ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения (полимеры), характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких (иногда многих) миллионов. В состав молекул высокомолекулярных соединений (макромолекул)входят тысячи атомов, соединенных химическими связями. Любые атом или группа атомов, входящие в состав цепи полимера или олигомера, называются составным звеном. Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного (см. ниже) полимера, называется составным повторяющимся звеном. Составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера при полимеризации, называется мономерным звеном (ранее иногда называлось элементарным звеном). Например, в полиэтилене [—СН2СН2—]n повторяющееся составное звено - СН2, мономерное -СН2СН2.

Название линейного полимера образуют прибавлением приставки "поли" (в случае неорганических полимеров - "катенан-поли"): а) к названию составного повторяющегося звена, заключенному в скобки (систематические названия); б) к названию мономера, из которого получен полимер (полусистематические названия, которые ИЮПАК рекомендует использовать для обозначения наиболее часто применяемых полимеров). Название составного повторяющегося звена образуют по правилам номенклатуры химической, например (первыми указаны полусистематические названия):

КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По происхождению высокомолекулярные соединения делят на природные, или биополимеры (например, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды), и синтетические (например, полиэтилен, полистирол, феноло-альдегидные смолы). В зависимости от расположения в макромолекуле атомов и атомных групп различают: 1) линейные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых представляют собой открытую, линейную, цепь (например, каучук натуральный) или вытянутую в линию последовательность циклов (например, целлюлоза; 2) разветвленные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых имеют форму линейной цепи с ответвлениями (например, амилопектин); 3) сетчатые высокомолекулярные соединения - трехмерные сетки, образованные отрезками высокомолекулярных соединений цепного строения (например, отвержденные феноло-альдегидные смолы, вулканизовованный каучук). См. также Сетчатые полимеры.

Макромолекулы одного и того же химического состава моугт быть построены из различных стереоизомеров звена. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из одинаковых стереоизомеров или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи с определенной периодичностью, называются стереорегулярными. Высокомолекулярные соединения, в которых каждый или некоторые стереоизомеры звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы, называются стереоблоксополимерами. В нестереорегулярных, или атактических, высокомолекулярных соединениях звенья различной пространственной конфигурации чередуются в цепи произвольно. См. также Стереорегулярные полимеры.

По химическому составу макромолекулы различают гомополимеры (полимер образован из одного мономера, например полиэтилен) и сополимеры (полимер образован по меньшей мере из двух различных мономеров, например бутадиен-стирольный каучук). Высокомолекулярные соединения, состоящие из одинаковых мономерных звеньев, но различающиеся по молекулярной массе, называются полимергомологами.

СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения обладают специфическим комплексом физико-химических и механических свойств. Важнейшие из них: 1) способность образовывать высокопрочные анизотропные волокна и пленки (см. Ориентированное состояние, Пленки полимерные); 2)способность к большим обратимым, так называемым высокоэластическим, деформациям (см. Высокоэластическое состояние); 3) способность набухать перед растворением и образовывать высоковязкие растворы (см. Растворы полимеров). Эти свойства обусловлены высокой молекулярной массой высокомолекулярных соединений, цепным строением макромолекул, их гибкостью и наиболее полно выражены у линейных высокомолекулярных соединений. По мере перехода от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к частым сетчатым структурам комплекс характерных свойств высокомолекулярных соединений становится все менее выраженным. Трехмерные высокомолекулярные соединения с очень большой частотой сетки нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластичным деформациям.

По фазовому состоянию высокомолекулярные соединения могут быть кристаллическими или аморфными. Необходимое условие кристаллизации - регулярность достаточно длинных участков молекулярной цепи. В таких высокомолекулярных соединениях возможно образование разнообразных кристаллических форм (фибрилл, сферолитов, монокристаллов и других, тип которых во многом определяет свойства полимерного материала. Аморфные высокомолекулярные соединения помимо высокоэластического могут находиться в двух других физических состояниях: стеклообразном состоянии и вязкотекучем состоянии. Высокомолекулярные соединения, которые переходят из высокоэластичного состояния в стеклообразное при температурах ниже комнатной, относят к эластомерам, при более высокой температуре - к пластикам. Кристаллические высокомолекулярные соединения обычно являются пластиками.

Свойства отдельных высокомолекулярных соединений определяются химическим составом, строением, конформацией и взаимным расположением макромолекул (надмолекулярной структурой). В зависимости от этих факторов свойства высокомолекулярных соединений могут изменяться в широких пределах. Так, цис-1,4-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температурах около 20°С представляет собой эластичный материал, который ниже -90°С переходит в стеклообразное состояние, тогда как полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при температурах около 20°С - твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластичное состояние лишь выше 100°С. Целлюлоза - полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, - вообще не может существовать в высокоэластичном состоянии до температуры ее разложения. Большие различия в свойствах высокомолекулярных соединений могут наблюдаться даже в том случае, когда различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, изотактический полипропилен - кристаллическое вещество, плавящееся около 175°С, а атактический полипропилен вообще не способен кристаллизоваться и размягчается около —40°С. В данном случае различия в микроструктуре макромолекулярной цепи определяют качественные различия и в характере надмолекулярной структуры.

Bысокомолекулярные соединения могут вступать в следующие реакции: 1) соединение макромолекул поперечными химическими связями (так называемое сшивание), происходящее, например, при вулканизации каучуков, отверждении реактопластов, дублении кож; 2) распад молекулярных цепей на более короткие фрагменты; 3) реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, при которых изменяется природа боковых функциональных групп, но сохраняются длина и строение скелета основной цепи (так называемые полимераналогичные превращения), например, омыление поливинилацетата с образованием поливинилового спирта; высокомолекулярные соединения, образующиеся в результате таких реакций, называются полимераналогами; 4) внутримолекулярные реакции между функциональными группами одной макромолекулы, например внутримолекулярная циклизация. Гетероцепные высокомолекулярные соединения в отличие от карбоцепных обычно относительно легко гидролизуются. Скорость реакций высокомолекулярных соединений, особенно сетчатых, с низкомолекулярными веществами часто лимитируется скоростью диффузии низкомолярного вещества в фазу высокомолекулярного соединения. В кинетической области (например, в разбавленном растворе) скорость взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами часто существенно зависит от природы и расположения соседних звеньев относительно реагирующего звена. Это же относится и к внутримолекулярным реакциям между функциональными группами, принадлежащими одной цепи.

Некоторые свойства высокомолекулярных соединений, например растворимость, способность к вязкому течению, стабильность, существенно зависят от небольших количеств примесей или добавок, реагирующих с макромолекулами. Так, чтобы превратить линейный полимер из расторимого в полностью нерастворимый, достаточно одной-двух поперечных связей на одну макромолекулу.

Важнейшие характеристики высокомолекулярных соединений - химический состав, молекулярная масса, ММР, стереохимическое строение, степень разветвленности и гибкость макромолекулярных цепей, распределение по типам функциональности (см. Функциональность полимеров).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Механическая прочность, эластичность, электроизоляционные и другие ценные технические свойства высокомолекулярных соединений обусловливают их широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и в быту. Высокомолекулярные соединения - основа пластических масс, волокон химических, резины, лакокрасочных материалов, клеев (см. Клеи природные, Клеи синтетические), герметиков, ионообменных смол. Биополимеры составляют основу всех живых организмов и участвуют во всех процессах жизнедеятельности.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Термин "полимерия" введен в науку Й.Берцелиусом в 1833 для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества одинакового состава имеют различную молекулярную массу, например этилен и бутилен, кислород и озон (таким образом, содержание термина не соответствовало современным представлениям о полимерах).

Ряд высокомолекулярных соединений был получен, по-видимому, еще в 1-й половине 19 в. Однако в то время их рассматривали как нежелательные побочные продукты "осмоления". Первые упоминания о синтетических высокомолекулярных соединениях относятся к 1838 (поливинилхлорид) и 1839 (полистирол).

До конца 20-х гг. 20 в. наука о высокомолекулярных соединениях развивалась главным образом в русле интенсивного поиска способов синтеза каучука (Г.Бушарда, У.Тилден, И.Л.Кондаков, С.В.Лебедев. и др.). В 30-х гг. было доказано существование свободнорадикального (Г.Штаудингер и др.) и ионного (Ф.Уитмор и др.) механизмов полимеризации. Большую роль в развитии представлений о поликонденсации сыграли работы У.Карозерса, который ввел в химию высокомолекулярных соединений понятия функциональности мономера, линейной и трехмерной поликонденсации. Он же в 1931 синтезировал совместно с Дж.А.Ньюландом хлоропреновый каучук (неопрен) и в 1937 разработал метод получения полиамида для формования волокна типа найлон.

Автором принципиально новых представлений о высокомолекулярных соединениях как о веществах, построенных из макромолекул, был Штаудингер. Победа его идей (к нач. 40-х гг. 20 в.) привела к тому, что высокомолекулярные соединения стали рассматривать как качественно новый объект исследования химии и физики. В 40-60-х гг. значительный вклад в исследование закономерностей поликонденсации, теорию растворов высокомолекулярных соединений и статистическую механику макромолекул внес П.Флори.

Развитие химии и физики высокомолекулярных соединений в СССР связано с именами: С.С.Медведева, который в 30-х гг. впервые установил свободнорадикальную природу активных центров роста цепи при инициировании полимеризации пероксидами и сформулировал понятие передачи цепи; А.П.Александрова, впервые развившего в 30-х гг. представления о релаксационной природе деформации полимерных тел; В.А.Каргина, установившего в конце 30-х гг. факт термодинамической обратимости растворов полимеров и сформулировавшего систему представлений о трех физических состояниях аморфных высокомолекулярных соединений; К.А.Андрианова, впервые синтезировавшего в 1937 полиорганосилоксаны, и др.

ОСШ №65

**РЕФЕРАТ**

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

 Выполнила: ученица 11 класса «А»

 Васильева Светлана

 Проверила: М.А.

Караганда 2010 год.