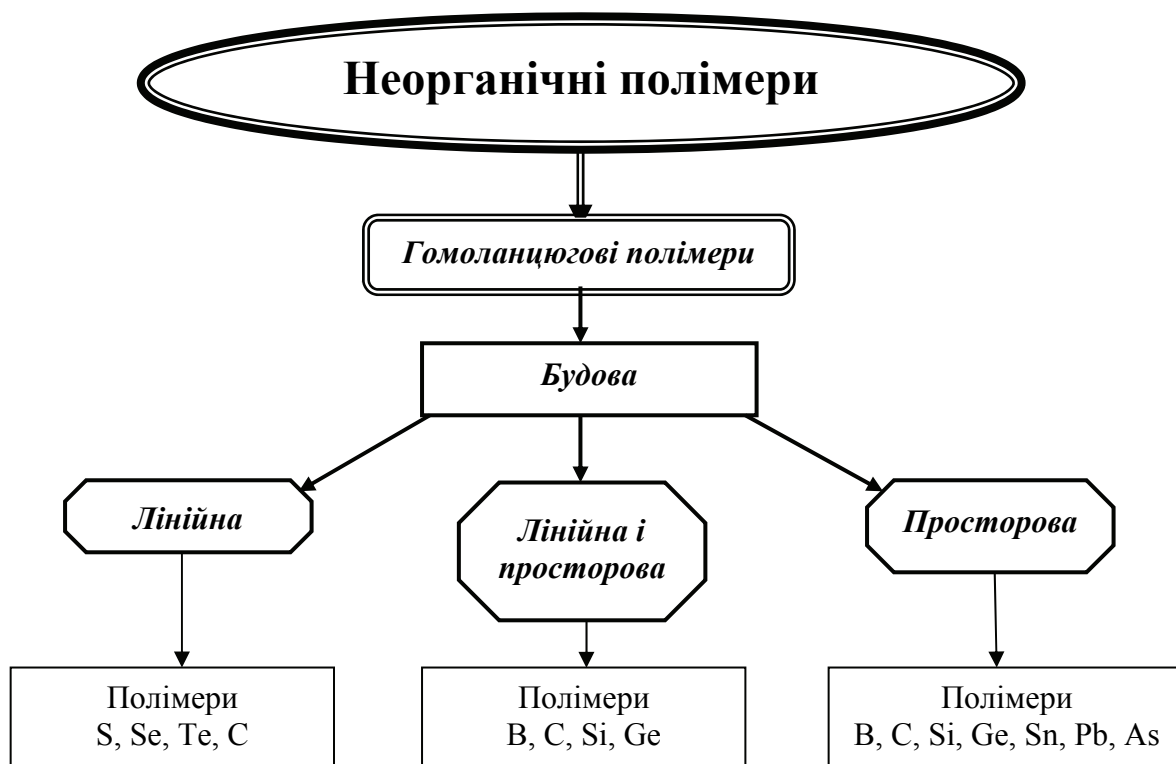


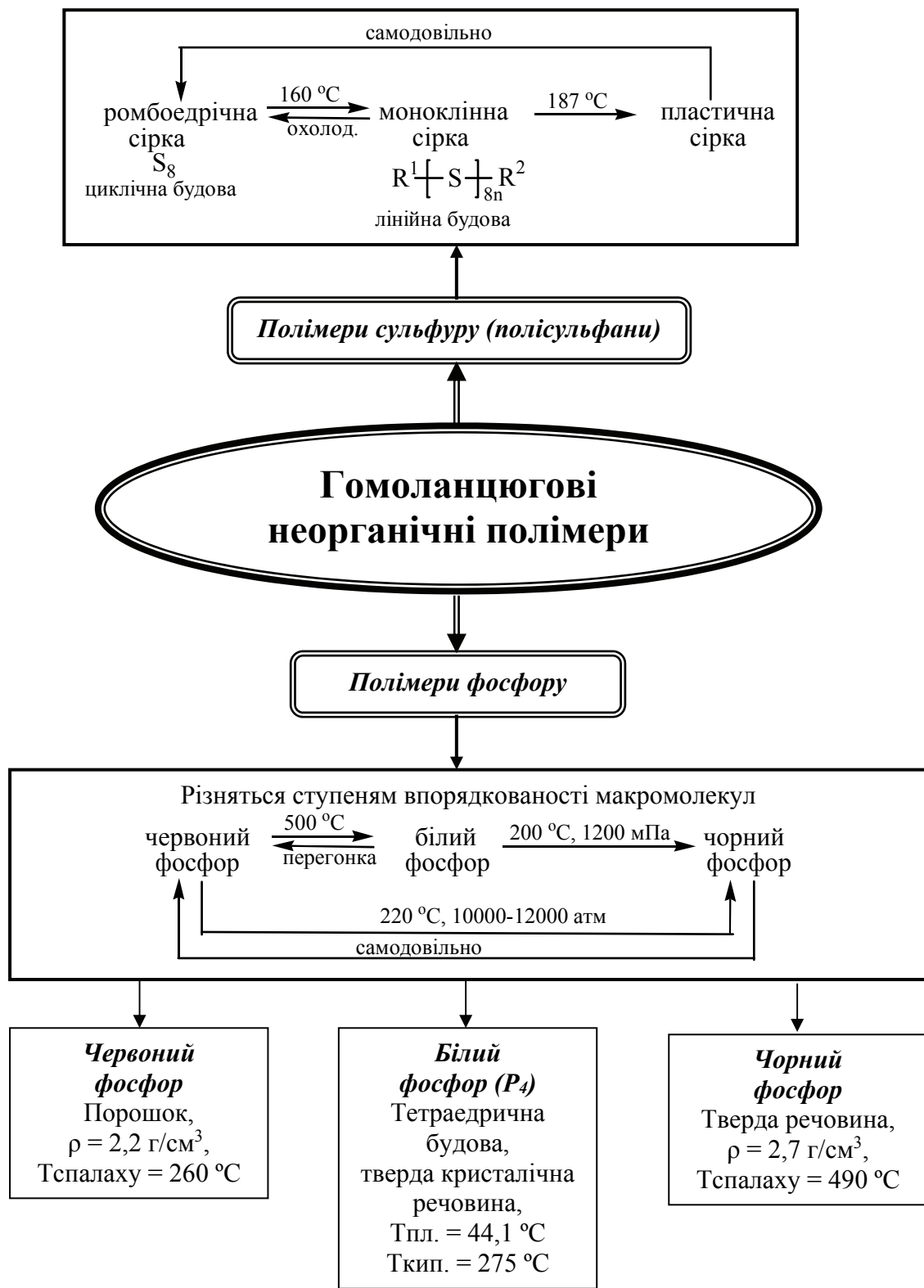
2. Поліконденсація

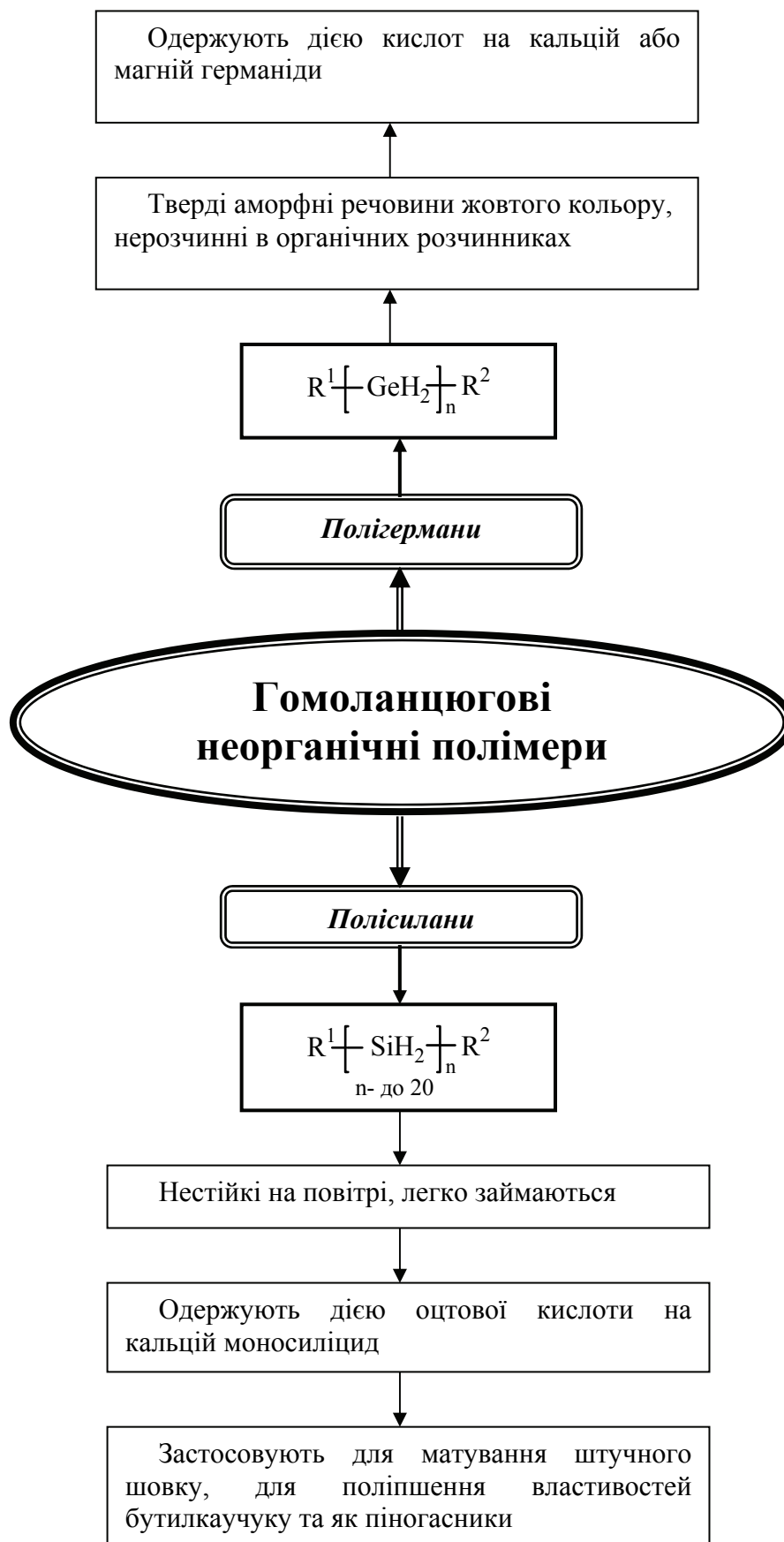


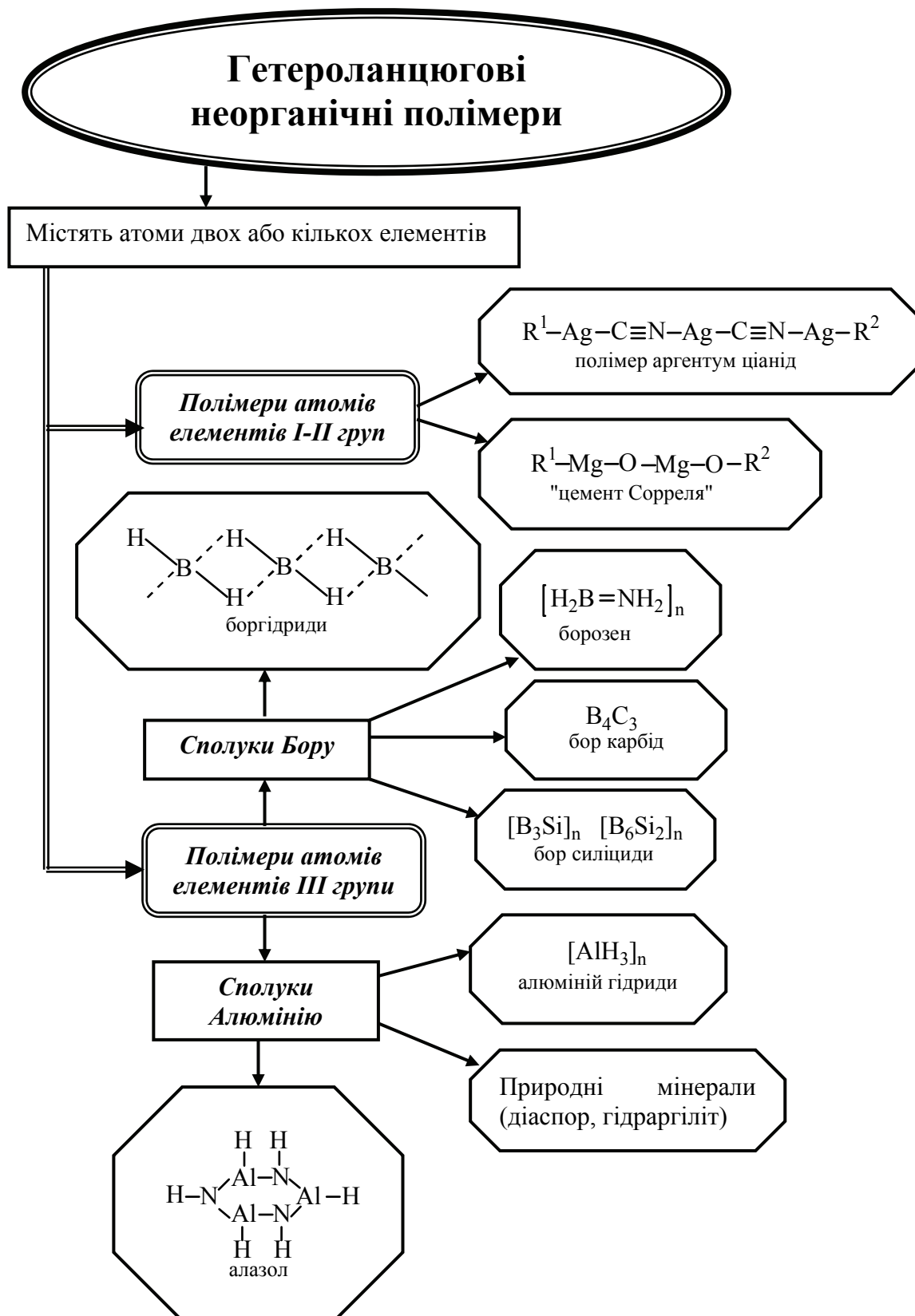


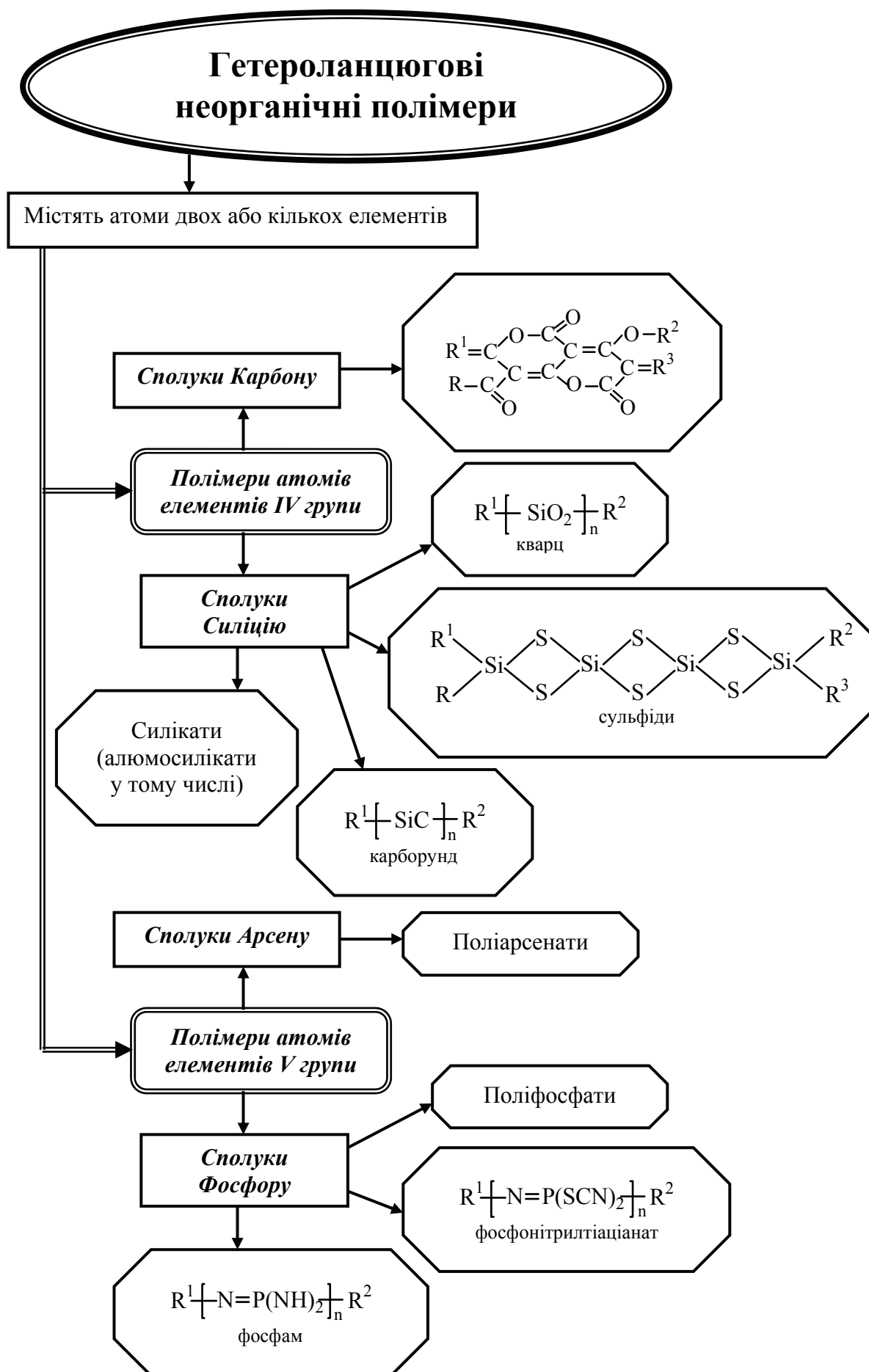


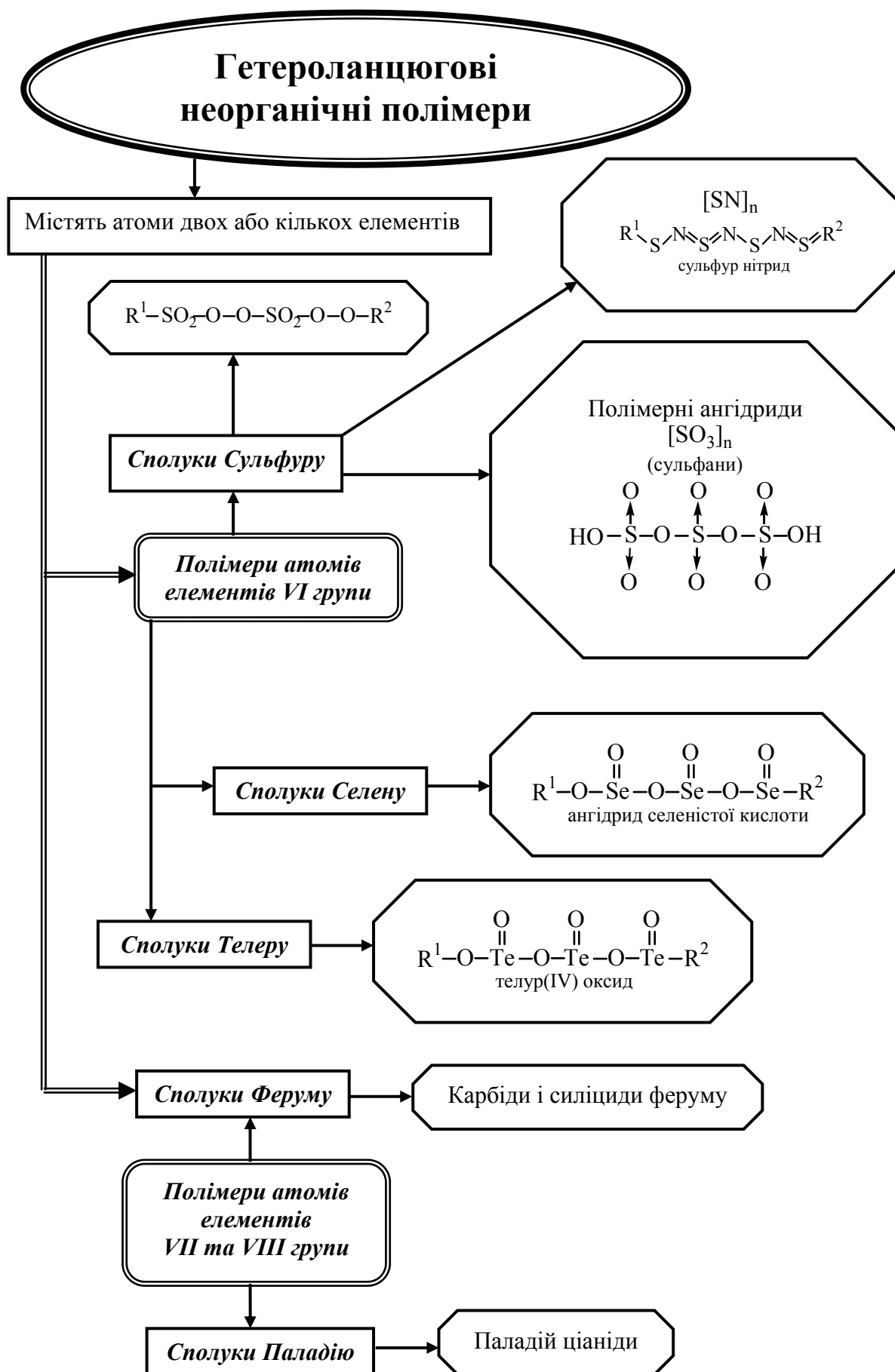




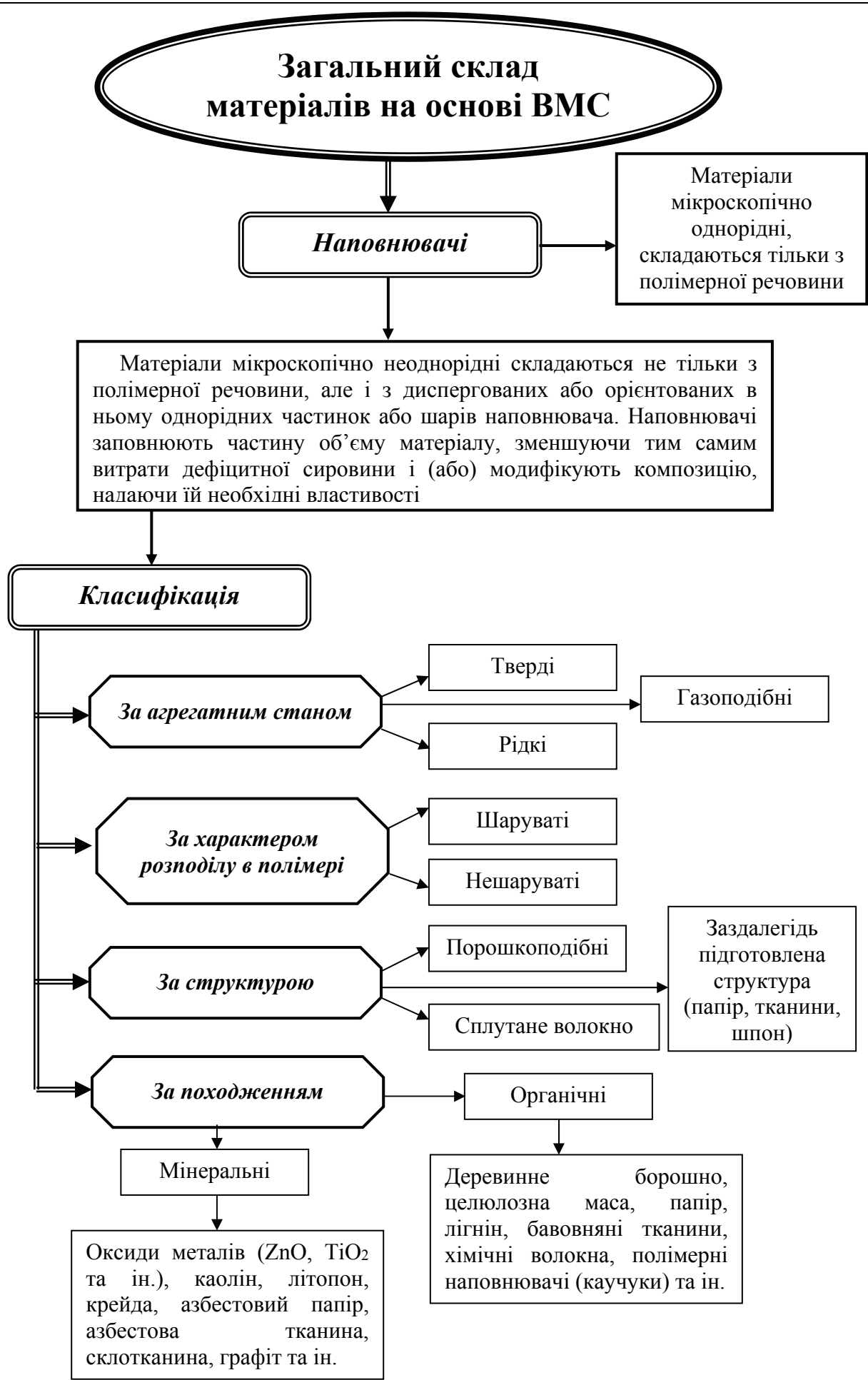


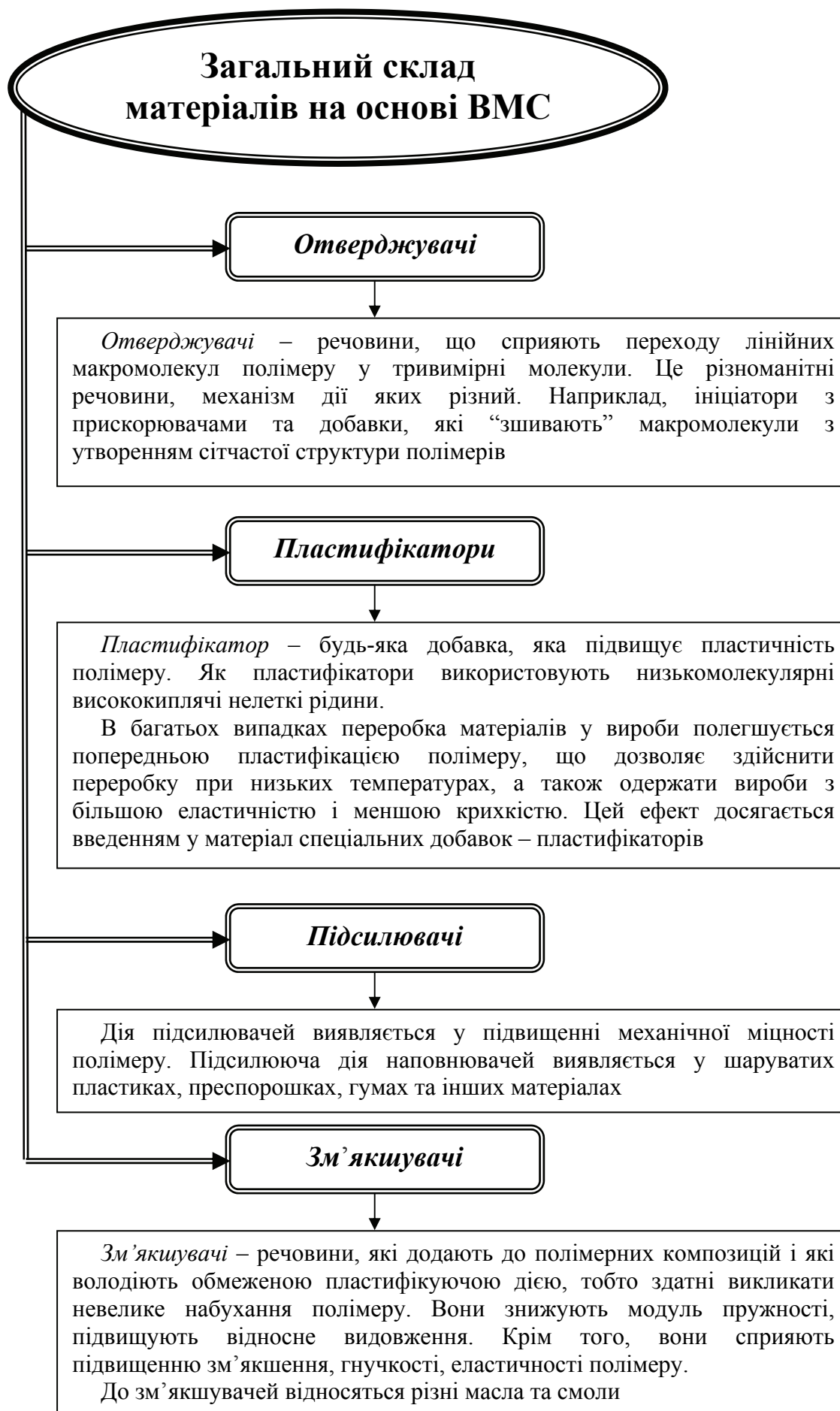


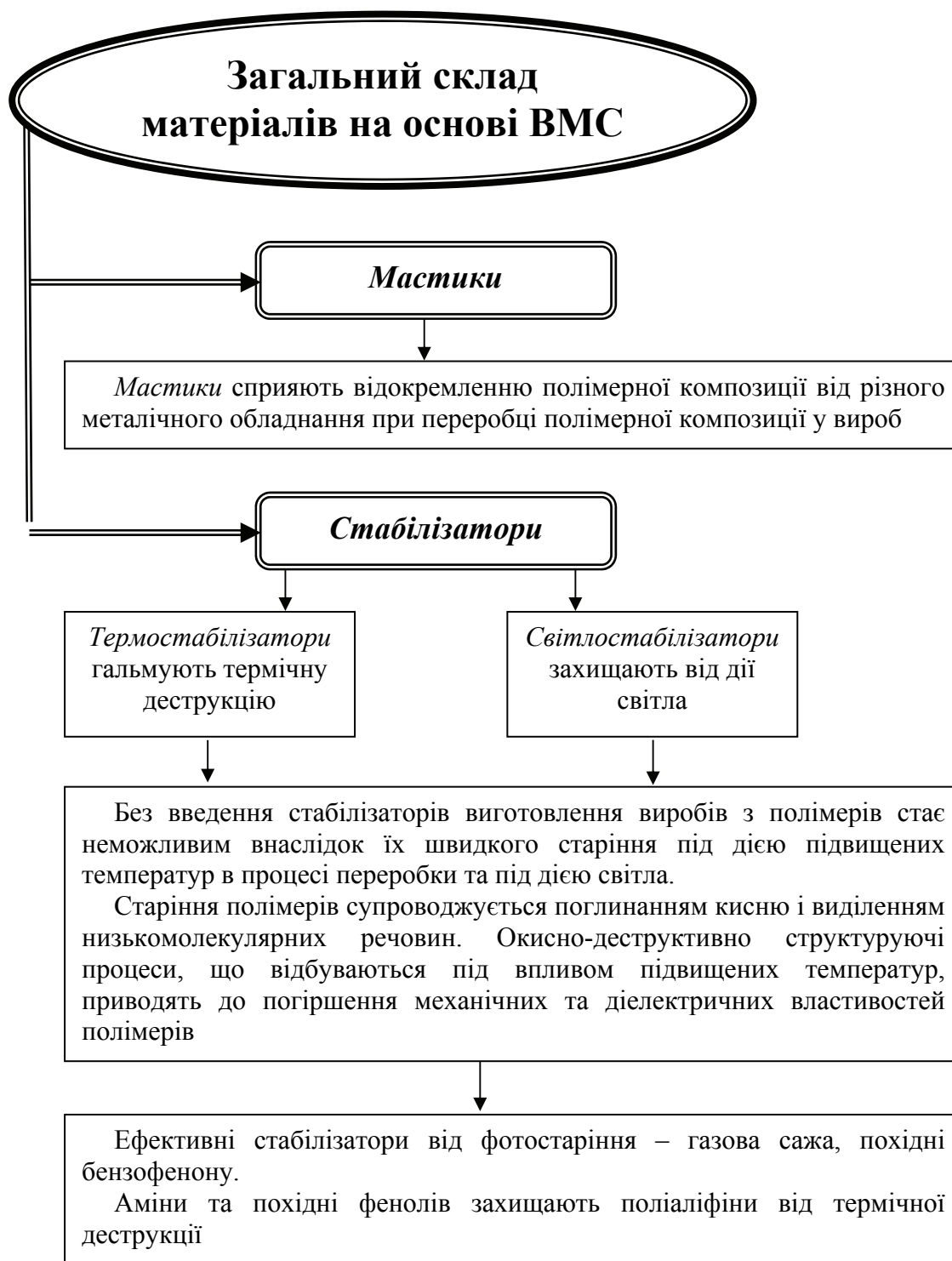




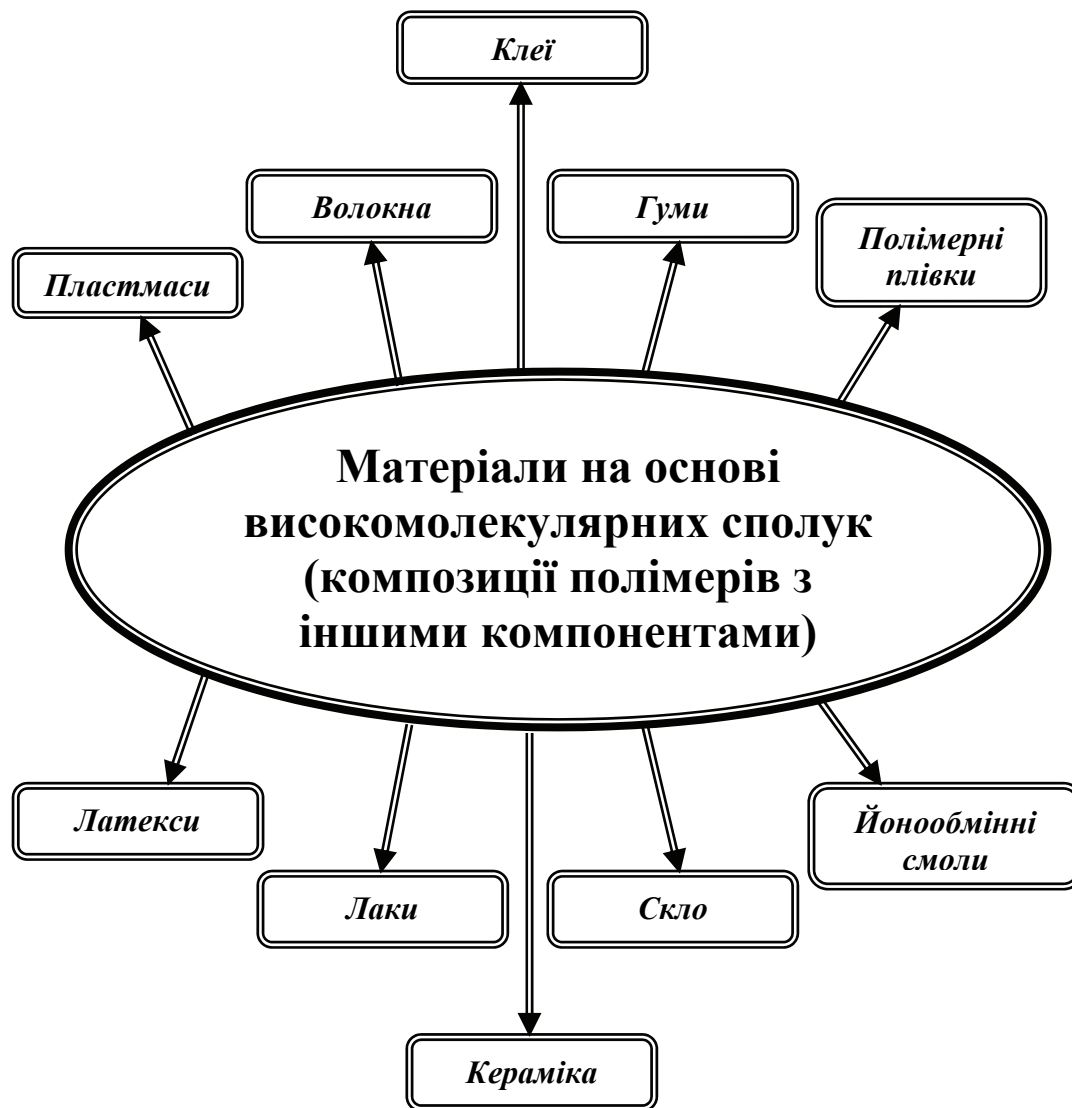




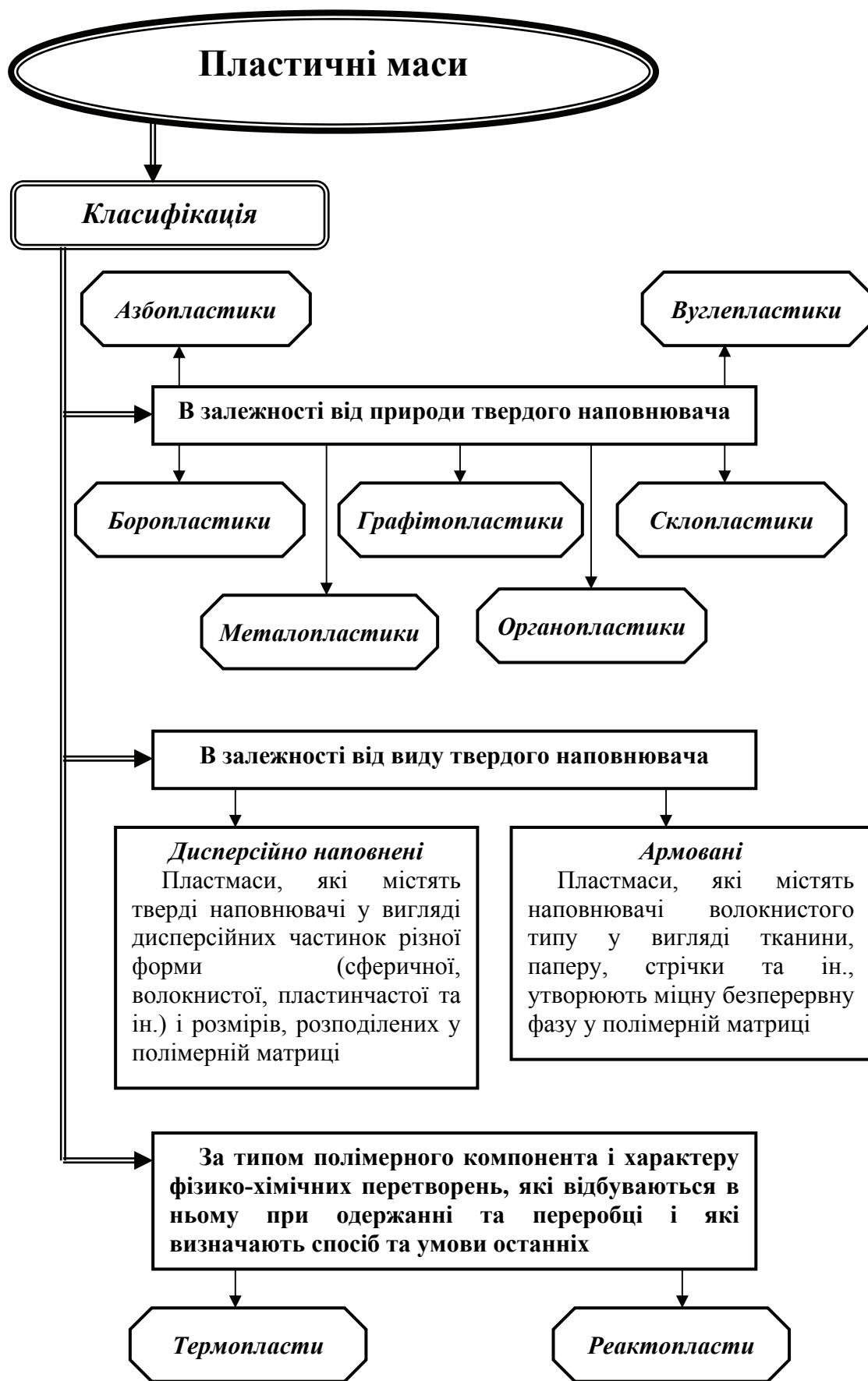


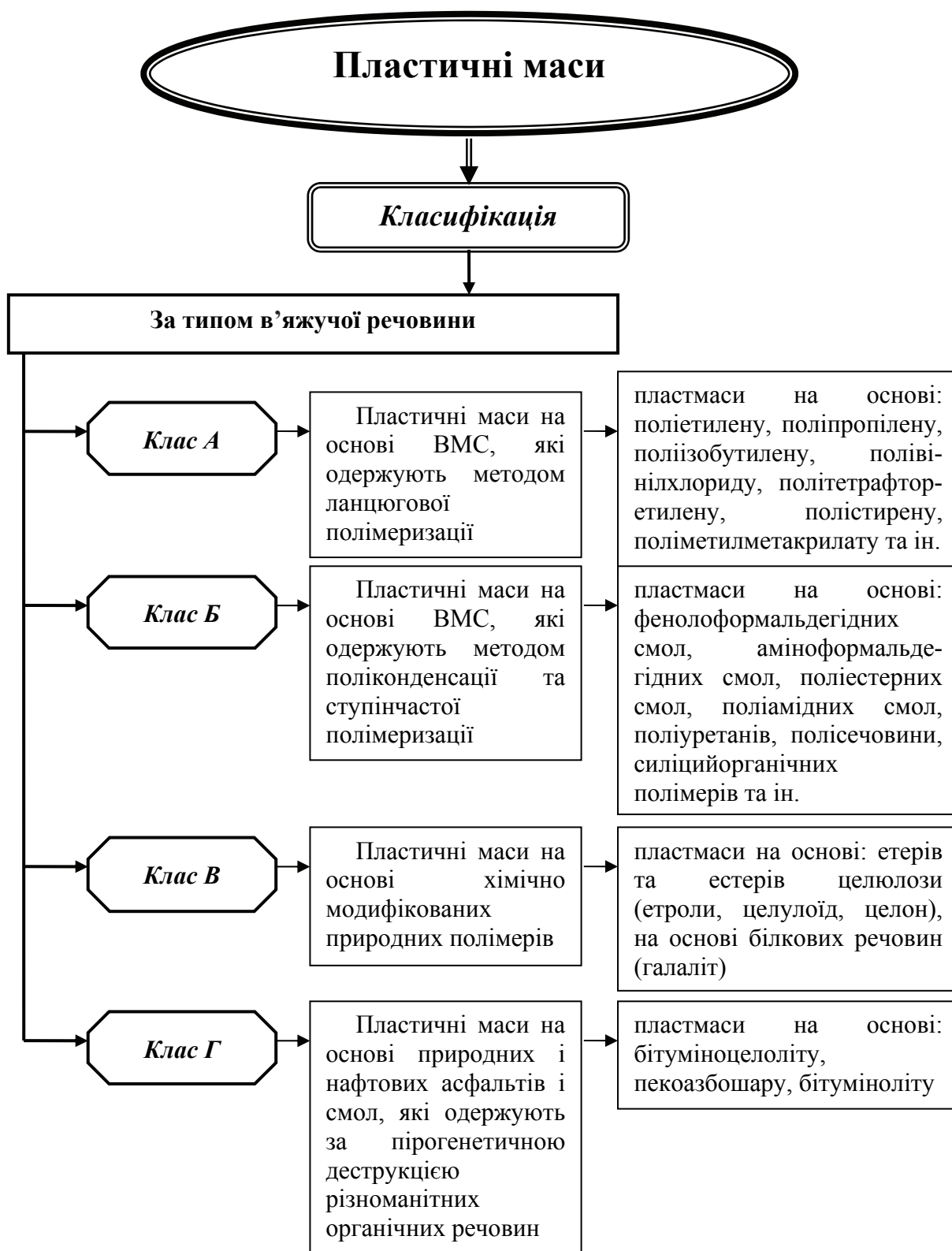






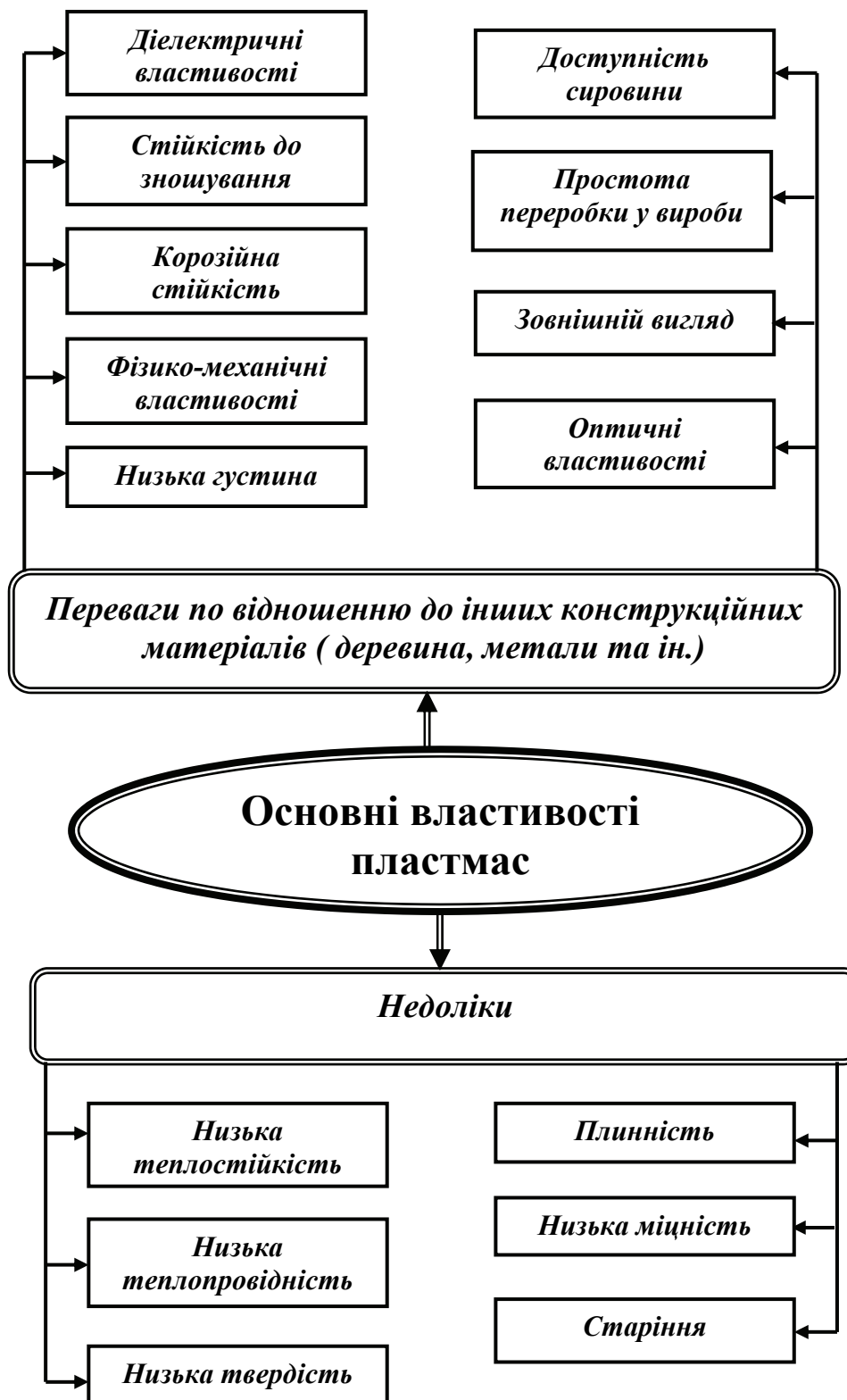


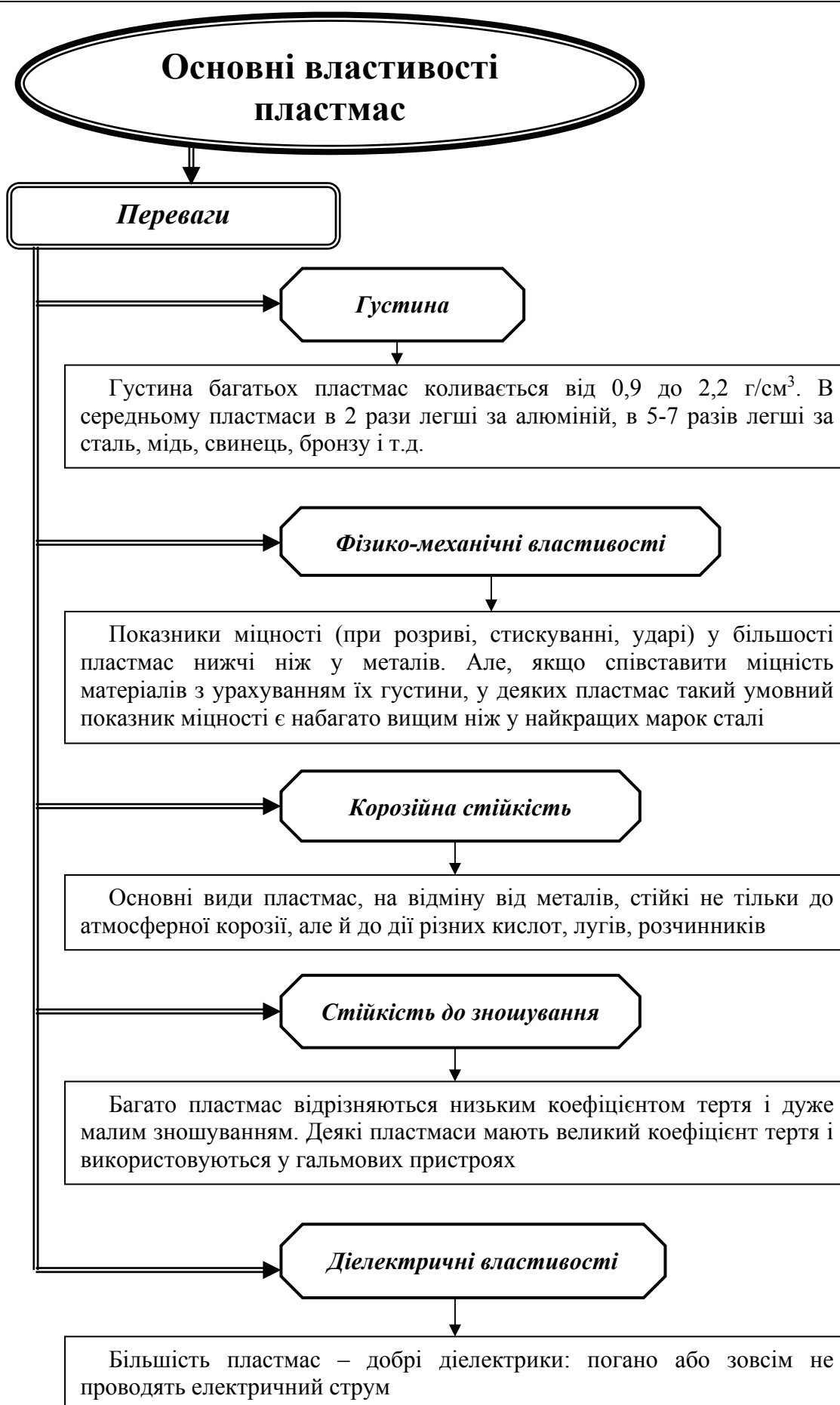


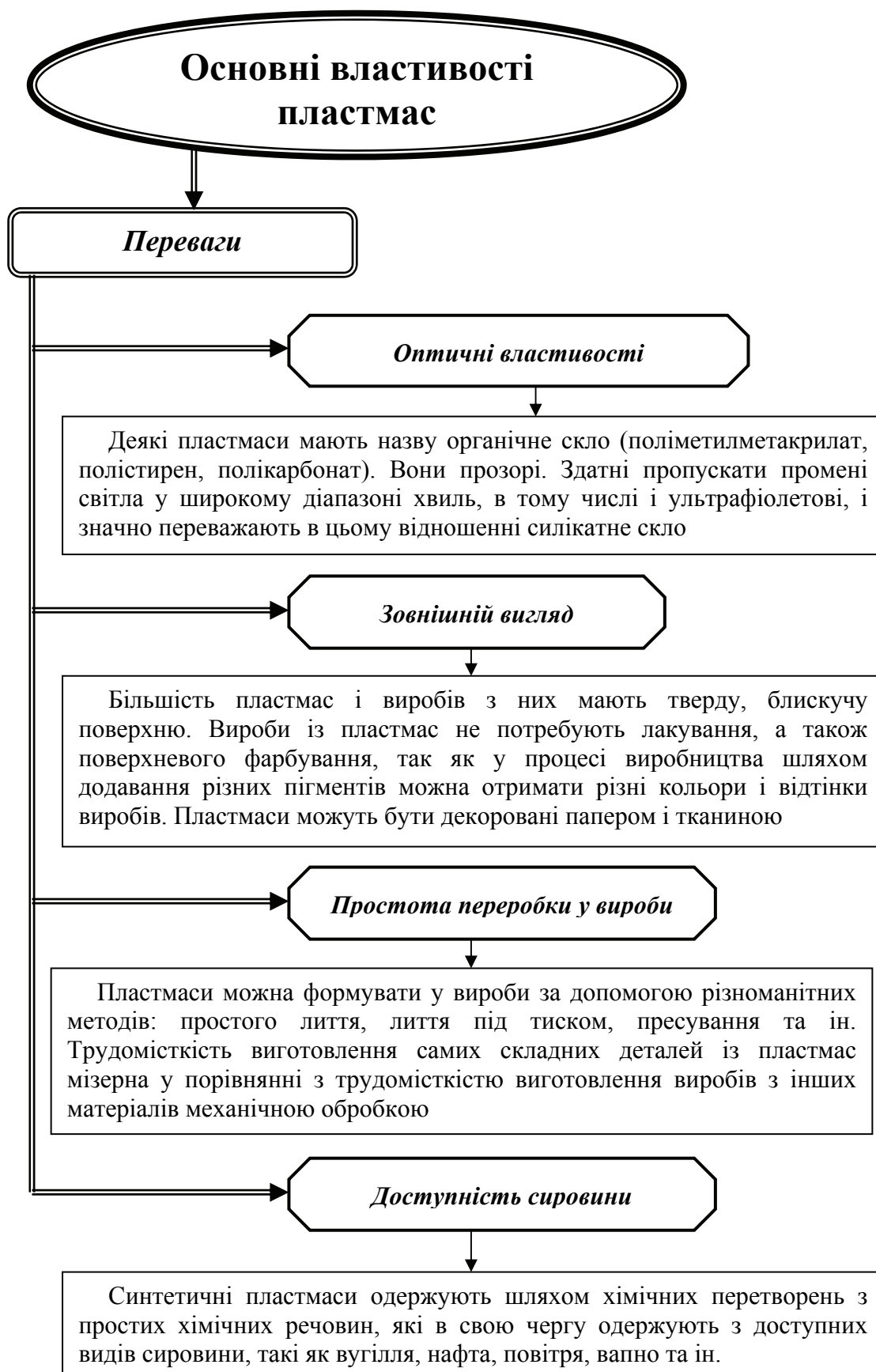


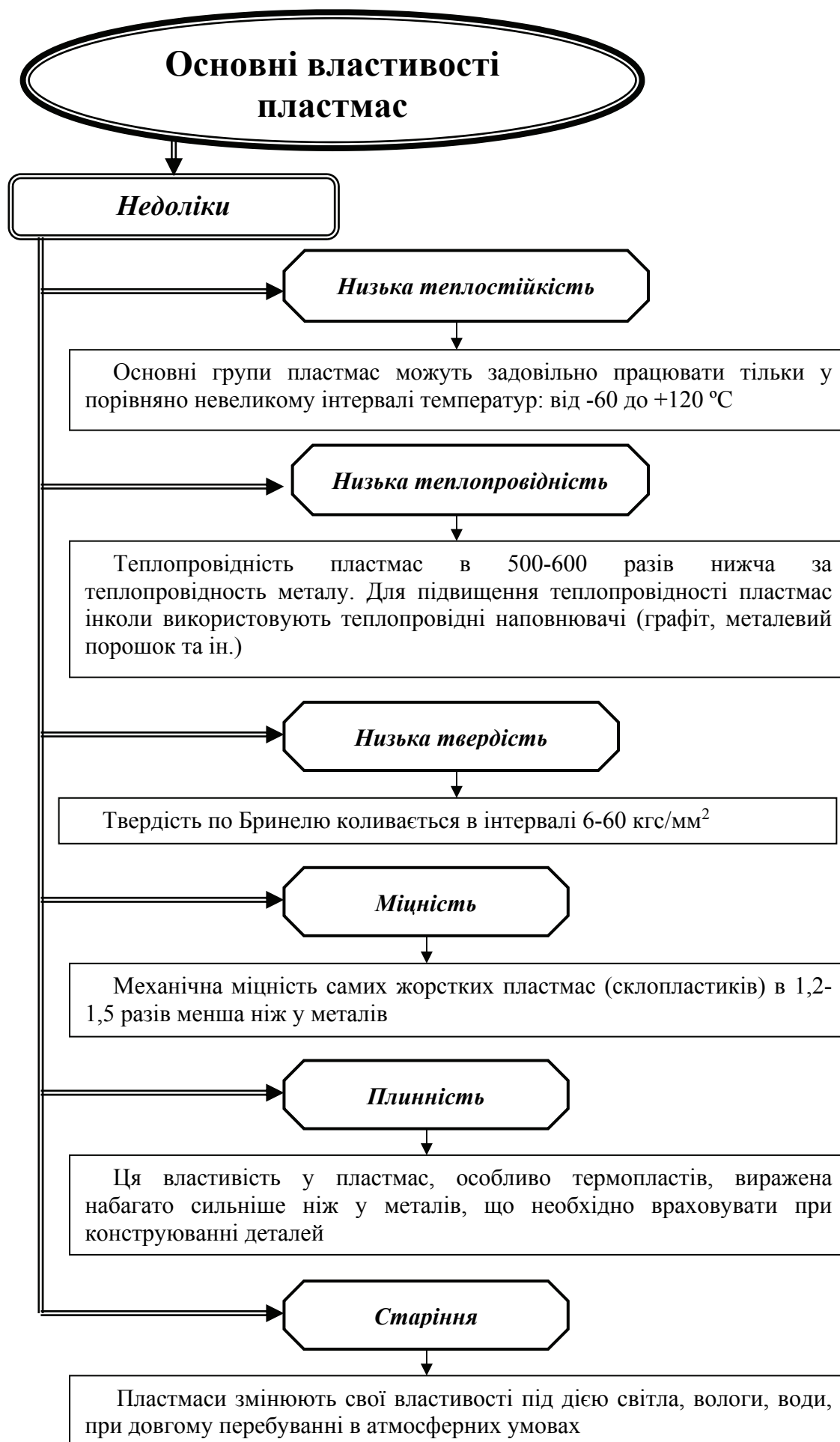


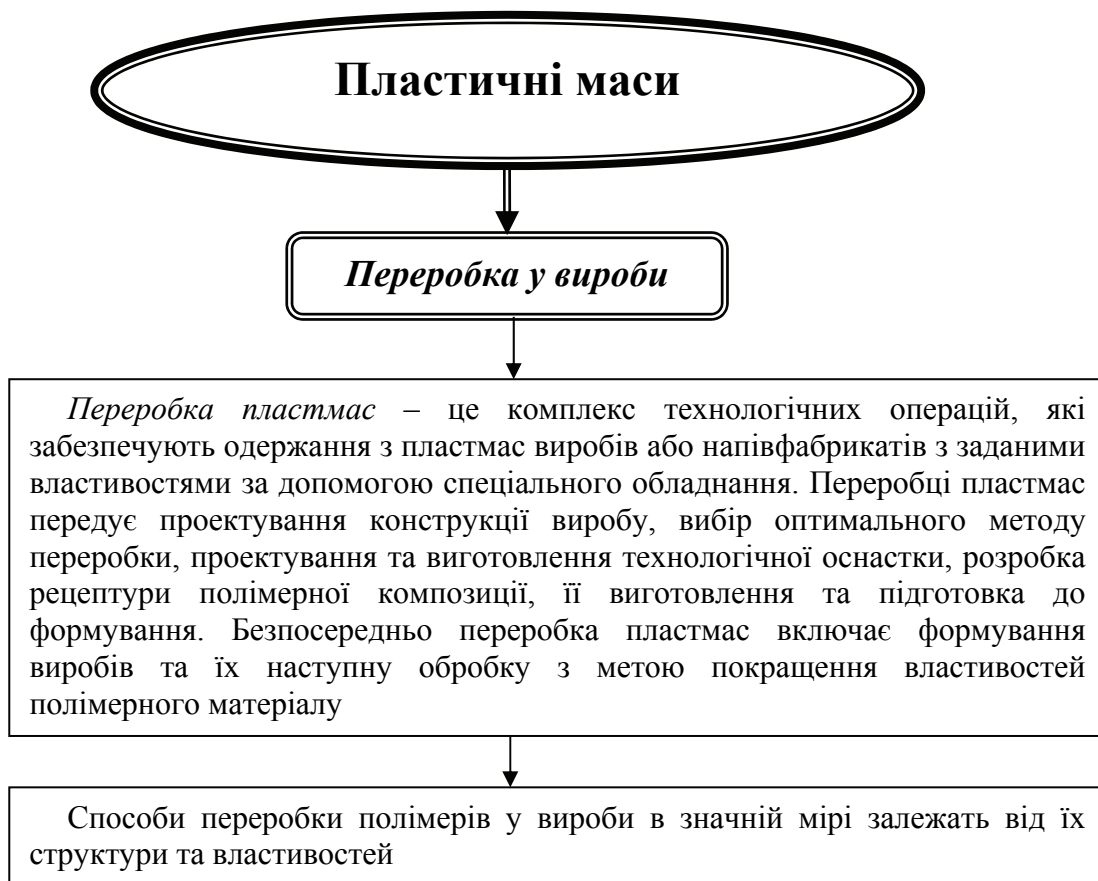








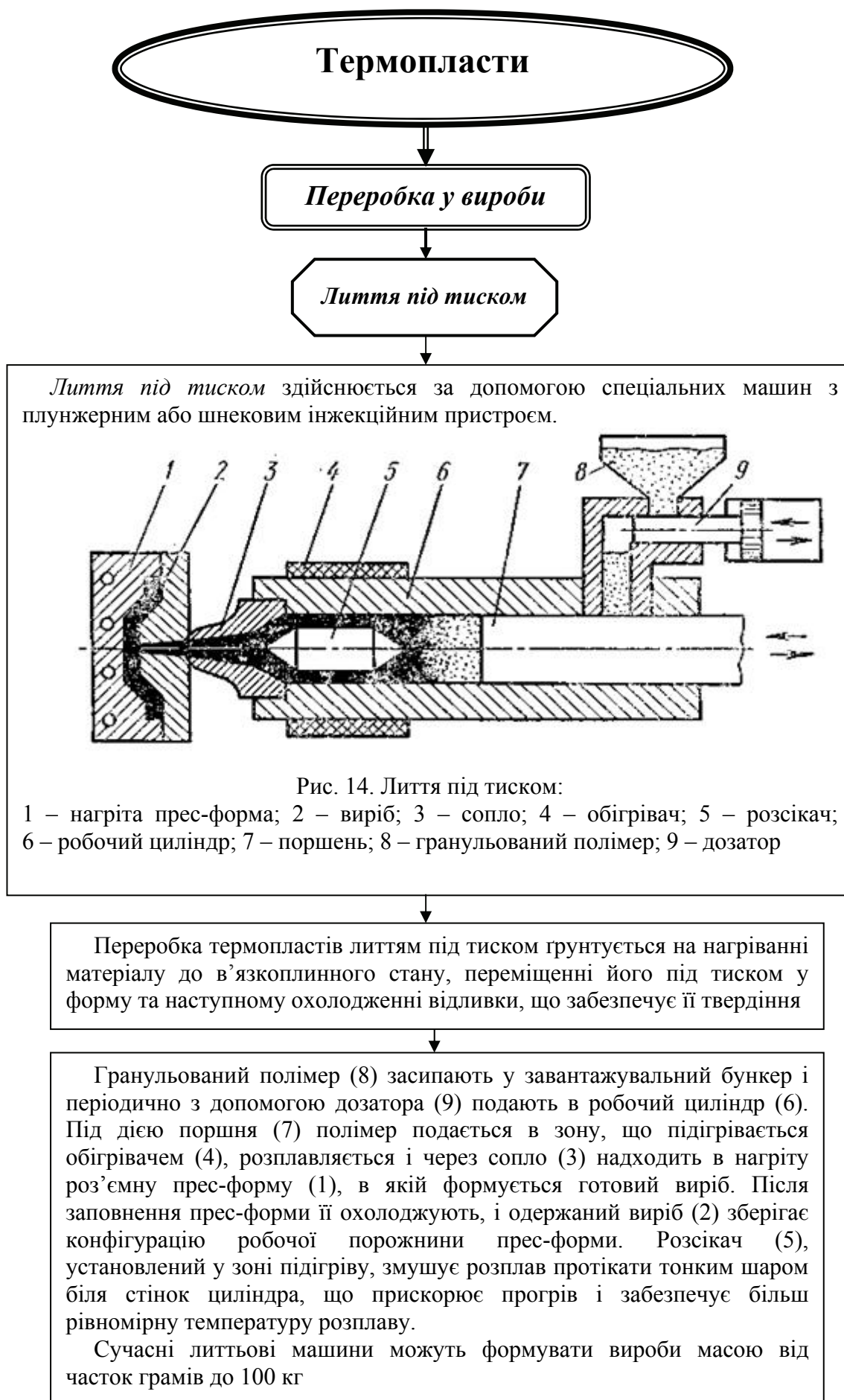












Термопласти

Переробка у виробу

Екструзія

Екструзія (витискування) – процес одержання виробів заданої форми та розмірів або довгомірних профільних напівфабрикатів шляхом нагрівання полімерних гранул (грануляту) та протискування полімерної маси, що знаходиться у в'язкоплинному стані, через формуючі отвори екструзійної головки

При екструзії термопластичний матеріал у вигляді гранул або порошку подається з бункера (1) у робочий циліндр (3), звідки шнеком (2) подається в зону обігрівача (4), переходить у в'язкоплинний стан і витискується через калібрований отвір в головці (6).

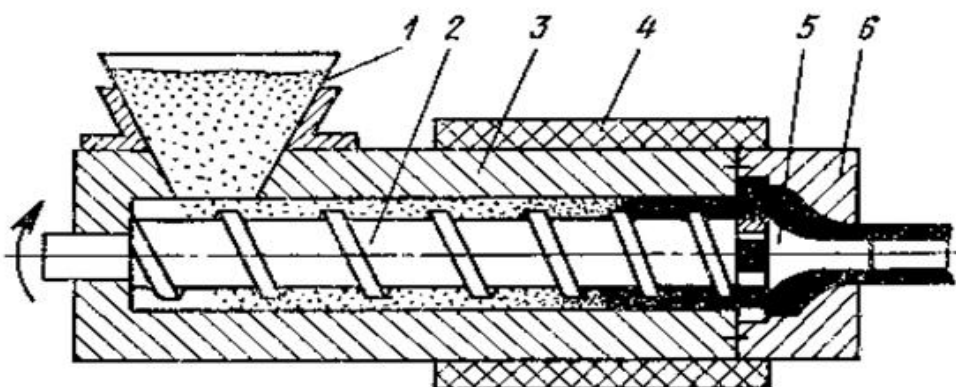
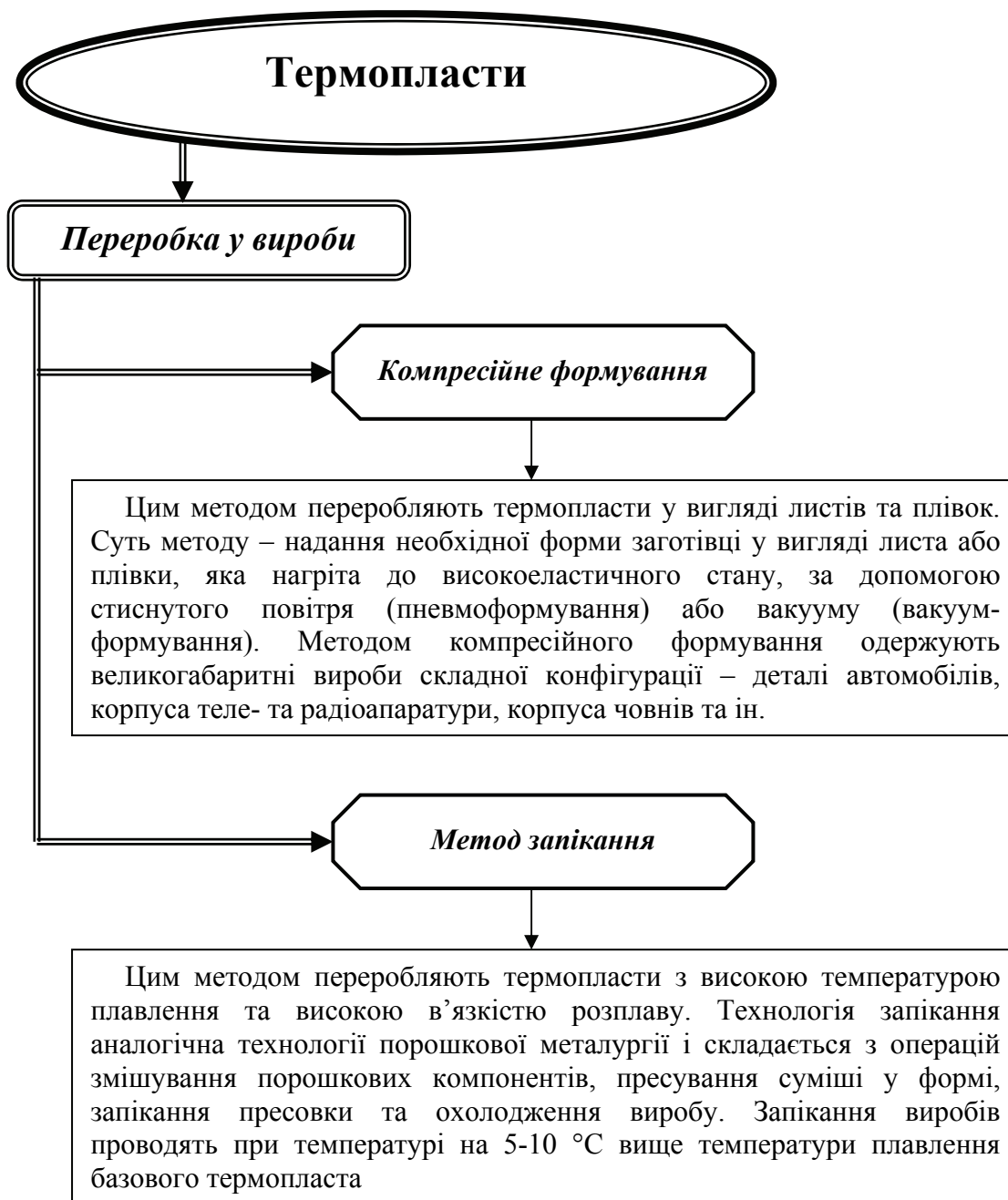


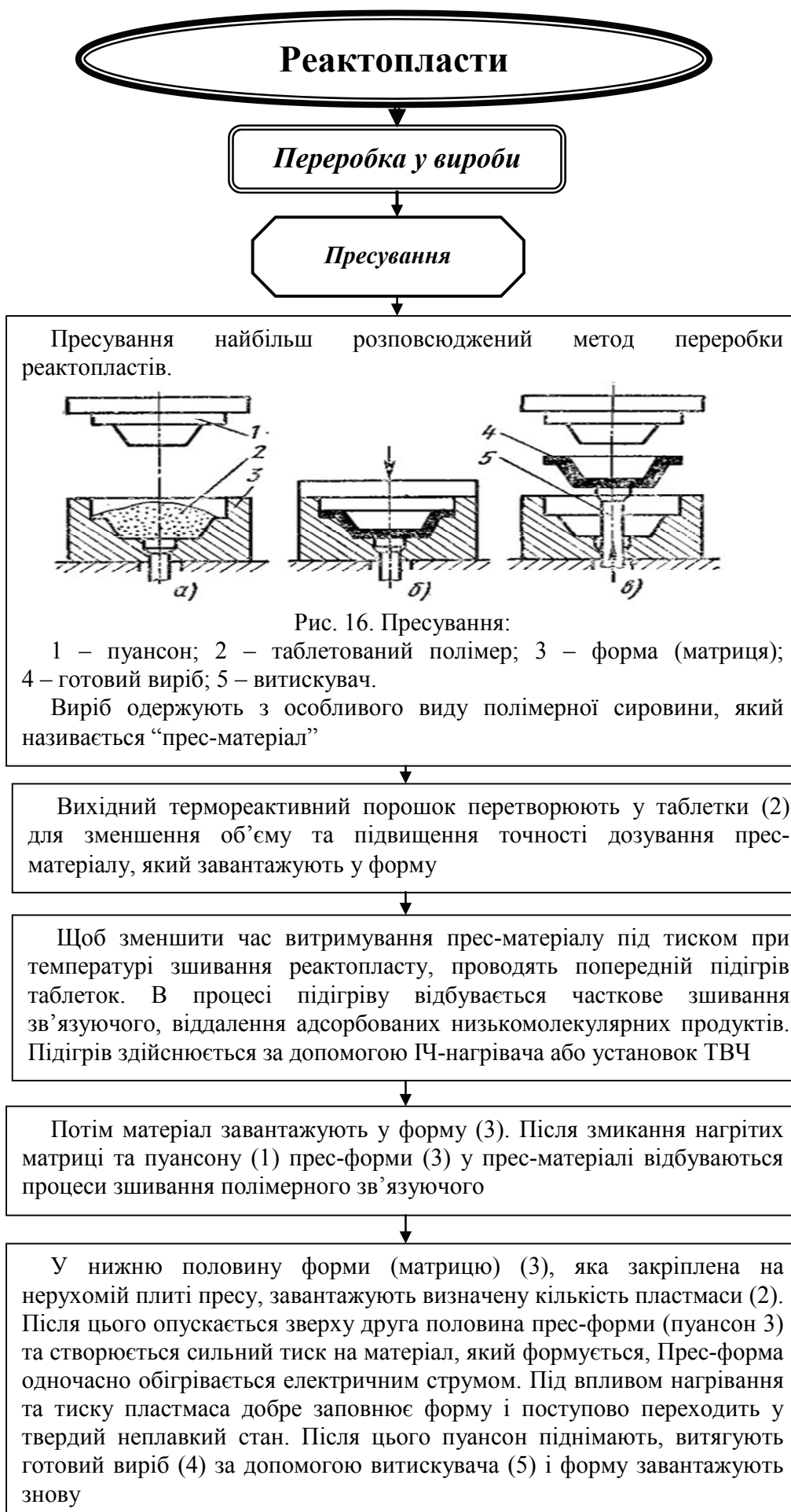
Рис. 15. Екструзія:

1 – бункер з гранульованим полімером; 2 – шнек; 3 – робочий циліндр; 4 – обігрівач; 5 – розплавлений полімер; 6 – калібрований отвір в головці.

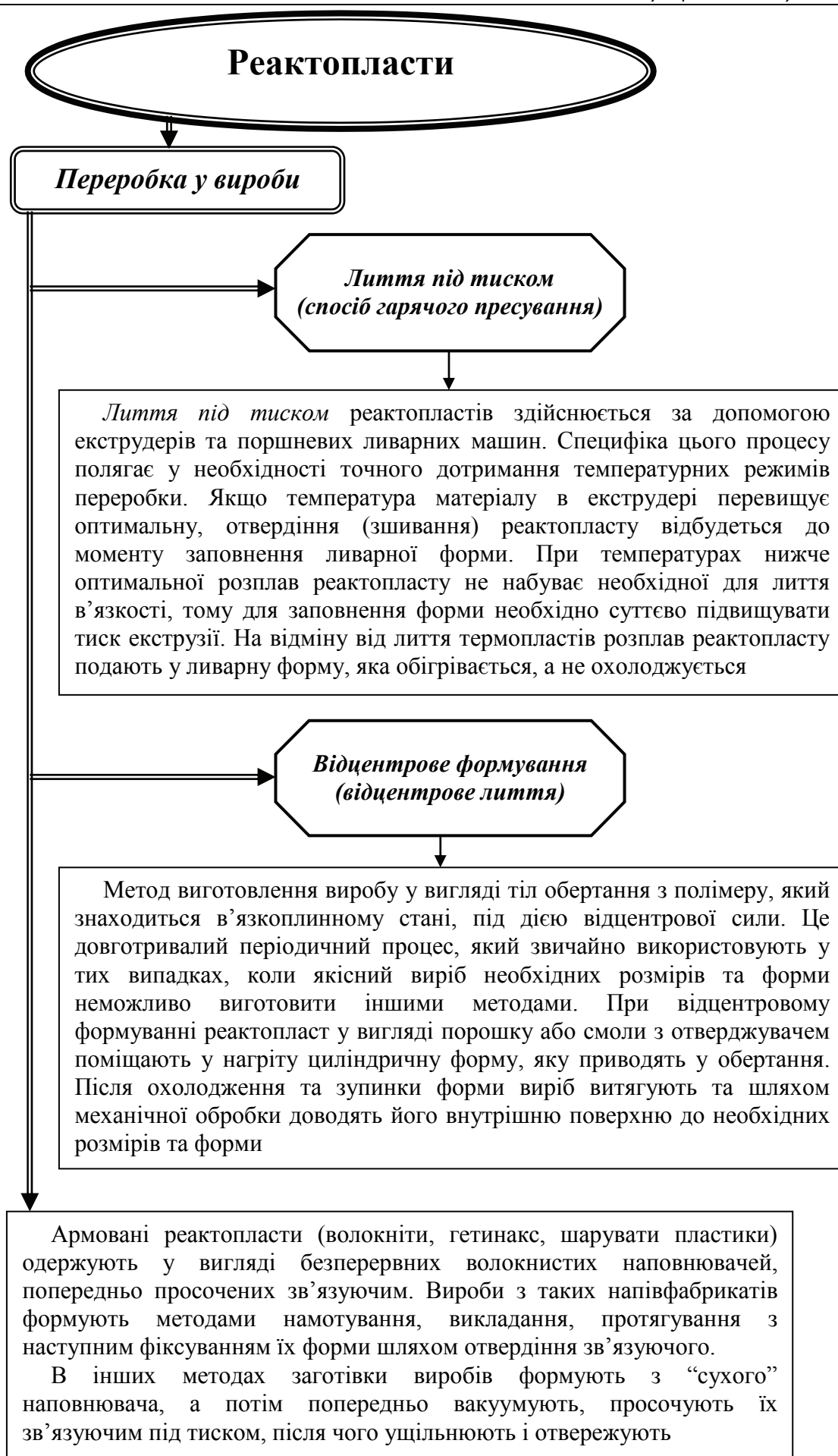
В залежності від форми отвору в екструзійній головці формують плоскі (листи), профільні (кутки, швелера) або об'ємні вироби. Шляхом роздуву витискуваної трубної (рукавної) заготовки за допомогою повітря одержують плівки різної товщини та ширини. Для підвищення міцності та зменшення товщини плівок рукав піддають одно- або двохосній орієнтації. Спеціальні конструкції головок з фільерами, які мають велику кількість отворів малого діаметра, дозволяє екструдувати нитки та волокна

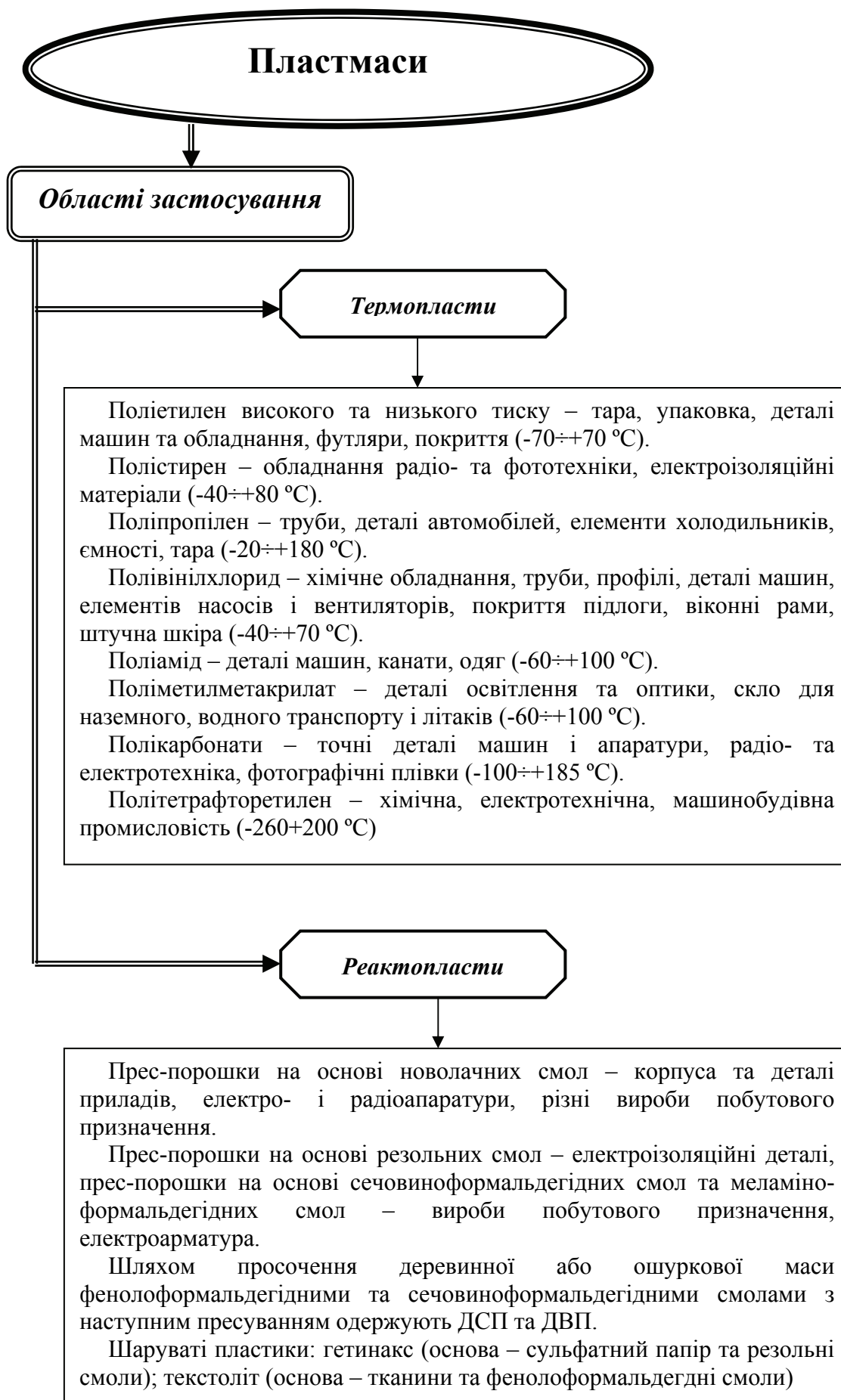
Екструзія – один з найбільш високопродуктивних методів переробки термопластів

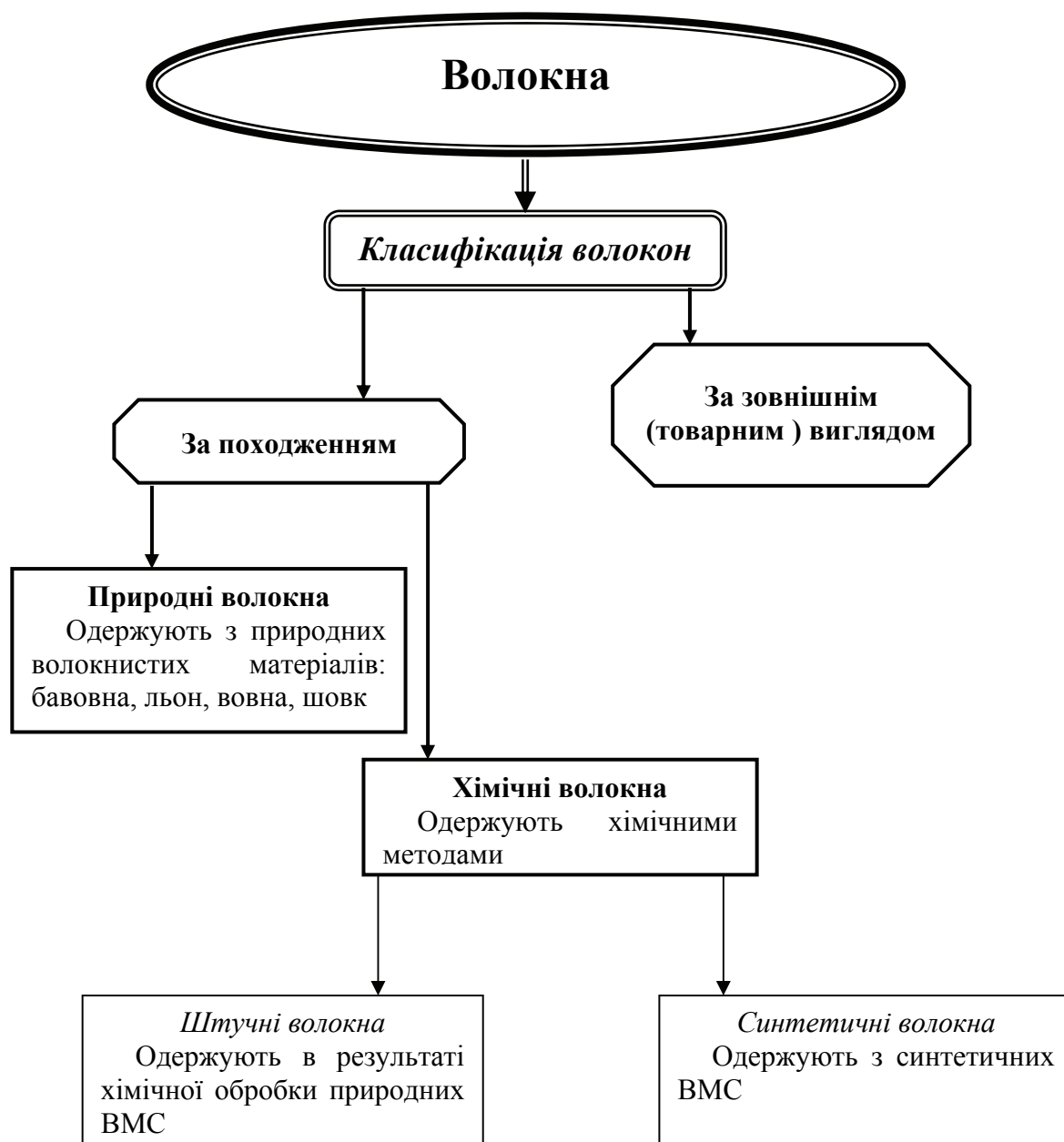


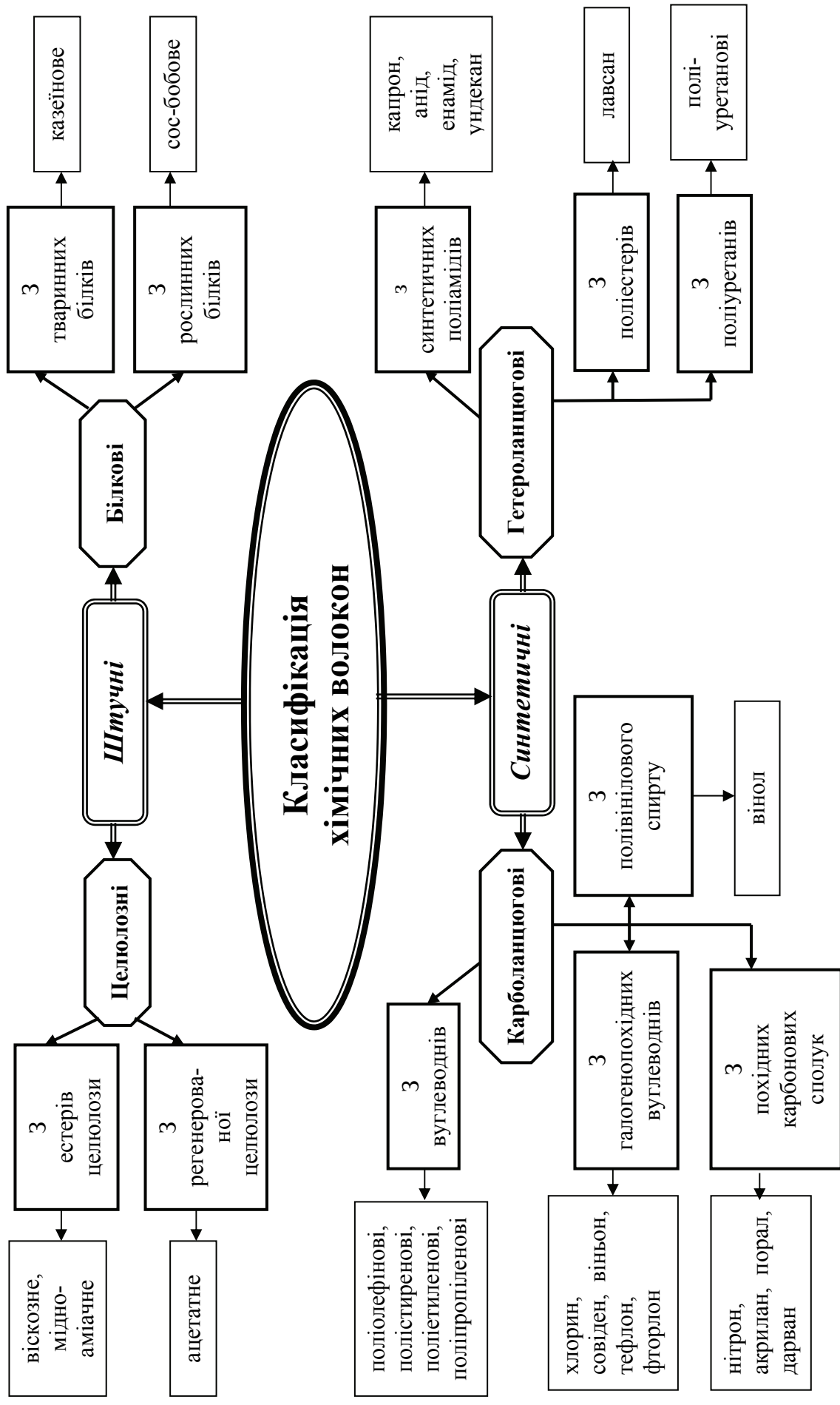






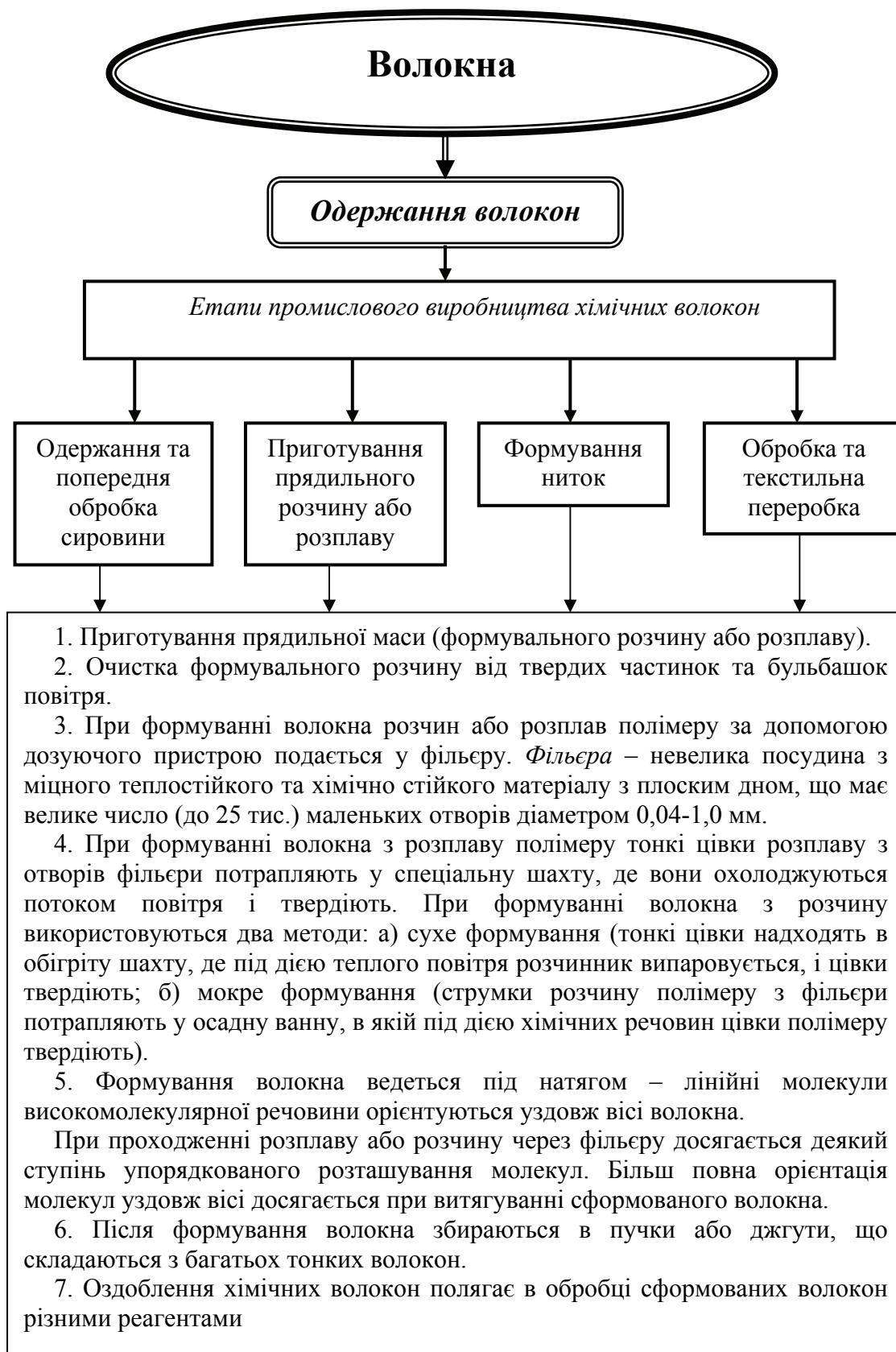








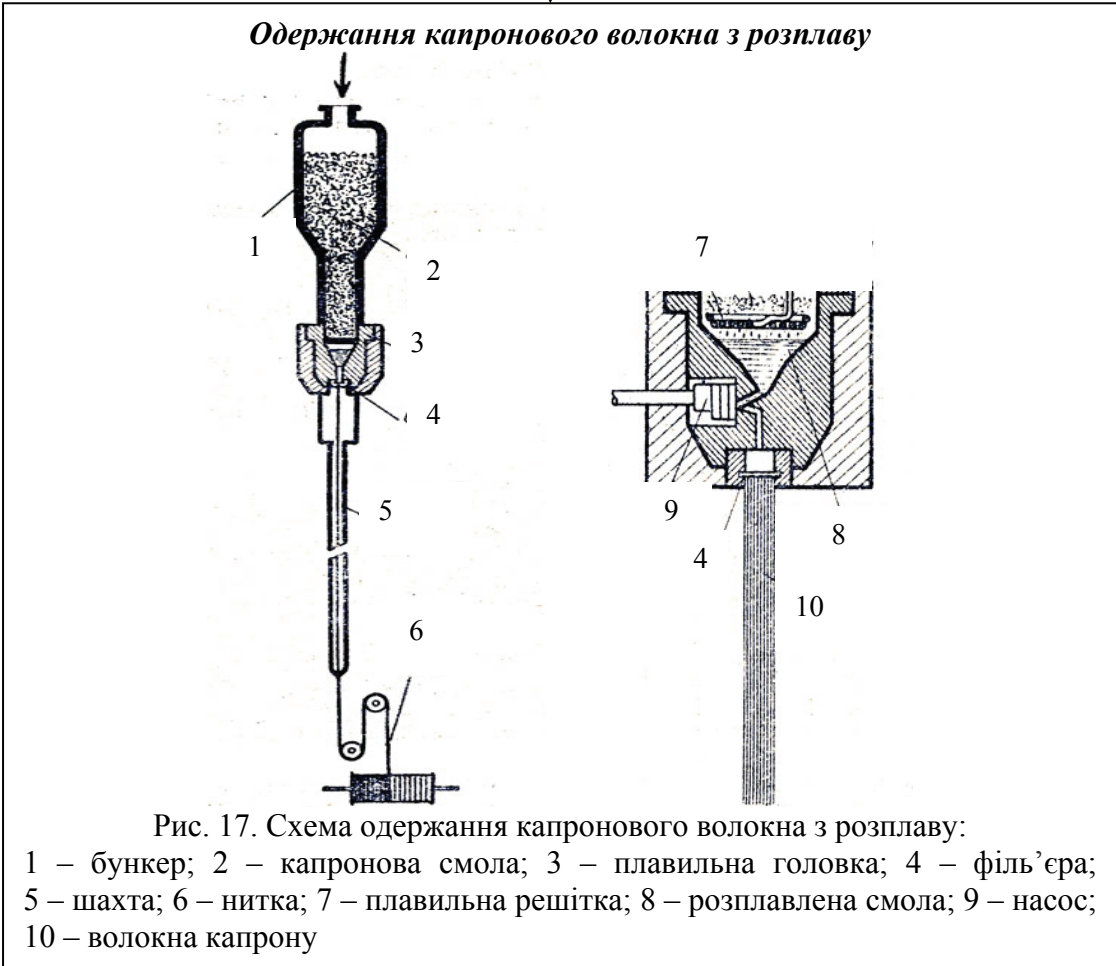


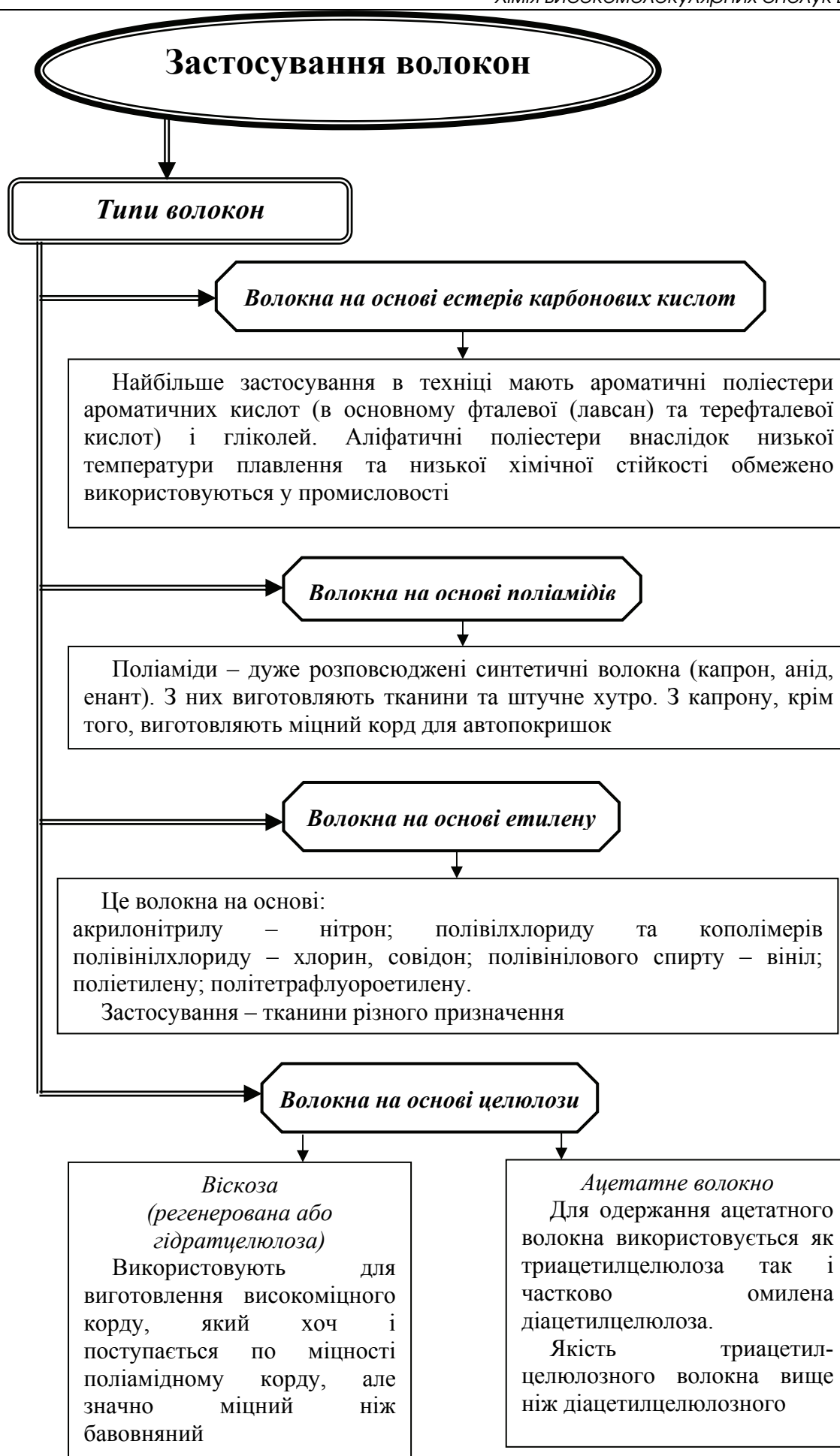


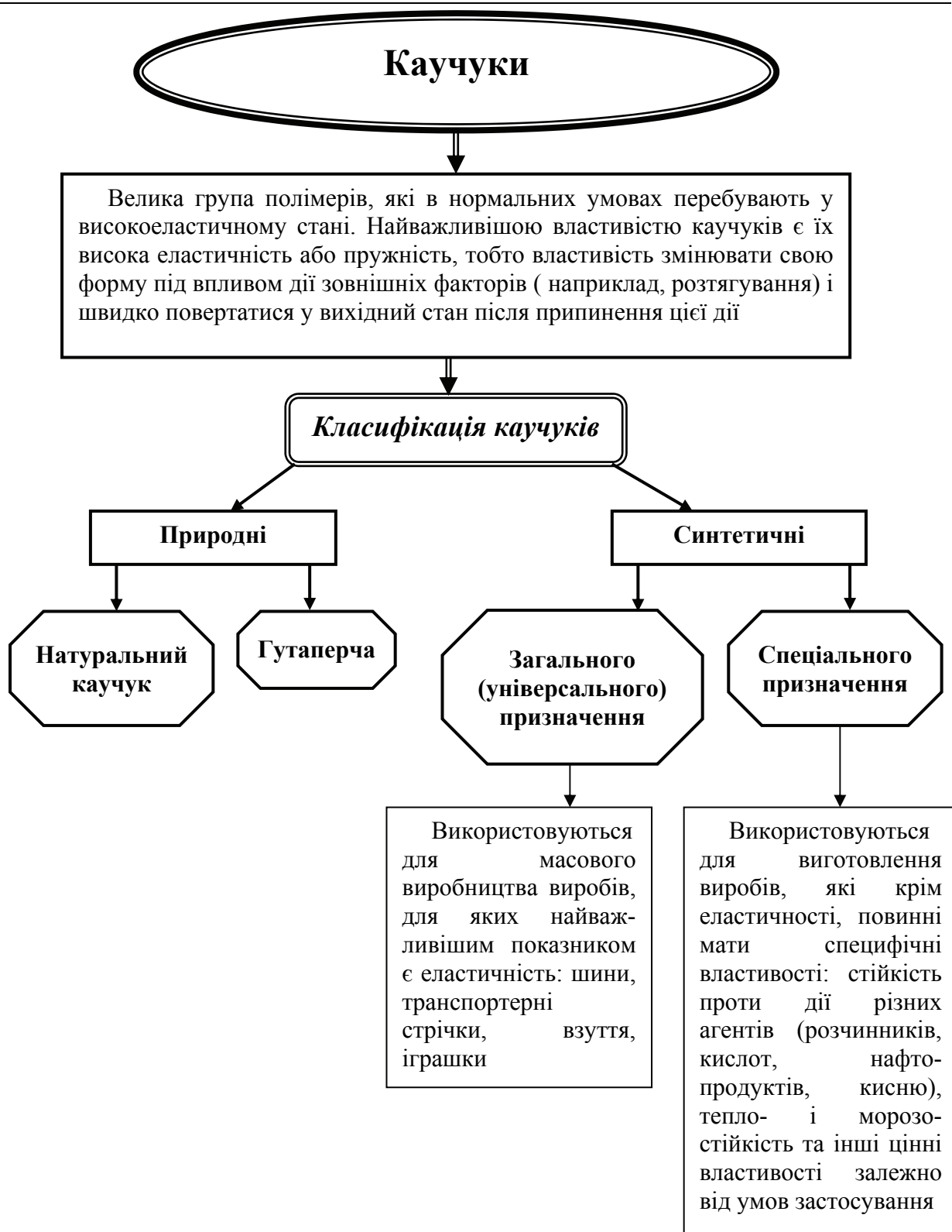
Волокна

Виготовлення капронового волокна

Подрібнена смола капрону (2) з бункера (1) поступає у плавильну головку (3). На решітці (7), яка обігривається парами високиплячої речовини, смола плавиться. В'язкий розплав смоли (8) подається насосом (9) у фільтеру (4), з якої він виходить у вигляді тонких цівок у шахту (5), куди поступає холодне повітря. Охолоджуючись, цівки застигають у тонкі волоконця. Ці волоконця виходять з нижньої частини шахти і намотуються на катушки. Потім їх витягують та скручують у нитки (6)





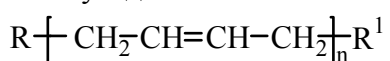


Класифікація каучуків

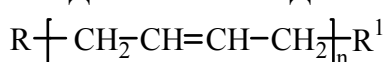
Синтетичні каучуки

Загального призначення

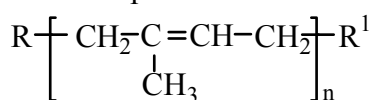
Бутадієновий СКБ



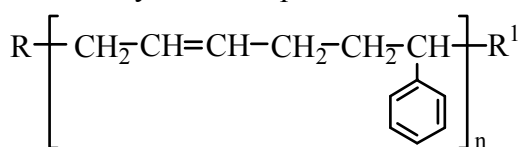
Дивініловий СКД



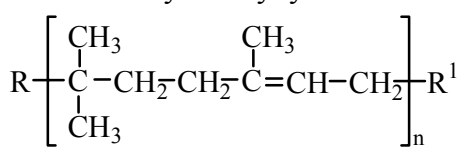
Ізопреновий СКІ



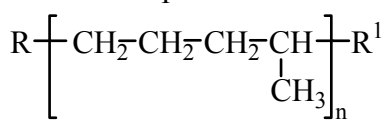
Бутадієнстиреновий



Бутилкаучук

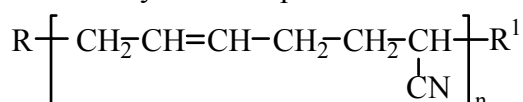


Етиленпропіленовий

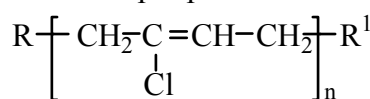


Спеціального призначення

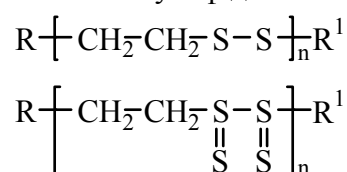
Бутадієннітрильний



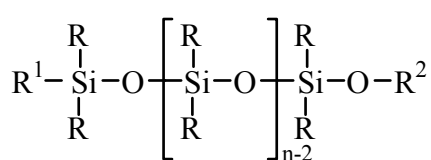
Хлоропреновий



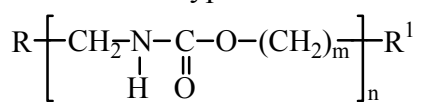
Полісульфідні



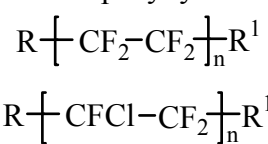
Полісилоксани



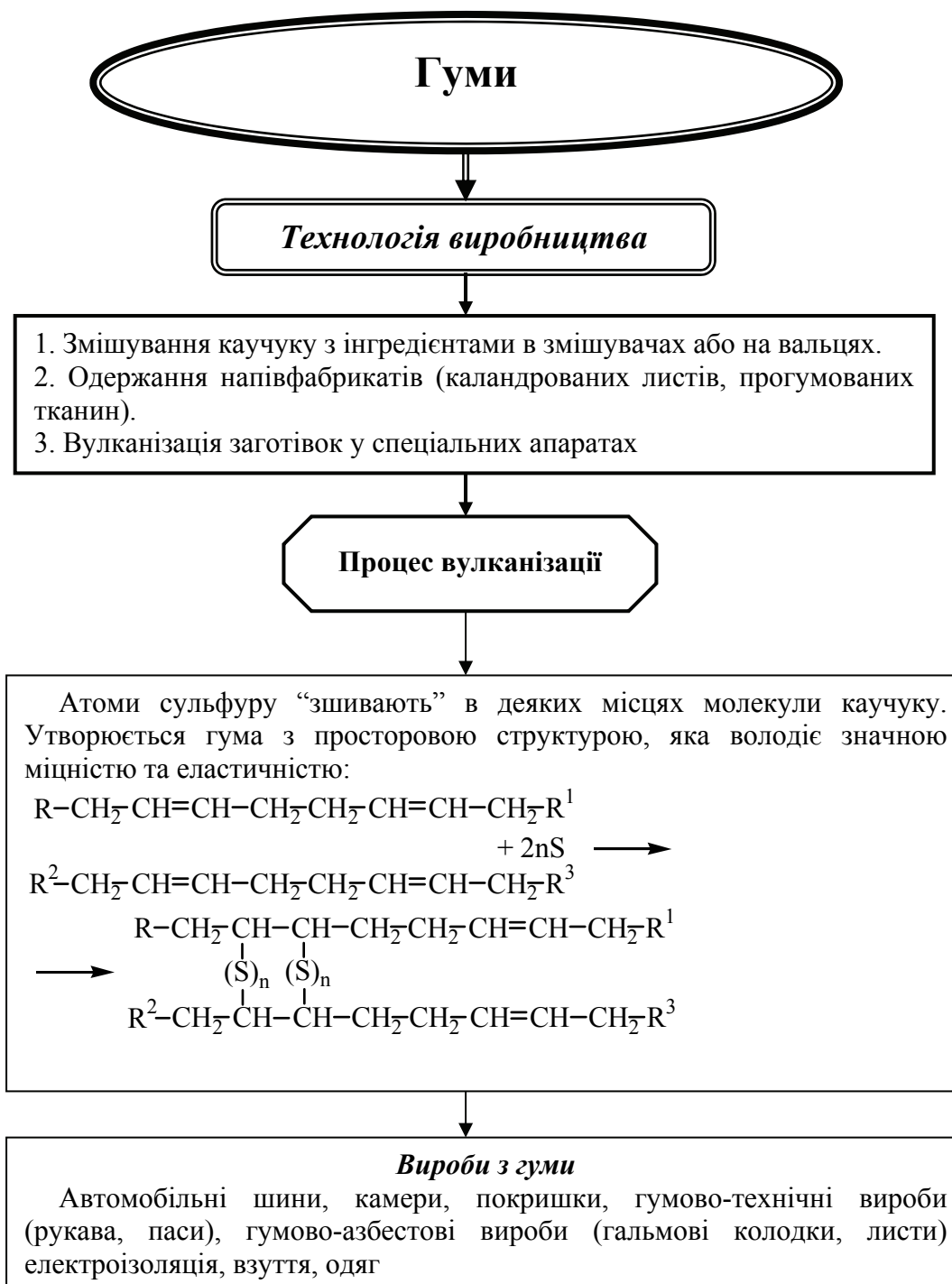
Поліуретани



Фторкаучуки









Одержання полімерних плівок

Екструзія розплаву полімеру

Найбільш економічно вигідний та технологічно раціональний спосіб. Цим методом переробляють термопластичні полімери у в'язкоплинному стані: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліетилентерефталат, полістирен

Полімер в екструдері розплавляється, гомогенізується і розплав протискується через формуючу головку. При екструзії через кільцеву головку полімерні плівки одержують у вигляді рукава. Плівковий рукав у в'язкоплинному стані після виходу з формуючої головки роздувають стисненим повітрям та витягують валками

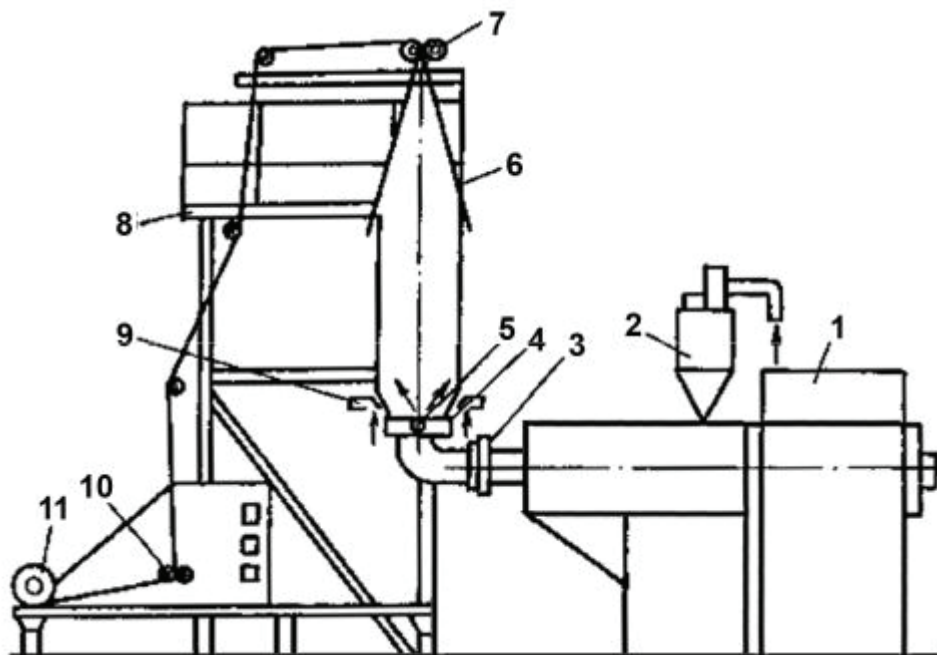
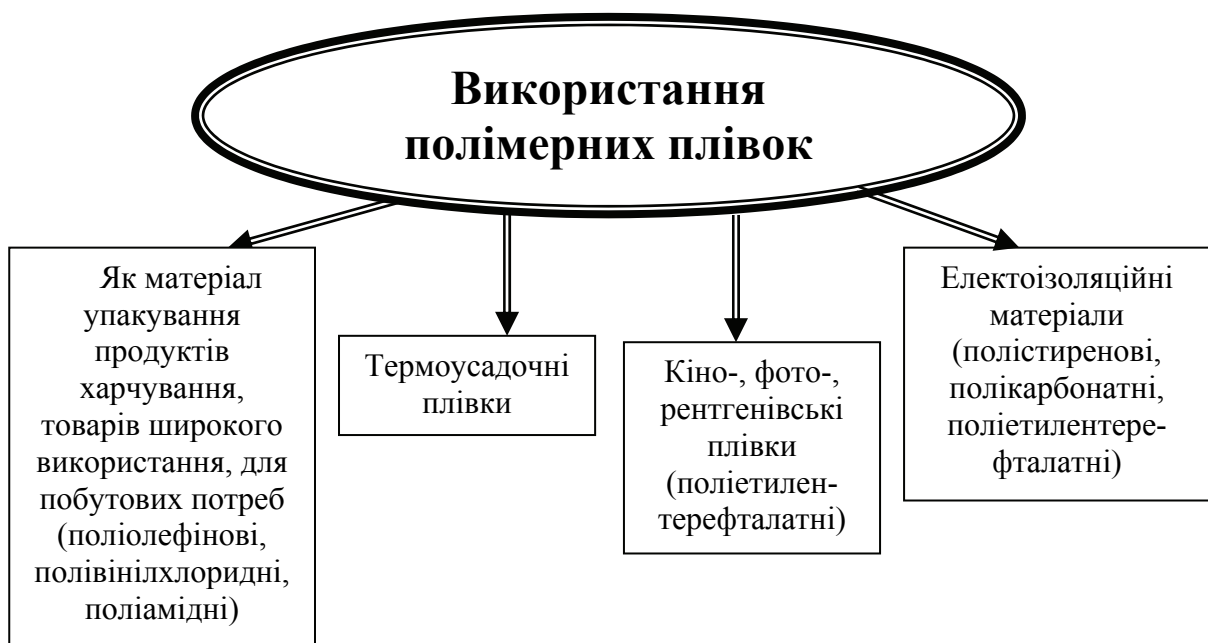


Рис. 18. Схема агрегату для одержання плівок рукавним методом з подачею рукава вгору:

1 – екструдер; 2 – бункер; 3 – фільтр; 4 – головка; 5 – трубопровід для подачі повітря; 6 – щокі для складання трубчастого рукава; 7 – тягові валки; 8 – естакада; 9 – охолоджувальне кільце; 10 – спрямовуючі валки; 11 – намотувальний пристрій



Пінопласти (спінені, газонаповнені полімери)

Пінопласти – композиційні матеріали з каркасом з полімерних плівок, що утворюють стінки та ребра пор, які заповнені газом (переважно повітрям)

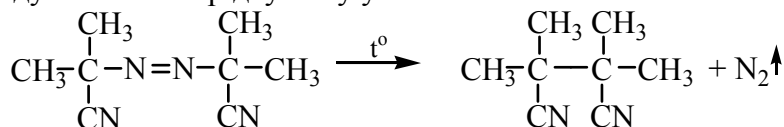
Одержання

Незалежно від типу та агрегатного стану вихідного полімеру в процесі виготовлення пінопласту виділяють три основні стадії: 1) змішування складових компонентів; 2) газонаповнення зі спіненням; 3) фіксація одержаної структури

Спінення

Спінення здійснюють твердими або рідкими пороутворювачами за рахунок газів, які виділяються при хімічних реакціях.

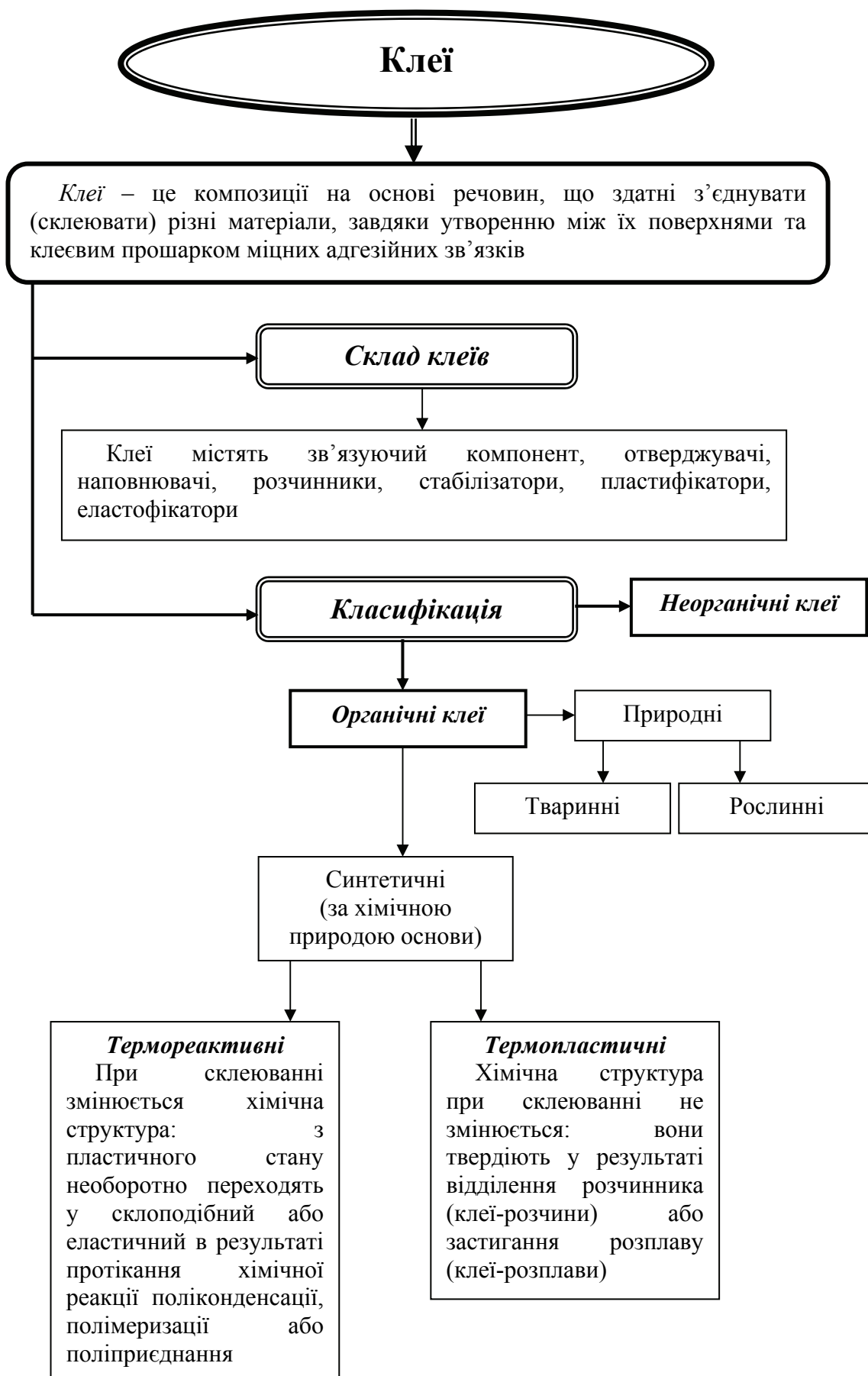
Наприклад, якщо попередньо перемішати тонкодисперсний полімер з пороутворювачем (азонітрил дізوماсляної кислоти) і нагріти відпресовану з цієї суміші заготовку вище температури розм'якшення полімеру, відбувається розклад пороутворювача з виділенням газів, які роздувають напіврідку масу у пінопласт:



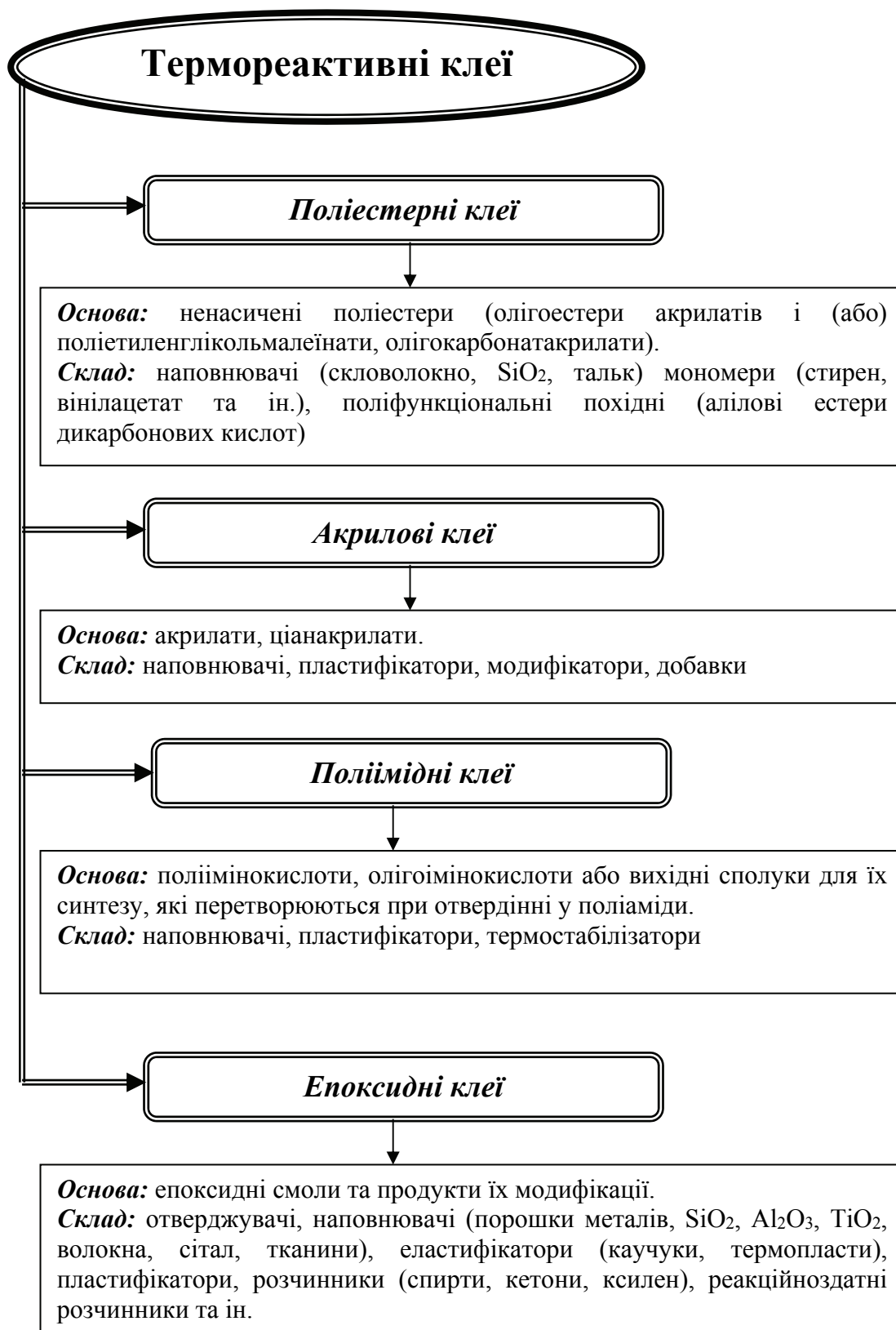
Полімери можна спінювати газами – азотом, карбон(IV) оксидом. Розплавлений полімер насичують газами під тиском

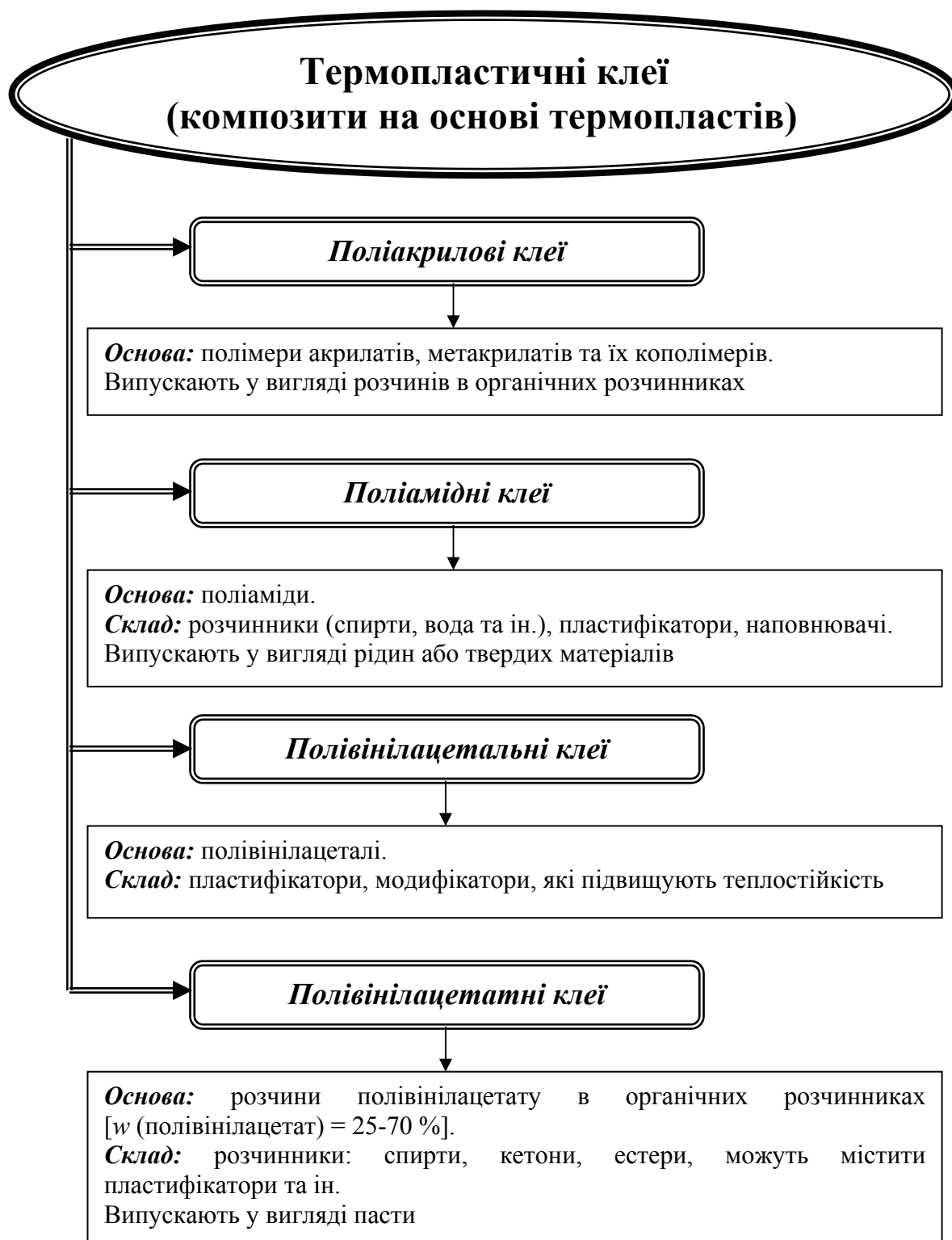
Формування пінопластів та виробів з них проводять переважно в процесі спінювання, або рідше – після завершення цієї стадії

Пінопласти одержані з більшості відомих полімерів: пінополіуретани, пінополістирени, пінополіхлорвініли, пінополіолефіни, пінофенопласти

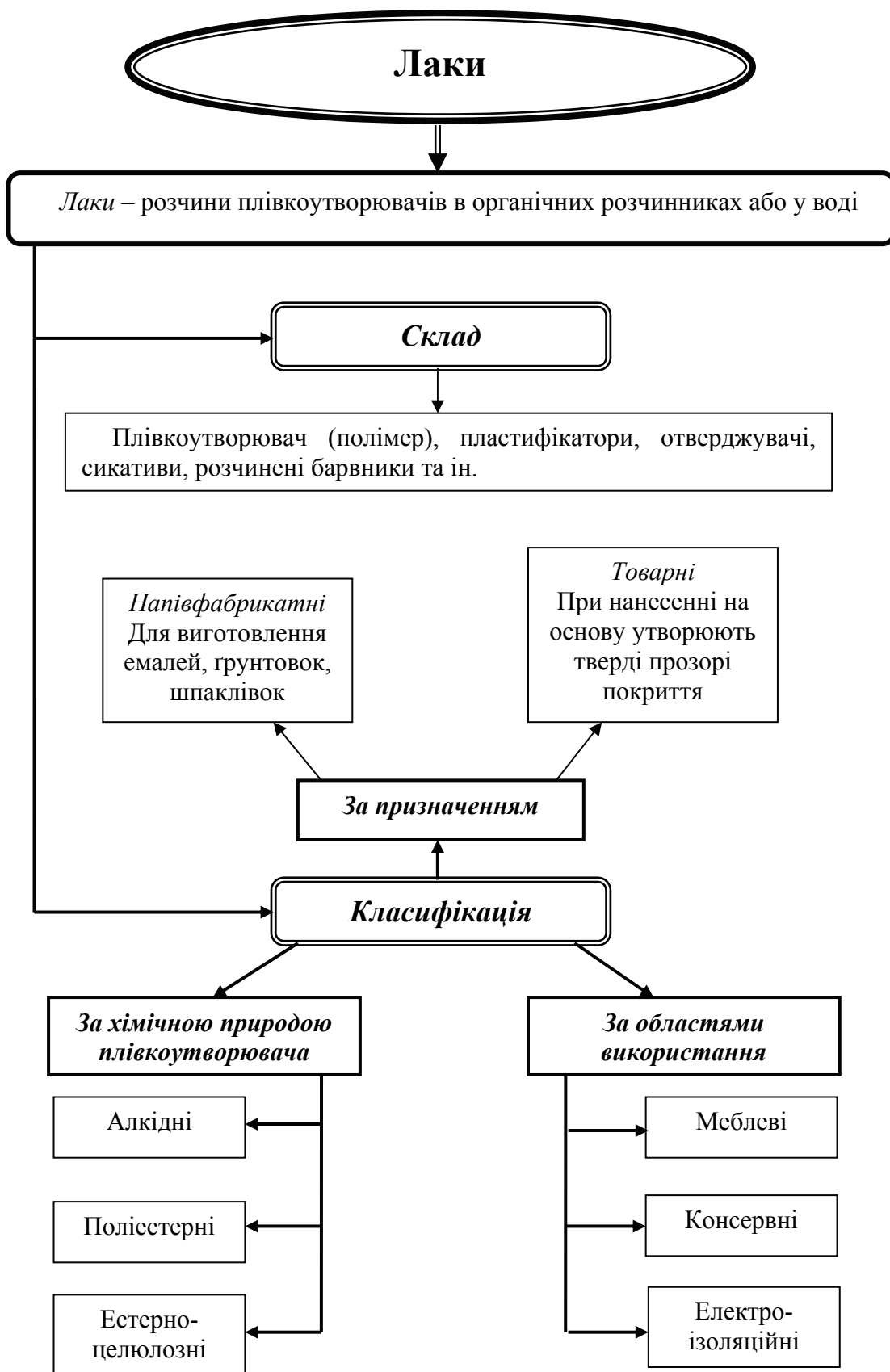


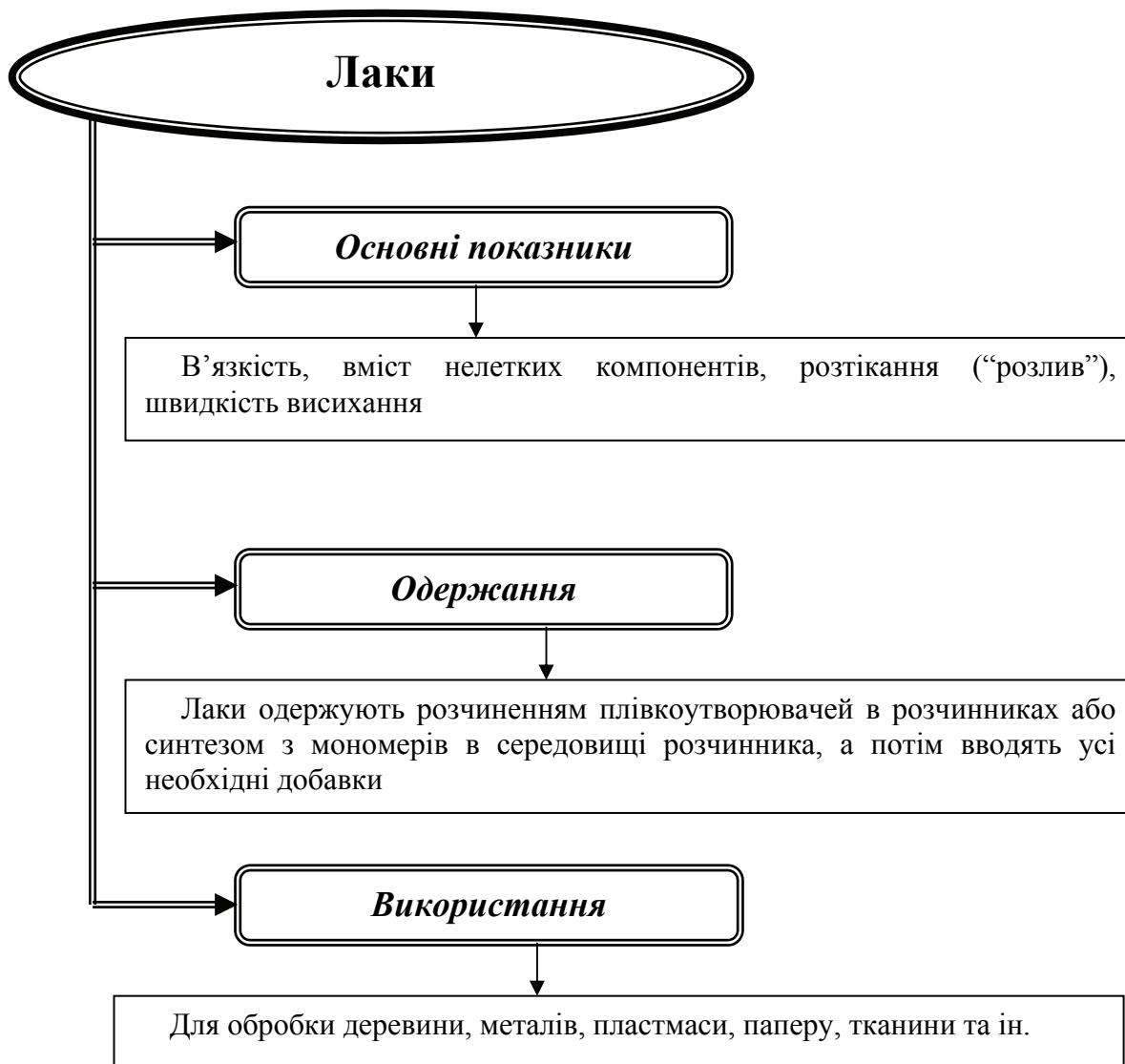


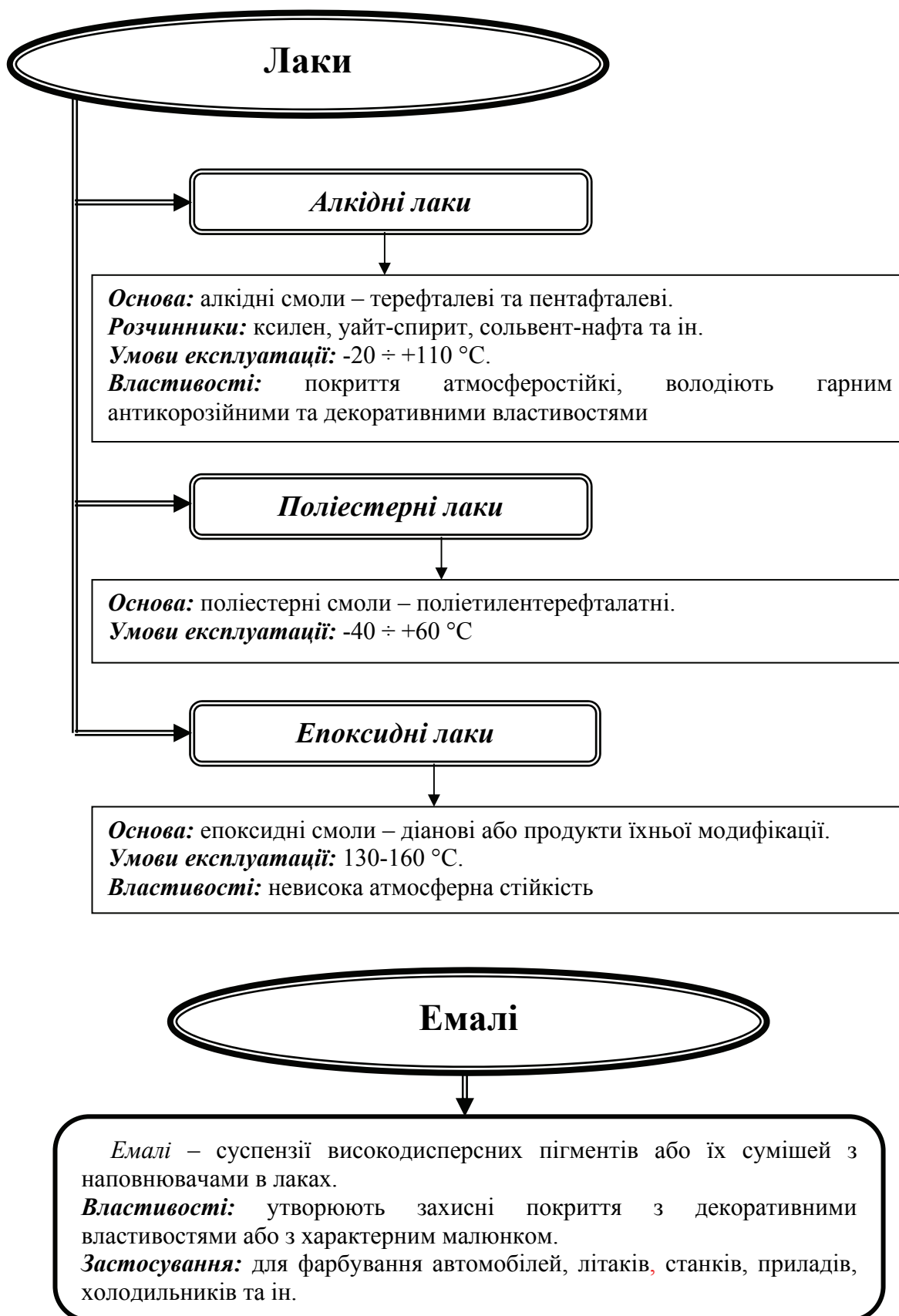


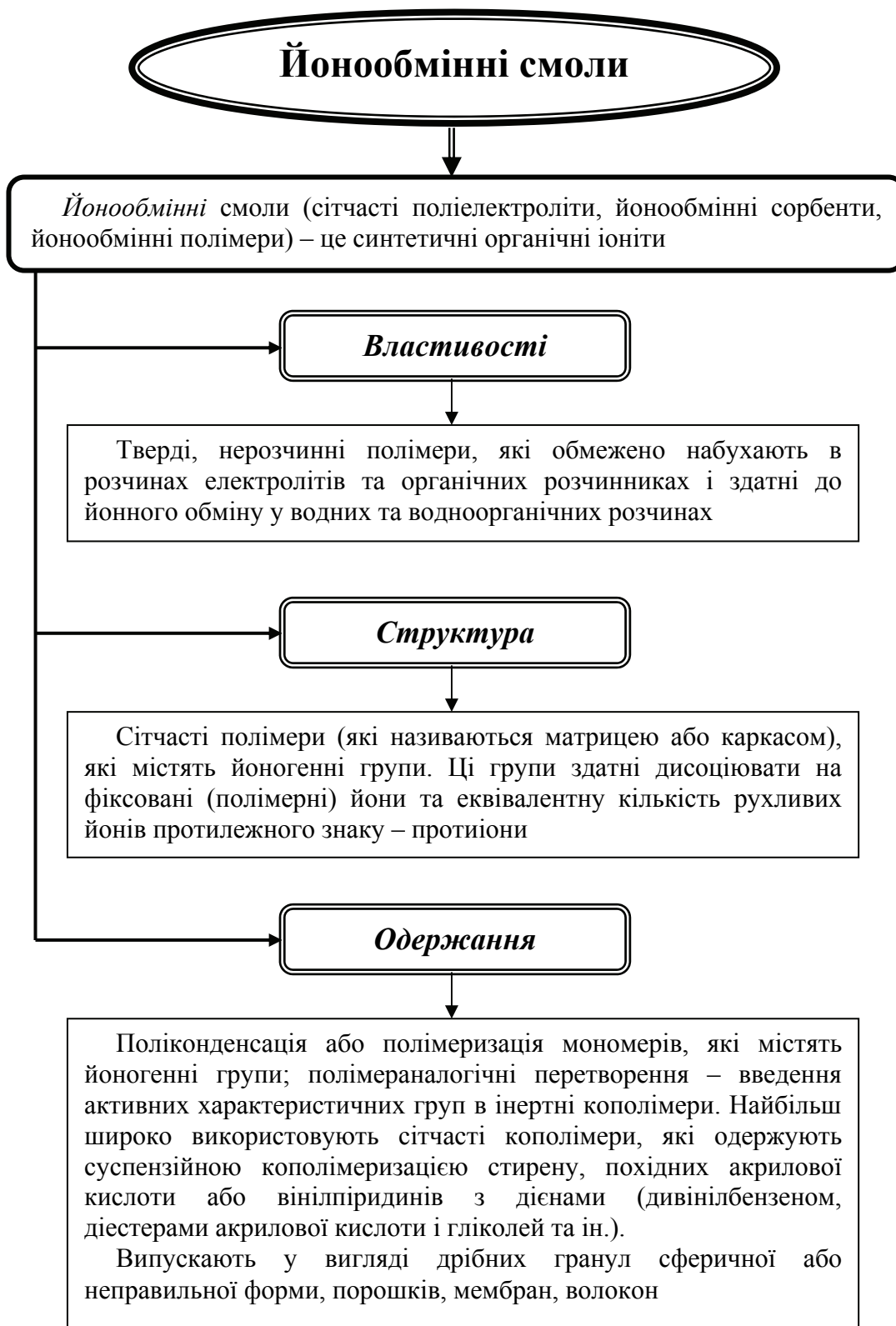


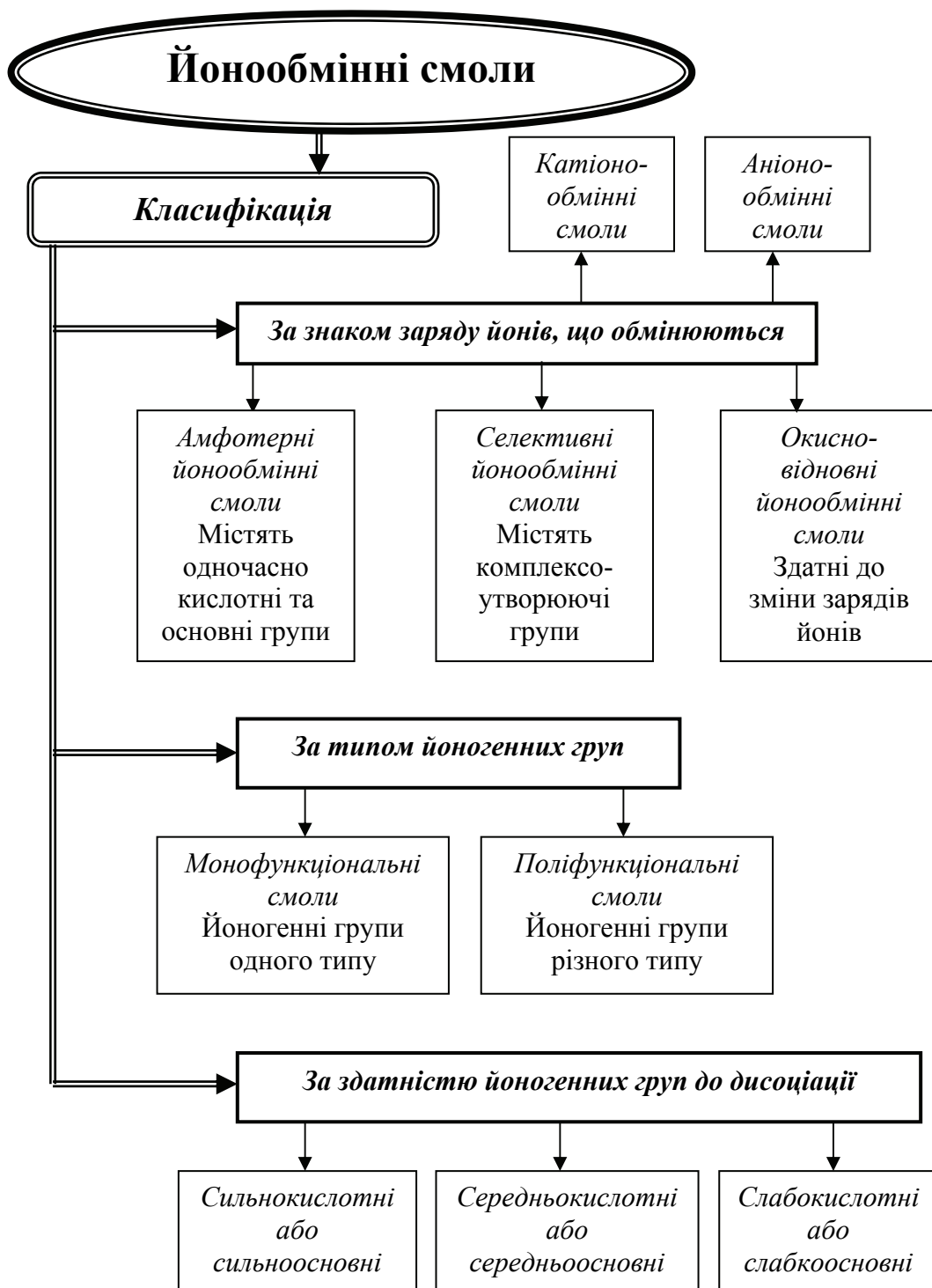


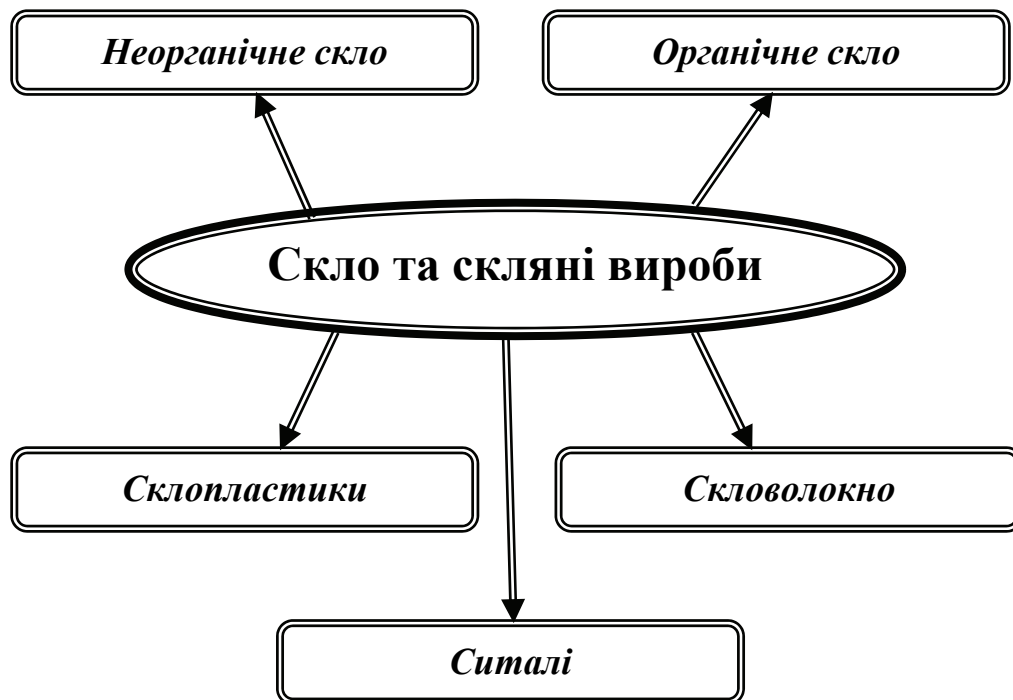


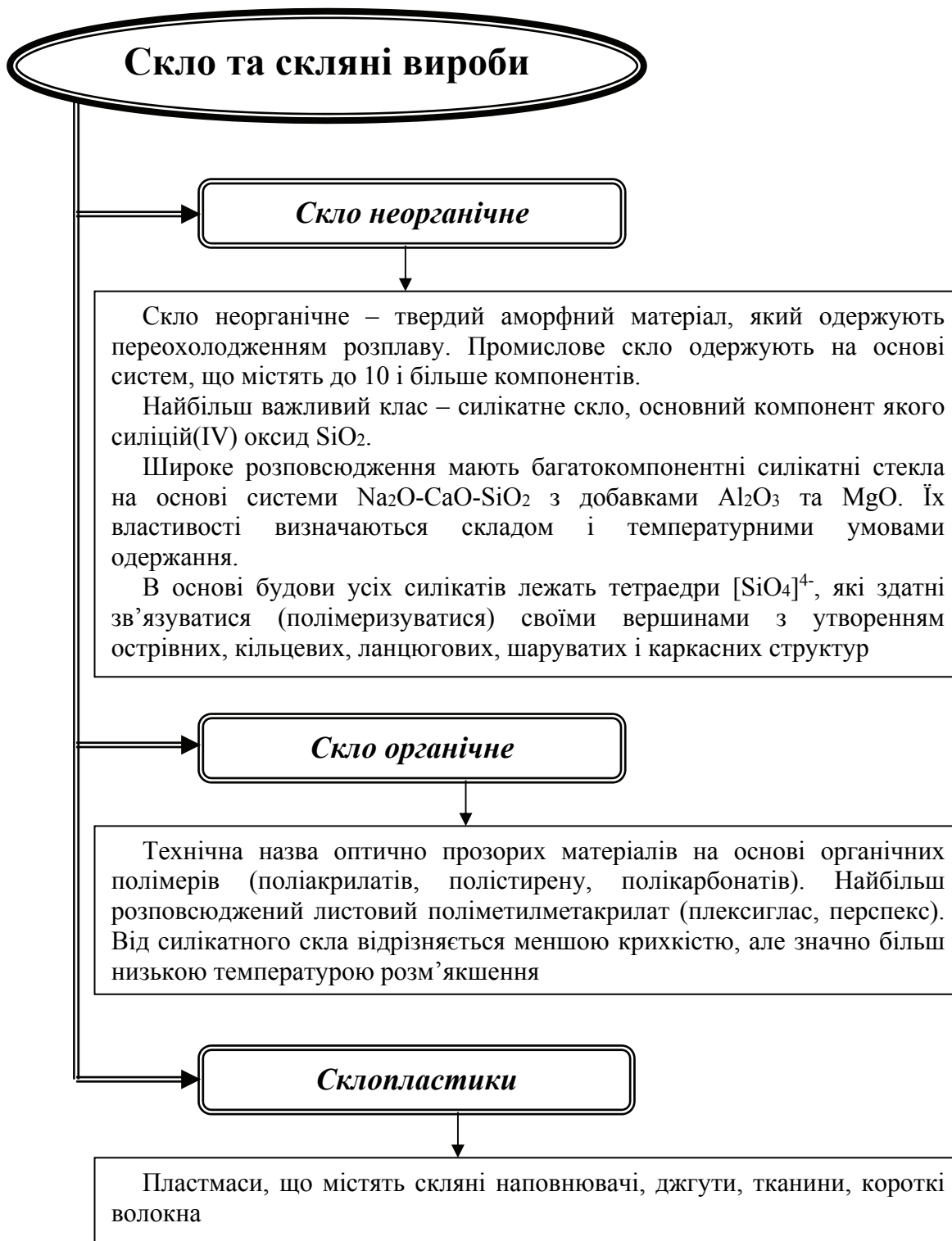


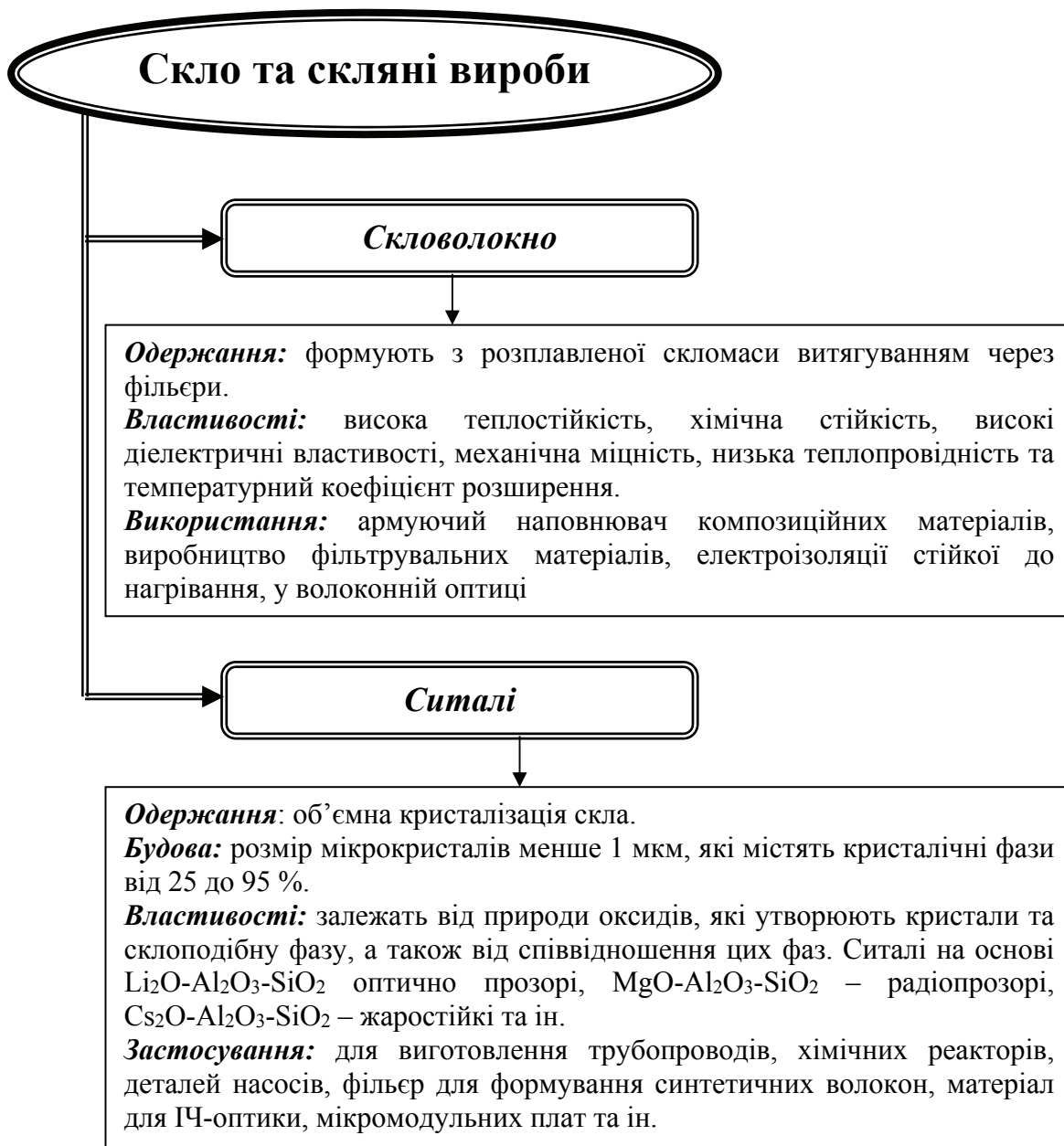




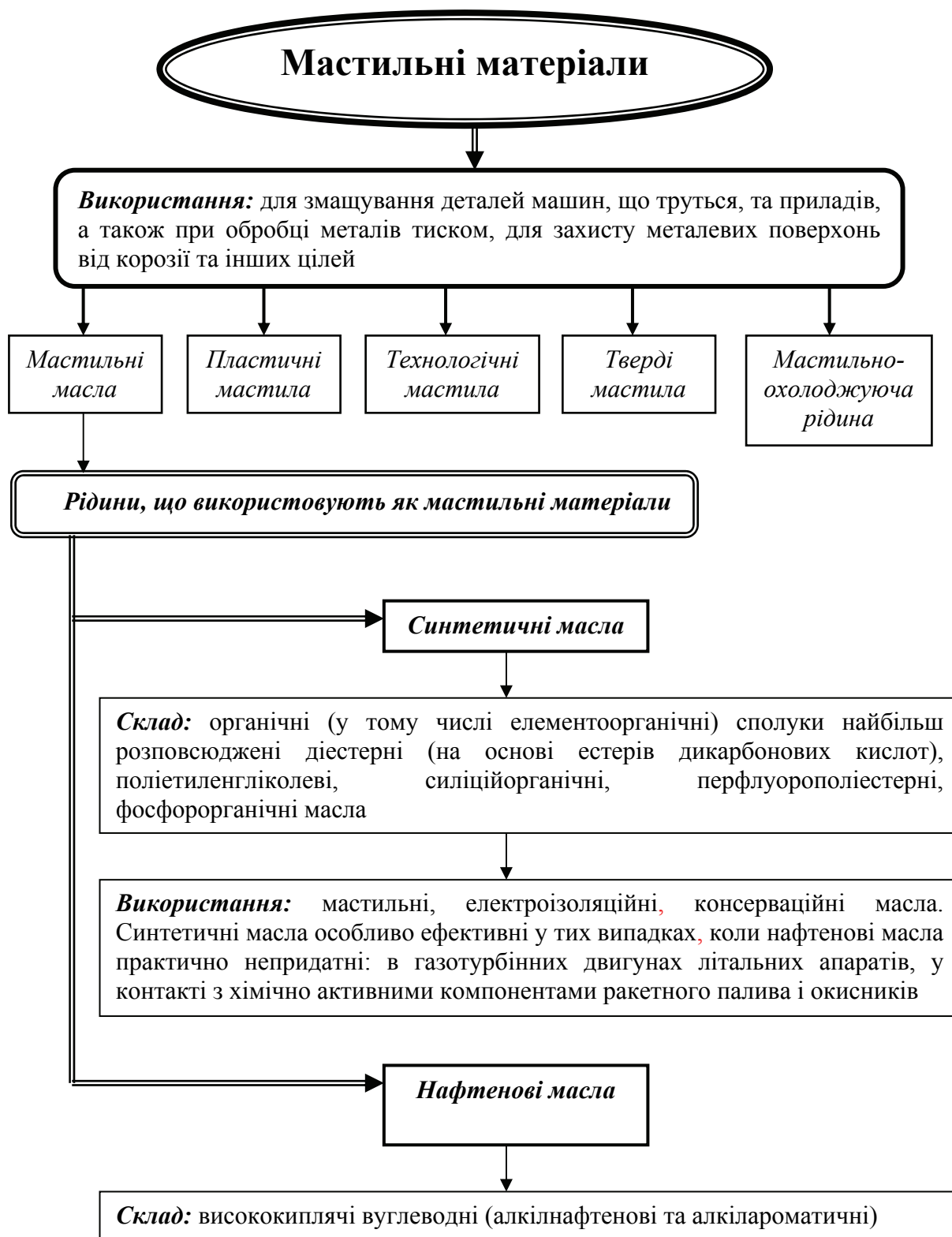












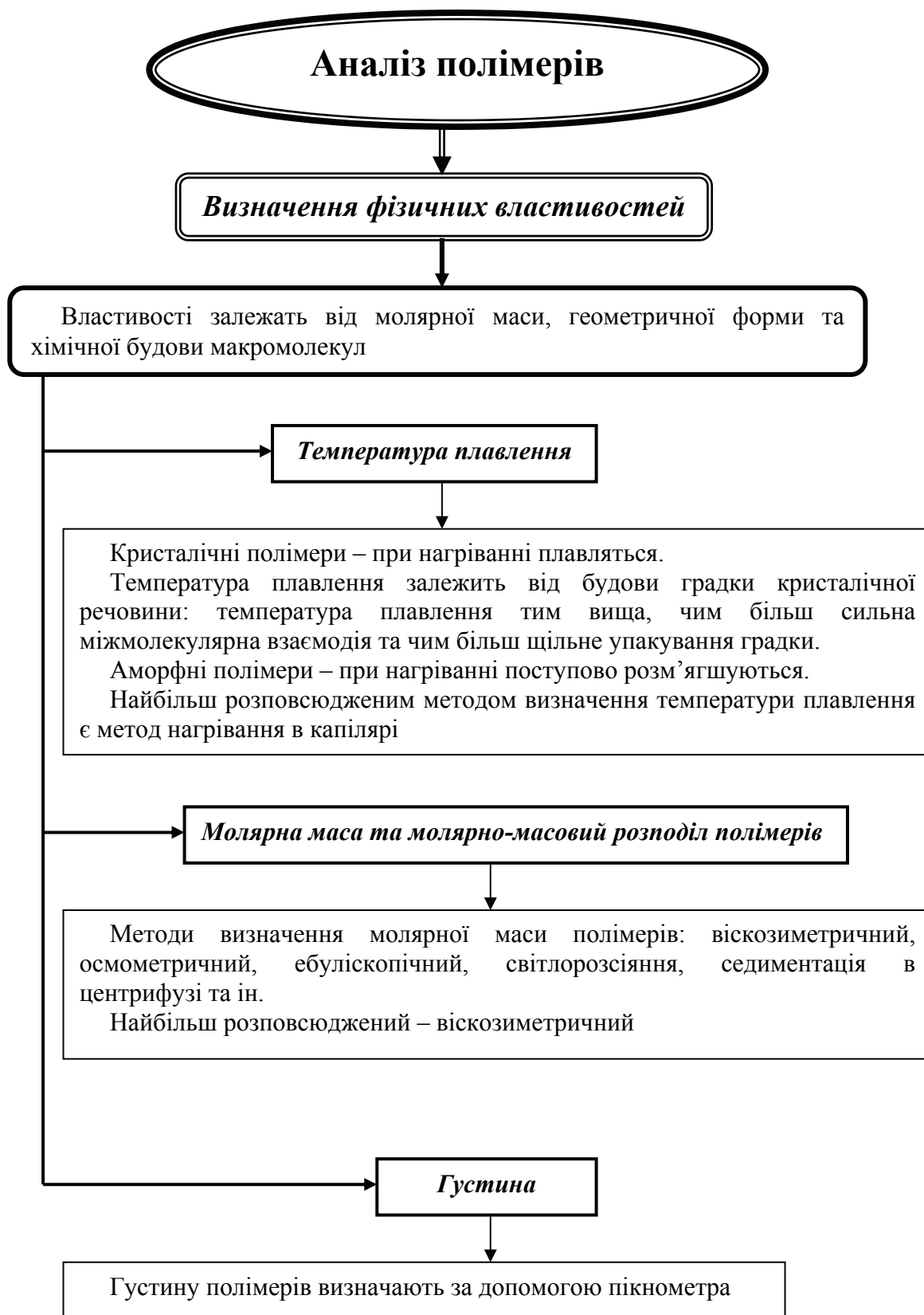
Аналіз полімерів

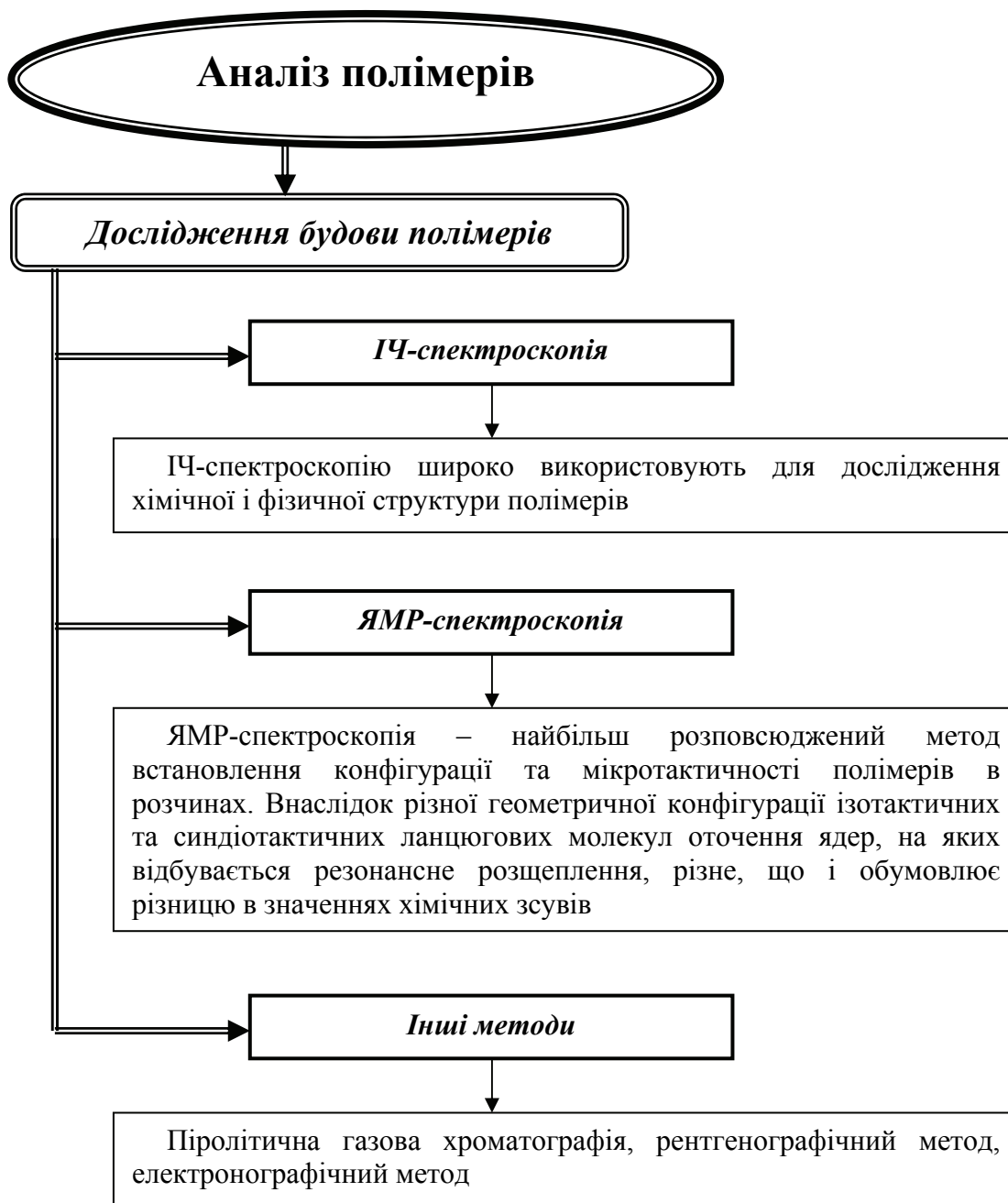
Для полімерів, як і для низькомолекулярних органічних сполук, не існує систематичних схем аналізу, які подібні схемам аналізу неорганічних сполук. При аналізі полімерів необхідно проводити попередні або орієнтовні дослідження, які дозволять вибрати напрямок дослідження

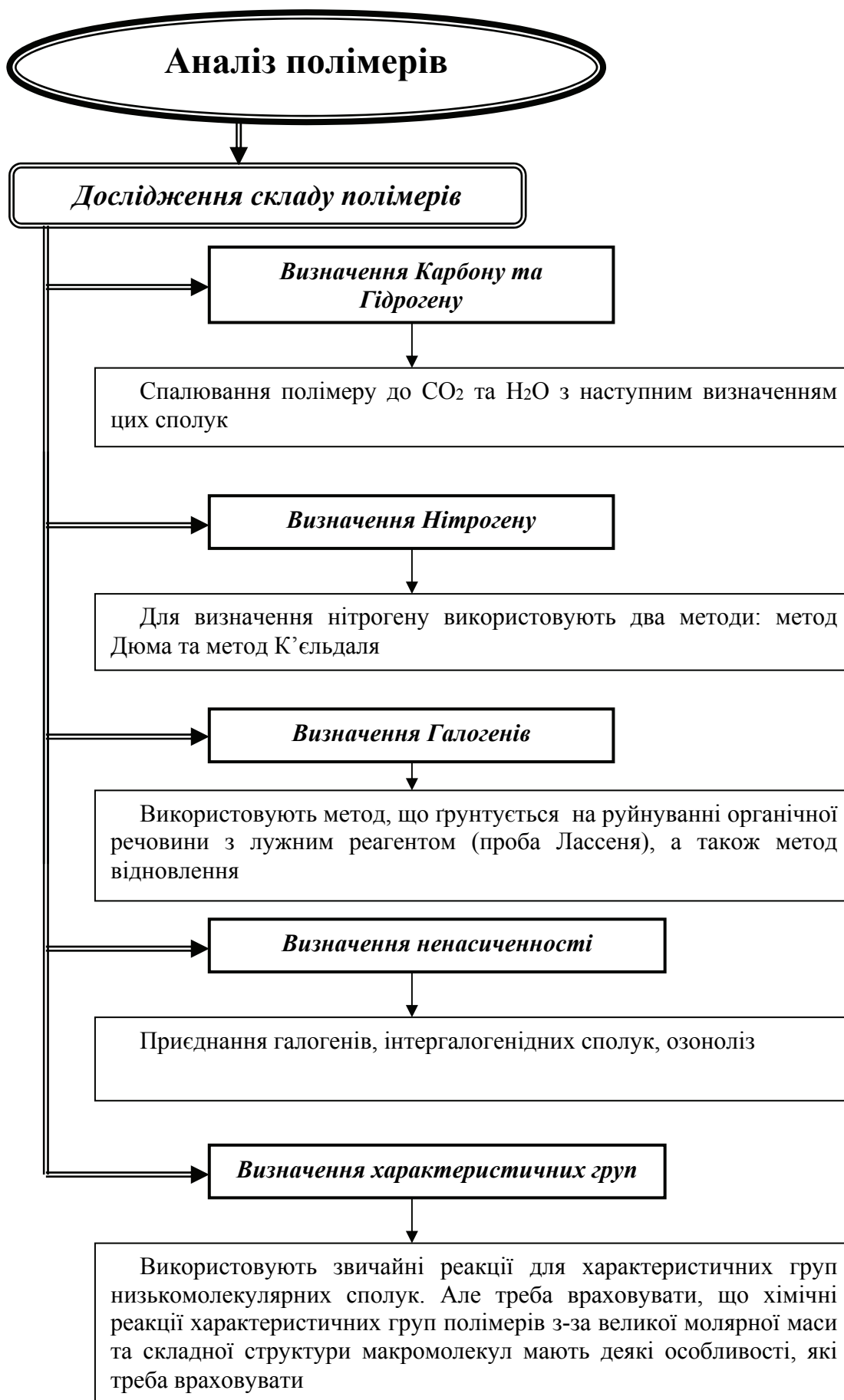
Мета дослідження

Встановлення тотожності полімеру з відомою сполукою по достатній кількості ознак









Аналіз полімерів

Визначення характеристичних груп

Визначення кислотного числа

Кислотне число виражається масою КОН або NaOH в мг, яка необхідна для нейтралізації вільних кислот, які знаходяться в зразку, що аналізується, масою 1 г. Метод ґрунтується на нейтралізації вільних кислот спиртовим розчином луґу

Визначення числа омилення

Число омилення виражається масою КОН в мг, яка необхідна для омилення естера масою 1 г. Омилення проводять спиртовим розчином калій гідроксиду [$C(1/KOH) = 0,5$ моль/дм³]

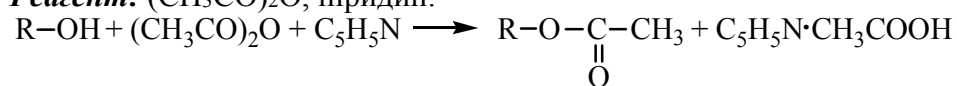
Визначення йодного числа

Йодне число виражається масою йоду в г, який приєднується при певних умовах до зразка, що досліджується, масою 100 г

Визначення гідроксильних груп

Використовують метод ацетилювання.

Реагент: (CH₃CO)₂O, піридин.

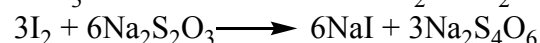
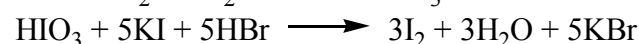
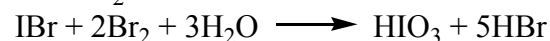
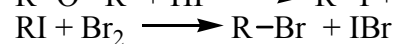


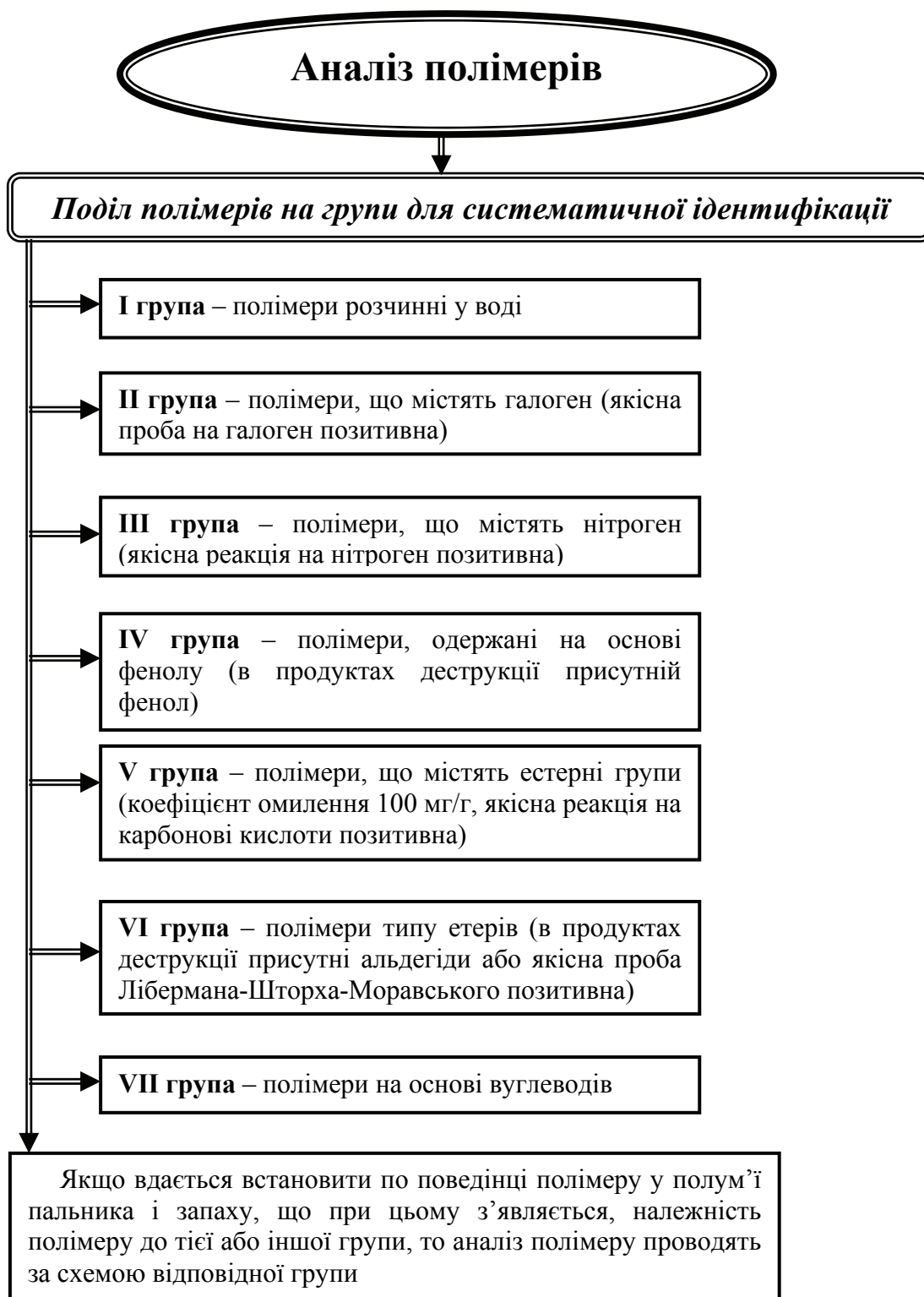
При додаванні води сіль піридину з оцтовою кислотою гідролізується з виділенням вільної оцтової кислоти, яку титрують розчином натрій гідроксиду разом з оцтовою кислотою, що утворилася з надлишку оцтового ангідриду

Визначення алкоксильних груп

Використовують метод Фібіка.

Реагент: HI.





Аналіз полімерів

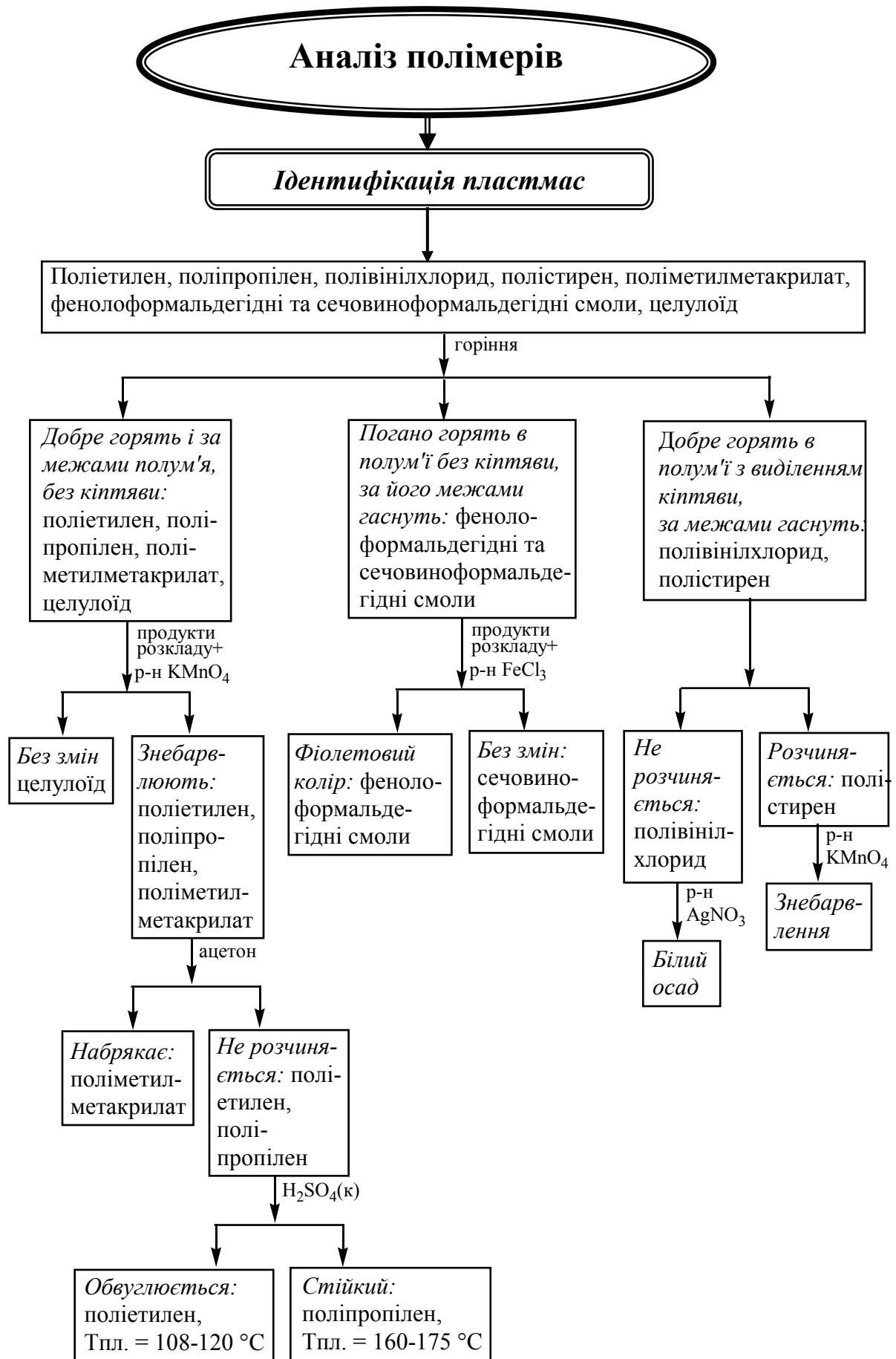
Характеристика поведінки полімерів при нагріванні та горінні

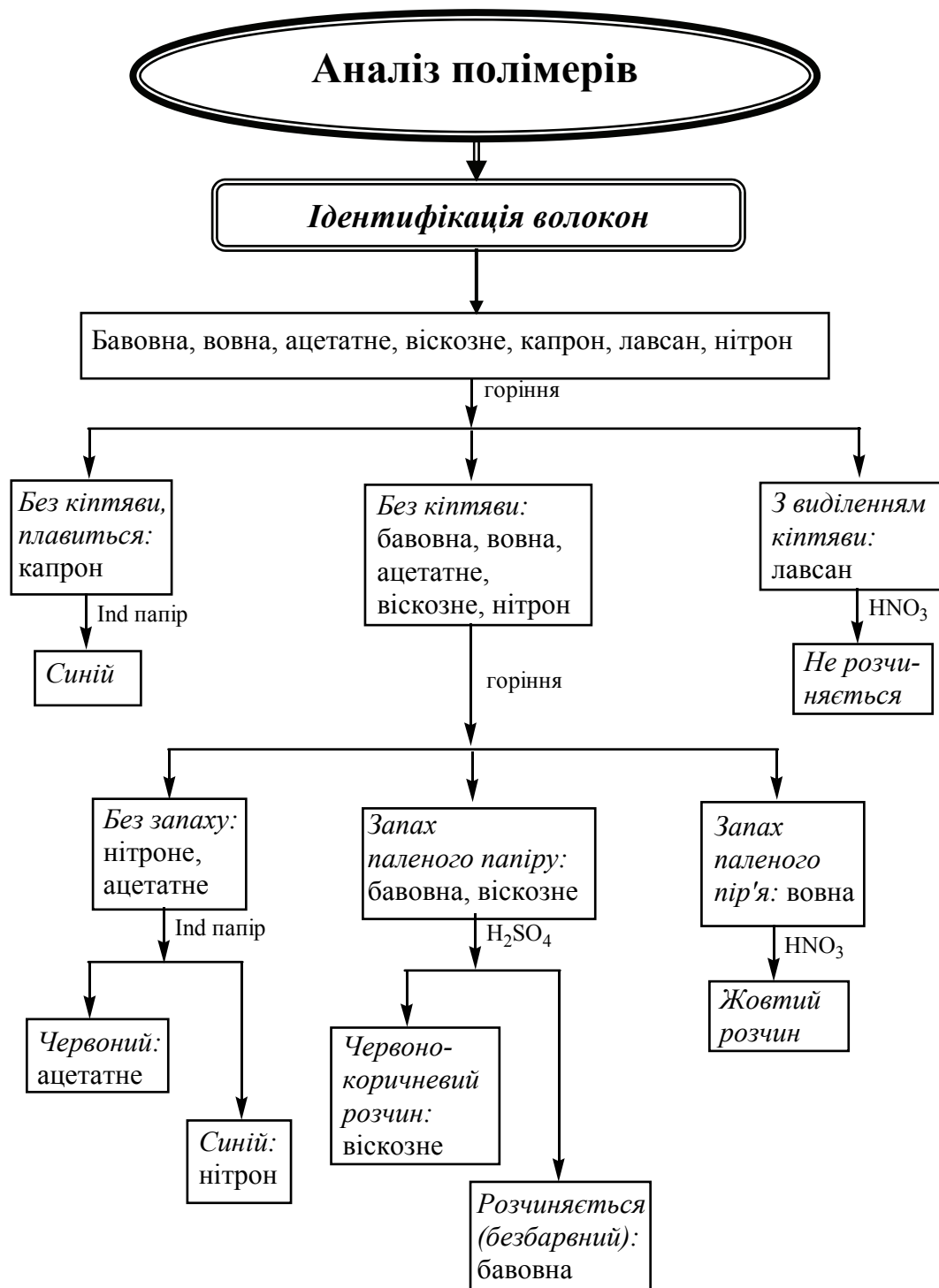
№	Вид пластмаси	Відношення до нагрівання	Характер горіння	Забарвлення полум'я	Запах продуктів горіння
ВМС, одержані реакцією поліконденсації					
1	Фенолопласти	Не розм'якшуються	Горять тільки в полум'ї, обвуглюються	Жовте	Фенолу
2	Амінопласти	Не розм'якшуються	Горять тільки в полум'ї, обвуглюються	Жовтувате	Амоніаку та формальдегіду
3	Поліаміди	Не розм'якшуються, плавляться, витягуються у нитки	Горять з плавленням, стікають краплями	Синювате з жовтими краями	Горілого мила або овочів
4	Поліуретани	Розм'якшуються, плавляться	Горять добре	У основи – голубе	Мигдалю
5	Полікарбонати	Розм'якшуються, плавляться, легко витягуються у нитки	Горять важко, поза полум'ям гаснуть	Яскраве	Неприємний, специфічний

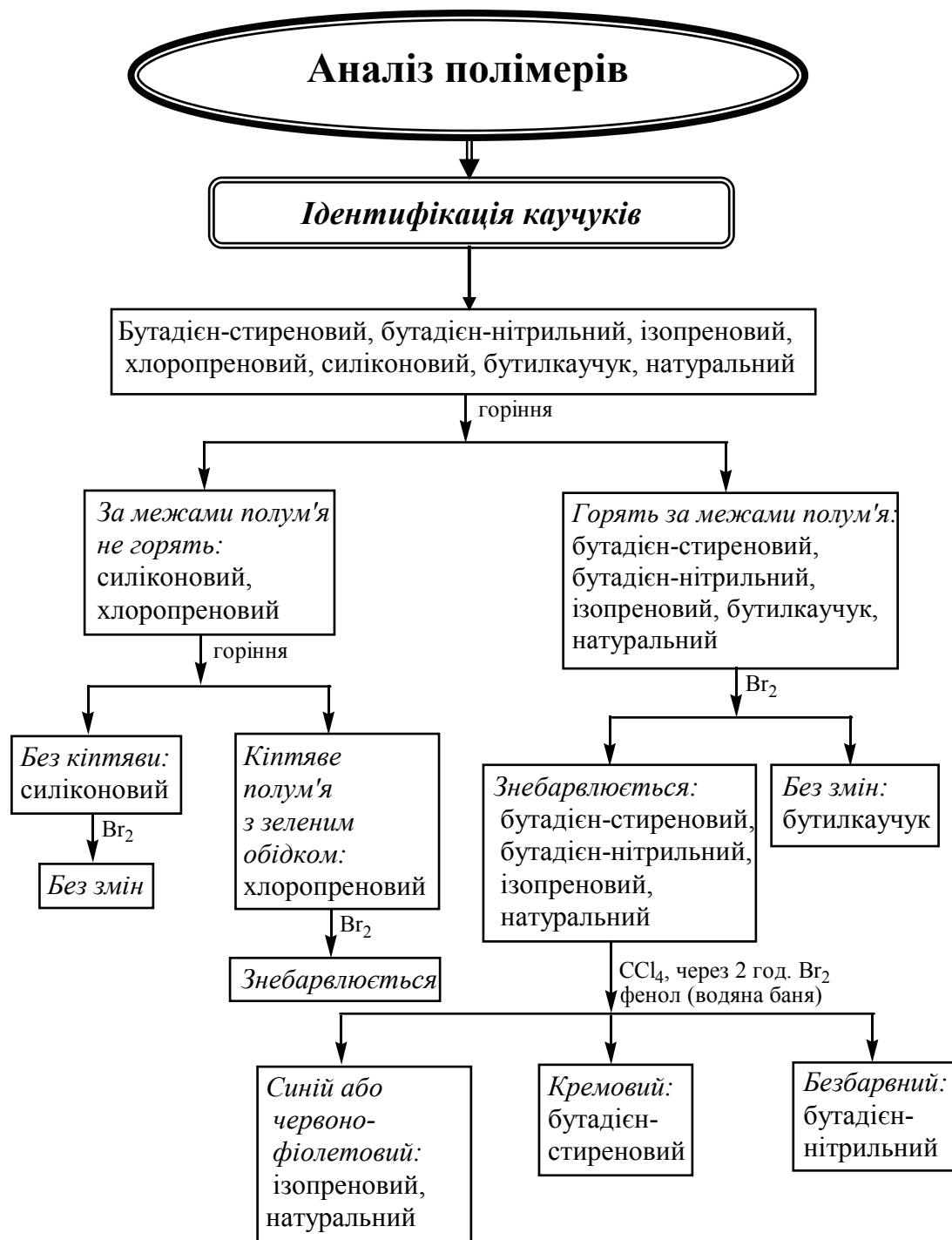
Аналіз полімерів

Характеристика поведінки полімерів при нагріванні та горінні

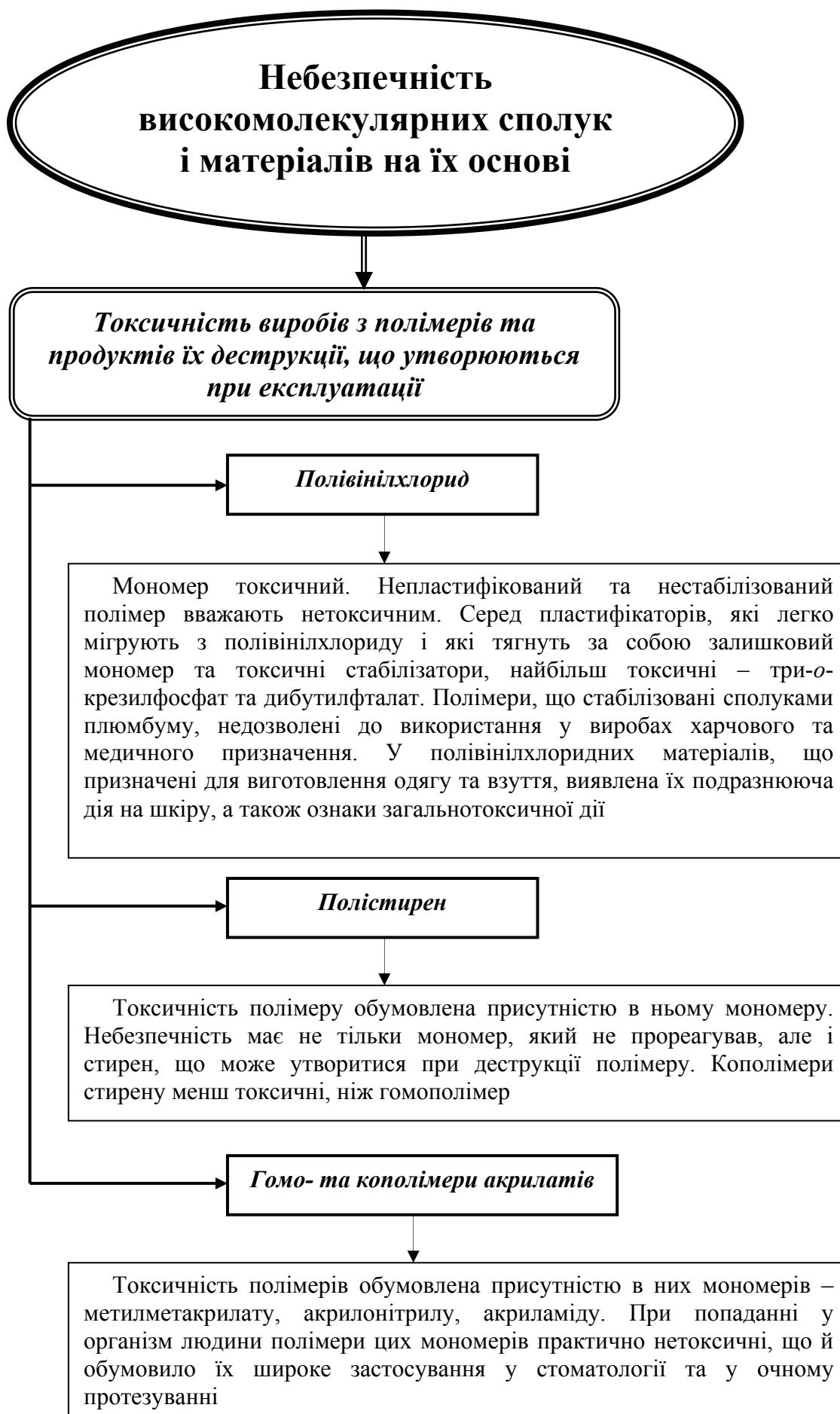
№	Вид пластмаси	Відношення до нагрівання	Характер горіння	Забарвлення полум'я	Запах продуктів горіння
ВМС, одержані реакцією полімеризації					
6	Поліетилен	Розм'якшується, плавиться	Горить без кіптяви з оплавленням і підтіканням полімеру	Синювате	Парафінової свічки, що горить
7	Поліпропілен	Розм'якшується, плавиться	Горить без кіптяви з оплавленням і підтіканням полімеру	Жовтувате, біля основи – синювате	Парафінової свічки, що горить
8	Полівінілхлорид	Розм'якшується	Загорається погано, поза полум'ям гасне	Біля основи – зеленувате	Різкий запах гідроген хлориду
9	Поліметил-метакрилат	Розм'якшується, не плавиться	Горить стало, з потріскуванням, яскраве полум'я	Біля основи – голубувате	Запах герані, що цвіте (мономеру)
10	Полістирен	Розм'якшується, плавиться, легко витягується у нитки	Загорається швидко, яскраве полум'я, сильно кіптяве	Жовтувате-червоне	Специфічний запах стирену
ВМС на основі модифікованих природних полімерів					
11	Ацетати целюлози	Розм'якшуються	Горять погано, з іскрами, поза полум'ям гасне	Жовте, з зеленуватими краями	Оцтової кислоти та паленого паперу
12	Нітро-целюлоза	Розм'якшується у гарячій воді	Легко спалахує, дуже швидко згорає	Жовте, яскраве	Камфори

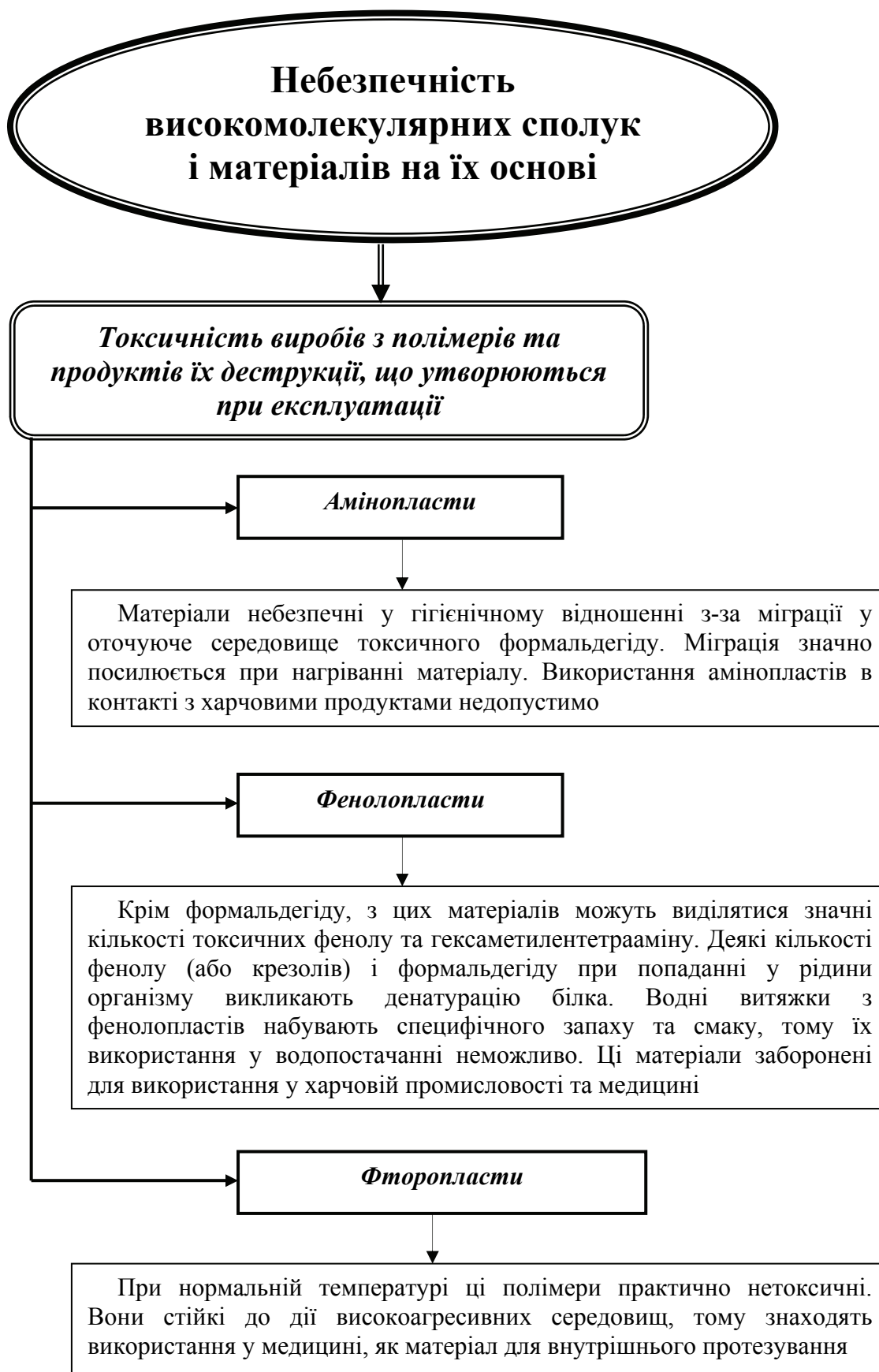


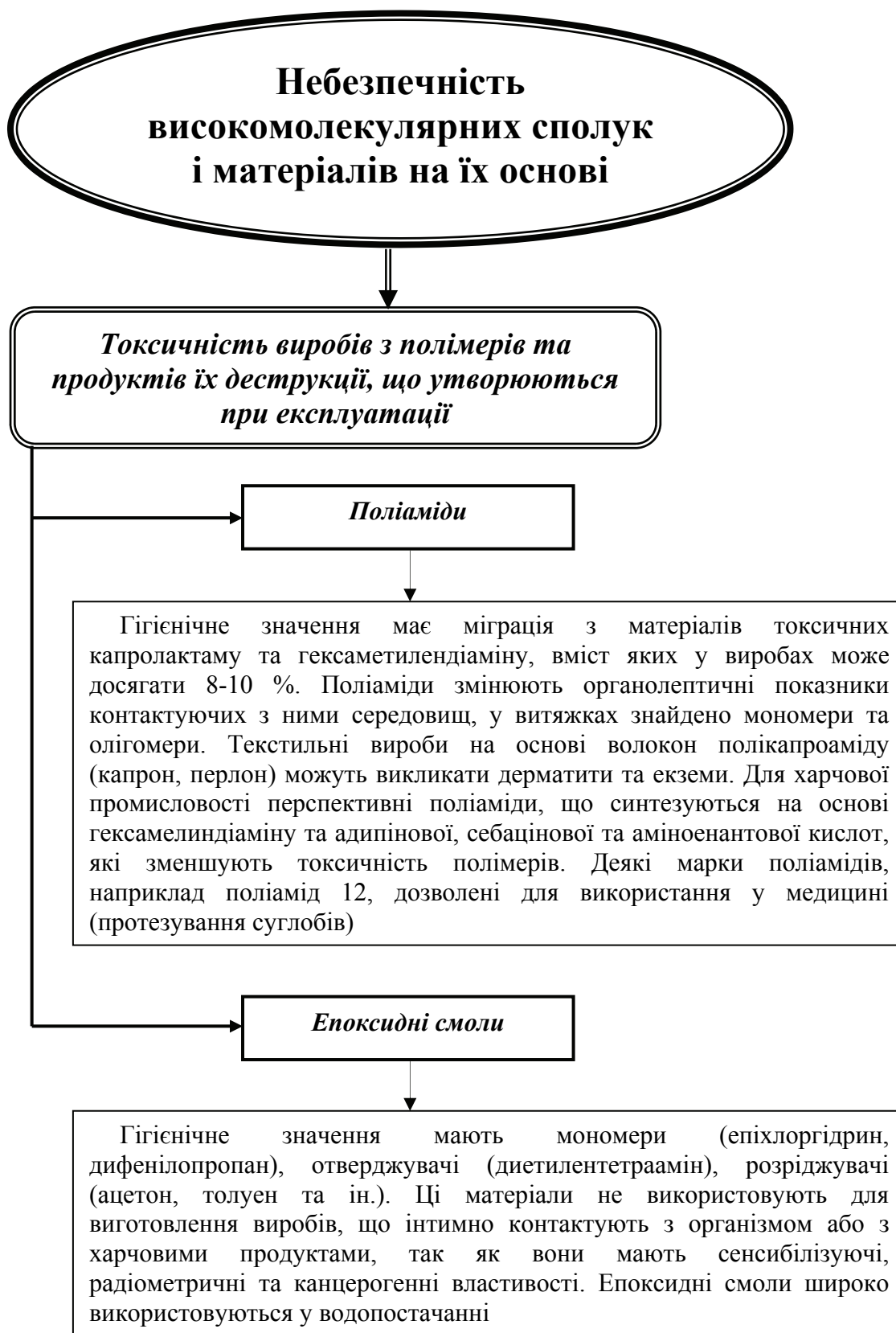




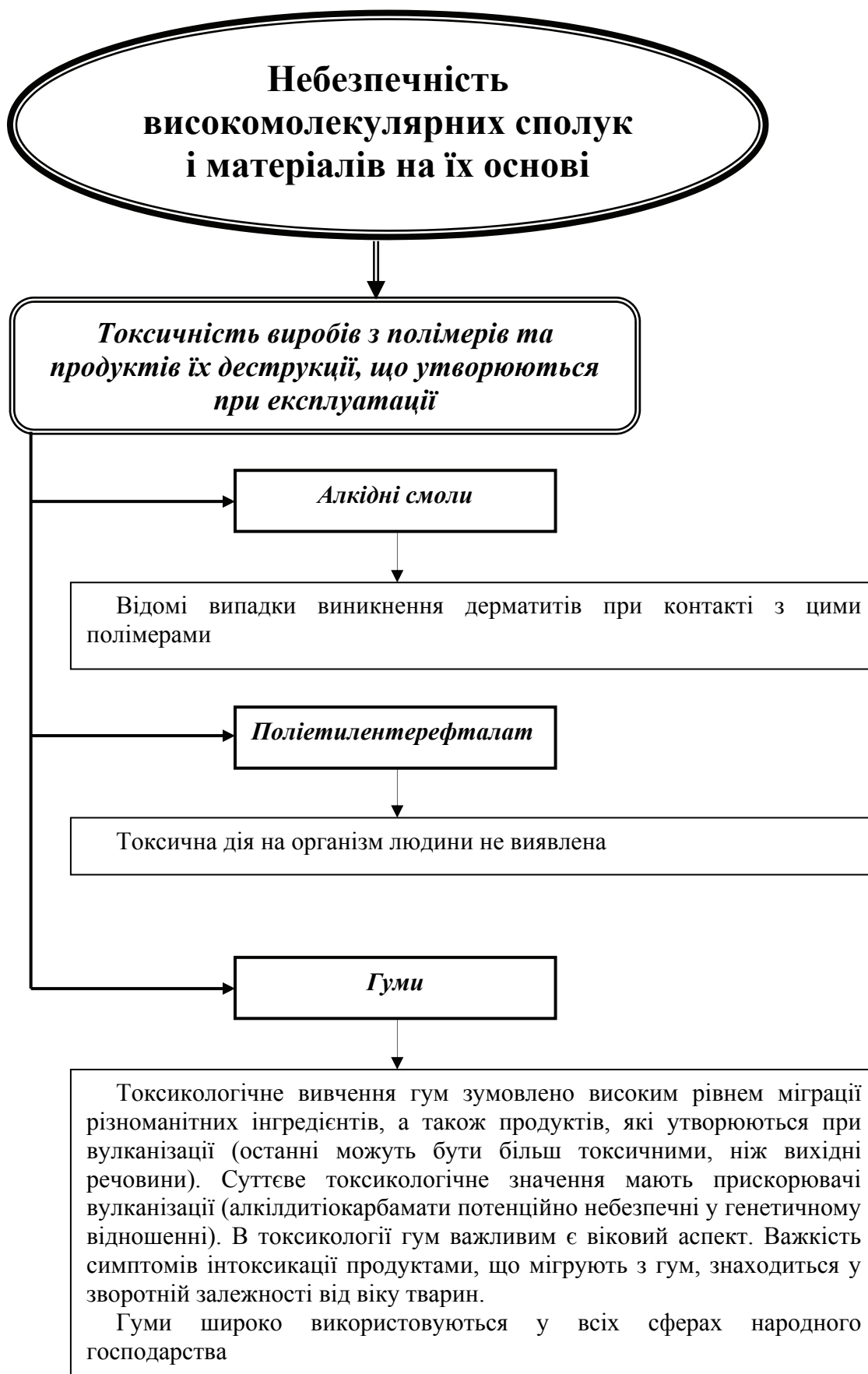








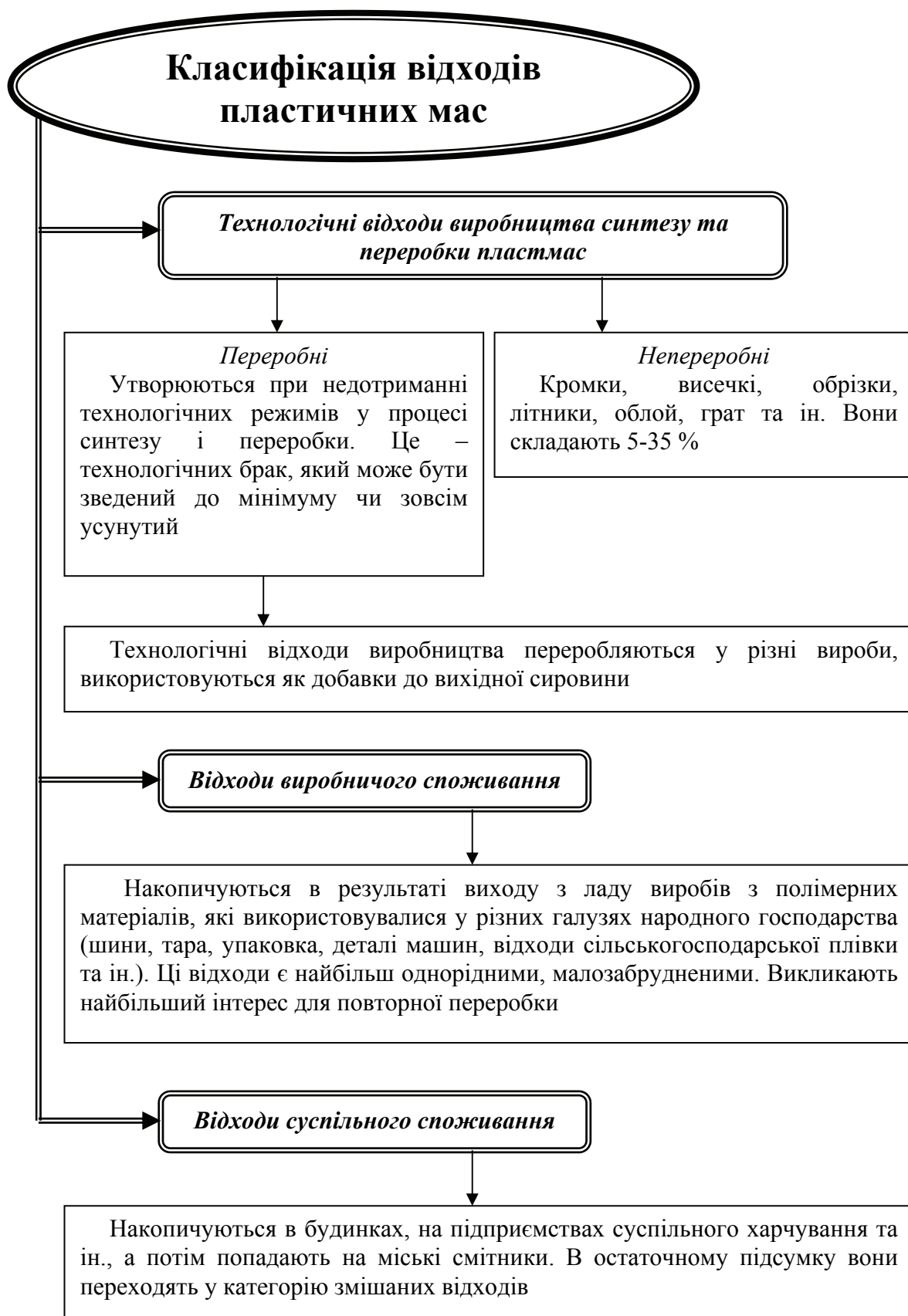


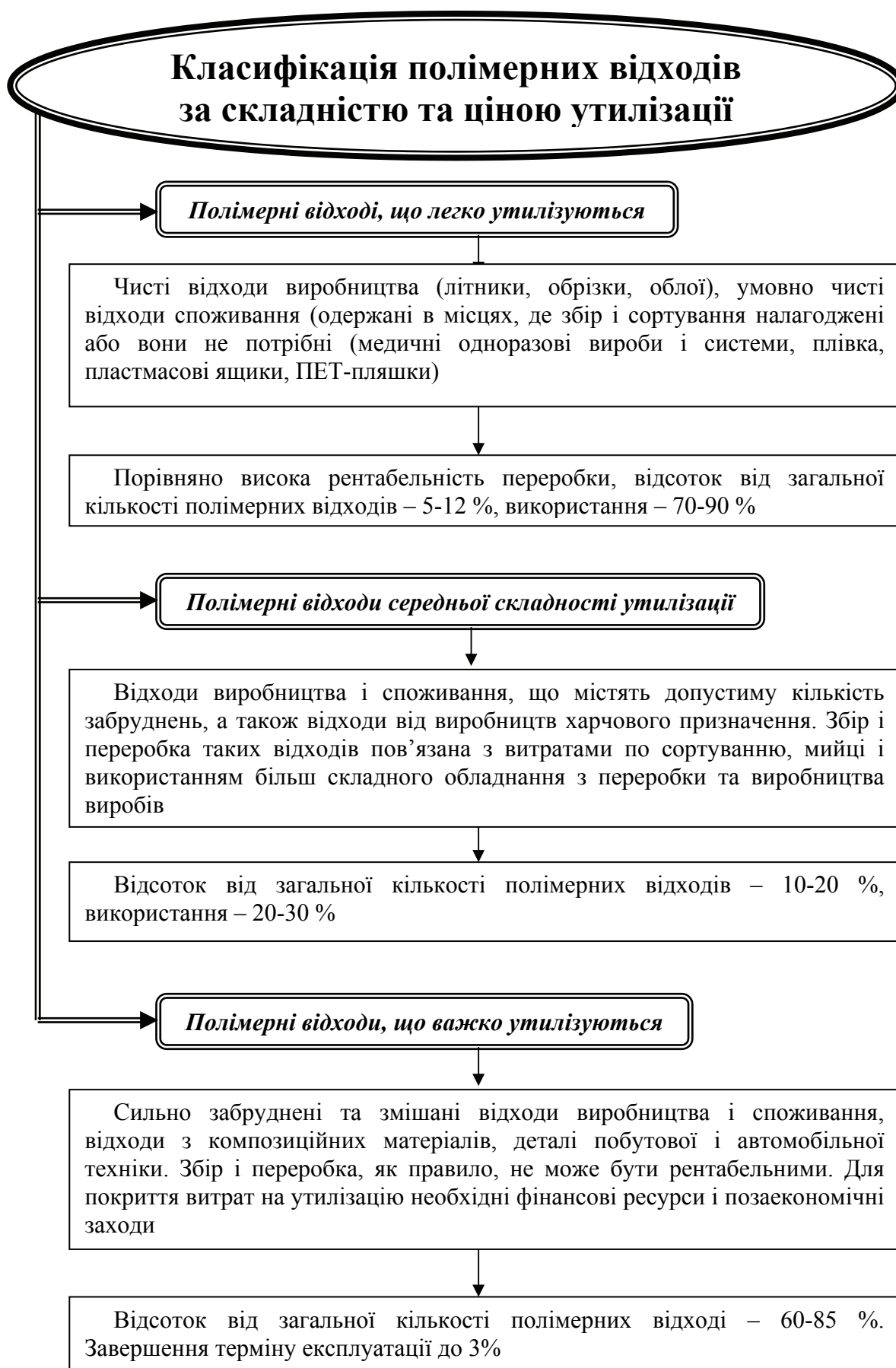


**Утилізація, вторинна
переробка та знешкодження
високомолекулярних сполук
і матеріалів на їх основі**

Проблема переробки відходів полімерних матеріалів набуває актуального значення не тільки з позицій охорони оточуючого середовища, але й пов'язана з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини пластмасові відходи стають сировинним і енергетичним ресурсом

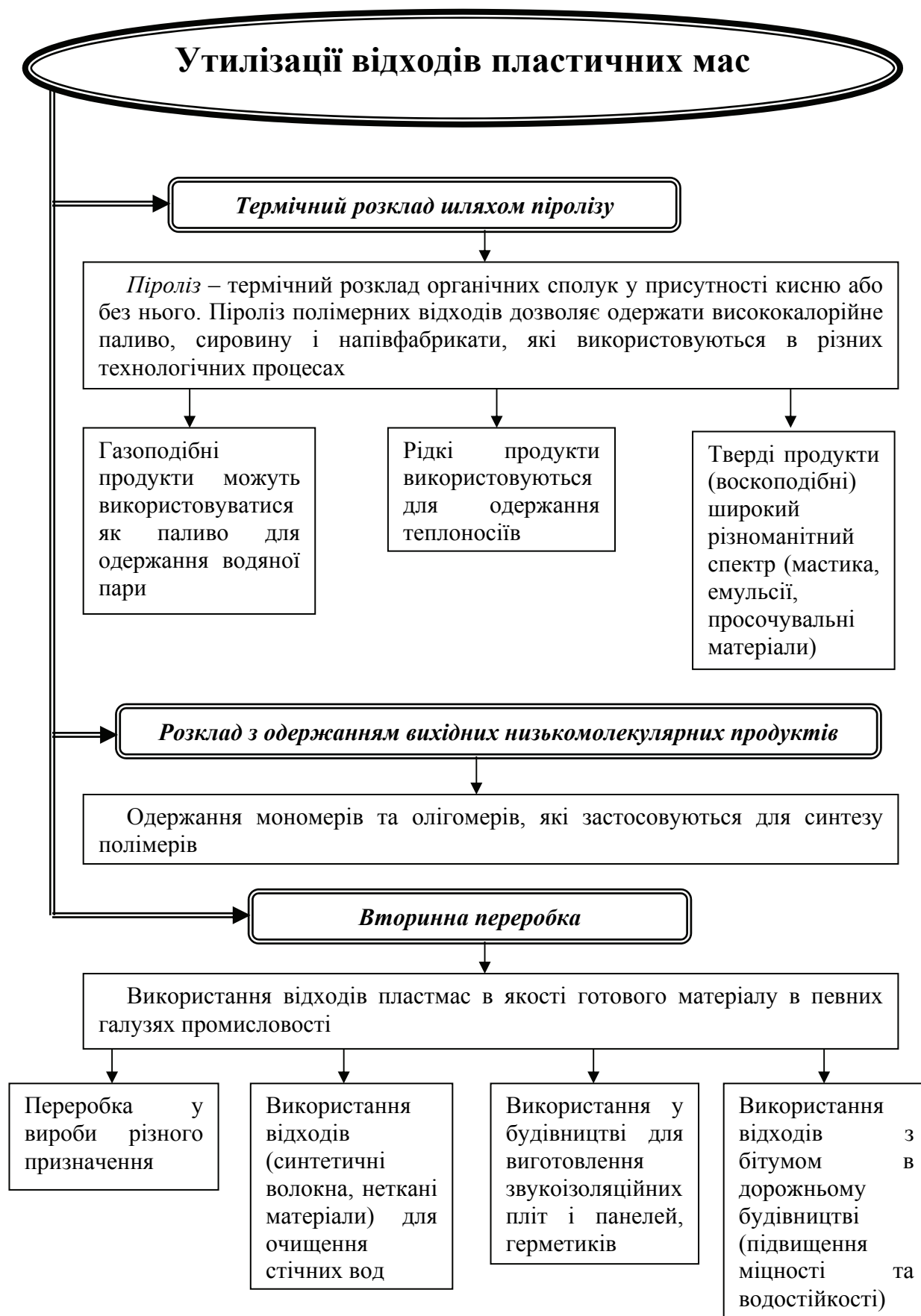
Використання відходів полімерів дозволяє суттєво економити первинну сировину (в першу чергу нафту) та електроенергію

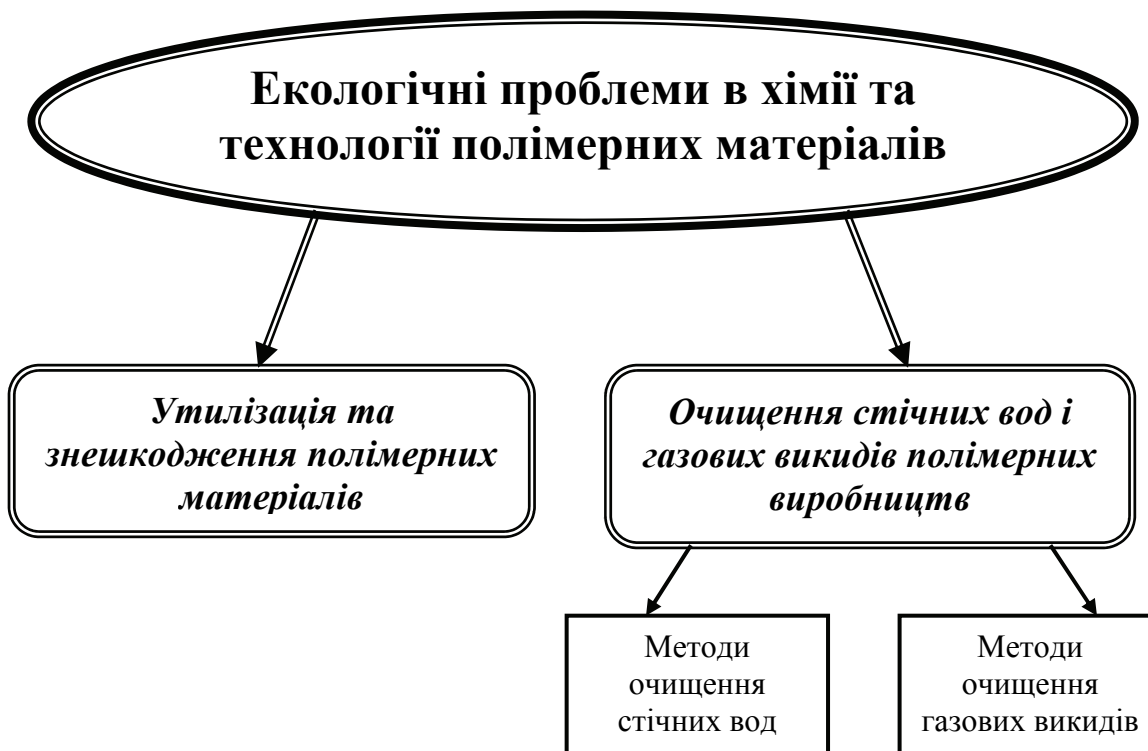


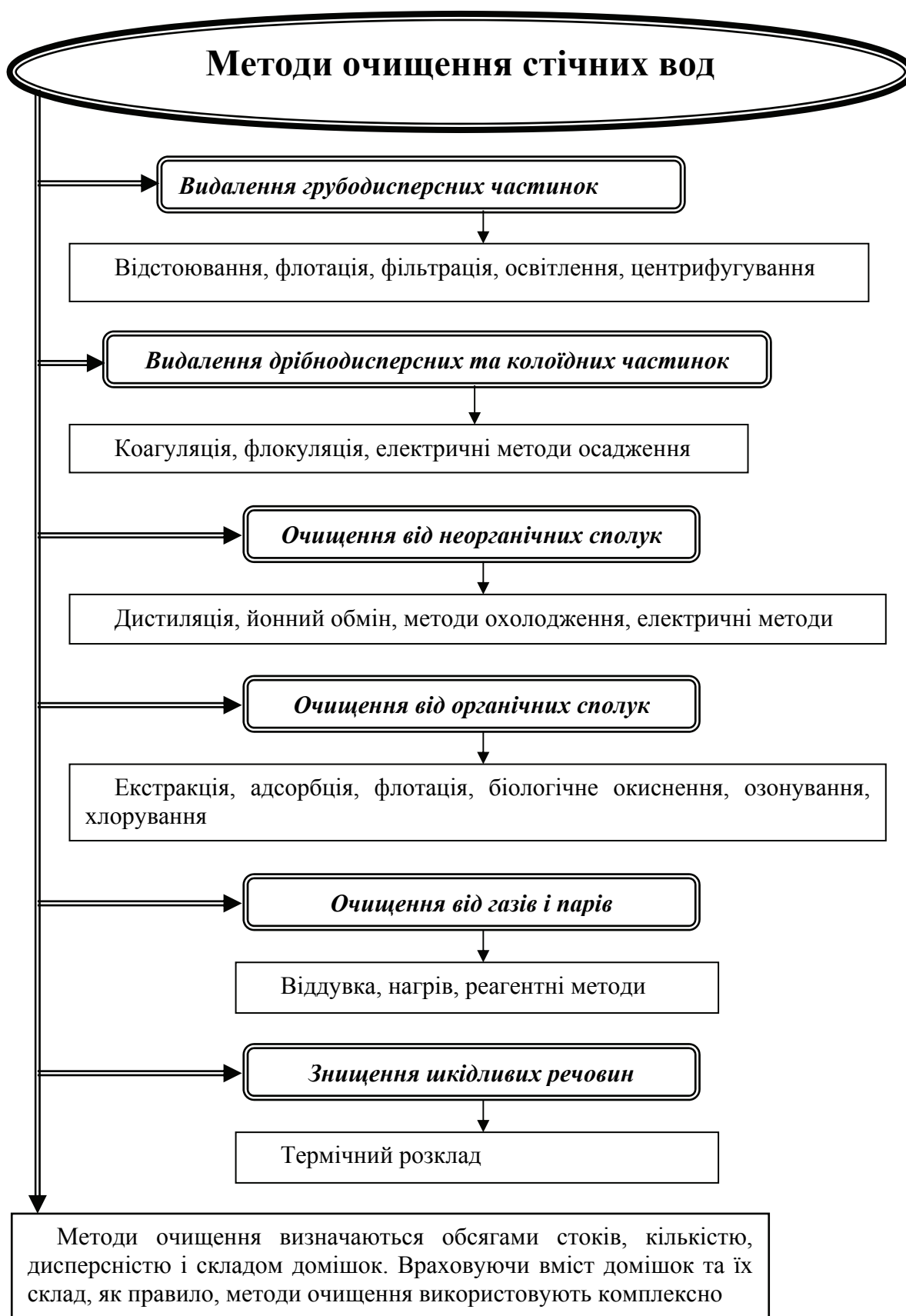






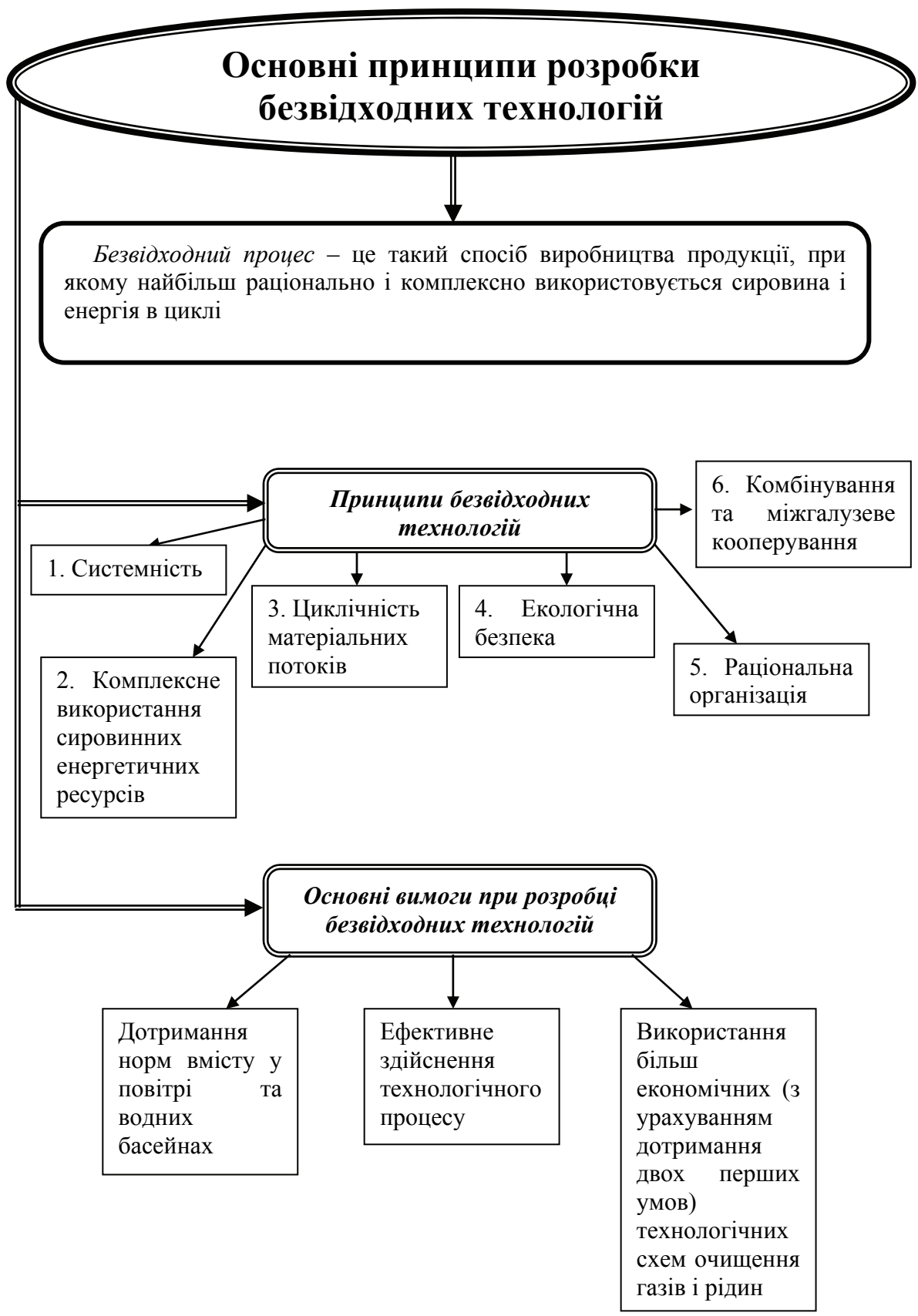














Сучасні проблеми і напрямки розвитку хімії високомолекулярних сполук

Створення нових полімерів

Тара і упаковка з властивостями контрольованого біорозкладу

Вироби медичного призначення: імпланти, хірургічні матеріали, які розсмоктуються, матеріали для “депо” лікарських препаратів, протези та ін.

Покращення фізичних властивостей та зовнішнього вигляду натуральних текстильних матеріалів, також створення нових синтетичних полімерних матеріалів, натуральних та штучних шкір

Армуючі матеріали, зв’язувальні для композиційних матеріалів

Антифризи, рідини проти обледеніння (заледеніння, обмерзання) для потреб авіації

Різноманітні нові лаки, фарби та клеї

Рідкокристалічні композити, дисперговані в полімерній матриці

3D-моделі та сировина для 3D-принтинга

Сучасні проблеми і напрямки розвитку хімії високомолекулярних сполук

Покращення санітарно-гігієнічних властивостей полімерів

Підбір відповідних умов синтезу, за яких утворюється продукт з мінімальною кількістю залишкового мономеру

Одержання полімерів, які не містять домішки токсичних ініціаторів і каталізаторів, тобто полімерів про синтезі яких використовувались фізичні методи ініціювання (підвищення температури, УФ- або γ -випромінювання)

Використання ретельно очищених від токсичних домішок полімерів і інгредієнтів для створення композицій

Підбір параметрів технологічної переробки полімерного матеріалу, при яких одержується виріб з мінімальною кількістю токсичних і летких сполук

Введення в полімеризаційну систему (або в композицію при її переробці) речовин, реакція яких з токсичними сполуками приводить до утворення нетоксичних продуктів

Вакуумування і (або) прогрів матеріалу (або виробу) перед експлуатацією з метою зниження вмісту летких речовин. Для запобігання деструкції полімеру термообробку часто проводять у середовищі інертного газу

Нанесення на поверхню матеріалу або виробу захисного шару. наприклад, силіційорганічного покриття

Довгострокове зберігання матеріалу або виробу перед використанням з метою зменшення вмісту мігруючих речовин. Цей шлях широко використовується для будівельних полімерних матеріалів

АБЕТКОВИЙ ПОКАЖЧИК

Аналіз полімерів – 425

- визначення фізичних властивостей – 426
- визначення характеристичних груп – 429
- дослідження будови – 427
- дослідження складу – 428
- ідентифікація волокон – 434
- ідентифікація каучуків – 435
- ідентифікація пластмас – 433
- методи дослідження – 426
- систематична ідентифікація – 430
- характеристична поведінка полімеру при нагріванні та горінні – 431

Властивості ВМС – 66

- електричні – 70
- механічні – 68
- молярна маса – 66
- розчини ВМС – 71
- хімічні – 73
- – макромолекулярні реакції – 76
- – – деструкції – 79
- – – зшивання – 77
- – – кінцевих груп – 87
- – полімераналогічні реакції – 74

Газонаповнені полімери – див. пінопласти

Дакрон – див. поліетилентерефталат

Екологічні проблеми ВМС – 436

- Елементарна ланка – 19
- Енант – див. полі- ξ -енантамід
- Етапи розвитку хімії ВМС – 6

Капрон – див. полі- ϵ -капроамід

- Класифікація відходів пластичних мас – 443
- Класифікація ВМС – 12
- Клітковина – див. целюлоза
- Кополімери – 20, 138
- будова кополімерів – 138
- використання кополімерів – 141
- Кополімеризація – 138
- механізм – 140
- способи проведення – 196

Лавсан – див. поліетилентерефталат

Макромолекула – 10

- Матеріали на основі ВМС – 10, 369
- загальний склад – 369
- – антипірени – 373
- – барвники – 373

- зм'якшувачі – 371
- мастики – 372
- наповнювачі – 370
- отверджувачі – 371
- підсилювачі – 371
- пластифікатори – 371
- наповнювачі – 370
- стабілізатори – 372
- **волокна** – 395
- будова – 398
- класифікація – 395
- одержання – 398
- виготовлення капронового волокна – 400
- застосування – 401
- **емалі** – 417
- **йонобмінні смоли** – 418
- **каучуки** – 402
- класифікація – 403
- **гуми** – 404
- класифікація – 404
- склад – 404
- технологія виробництва – 405
- **кераміка** – 423
- **клеї** – 410
- класифікація – 410
- термопластичні – 411
- термореактивні – 413
- **лаки** – 415
- **мастильні матеріали** – 424
- **пінопласти** – 409
- **пластичні маси** – 375
- класифікація – 376
- основні властивості – 379
- переробка у вироби – 384
- реактопласти – 379
- термопласти – 378
- відцентрове формування – 393
- екструзія – 389
- компресійне формування – 390
- лиття під тиском – 388, 393
- метод запікання – 390
- пресування – 391
- реактопласти – 387
- термопласти – 387
- застосування – 394
- **полімерні плівки** – 406
- класифікація – 406
- одержання – 407
- **скло та скляні вироби** – 420
- скловолокно – 422
- склопластики – 421
- ситалі – 422

Методи очищення стічних вод – 449

Методи очищення газових викидів – 451

Надмолекулярна будова ВМС – 31

– глобули – 32

– лінійні структури – 33

– сфероліти – 33

– фібрили – 33

Найлон – див. полі- ξ -енантамід

Найлон 6,6 – див. полігексаметиленадіпамід

Небезпечність ВМС і матеріалів на їх основі – 437

Нітрон – див. поліакрилонітрил

Номенклатура полімерів – 34

– ІУРАС – 39

– неорганічних та органічних полімерів – 45

– раціональна – 36

– тривіальна – 35

Окремі представники – 200

– **вуглеводні** – 203

– – поліетилен – 203

– – поліпропілен – 207

– – полістирен – 211

– **галогенопохідні вуглеводнів** – 229

– – полівінілхлорид – 229

– – політетрафторетилен – 233

– **каучуки** – 215

– – бутадієн-нітрильний – 225

– – бутадієновий – 215

– – бутадієн-стиреновий – 221

– **кислоти та їх похідні** – 248

– – поліакрилонітрил – 252

– – поліметилметакрилат – 248

– **неорганічні полімери** – 361

– **поліаміди** – 252

– – полігексаметиленадіпамід – 265

– – полі- ξ -енантамід – 261

– – полі- ϵ -капроамід – 256

– **поліетери** – 281

– – поліоксиметилен – 281

– **поліестери** – 269

– – гліфталеві смоли – 273

– – поліетилентерефталат – 269

– **поліуретани** – 277

– **природні полімери** – 301

– – білки – 328

– – – будова – 331

– – – синтез – 339

– – – шовк – 342

– – – фізико-хімічні властивості – 335

– – гутаперча – 301

– – натуральний каучук – 301

- нуклеїнові кислоти – 343
- склад – 344
- будова – 344
- ДНК – 346
- РНК – 356
- одержання НК – 356
- полісахариди – 305
- амінополісахариди – 327
- галактани – 324
- глікоген – 312
- крохмаль – 306
- ксилани – 325
- манани – 325
- пектинові речовини – 327
- фруктазани – 326
- целюлоза – 313
- ацетатне волокно – 318
- віскозне волокно – 323
- **силіційорганічні полімери** – 249
- **спирти та їх похідні** – 237
- полівінілацетат – 244
- полівініловий спирт – 237
- **фенолоальдегідні смоли** – 285
- фенолоформальдегідні смоли – 285
- новолаки – 287, 289, 292
- резоли – 287, 290, 292
- резити – 287, 291, 292
- **сечовиноформальдегідні смоли** – 293
- **силіційорганічні полімери** – 357
- Оргскло – див. поліметилметакрилат
- Основні принципи розробки безвідходних технологій – 452
- Основні шляхи переробки та утилізації відходів пластичних мас – 445

- Пластики– див. пластичні маси
- Пластмаси – див. пластичні маси
- Плексиглас – див. поліметилметакрилат
- Поліамід-6 – див. полі-ε-капроамід
- Поліамід-1,7 – див. полі-ξ-енантамід
- Поліамід-6,6 – див. полігексаметиленадіпамід
- Поліконденсація – 88, 177
- класифікація реакцій – 177
- синтези з використанням реакцій поліконденсації – 177
- найважливіші реакції – 186
- синтез поліамідів – 186
- синтез поліестерів – 187
- синтез полісилоксанів – 189
- синтез поліуретанів – 186
- синтез сечовиноформальдегідних смол – 189
- синтез фенолоформальдегідних смол – 188
- способи проведення – 197
- поліконденсація в твердій фазі – 199
- поліконденсація на поверхні розподілу двох фаз – 199

- поліконденсація в розплаві – 198
- поліконденсація в розчині – 198
- фактори, що впливають на проходження поліконденсації – 181
- Полідисперсність – 20
- Полімер – 10
- Полімеризація – 88, 104
 - ланцюгова – 106
 - механізм – 106
 - йонна – 119
 - аніонна – 123
 - механізм – 124
 - фактори, що впливають на аніонну полімеризацію – 125
 - аніонно-координаційна – 126
 - каталізатори Циглера-Натта – 129
 - механізм – 127
 - фактори, що впливають на аніонно-координаційну полімеризацію – 128
 - катіонна – 120
 - механізм – 120
 - фактори, що впливають на катіонну полімеризацію – 122
 - радикальна – 108
 - утворення активного центру – 108
 - ініційована – 110
 - механізм – 110
 - ступінчаста – 159
 - полімеризація циклів – 163
 - йонна – 170
 - кінетика та механізм – 165
 - термодинаміка – 164
 - способи проведення – 197
 - полімеризація в масі – 192
 - полімеризація в розчині – 193
 - полімеризація в твердій фазі – 195
 - емульсійна полімеризація – 194
- Полісилоксани – див. силіційорганічні полімери

Рекомендована література – 8

- Склад ВМС – 19
- Синтез ВМС – 88, 104
- Структурна ланка – 10, 19
- Стан ВМС – 48
 - фазовий стан – 49
 - фізичний стан – 52
 - високоеластичний – 56
 - в'язкоплинний – 60
 - кристалічний – 61
 - склоподібний – 53
- Сучасні проблеми і напрямки розвитку хімії ВМС – 454

Тефлон – див. політетрафторетилен

Фторопласт – див. політетрафторетилен

Хімічна будова ВМС – 22

- будова основного макромолекулярного ланцюга – 23
- – регулярні полімери – 24
- – нерегулярні полімери – 24
- геометрична форма макромолекул – 25
- – лінійні полімери – 25
- – розгалужені полімери – 25
- – сітчасті полімери – 26

НАУКОВО-МЕТОДИЧНЕ ВИДАННЯ

*Речицький Олександр Наумович
Решнова Світлана Федорівна*

ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК В СХЕМАХ

Навчальний посібник

ISBN 978-617-7573-56-1

Підписано до друку 12.11.2018 р. Формат 60×84/16.

Папір офсетний. Наклад 300 прим.

Гарнітура Times New Roman. Друк різнографія.

Ум. друк. арк. 34,21. Обл.-вид. арк. 36,79.

Замовлення № 974.

Книжкове видавництво ФОП Вишемирський В. С.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єктів видавничої справи: серія ХС № 48 від 14.04.2005 р.

видано Управлінням у справах преси та інформації.

Адреса: 73000, Україна, м. Херсон, вул. Соборна, 2,

тел. (050) 133–10–13, e-mail: printvvs@gmail.com, vish_sveta@rambler.ru