

И. Иванов



## СИНТЕТИЧНИ ПОЛИМЕРИ

### 1. Основни понятия в полимерната химия.

Високомолекулните съединения са изградени от макромолекули, достигащи понякога молекулни маси до няколко милиона далтона. В зависимост от произхода им те се разделят на две големи групи - *природни* и *синтетични*. Към природните, наречени още *биополимери*, се причисляват олиго- и полизахаридите, полипептидите, белтъчните вещества, нуклеиновите киселини, полиизопрените (напр. естественият каучук) и др. Синтетичните полимери се получават лабораторно или промишлено чрез методите на органичния синтез: полимеризация, полиприсъединяване, поликондензация.

*Полимери* наричаме синтетичните високомолекулни съединения, изградени от многократно повтарящи се еднакви структурни единици, наречени *мономерни звена*. Строежът на мономерните звена се определя от строежа на нискомолекулните изходни вещества (*мономери*), от които е синтезиран съответният полимер.

*Структурно повтарящо се звено* е най-малката непрекъснато повтаряща се група от атоми. То не винаги съвпада с мономерното звено. Например даден полимер може да е изграден от двете мономерни звена **A** и **B**:

- - -A-B-A-B-A-B-A-B- - -, и тогава повтарящото се звено ще бъде -A-B-.

Повечето синтетични полимери съдържат в краищата на веригата си групи от атоми, различни от повтарящото се звено. Те се наричат *крайни групи* и техният относителен дял спрямо голямата макромолекула е незначителен. Например молекулите на полиетилената обикновено завършват с винилов остатък: - - -(—CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub> .

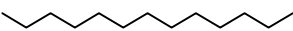
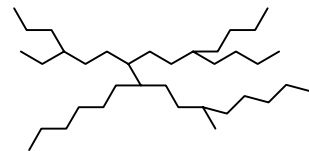
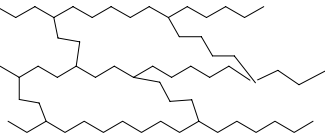
*Степента на полимеризация (n)* се определя по формулата:

$$n = \frac{\text{отн. маса на макромолекулата} - \text{отн. маса на кр. групи}}{\text{отн. маса на мономерното звено}}$$

## 2. Класификация и номенклатура.

Класификацията се основава на следните няколко принципа.

(а) Според строежа на макромолекулата:

Вид	Строеж	Примери
хомоверижни (само С-атоми)	- - -C-C-C-C-C-C- - -	<i>полиетилен, полистирол и др.</i>
хетероверижни (С- и хетероатоми)	- - -C-O-C-O-C-O- - -	<i>полиоксиметилен</i>
хомополимери (от един мономер - А)	- - -A-A-A-A-A-A- - -	<i>полистирол</i>
съполимери (от повече мономери - А, В)	- - -A-B-A-B-A-B- - -	<i>найлон</i>
линейни полимери		<i>полиамид-6</i>
разклонени полимери		<i>полиетилен - високо налягане</i>
омрежени (съшити) полимери		<i>фенолформалде- хидни смоли</i>

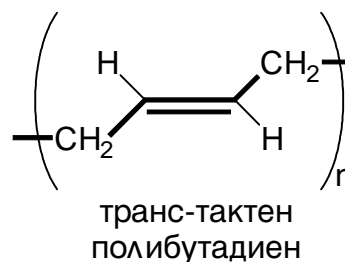
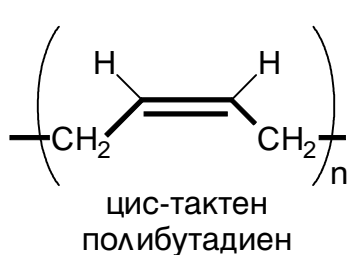
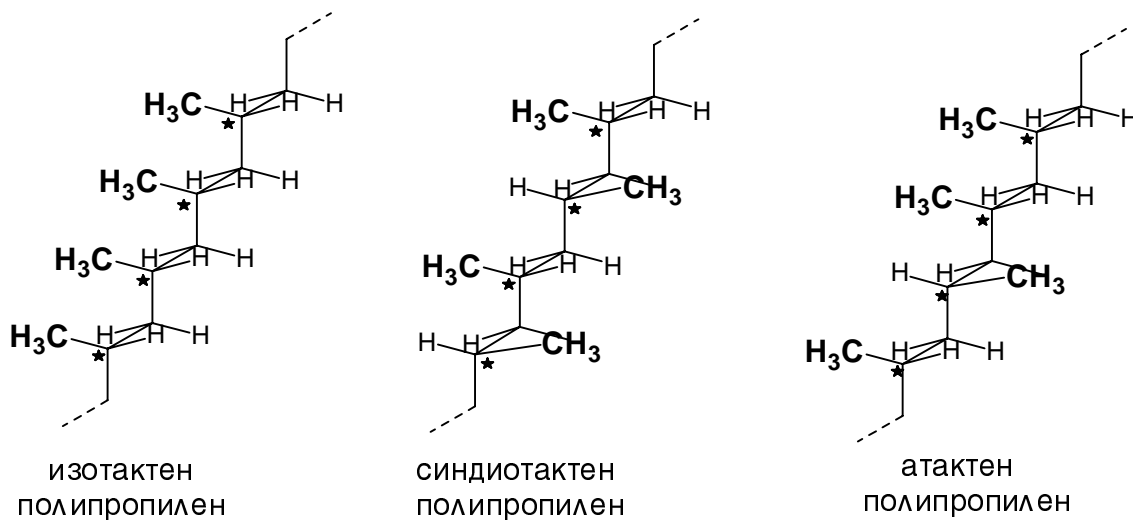
(б) Според конфигурацията:

- ◆ **изотактни** - всички хирални въглеродни атоми имат еднаква конфигурация;
- ◆ **синдиотактни** - редуват се последователно **R**- и **S**-конфигурации на хиралните центрове;
- ◆ **атактни** - конфигурациите на хиралните центрове не са подредени по никакво правило.

Ако в макромолекулата има двойни връзки, възможно е различно подреждане на *E*- или *Z*-конфигурациите на тези двойни връзки. Тогава се използват следните алтернативни наименования:

- ◆ **цис-тактни** - всички двойни връзки имат *Z*-конфигурация; или
- ◆ **транс-тактни** - с *E*-конфигурация на всички двойни връзки.

За илюстрация по-долу са дадени частичните перспективни формули на **полипропилен** в трите варианта на пространствен строеж, както и формули на **полибутадиените**, които съдържат двойни връзки.



(в) Според свойствата:

Вид	Свойства
♦ Еластомери	Разтегливост, която може да достигне и 1000%; възстановяват първоначалната си форма.
♦ Термопласти	Търпят термична деформация при стапяне и не възвръщат формата си след охлаждане; могат да се обработват многократно.
♦ Реактопласти (термореактивни полимери)	Търпят еднократно термично omрежване; не се поддават повече на деформации след това.
♦ Синтетични влакна	Линейни нишковидни макромолекули, подредени в една посока и образуващи снопи; имат значителна якост на опън.

**Номенклатурата на полимерите** използва представката *поли-*, след което се пише слято наименованието на съответния мономер или (по препоръката на *IUPAC*) в скоби се дава наименованието на повтарящото се звено. Например:

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	полиетилен (PE) поли(метилен)
$-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n-$	полистирол (PS) поли(1-фенилетилен)
$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$	поливинилхлорид (PVC) поли(1-хлороетилен)

### 3. Физикохимични характеристики

Главните фактори, определящи свойствата на полимерите са: типа и разпределението на ковалентните връзки в макромолекулите, тяхната симетрия и пространствен строеж, а също и молекулната маса. Междумолекулните (невалентни) взаимодействия, чиято енергия е значително по-ниска от тази на ковалентните връзки, също оказват съществено влияние върху свойствата.

Много рядко твърдите полимери имат напълно кристален строеж. Рентгеноструктурният анализ е показал, че обикновено в тях има кристални (подредени) и аморфни (неподредени) участъци. Такива структурни особености, като разклоненията на веригата, омрежването, атактните участъци, значително понижават степента на кристалност. Едновременното натрупване на няколко от тези фактори може да доведе до напълно аморфни полимери.

*Кристалните* термопластични полимери имат сравнително рязка температура на топене, те могат да се обработват само в стопен вид, а в твърдо състояние обикновено са крехки (чупливи) и нееластични.

Голямата част от *некристалните* (аморфните) полимери при нагряване не се топят в истинския смисъл на думата, а само омекват, докато пък при достатъчно ниска температура стават твърди и негъвкави. Температурата на тази промяна силно зависи от строежа и може да бъде напр.  $-70^\circ\text{C}$  при каучука или  $+100^\circ\text{C}$  за полиметилметакрилата. Тази температура, при която даден аморфен полимер преминава от еластично, гъвкаво състояние в твърдо, стъкловидно, се нарича **температура на встъкляване**. Стойността ѝ обикновено е по-ниска от **температурата на топене**, която за аморфните полимери често се разпростира в широк интервал (до няколко десетки  $^\circ\text{C}$ ).

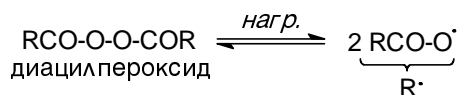
Познатите ни физикохимични характеристики, като относително тегло (плътност), коефициент на пречупване на светлината, ИЧ спектри и др., се използват също и за охарактеризиране на полимерите.

#### 4. Методи за получаване

##### (1) Полимеризация:

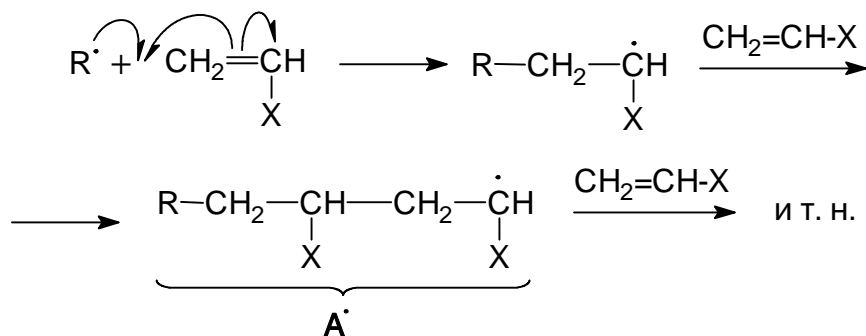
##### (а) радикалова:

- За *инициране* на процеса е необходимо присъствието на вещества, които лесно образуват свободни радикали при нагряване, напр. *диацилпероксиди*:



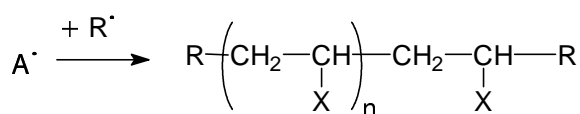
Напр. диацетилпероксид:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2$   
или дибензоилпероксид:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$

- *Развитие* на радикало-верижния процес (във всеки междинен стадий се образува свободен радикал!):

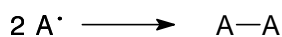


- *Спиране* (прекъсване) на верижния процес е възможно чрез рекомбинация или диспропорциониране на свободните радикали:

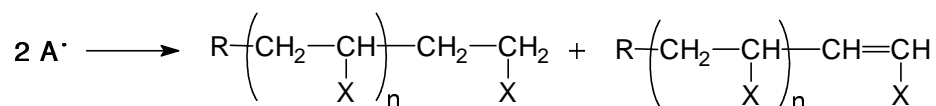
*рекомбинация:*



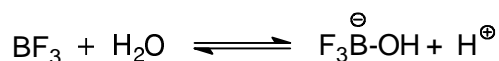
*или*



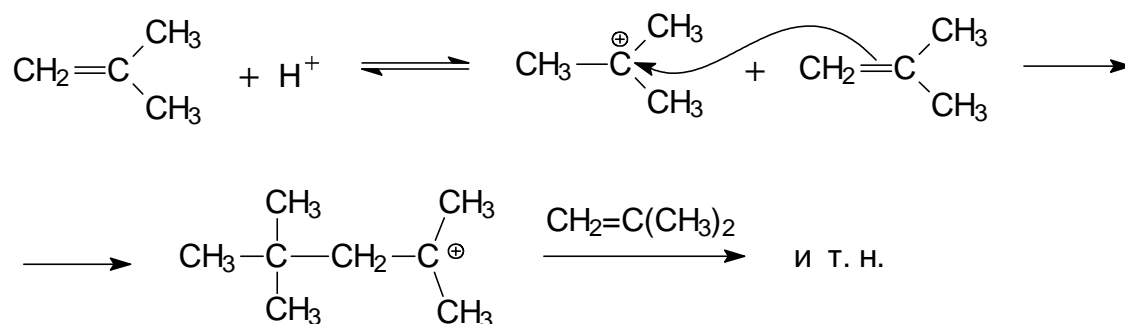
*диспропорциониране:*



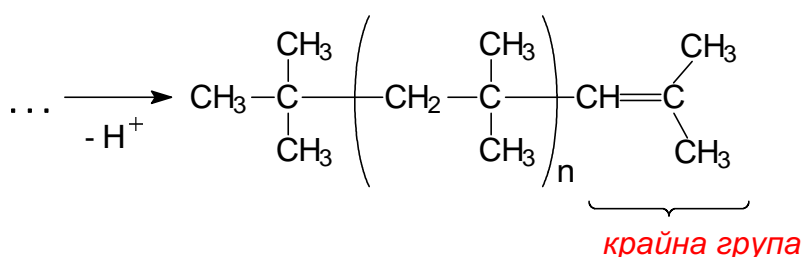
(б) *катионна* - катализира се от протонова или *луисова* киселина, напр. борен трифлуорид:



По този метод се получава например *полиизобутилен*:

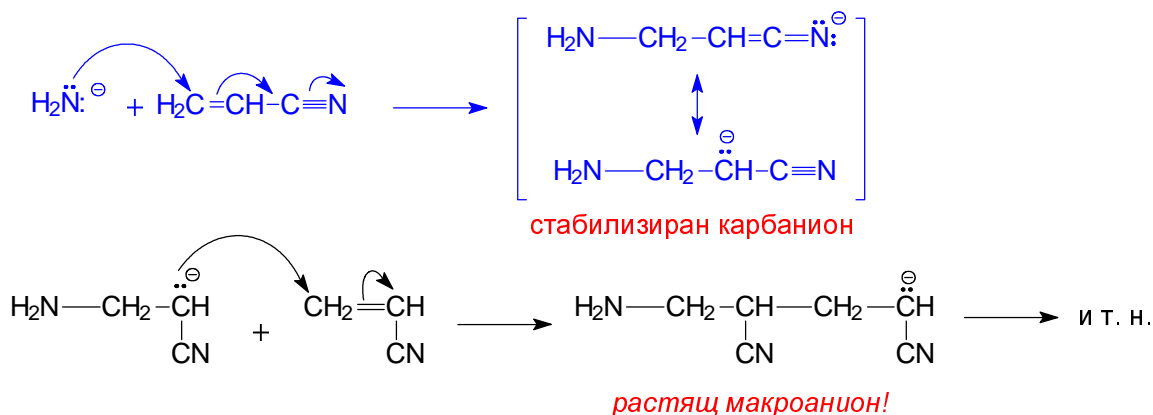


*Прекъсване на процеса:*

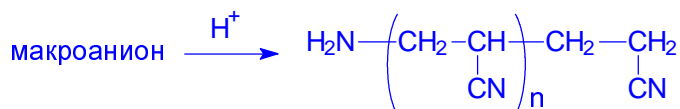


(в) *анионна* - катализира се от аниони - силни основи или нуклеофили, напр. натриев амид,  $\text{Na}^+-\text{NH}_2$ :

По този метод се осъществява напр. синтезът на *полиакрилонитрил*:



*Прекъсване на процеса:*

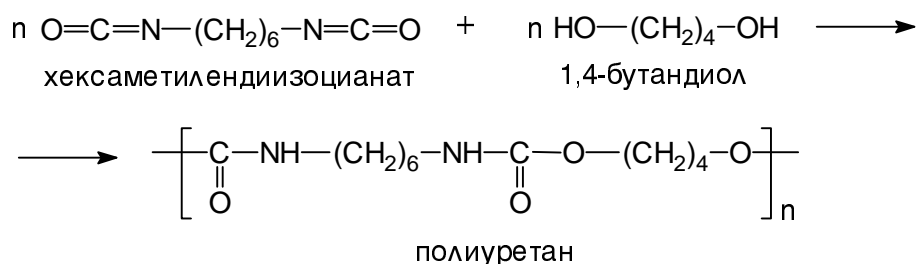


Аналогично протича полимеризацията на стирола  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  до *полистирол*.

## (2) Полиприсъединяване:

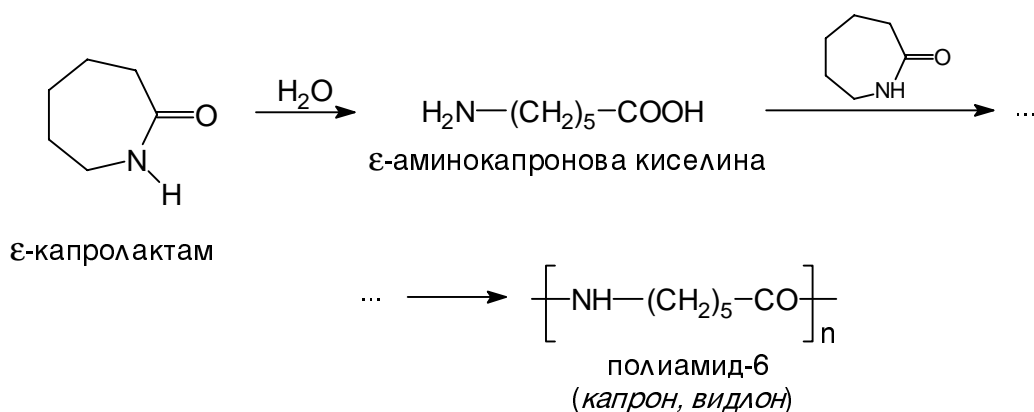
Присъединяването става към полярни двойни връзки [напр. (а) - получаване на *полиуретан*] или към цикличен мономер [(б) - получаване на *полиамид-6*]:

(а) полиприсъединяване на алкохоли към алкилизоцианати:



(б) полиприсъединяване на аминокиселини към лактами:

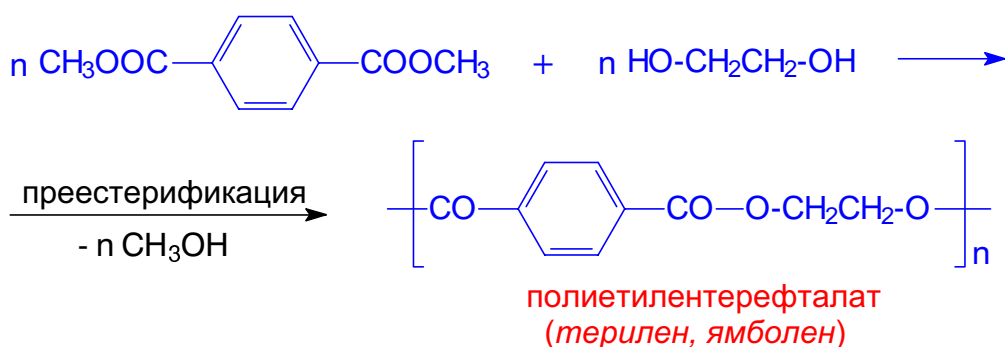
Реакцията се инициира от малки количества *вода*.



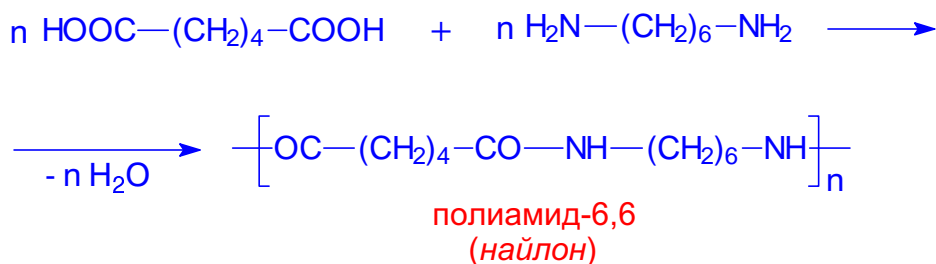
### (3) Поликондензация:

Мономерите реагират последователно, като при всяко удължаване на веригата се отделя страничен продукт с малка молекула (вода, метанол, етанол, амоняк или др.). Типични примери са получаването на полиестери, полиамиди и фенолформалдехидни смоли:

(а) синтез на *полиетилентерефталат* от диметилтерефталат и етиленгликол:

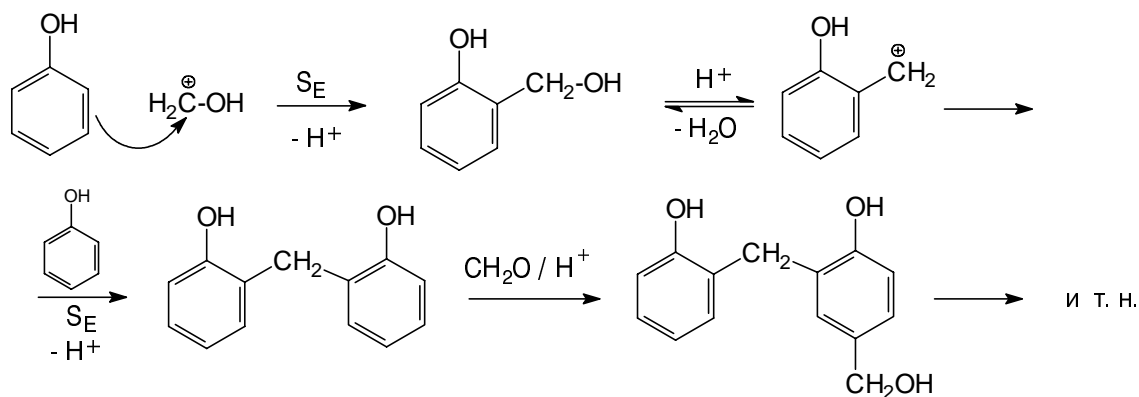
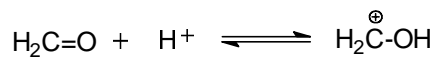


(б) синтез на *найлон* от адипинова киселина и хексаметилендиамин:

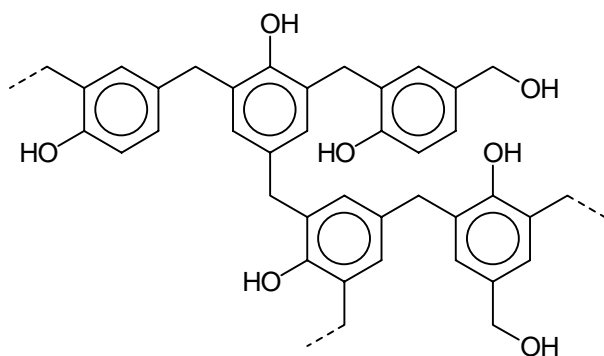


Получените в тези два примера полимери (*синтетични влакна*) - като типични естери или амиди - при киселинна и алкална хидролиза се разпадат. Затова тъканите от тях лесно се късат или надупчват при напръскване с киселини или основи.

(в) получаване на *фенолформалдехидни смоли* - необратима поликондензация, катализирана от протонни киселини (напр. солна киселина):



Това е поредица от последователни реакции на електрофилно заместване ( $S_E$ ) в активираното ароматно ядро на фенола. Част от тях са хидроксиметилиране, а други са алкилиране с участието на междинно образувалите се карбениеви йони от бензиков тип. Всички те протичат на *o*- или *p*-място спрямо фенолната хидроксилна група. В крайна сметка се получава сложно построен частично омержен полимер, съдържащ крайни хидроксиметилни групи:

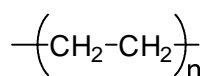


В този вид полимерът представлява прозрачна вискозна, почти безцветна маса. При нагряване в съответната матрица настъпва допълнително омержаване чрез крайните групи  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , което води до необратимо втвърдяване и запазване на формата на съответното изделие. Ето защо фенолформалдехидните смоли се причисляват към т. нар. терморективни полимери (реактопласти).



## 4. По-важни представители - получаване, свойства и приложение

### 1. Полиетилен:

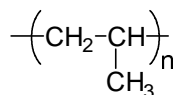


*Получаване.* Чрез радикалова полимеризация (стр. 5, X=H). При катализатор пероксиди реакцията изисква високо налягане (70 атм.) и висока температура (100°C). Полученият **полиетилен - високо налягане** (ниска плътност) е аморфен и има разклонени макромолекули с мол. маса до 50 000. Ако полимеризацията се проведе в присъствието на т. нар. катализатор на *Циглер* (TiCl<sub>4</sub>), достатъчно е налягане само около 2 атм. и температура 50-70°C, в резултат на което се образува *линеен* **полиетилен - ниско налягане** (висока плътност) с мол. маса до 3 млн. и с висока степен на кристалност.

*Свойства.* **Полиетиленът - високо налягане** е безцветен полупрозрачен материал (външно наподобява твърд парафин) - термично нестабилен, мек и гъвкав, стапя се при 85-110°C, а се встъклява при -50°C. Има инертния характер на висшите наситени въглеводороди спрямо органични разтворители, киселини и основи. Атакува се от силни окислителители (вкл. халогени), особено при облъчване със светлина. **Полиетиленът - ниско налягане** има много по-добри качества, при обикновена температура е твърд и още по-стабилен спрямо химични въздействия. По физикомеханични свойства е близък до изотактния полипропилен (вж. по-долу).

*Приложение.* Стоки за бита, опаковъчни материали (фолио, банки, флакони, бутилки, пенопласти и др.). Много добър електроизолатор. Разрешен е за опаковка на хранителни изделия и лекарства.

### 2. Изотактен полипропилен



*Получаване.* Атактният полипропилен (стр. 3), който се получава при обикновената радикалова полимеризация, е аморфен и няма особено практическо приложение. С много по-добри качествени показатели е *изотактният полипропилен* (стр. 3), който се получава чрез полимеризация на пропилен в присъствието на специалния катализатор на *Циглер-Ната* — титанов тетраклорид и триетилалуминий, TiCl<sub>4</sub>.Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. За своя принос към химията на полимерите *Карл Циглер* (Германия) и *Джулио Ната* (Италия) са получили Нобеловата награда по химия за 1963 г.

*Свойства.* Сравнително твърд полупрозрачен безцветен материал с висока степен на кристалност и висока якост. Химически инертен както полиетилен, но по-термоустойчив (т. т. около 165°C). Неразтворим в органични разтворители, устойчив спрямо киселини и основи. Старее на слънчева светлина.

*Приложение.* Изделията имат добра механична здравина, термична и химична устойчивост. В чаши или колби от полипропилен може да се кипи вода. От него се изготвят напр. крайници за пипети, спринцовки за еднократна употреба, синтетични влакна и тъкани, въдичарска връв и т. н.

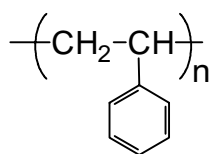
### 3. Полиизобутилен

*Получаване и строеж.* Вж. стр. 6. Има относително ниска степен на полимеризация.

*Свойства.* Почти безцветна гъстовискозна или каучукоподобна маса. Разтворим в неполярни органични разтворители.

*Приложение.* Като добавка към смазочни масла, влиза в състава на някои лепила и каучукови изделия.

### 4. Полистирол (полистирен)

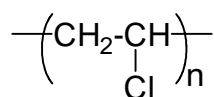


*Получаване.* Чрез радикалова или анионна полимеризация (стр. 6).

*Свойства.* Безцветен стъкловиден и твърд материал с температура на встъкляване около 95°C и атактен строеж. Разтворим в бензен, хлороформ, ацетон и др. органични разтворители. Крехък, с ниска якост, отличен електроизолатор. Демполимеризира се при нагриване обратно до стирол.

*Приложение.* Използува се като евтин и нетраен заменител на стъкло, също за производство на битови предмети, играчки, опаковъчни материали. Много известен е пенопластът му, наречен *стиропор*, използван често за противоударни опаковки или като отличен термоизолатор в хладилни инсталации. Опасно е да се използва за съхранение или опаковка на хранителни стоки. Напр. кравето и слънчогледовото масло частично го разтварят. Емулсии на полистирол във вода се използват като латексови бои.

### 5. Поливинилхлорид (PVC)

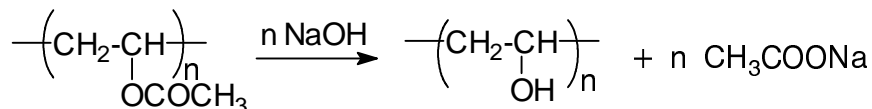


*Получаване.* От винилхлорид чрез радикалова полимеризация (стр. 5) в присъствие на пероксиди.

*Свойства.* Твърд разклонен полимер с атактен строеж (мол. маса до 100 000), над 120 °C частично се разпада с елиминиране на хлороводород. Разтворим е в метиленхлорид, диоксан и етилметилкетон. За омекчаване към PVC се добавят т. нар. *пластификатори* - нелетливи вискозни естери (напр. дибутилфталат), които значително улесняват обработката и подобряват потребителските му качества.

*Приложение.* Като заместители на каучука, за електроизолационни материали, дъждобрани, изкуствани кожи, подови настилки, маркучи и канализационни тръби, уплътнители, подметки за обувки и др.

## 6. Поливинилацетат и поливинилов алкохол

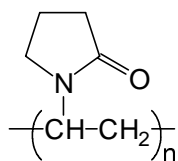


*Получаване.* От винилацетат  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OSOCCH}_3$  се получава поливинилацетат, който след осапунване се превръща в поливинилов алкохол. Мономерът *винилов алкохол* не съществува (защо?).

*Свойства.* Поливиниловият алкохол е почти бял прах, топи се над  $200^\circ\text{C}$ . Във вода образува колоидни разтвори. Неразтворим е в неполярни разтворители.

*Приложение.* Емулсия на поливинилацетат във вода е основа за латексови бои. Поливиниловият алкохол се използва при изготвяне на лекарствени форми, пасти за зъби и козметични препарати, участва в състава на мастила, лепила, маслоустойчиви покрития и др.

## 7. Поливинилпиролидон



*Получаване.* Чрез полимеризация на *N*-винил-2-пиролидон.

*Свойства.* Във вода дава колоидни разтвори.

*Приложение.* Водният му разтвор се използва като заместител на кръвната плазма. Главен компонент е на лакове за коса.

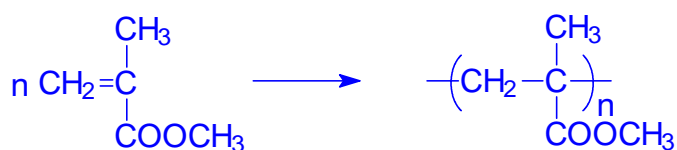
## 8. Полиакрилонитрил

*Получаване и строеж.* Вж. стр. 6.

*Свойства.* Линеен атактен полимер с висока якост на опън. Разтворим е в диметилформаид и някои други органични разтворители.

*Приложение.* За синтетични влакна (PAN, *булана*) с качества близки до тези на вълната.

## 9. Полиметилметакрилат (плексиглас)

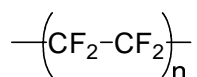


*Получаване.* Чрез полимеризация на метиловия естер на метакриловата ( $\alpha$ -метилакриловата) киселина.

*Свойства.* Прозрачен твърд безцветен материал, подобен на стъкло, с добра механична якост. Разтворим в хлороформ и други органични разтворители.

*Приложение.* Като заменител на стъкло при производството на стоки за бита. За емайллакове и бои, вкл. във фармацевтичната промишленост при филмиране на таблетки.

## 10. Политетрафлуоретилен (тефлон)

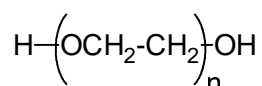


*Получаване.* Чрез радикалова полимеризация на газообразен *тетрафлуоретилен* ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) при 50-200°C и 70 атм. налягане в присъствие на малко количество кислород като инициатор.

*Свойства.* Хлъзгав бял негорлив материал. Линейни макромолекули с  $n =$  около 1000. Стабилен до 250°C, при около 325°C се превръща в гел, а над 400°C се деполимеризира. Неразтворим в нищо и изключително инертен спрямо химични агенти. Не се омокря от водата. Към повърхността му не може да се залепи нищо, вкл. бои или лакове.

*Приложение.* За изготвяне на химически устойчиви съдове, тръби и маркучи, за уплътняване на реактори и инсталации в химикофармацевтичните заводи, за хидрофобни защитни покрития на метали, за покрития на домакински съдове, за несмазващи се лагери, за изработка на сърдечни клапи, съдови протези и мн. др. Тефлонът е много ценен, но и твърде скъп продукт.

## 11. Полиетиленгликоли (PEG)



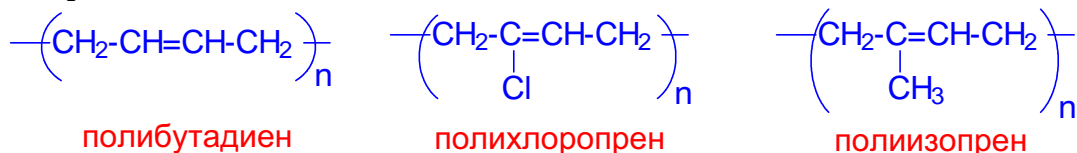
*Получаване.* Чрез полиприсъединяване към етиленов окис (оксиран), иницирано от вода.

*Свойства.* В зависимост от степента на полимеризация са безцветни течности или твърди вещества, във вода дават бистри разтвори; разтворими са и в органични разтворители. Не се хидролизират и не влошават качествата си след продължителен престой във вода. Нискотоксични са.

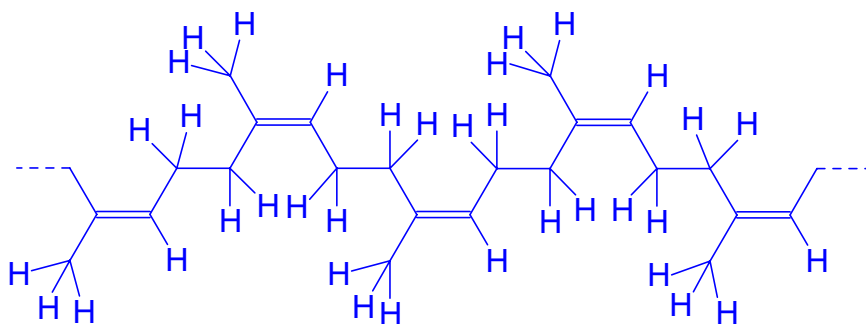
*Приложение.* Търговските марки PEG обикновено са придружени от число, съответстващо на средната мол. маса, напр. *полиетиленгликол 400* има мол. маса 380-420. Използват се в шампоани, в състава на сиропи и козметични препарати, като основа за изготвяне на мази, супозитории и др.

## 12. Полибутадиени - синтетичен и естествен каучук

*Получаване.* При полимеризация на 1,3-бутадиен се получава т. нар. *бутадиенов каучук*, а от хлоропрен (2-хлоро-1,3-бутадиен) — *хлоропренов каучук*. Много добри качества притежава синтетичният каучук, получен чрез съполимеризация на бутадиен и стирол (*бутадиен-стиролов каучук*, *буна-S*). **Естественият каучук** е *цис*-тактен *полиизопрен*, а *транс*-тактният се нарича *гутапърча*.



*Свойства.* Еластомерите имат обикновено *цис*-тактен строеж. Представяват мека, непрозрачна безцветна маса с еластични свойства. *Транс*-тактният полиизопрен (*гутапърча*) е твърд, със значителна степен на кристалност и няма приложение за производство на гумени изделия.



*строеж на естествения каучук*

*Приложение.* При нагряване (120-160 °С) със сяр и инертни пълнители — **вулканизация** — настъпва допълнително съшиване на линейните макромолекули чрез дисулфидни мостове (-S-S-) и се образува здрав износоустойчив материал, наречен *гума*. По този начин се произвеждат автомобилни гуми, уплътнители, маркучи и др. *Транс*-тактният полихлоропрен, познат като *неопрен*, е доста скъп материал, от който се изготвят маслоустойчиви каучукови уплътнители, детайли, специални работни облекла и ръкавици.

## 13. Полиестери и полиамиди

*Получаване и строеж* - вж. стр. 7.

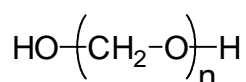
*Приложение.* За производство на синтетични (изкуствени) влакна, а от тях — на фини тъкани. Често потребителските качества се подобряват при комбиниране с естествени влакна (памук, коприна, вълна).

## 14. Полиуретани

*Получаване и строеж* - вж. стр. 7.

*Приложение.* За синтетични влакна, пенопласти, филми, лакове, лепила, подметки за обувки и др.

## 15. Полиоксиметилен



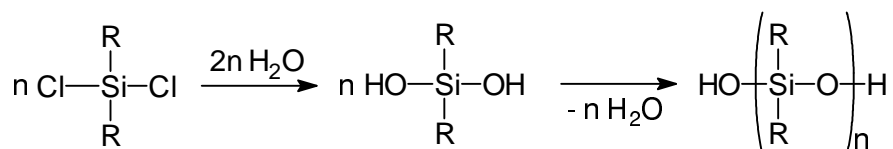
*Получаване.* Чрез полимеризация на сух формалдехид при  $-30^\circ\text{C}$ .

*Свойства.* Линеен полимер със степен на полимеризация  $n=600-6000$ . По строеж всъщност представлява полиацетал. За да не се деполимеризира при нагряване, крайните хидроксилни групи се блокират чрез ацетилиране.

*Приложение.* Отличава се с голяма механична якост и термоустойчивост. Някои изделия от полиоксиметилен имат външен вид на направени от рог или от слонова кост.

## 16. Силикони

*Получаване.* От диалкилдихлоросилани в присъствие на вода се получават диалкилсиландиоли, които се полимеризират до *силикони* по схемата:



*Свойства.* Масловидни безцветни течности или каучукоподобни вещества в зависимост от мол. маса. Не се омекват от водата, издръжливи са на високи температури. Разтворими са в органични разтворители.

*Приложение.* За производство на термоустойчиви (до  $250^\circ\text{C}$ ) силиконови масла, вакуумсмазки, силиконов каучук. Използват се и за антикорозионни метални покрития, за хидрофобно импрегниране на тъкани, в пластичната хирургия и т. н. Стъкло, покрито с много тънък слой силиконово масло, става хидрофобно и не задържа водни разтвори и онечиствания (*силиконизирано стъкло*). Силиконите се включват като антистатични добавки в състава на някои шампоани, омекотители за коса и перилни препарати.

## 17. Фенолформалдехидни смоли и бакелит

*Получаване и строеж* - вж. стр. 8.

*Свойства.* Фенолформалдехидните смоли (*резол*) са бледожълти прозрачни вискозни вещества.

*Приложение.* С добавка на различни по цвят инертни пълнители и при нагряване настъпва пространствено омрежване на полимерните макромолекули (вж. стр. 8) и втвърдяване, при което се получава различно оцветен негорлив материал - *бакелит*. От него се изготвят домакински съдове и уреди, електроизолационни изделия (щепсели, контакти, фасунги) и т. н. Фенолформалдехидните смоли се прилагат в бита и като *реактивен лак* за паркет и мебели. В този случай втвърдяването се осъществява при обикновена температура чрез добавяне на катализатор.

(27.01.2000)