## Министерство образования Украины

Специализированная физико-математическая школа I-III ступени №35

##### Творческая работа по химии

###### на тему:

**Развитие химии высокомолекулярных соединений**

*Ученицы 11-Б класса*

*Кузнецовой Наталии Алексеевна*

*Учитель: Синькова Светлана Евгеньевна*

Донецк, 1998

## Содержание:

1. Введение.
2. Развитие химии высокомолекулярных соединений.
3. Синтез мономеров.
4. Исследование реакционной способности мономеров.
5. Развитие представлений о полемеризационных процессах.
6. Разработка основ теории поликонденсации.
7. Новые пути синтеза полимеров.
8. Заключение.

## I. Введение.

Исследования в области высокомолекулярных соединений — традиционное направление работ многих химических школ нашей страны. В свое время А. М. Бутлеров предложил рассматривать способность непредельных соединений к полимеризации в качестве критерия их реакционной способности. Отсюда берут свое начало классические работы в области полимеризационных и изомеризационных процессов

А. Е. Фаворского, В. Н. Ипатьева и С. В. Лебедева. От исследований нефтяных углеводородов В. В. Марковниковым и затем Н. Д. Зелинским протягиваются нити к современным работам по синтезу всевозможных мономеров из нефтяного углеводородного сырья. С изучением углеводов П. П. Шо-рыгиным связаны работы его учеников в области химии высокомолекулярных соединений. Школу Н. Н. Семенова привело к исследованиям процессов полимеризации изучение цепных реакций. Коллективы, руководимые А. Е. Арбузовым и

А. Н. Несмеяновым, изучали процессы в области элементоорганических соединений, приводящие к образованию больших молекул. В. А. Каргин с сотрудниками внесли существенный вклад в изучение физико-химии полимеров

Первым крупным достижением высокомолекулярной органической химии был синтез каучука на основе бутадиена, впервые осуществленный в промышленных масштабах в начале 30-х годов по методу С. В. Лебедева.

В 30—40-е годы советским химикам удалось решить целый ряд проблем, связанных с выяснением механизма свободно-радикальной полимеризации непредельных соединений. Это дало ученым ключ к познанию методов управления полимеризационными процессами.

Большим достижением была разработка полимеризационных и поликонденсационных способов получения многих исключительно важных для техники материалов, в частности кремнийорганических высокомолекулярных соединений. На этой основе удалось организовать производство всевозможных пластмасс, химических волокон, пленок, клеев самого различного назначения.

Значительные успехи достигнуты химиками, главным образом школой В. А. Каргина, в области изучения строения полимеров, что позволило перейти к решению задач модификации их физических свойств, к созданию научно обоснованных способов переработки полимеров в изделия.

Родившись в стенах классической органической химии, химия высокомолекулярных соединений постепенно выделилась в самостоятельную область, которая впитала в себя достижения как органической, так и физической химии и широко пользуется методами исследования, заимствованными из физики. Очень велик и, по-видимому, будет все более возрастать, выход химии высокомолекулярных соединении в народное хозяйство.

Однако, прежде чем достичь этого, потребовались десятки лет упорного труда наших химиков не только для изучения процессов формирования больших молекул — полимеров, но и для поиска промышленных методов синтеза их сырья— мономеров.

## II. Развитие химии высокомолекулярных соединений.

# **СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ.**

В конце 20-х — начале 30-х годов, когда налаживалось промышленное производство каучука, было более или менее ясно, как получать каучук из дивинила или изопрена, однако задача создания экономичного способа синтеза этих мономеров оставалась нерешенной. Требовалась большая предварительная работа по изысканию методов выделения изопентана из продуктов нефтепереработки и каталитической дегидрогенизации его с удовлетворительными выходами изопрена.

Что же касается дивинила, то с ним дело обстояло проще. Тщательные и разносторонние исследования по каталитическому превращению спиртов, осуществленные в начале текущего столетия В. Н. Ипатьевым, указывали на принципиальную возможность его получения непосредственно из этилового спирта. Эту возможность претворил в жизнь в 1928 г. С. В. Лебедев, работы которого явились крупным вкладом в мировую науку. Предложенный Лебедевым метод синтеза дивинила превосходит не только ранее разработанные, но и те, которые появились позже и использовались в промышленности других стран.

Наряду с синтезом дивинила из спирта уже с 30-х годов проводились систематические исследования, направленные на то, чтобы разработать промышленные методы получения дивинила и изопрена непосредственно из нефтяного сырья. Целый ряд работ был посвящен изучению кинетики и термодинамической стороны процессов:



а также подбору катализирующих систем. К ним относились, в частности, исследования А. А. Баландина и сотрудников, выполненные в Институте органической химии АН СССР, работы Г. Д. Любарского, М. Я. Кагана и С. Я. Пшежецкого в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. В результате, уже в 40-х годах удалось найти условия и катализаторы реакций дегидрогенизации бутиленов в дивинил (с выходом, близким к термодинамически возможному — 37 % на пропущенный олефин) и бутана в бутилен.

Систематические работы по дегидрогенизации пентанов и пентенов в изопрен начались лишь с 50-х годов. В них вместе со своими сотрудниками приняли участие Б. А. Казанский,

Н. И. Шуйкин, Ю. Г. Мамедалиев и ряд других исследователей. Были достигнуты выходы изопрена свыше 30% на пропущенные исходные углеводороды. Изучая дегидрогенизацию изопентан-изопентеновых смесей, А. А. Баландин нашел условия, при которых изопрен получается с выходом 38% на исходный изопентан и около 90% на прореагировавшую смесь.

Проблема поиска промышленных методов получения мономеров стояла не только перед исследователями, занятыми синтезом каучука, но и, по существу, являлась ключевой при синтезе полимеров на основе производных акриловой кислоты и самых различных виниловых эфиров.

Немалая заслуга в решении этой проблемы принадлежит А. Е. Фаворскому и его школе. Так, в 30-х годах А. Е. Фаворский и И.Н.Назаров разработали метод синтеза винилэтинилкарбинолов, на основе которых Назаров затем получил разнообразные полимеры, нашедшие широкое применение в машиностроении, электротехнике, деревообделочной промышленности и т. д. в качестве склеивающих веществ.

Синтез мономеров имел решающее значение и при получении всевозможных элементоорганических высокомолекулярных соединений. В этом направлении в СССР было проведено особенно много важных исследований.

В 1935—1939 гг. ученые, прежде всего К. А. Андрианов и его сотрудники, нашли удобные методы синтеза эфиров ортокремневой кислоты и их производных, а также целого ряда других простейших кремнийорганических соединений и, показав исключительную склонность этих веществ к полимеризации и поликонденсации, проложили первые пути к синтезу обширного класса новых полимеров — полиорганосилоксанов.

2.ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНОМЕРОВ

Впервые вопрос о причинах различной способности к полимеризации разных по строению непредельных соединений был поставлен А. М. Бутлеровым. Затем его решению были посвящены систематические исследования и других русских ученых.

Изучая в начале 30-х годов полимеризацию диенов, приводящую к каучуку, С. В. Лебедев писал, что "...область синтетического каучука — это область нестойких органических молекул. Превращение дивинила и его гомологов в каучукоподобные полимеры — естественный для этих веществ переход от малостойкой молекулы мономера к более стойкой молекуле высокого частичного веса". С. В. Лебедев установил также, что различные производные этилена полимеризуются с различной скоростью и дают разные по качеству полимеры.

Установить закономерности, связывающие химическое строение веществ с их способностью к полимеризации, оказалось возможным прежде всего на основе всестороннего учета стерических факторов и особенностей электронного строения мономеров, а также путем изучения кинетики полимеризацион-ных процессов. Значительные достижения в этой области принадлежат В. В. Коршаку.

Обобщив огромный экспериментальный материал, относящийся к полимеризации ненасыщенных соединений (олефинов и диенов), В. В. Коршак пришел к весьма интересным и важным результатам. Он установил, что реакционная способность мономеров в известных пределах увеличивается с увеличением полярности. Однако прямая пропорциональность здесь соблюдается далеко не всегда. Например, у (С2Н5)2С = СН2 дипольный момент равен 0,50, а реакционная способность этого соединения значительно ниже, чем у изобутилена.

Этот и другие факты побудили В. В. Коршака искать иные причины, определяющие способность соединения к полимеризации. Оказалось, что эти причины объясняются пространственными препятствиями. Большие заместители экранируют реакционные центры молекул мономера, причем степень влияния заместителей на полимеризацию прямо пропорциональна их объему и числу.

Гипотеза В. В. Коршака дает возможность объяснить различное отношение одних и тех же мономеров к ионной и радикальной полимеризации. Так, например, замещенные этилены, у которых экранирующий эффект заместителей недостаточно велик, сравнительно активны при ионной полимеризации и не полимеризуются по радикальному механизму. Объясняется это тем, что силы взаимодействия между ионами в ионном процессе уменьшаются с увеличением расстояния в значительно меньшей степени, чем силы взаимодействия между радикалом и молекулой олефина в радикальной реакции. Поэтому при ионной полимеризации пространственные затруднения, вызываемые заместителями, сказываются меньше, чем при радикальной.

Зависимость способности органических веществ к полимеризации от химического строения весьма плодотворно исследовалась также X. С. Багдасарьяном, А. Д. Абкиным и другими сотрудниками Физико-химического института

им. Л. Я. Карпова.

В конце 40-х — начале 50-х годов X. С. Багдасарьян в ряде своих работ показал, что реакционная способность мономеров прямо пропорциональна эффекту сопряжения *л,* -л- и -о-связей в их молекулах и обратно пропорциональна эффекту сопряжения "холостого" электрона со всеми другими электронами в радикале. Таким образом, активность молекул мономеров и активность радикалов, полученных на основе этих мономеров, находятся не в симбатных, а в антибатных отношениях: чем активнее молекула мономера, тем менее активным оказывается получаемый на ее основе радикал.

В начале 60-х годов, благодаря исследованиям

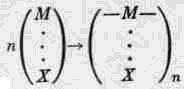
В. А. Каргина и В. А. Кабанова в области полимеризации, возникло новое направление, основанное на возможности изменения реакционной способности мономеров путем их кристаллизации или связывания в комплексы с другими веществами.

Классические приемы увеличения равновесных концентраций целевых продуктов состояли, как известно, в изменении температуры и давления. В. А. Каргин и В. А. Кабанов предложили принципиально иной подход к решению вопроса об увеличении выхода полимера и степени полимеризации. Сущность этого подхода связана со своеобразным каталитическим влиянием комплексообразователей, в частности реакционной среды.

Схема превращения мономера *М* в полимер

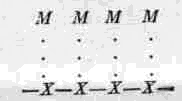


никак не отражает взаимодействия молекул *М* и *Мп* со средой. Если это взаимодействие сильное, то введение в термодинамические и кинетические уравнения коэффициентов активностей, как это обычно делают в случае сравнительно слабых взаимодействий, утрачивает смысл. Тогда схему (I) целесообразно заменить другой:



где *X —* частица или совокупность частиц комплексообразователя, взаимодействующих с молекулой мономера и со звеньями макромолекулы. Взаимодействие между молекулами *М,* звеньями —*М—* и частицами *Х* способно кардинально влиять на механизм реакции.

В отличие от чистого мономера его комплексу в ряде случаев "разрешено" полимеризоваться с образованием соответствующего комплекса полимера. Развиваемое В. А. Кар-гиным и В. А. Кабановым направление в области полимеризации открывает большие перспективы для моделирования синтеза полимерных цепей в живых клетках. Представим себе, что частицы *Х* в схеме (II) химически связаны в длинные цепи, т. е. образуют макромолекулы. Тогда молекулы мономера выстраиваются вдоль заранее синтезированных полимерных "матриц":



Мономер можно выбирать так, чтобы реакционноспособными оказались только молекулы *М,* которые будут образовывать связи со звеньями *X.* Тогда на каждой цепи *Хn* "вырастает" новая цепь *Мп*



Авторам удалось найти реальные системы (винил-пиридин + поликислоты), в которых самопроизвольно при комнатной температуре протекают реакции подобного типа. Макромолекулы поликислот выполняют функции полимерных каталитических "шаблонов".

**3.РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ**

Наряду с выяснением вопросов кинетики и механизма отдельных реакций полимеризации проводились также исследования и более общего характера; они охватывали результаты изучения многих реакций полимеризации и представляли уже обобщения, определенные теоретические концепции. Наиболее удачными из них первоначально оказались те, которые примыкали к цепной теории,— может быть потому, что этой теории особенно "повезло". Ведь ученые принимали самое активное участие в создании основ цепной теории и уже в 20-х годах фактически стали лидерами в этой области.

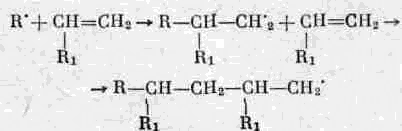
Идеи о приложении теории цепных реакций к явлениям полимеризации впервые были выдвинуты в 30-х годах одновременно несколькими исследователями. Н. Н. Семенов осветил этот вопрос в своей книге, вышедшей в 1934 г. Затем, наряду с отдельными работами, к систематическим исследованиям в этой области приступили С. С. Медведев и сотрудники.

С.С.Медведев и его сотрудники прежде всего экспериментально подтвердили представления о развитии полимеризационных цепей через свободные радикалы, а затем детально изучили начальный акт полимеризации — инициирование.

В дальнейшем изучение реакции инициирования тесно переплелось с исследованиями реакционной активности радикалов и мономеров(Н.Н.Семенов, X. С. Багдасарьян, А.Д.Аб-кин). В изучении процессов инициирования радикальной полимеризации, кроме С. С. Медведева и его сотрудников, принимали участие еще многие советские химики. Наиболее систематические исследования в этом направлении проводили Б. А. Долгоплоек и сотрудники, открывшие явление окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов. Полученные ими результаты позволили химикам оперировать широкой гаммой всевозможных инициаторов радикальной полимеризации, дифференцирование применять их в соответствии с их активностью, осуществлять полимеризацию даже в тех случаях, когда она казалась невозможной (например, виниловые эфиры+радикалы с неспаренным электроном у углерода), и, наконец, посредством только одних инициаторов в известной степени управлять реакцией и получать полимеры с наиболее высоким молекулярным весом.

В решение сложных вопросов, относящихся к следующему элементарному акту-развитию полимеризационных цепей, советские химики внесли свой очень важный вклад.

С. С. Медведев и сотрудники показали, что весь процесс полимеризации, инициированной свободными радикалами, протекает при помощи последних; растущая цепь полимера является свободным радикалом. Образование полимера происходит за счет взаимодействия свободного радикала с двойной связью мономера:



Характер роста цепи определяет структуру полимерной молекулы. Исследования Б. А. Долгоплоска, А. А. Короткова, А. Л. Клебанского и других, главным образом ленинградских химиков, позволили точно определять тип присоединения мономеров к растущей цепи при радикальной, а в равной мере и при ионной полимеризации, что сыграло большую роль в решении задачи воссоздания натурального каучука.

С середины 50-х годов появилось новое и, как оказалось, очень важное направление исследований, также связанное с радикальным ростом, или, лучше сказать, с формированием полярной макромолекулы. В результате детального изучения полимеризационных процессов выяснилось, что наряду с более или менее изученными реакциями имеет место ряд дополнительных, вторичных реакций, в которых принимает участие уже сформировавшаяся цепь полимера. Эти вторичные процессы часто существенно изменяют структуру и свойства полимеров. Начало этому направлению исследований было положено работами С. Е. Бреслера, С. Я. Френкеля и сотрудников, которые установили "аномально" сложные мультимодальные молекулярновесовые распределения образцов полимеров и объяснили это удвоением и утроением молекулярных весов отдельных групп молекул вследствие вторичных реакций.

Большим вкладом в учение о кинетике реакций полимеризации служат проведенные в последние годы исследования Н.С. Ениколопяна и сотрудников, в результате которых была установлена ранее не известная элементарная реакция, происходящая при полимеризации гетероциклических соединений — реакция передачи цепи с разрывом.

Сущность вновь открытого элементарного акта состоит в том, что растущий полимерный активный центр атакует "готовую" или растущую макромолекулу по "закону случая" — в любом месте цепи — с образованием новой макромолекулы и нового активного центра.

Если при передаче цепи с разрывом растущий активный центр отличается по химическому составу от атакуемой макромолекулы, то образуется блок-сополимер.

Одним из важных практических следствий успешных работ в области изучения радикальных процессов является теломери-зация — преднамеренный обрыв роста цепи с целью синтеза "теломеров" — соединений содержащих активные группы по обоим концам молекулы, например



В начале 50-х годов к разработке методов синтеза этих важных бифункциональных производных с использованием теломеризации приступил большой коллектив химиков Академии наук СССР и Государственного института азотной промышленности под руководством А. Н. Несмеянова и

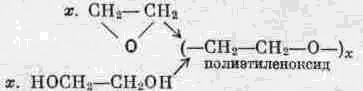
Р. X. Фрейдлиной. При этом были изучены как сами процессы теломеризации — их кинетика, механизм реакций, так и химические превращения полученных продуктов, а на их основе — новых волокнистых материалов.

Если о теории радикальной полимеризации теперь можно говорить как о самостоятельном разделе цепной теории, или как о единой концепции, причем такой, которая в значительной степени создана трудами советских ученых, то применительно к ионной полимеризации этого сказать нельзя. Единой теории ионной полимеризации пока не существует. По-видимому, можно лишь утверждать, что она начала формироваться, подобно теории радикальной полимеризации, как ответвление более общих кинетических теорий, а именно теории кислотно-основного катализа Бренстеда — Лоури — Дэвис —Измайлова и цепной теории.

### 4.РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕОРИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсация как путь синтеза высокомолекулярных соединений разработана в основном школой В. В. Коршака. По мнению В. В. Коршака, полимеризация и поликонденсация — "частные случаи тех двух основных типов реакций, на которые можно разбить все превращения в органической химии: это реакции присоединения и реакции замещения". Следовательно, под реакцией поликонденсации нужно понимать процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных исходных веществ, который одновременно сопровождается выделением какого-либо низкомолекулярного продукта (воды, спирта и т. п.).

В связи с тем, что целый ряд высокомолекулярных соединений может быть получен как полимеризацией, так и поликонденсацией:



В. В. Коршак положил в основу классификации высокомолекулярных соединений принцип химического строения, способный определить все их свойства и не зависящий от путей синтеза.

В. В. Коршак и его сотрудники выяснили роль деструктивных реакций в процессе поликонденсации: ацидолиза и аминолиза полиамидов, алкоголиза полиэфиров. Они нашли, что эти реакции ускоряются с повышением температуры и определенным образом зависят от молекулярного веса поликонденсата, рН среды и природы деструктирующего агента. Г. С. Петров тщательно изучил формолиз мочевино- формальдегидных смол и фенолиз фенолоформаль- дегидных смол, предложив соответствующие меры подавления этих реакций при синтезе высокомолекулярных соединений.

В. В. Коршаком исследована кинетика обменных реакций между полиамидами разного молекулярного веса и полиэфирами (амидолиз и эфиролиз). В результате было установлено, что процессы поликонденсации, для которых характерна обратимость, представляют сложные системы обменных равновесных и деструктивных реакций.

Особенно важным является установление большой роли обменных реакций между растущими макромолекулами и исходными веществами, которые определяют весь характер реакции, ее основные закономерности и молекулярно-весовое распределение образующегося полимера. Весьма существенное значение для построения теории процессов поликонденсации имело установленное В. В. Коршаком и сотрудниками "правило неэквивалентности функциональных групп", позволяющее понять закономерности роста макромолекулы в процессах поликонденсации и дающее в руки исследователю мощный рычаг для управления величиной молекулярного веса образующегося полимера.

#### 5.НОВЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Химиками были открыты принципиально новые методы синтеза полимеров, отличающиеся не только своей практической значимостью, но и оригинальностью путей получения продуктов.

Детальное изучение открытых С. С. Наметкиным и

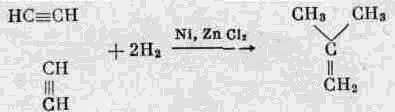
Л. Н. Абакумовской реакций гидродегидрополимеризации



имело большое значение для осуществления очистки нефтяных дистиллятов, получения синтетических смазочных масел и полимерных продуктов посредством серной, фосфорной кислот и других катализаторов.

Сюда же относятся весьма интересные реакции гидродимеризации, открытые в 1942 г. А. Д. Петровым и

Л. И. Анцус:



Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и сотрудники открыли реакции гидроконденсации и гидрополимеризации олефинов. Изучая механизм синтезов на основе окиси углерода и водорода, авторы экспериментально доказали важную роль метиленовых радикалов в формировании цепи предельных углеводородов:

nCH2 —СnН2

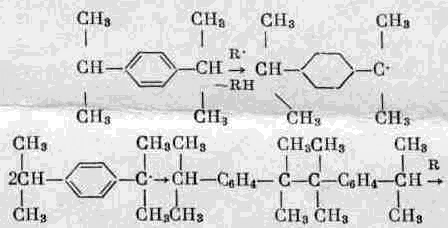
На этом основании был сделан вывод, что этилен, прибавленный к исходной смеси, должен включаться в процесс полимеризации метиленовых радикалов. Проверка подтвердила эту гипотезу и привела к открытию новой реакции — каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами.

Резкое уменьшение в исходных продуктах окиси углерода и водорода привело к открытию реакций гидрополимеризации олефинов:



В ходе этих работ дано первое экспериментальное доказательство радикально-цепного механизма синтезов на основе СО + Н2; при этом развитие цепей в данном случае осуществляется на поверхности — это плоские или закрепленные цепи.

Одним из новых оригинальных путей синтеза высокомолекулярных соединений явился метод полирекомбинации, открытый В. В. Коршаком, С. Л. Сосиным и сотрудниками:



и т. д.

При молярном соотношении инициирующей перекиси к исходному углеводороду 2:1 молекулярный вес полимера достигает 10 000 и более. Благодаря использованию реакции полирекомбинации, в полимер могут быть превращены насыщенные углеводороды, эфиры и другие вещества, не способные полимеризоваться обычными путями.

## III. Заключение.

Практически все полиолефины, кислород- и азотсодержащие поликонденсаты и полимерные вещества, элементоорганические высокомолекулярные соединения так или иначе нашли выход в жизнь.

## IV.Список использованной литературы:

1. «Развитие органической химии в СССР» издательство

«Наука».

1. Н.Н.Семянов «Цепные реакции» ОНТИ, 1934 г.
2. В.И.Кузнецов, Е.В.Волонский «Развитие химии высокомолекулярных соединений».