

# СИНТЕТИЧНІ ПОЛІМЕРИ. КОНСТИТУЦІЯ

**Володимир КОВТУНЕНКО**, доктор хімічних наук, професор Київського національного університету ім. Тараса Шевченка;  
**Людмила ВЕЛИЧКО**, доктор педагогічних наук, професор, завідувач відділу біологічної, хімічної та фізичної освіти  
 Інституту педагогіки НАПН України

Усі життєво важливі процеси в організмах відбуваються за безпосередньої участі тваринних і рослинних полімерних молекул. Низькополімерні речовини, такі як вода, мінеральні солі і навіть деякі найпростіші жири і вуглеводи, створюють у життєвому процесі середовище, в якому працюють біополімери та їхні комплекси: білки, нуклеїнові кислоти, нуклеопротейди, полісахариди, ліпопротейди тощо. Кожна з цих речовин має всі особливості, притаманні полімерам.

Разом з тим, вражаюче розмаїття властивостей біополімерів пов'язане не так із відмінностями їх складу, як із величезною багатоманітністю їхньої будови. Полімерні ланцюги уможливають існування практично необмеженого числа конфігураційних сполучень усередині одного полімерного ланцюга.

Макромолекули (від грец. *makros* – великий) – білки, нуклеїнові кислоти і полісахариди – це гігантські молекули, розміри яких варіюються від 3 до 300 нм.

Полімер – це високомолекулярна сполука: кількість мономерних ланок у полімері (ступінь полімеризації) має бути достатньо великою: віднести молекулу до полімерів можна, якщо в разі додавання чергової мономерної ланки молекулярні властивості не змінюються. Але величину визначають під час порівняння. Як правило, полімери – речовини з молекулярною масою від тисяч до кількох мільйонів. Якщо поліетилен для пакувальної плівки має молекулярну масу 100 000, то той, з якого виготовляють штучні колінні суглаби, – 3 000 000. Довжина однієї з найбільших макромолекул – елементу з'єднувальної тканини білка колагену становить близько 300 нм.

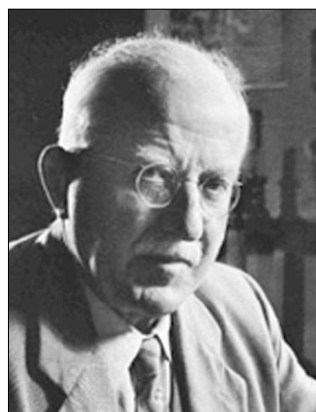
Довжина більшості макромолекул переважно становить 4 – 20 нм (мал. 1 на с. 3 обкладинки). Проте агрегати макромолекул (наприклад, ДНК-білкових комплексів, з яких побудована хромосома ссавців) можуть бути значно більшими і досягати розмірів вірусних частинок. Довжина ДНК у клітинах еукаріотів може сягати декількох сантиметрів.

Макромолекули – цілковито реальні утворення і є об'єктами полімерної хімії. Вони мають визначені розміри, масу, функції тощо. Проте ця загальноприйнята нині думка в певні періоди роз-

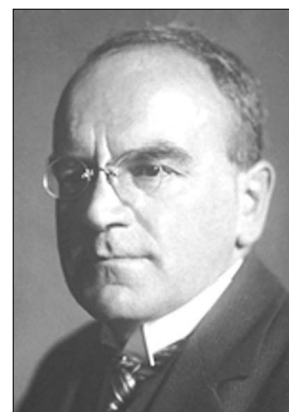
© Ковтуненко В. О., Величко Л. П., 2020

витку науки викликала сумнів. Тривалий час серед наукового загалу тривала дискусія: чи справді існують великі молекули? Чи це щось інше?

Цікавим є сам перебіг становлення науки про полімери. Воно припадає на ХХ ст. Тривалий час частина хіміків заперечувала існування великих ланцюгових молекул (макромолекул), пропонуючи як альтернативу модель асоціатів маленьких молекул. Упродовж 30 років (з 20-х по 50-ті ХХ ст.) увагу наукової хімічної громадськості привертала боротьба видатного хіміка-органіка Г. Штаудінгера та його послідовників з опонентами за доведення існування макромолекул. Ця боротьба точилася навколо класу полімерних сполук, що мають молекулярну будову. У 1927 р. лауреат Нобелівської премії з хімії Г. Віланд писав у листі до Г. Штаудінгера: «Дорогий колего, облиште, будь ласка, Ваші уявлення про великі молекули; органічних молекул з молекулярною масою понад 5 000 не існує». У ході тривалої полеміки Штаудінгер та його школа перемогли.



Г. Штаудінгер (1881–1965)



Г. Віланд (1877–1957)

Авторитет метра (Нобелівського лауреата 1953 р.) визначив переважне вживання терміна «високомолекулярні сполуки» (уведений у 1921 р.), локального за своєю суттю щодо науки про полімери взагалі. Як наслідок, у нашій та й у більшості європейських країн ще й тепер науку про полімери називають хімією високомолекулярних сполук. Особливість полімерної хімії полягає в тому, що окремі її об'єкти справді можна характеризувати як великі молекули (макромолекули) й застосовувати до них з певними поправками категорії молекулярного рівня організації матерії. Водночас для низки інших об'єктів такий підхід є неприйнятним. Але ви-

значити предмет опису потрібно. Такі спроби ми знайшли в історії, коли Й. Я. Берцеліус у 1830 р., вивчаючи винну та виноградну кислоти, увів поняття «ізомерія». Він мав на увазі сполуки, що «утворені з однакових атомів, з'єднаних у однакових відношеннях та абсолютних кількостях». А далі він писав: «Із цим випадком не можна плутати того, коли в двох тілах містяться однакові кількості елементарних тіл за різної абсолютної кількості цих останніх... На відміну від подібних випадків однаковості складу за відмінності інших властивостей я пропонував би називати їх полімерними».

Сучасне визначення полімеру за IUPAC: речовина, що складається з молекул, які характеризуються багаторазовим повторенням одного чи більше типів атомів (складових ланок), зв'язаних між собою в достатній для виявлення комплексу властивостей кількості, що залишається практично незмінним під час додавання або вилучення однієї або кількох складових ланок.

Структуру полімерів можна описати уже відомими термінами будови молекул:

- 1) конституція (первинна структура полімерів);
- 2) конфігурація (якщо наявні «особливі» точки першого типу);
- 3) конформація (вторинна структура полімеру, наприклад поява петельок, клубків, спіралей у його ланцюгах).

Водночас полімерний рівень організації матерії висуває ще й додаткову характеристику форми молекул:

- 4) загальна просторова конформація (третинна структура, коли у взаємодію вступають фрагменти ланцюга полімеру з утворенням унікальної компактної структури, в якій довгі спіральні ділянки зникають і замість них з'являються короткі спіральні сегменти, що чергуються з ділянками, які мають будову хаотично згорнутого клубка).

### 1. Конституція синтетичних полімерів

Поняття про конституцію молекул (порядок сполучення атомів у молекулі) як визначальний чинник властивостей речовини доповнюється такими категоріями, як

- ступінь полімеризації;
- розгалуженість;
- регулярність.

Передусім синтетичні полімери – не індивідуальні молекули, а їх ансамблі. За винятком розчинів, молекули в полімерах ніколи не бувають ізольованими і завжди взаємодіють з іншими молекулами. Навіть ретельно очищені полімери майже завжди є сумішшю речовин. Через те поняття хімічної індивідуальності та хімічної чистоти в хімії полімерів набуває іншого змісту, відмінного від того, що стосується низькомолекулярних сполук.

### 1.1. Ланцюг

Зазначимо, що узагальнений підхід до полімерів типу **a – c** (мал. 2 на с. 3 обкладинки) все-таки можливий, якщо розглядати лише полімерний ланцюг. В усіх варіантах з таких ансамблів завжди можна виокремити саме ланцюг, відносно якого й розвиваються всі події. У випадках **a** та **b** виокремлення головного ланцюга є очевидним, у випадку **c** має місце його певна неоднозначність.

Міцно зшиті поперечними хімічними зв'язками полімерні ланцюги іноді утворюють настільки стійкі структури, що ні в чому не розчиняються без попереднього розкладу. Відомі нині факти свідчать, що в структурі таких полімерів, як кварц, глинозем, целюлоза, алмаз, поліуретани, та інших речовин, не зосереджуючись на істотних відмінностях, також можна знайти ланцюг ковалентно зв'язаних атомів. На мал. 3 (с. 3 обкладинки) показано деякі типи полімерних ланцюгів.

Це дає змогу визначити полімер як хімічну сполуку з реально<sup>1</sup> виокремленим (виділеним) ланцюгом ковалентно зв'язаних атомів. На противагу біополімерам більшість синтетичних полімерів мають нескладну структуру ланцюга.

#### 1.1.1. Регулярність полімеру

У вінільних полімерів повну конституцію можна описати через визначення орієнтації мономерної ланки як «голова до хвоста» (мал. 4 на с. 3 обкладинки). У регулярній макромолекулі всі мономерні одиниці зазвичай зв'язані в конфігурації «голова до хвоста» так, що всі бета-замісники відділяються один від одного трьома карбоновими атомами.

У разі конфігурації «голова до голови» це відокремлення становить лише два атоми Карбону, а в разі конфігурації «хвіст до хвоста» – вже чотири атоми. Синтез полімеру, як правило, веде до одного типу регулярності. Наявність нерегулярних ділянок є певною мірою флуктуацією. Орієнтація ланок «голова до хвоста» не визначає тактичність полімеру, але на неї треба зважати під час розгляду дефектів полімеру.

#### 1.1.2. Як характеризувати розмір полімеру?

1) *Через довжину ланцюга полімеру.* Принципово полімерний ланцюг може складатися з довільного числа мономерних ланок – від двох до багатьох тисяч. Як правило, у процесі полімеризації утворюється суміш молекул різної довжини або, як частіше говорять, різного ступеня полімеризації. Розмір полімеру можна представляти через особливу характеристику – т. зв. контурну довжину, що її слід розуміти як довжину базового ланцюга у повністю розтягнутому стані. Загальним способом вираження довжини ланцюга є ступінь полімеризації, що визначає кількість числа мономерів, об'єднаних у ланцюзі.

<sup>1</sup> А в окремих випадках – віртуально.

Фізико-хімічні характеристики полімеру, як і розмір, залежать від ступеня полімеризації  $n$ , тобто числа ланок у ланцюзі (табл. 1). Наприклад, якщо  $n = 10...20$ , то речовина належить до легких масел. Зі зростанням  $n$  збільшується в'язкість, речовина стає воскоподібною, нарешті при  $n = 1000$  утворюється твердий полімер. Ступінь полімеризації необмежений: він може сягати  $10^4$ , і тоді довжина макромолекул становить мікрометри.

Таблиця 1

**Залежність властивостей поліетилену від ступеня полімеризації та розгалуженості**

Показник	Поліетилен	
	високого тиску розгалужений	низького тиску нерозгалужений
$M_r$	30 000 – 400 000	50 000 – 2 000 000
$T_{пл.}, ^\circ C$	103 – 110	124 – 137
Кількість розгалужень на 100 атомів Карбону	2 – 50	3 – 5
$n$	1 070 – 14 280	1 785 – 71 420

Менш важливою властивістю синтетичних полімерів є майже повна незалежність їх основних фізико-хімічних характеристик від невеликих змін довжини ланцюга і хімічного складу. Що більша макромолекула, то яскравіше виявляється ця властивість. Через це практично зовсім однорідні речовини, що ми їх сприймаємо як певний індивідуальний матеріал, наприклад поліетиленова плівка або органічне скло – плексиглас, насправді складаються з молекул різного розміру.

2) *Через молекулярну масу.* Такий підхід справедливий під час аналізу молекул. Однак у разі макромолекул поняття «молекулярна маса» втрачає своє значення, замість цього йдеться про «середню молекулярну масу» або «середній ступінь полімеризації».

Ці величини не є константами, що однозначно характеризують індивідуальні властивості даної сполуки, а середньостатистичними величинами. Для розуміння специфіки полімерів важливо наголосити, що ми маємо справу не з індивідуальними молекулами, а з їх ансамблями (по суті справи, з матеріалом, що складається із сукупності макромолекул хоч і близької, але різної молекулярної маси). Молекулярна маса полімеру дорівнює добутку молекулярної маси мономера та ступеня полімеризації. Зазвичай молекулярна маса перебуває в межах  $10^3 \dots 3 \cdot 10^5$ . Як і у випадку інших хімічних ансамблів, розмір полімеру може бути схарактеризований у термінах молекулярної маси. Оскільки наслідком синтетичних методів полімеризації є полімерний

продукт, що складається з набору продуктів з різною молекулярною масою, її часто виражають статистично для опису розподілу в ньому довжин ланцюгів. Цей факт визначає розподіл молекулярних мас у синтетичних полімерах. У біополімерів щодо цього існують певні відмінності. Якщо їх синтез контролюється як трафарет прямих процесів у більшості систем *in vivo*, то всі біополімери відтворюються (йдеться про один конкретний білок) подібно: вони містять подібну послідовність і таке саме число мономерів, і отже, мають одну й ту саму масу. Цей феномен називається *монодисперсністю біополімерів* на відміну від полідисперсності, що трапляється в синтетичних полімерах.

Отже, для синтетичних полімерів поняття молекулярної маси є статистичним, усередненим. Через те значно більше значення має не середня молекулярна маса, а молекулярно-масовий розподіл, тобто функція, що показує, скільки молекул даної молекулярної маси є в суміші. Загальними є також методи оцінювання розміру полімеру через середнє число молекулярних мас і масу середніх молекулярних мас. Співвідношення цих двох значень є індексом полідисперсності, що його зазвичай використовують для поняття «ширина» молекулярного розподілу маси.

Отже, особливістю полімерів є те, що їх фізичні властивості залежать не лише від хімічної будови, як це спостерігається на молекулярному рівні організації матерії, а й від молекулярної маси. У табл. 1 на прикладі поліетилену показано залежність властивостей полімеру від ступеня полімеризації та розгалуженості.

### 1.1.3. Сили, що беруть участь у формуванні полімерів

Якщо для низькомолекулярних утворень спорідненість до собі подібних є дуже малою, і поведінку їх у багатьох випадках можна передбачити, аналізуючи індивідуальні молекули, то для ансамблів макромолекул характерна міжмолекулярна взаємодія, яка за ефективністю може бути сумірною із силами ковалентного зв'язування. Щодо природи сил, що спричиняють упорядкованість полімерів, то на відміну від молекулярного рівня, на якому гомеополлярні та йонні сили мають, безперечно, переважаюче значення, в полімерному конкурентними ковалентним силам стають сили міжмолекулярного зв'язування (сили Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків) (мал. 5 на с. 3 обкладинки).

У кожному елементарному акті це надзвичайно слабкі сили зв'язування, однак у полімерів, у яких ступінь полімеризації оцінюється в тисячі, сили сумуються, набуваючи за абсолютною величиною значень сил ковалентних. Ось чому для характеристики властивостей таких полі-

мерів потрібні відомості не лише про характер валентних зв'язків, а й про природу міжмолекулярних взаємодій.

З міжмолекулярними взаємодіями тісно пов'язані інтегральні характеристики полімеру: висока в'язкість розчинів, механічні властивості, розчинення з попереднім набуванням, здатність утворювати нитки тощо.

### 1.2. Архітектура полімерів

Важливою ознакою мікроструктури, що визначає властивості полімеру, є його архітектура. За будовою макромолекули полімерів поділяються на:

- 1) лінійні;
- 2) розгалужені (окремий випадок – зіркоподібні);
- 3) стрічкові (драбинкові, гребенеподібні), сітчасті;
- 4) просторові (тримірні).

Об'єктивно архітектуру полімеру можна спостерігати за допомогою атомно-силового мікроскопа. Доволі часто її визначає функціональність мономерів, з яких вони сформовані. Ця властивість мономера характеризується числом реакційних сайтів, по яких можливе утворення хімічних ковалентних зв'язків. Базова функціональність потребує для формування лінійного ланцюга двох зв'язувальних сайтів. Вища функціональність досягається розгалуженням або крос-зв'язуванням, або сітчастими полімерними ланцюгами (мал. 6, 7 на с. 3 обкладинки).

#### 1.2.1. Лінійні полімери

Найпростіша архітектура полімеру – це лінійний ланцюг: єдиний хребет без відгалужень. Архітектура без розгалужень притаманна й циклічним полімерам. Молекулярні ланцюги лінійних полімерів є хімічно інертними один відносно одного і зв'язані між собою лише силами Ван-дер-Ваальса. На мал. 2 (с. 3 обкладинки) це випадок **a**. Такі полімери мають молекулярну будову й складаються з окремих макромолекул. Під час нагрівання в'язкість таких полімерів зменшується, і тоді вони можуть зворотно переходити спочатку у високоеластичний, а потім й у в'язкотекучий стан. Оскільки єдиним наслідком нагрівання є зміна пластичності, лінійні полімери називають термопластичними. Термопластичні полімери можна не лише плавити, а й розчиняти, тому що зв'язки Ван-дер-Ваальса легко руйнуються під дією реагентів або розчинника.

Не слід уважати, що термін «лінійні» дослівно вказує на прямолінійність; навпаки, для них більше характерна наявність фрагментів з «тік-так» або спіральною конформацією, що надає таким полімерам механічної міцності. До лінійних полімерів відносять поліаміди, полікарбонати, поліестери, полісилоксани (мал. 8 на с. 3 обкладинки). З біополімерів до типу лінійних належить целюлоза.

#### 1.2.2. Розгалужені полімери

Розгалужені полімери також мають молекулярну будову й складаються з окремих макромолекул. Контрольоване розгалуження ланцюгів є одним з головних промислових методів модифікації властивостей термопластичних полімерів (мал. 9 на с. 3 обкладинки).

Такі полімери є міцнішими за лінійні. До розгалужених полімерів належать т. зв. зіркові полімери (типу дендритів) та амілопектин. Дендримери – особливий випадок полімерів, де кожна мономерна субодинаця має розгалуження. Ця тенденція знижує внутрішню заплутаність ланцюга та кристалічність. Альтернативно, деревоподібні полімери – не так добре розгалужені, але частка подібних властивостей з дендримерами відповідає їх високому рівню розгалуження. Дендронізовані полімери можуть містити декілька тисяч дендронів в одній макромолекулі і мають видовжену анізотропну структуру. Цим вони більш-менш відрізняються від приблизно сферичних дендримерів, у яких декілька дендронів приєднано до малого, точкового кору (ядра) в загалом ізотропній структурі. Залежачи від генерації дендрону, полімери різняться товщиною (мал. 10 на с. 3 обкладинки). Це зображення отримане за допомогою атомного силового мікроскопа.

Нейтральні та заряджені дендронізовані полімери добре розчинні, відповідно, в органічних розчинниках та воді. Це є наслідком їх низької тенденції до заплутування. Дендронізовані полімери синтезовано з різними типами базового ланцюга. Наприклад, відомі дендронізовані поліметметакрилати, полістироли, поліацетилені, поліфенілені, поліфлуорени, полі(феніленвінілені), полі(феніленацетилені), полісилоксани, поліоксанорборнени, полі(етиленіміни). Дендримери 3-го та наступних поколінь характеризуються високою густиною молекулярної структури і мають близьку до сферичної форму. Їх властивості в багатьох випадках визначаються типом функціональних груп на їх поверхні. Наприклад, дендримери з гідрофільними кінцевими групами (зокрема, карбоксильними) розчинні у воді, а з флуоровмісними – у надкритичному  $\text{CO}_2$ .

Нині дендримери активно досліджують у найрізноманітніших галузях. Наприклад, вони можуть слугувати своєрідними контейнерами для створення металічних наночасточок практично однакового розміру, що їх можна використовувати як каталізатори хімічних реакцій, у виготовленні електронних пристроїв, спеціальних покриттів. Завдяки контрольованим і відтворюваним з великою точністю розмірам макромолекул дендримери вже використовують для калібрування в мас-спектрометрії,

електронній та атомній спектроскопії, ультрафільтрації. Ті з них, що містять важкі метали, застосовують у медичній діагностиці як рентгеноконтрастні речовини.

### 1.2.3. Сітчасті та просторові полімери

У полімерній хімії розгалуження відбувається шляхом заміни замісника, наприклад атома Гідрогену, на мономерну субодиницю іншим ковалентно зв'язаним ланцюгом цього полімеру або у випадку привитого кополімеру – на ланцюг іншого типу. Полімер може набутися сітчастої структури, й спонтанно, наприклад під дією світла або кисню, відбудеться старіння із втратою еластичності.

Сітчаста структура характерна тим, що ланцюги зв'язані один з одним, а це сильно обмежує рух і спричиняє зміни як механічних, так і хімічних властивостей (мал. 11 на с. 3 обкладинки). Такі полімери міцніші за лінійні, оскільки крос-зв'язування збільшує силу опору полімеру зовнішньому впливу. Крос-зв'язування – утворення ковалентних зв'язків між ланцюгами. Під час крос-зв'язування вихідний полімер, що мав обмежену кількість контактів між ланцюгами, еволюційно переходить у сітчастий, а в разі подальшого збільшення крос-контактів – у просторовий, утворюючи на кожному етапі множинну матеріалів, що різняться між собою фізико-хімічними властивостями. На мал. 2 це випадок **c** (сітка; у таких полімерах ще можна виокремити макромолекули, що мають молекулярну будову) та випадок **b** (просторовий полімер).

Варіант крос-зв'язування можна спостерігати, якщо молекули полімеру містять реакційні групи. Внаслідок великої реакційної здатності молекул, що виявляється з підвищенням температури, такі полімери називають терморективними, або реактопластами. Нагрівання різко й незворотно спричиняє реакції, що змінюють властивості матеріалу (мал. 12 на с. 3 обкладинки).

Під час нагрівання таких зразків функції взаємодіють, з'єднуючись безліччю поперечних міцних зв'язків, полімер виявляється зшитим, тобто набуває просторової структури, міцності й високої в'язкості, стає нерозчинним і неплавким. «Молекулярна маса» частинки такого полімеру збігається з масою зразка. У просторових полімерах поняття молекули чи навіть макро-

молекули як найменшої частинки, що зберігає властивості речовини, втрачає свій звичний сенс і набуває певної умовності.

Однією із технологій підсилення механічних та інших властивостей каучуків є процес вулканізації, що ґрунтується на крос-зв'язуванні за допомогою сірки. Звичайна гума є м'якою, але внаслідок вулканізації сіркою утворюються ковалентні зв'язки типу S—S, і міцність зростає. У крос-зв'язаних шляхом вулканізації каучуків короткі сульфур-розгалужені зв'язки поліізопренових ланцюгів (або їх синтетичних варіантів) входять у багатократно розгалужений термоеластомер (див. мал. 12, б). Автомобільна гума, наприклад, має надзвичайно велику кількість крос-зв'язків для того, щоб знизити витік повітря з шини й підвищити термін її використання. Водночас каучук якісної канцелярської гумки не має крос-зв'язування, завдяки чому відділяються шари гуми і запобігається руйнування паперу. Крос-зв'язування пропонує пункт відгалуження, з якого виходять (чотири або більше) індивідуальні ланцюги. У крос-зв'язаних каучуках шляхом вулканізації короткі гілки сірки зв'язують поліізопренові ланцюги (або синтетичний варіант) у багатократно розгалуженому еластомері під час термообробки. Каучук може також бути цілковито вулканізованим і перетвореним на жорсткий твердий матеріал, настільки міцний, що стає придатним для виготовлення мундштуків для люльок.

До сітчастих полімерів належать вовна, фенолоформальдегідні, гліфталеві полімери та алкідні, меламінформальдегідні, сечовиноальдегідні, фенолоальдегідні смоли. А крос-зв'язані полікарбонатні ланцюги можуть утворити найтвердіший, удароміцний термостабільний пластик, що його використовують як безпечне скло. До типу сітчастих відносять багато неорганічних полімерів (алмаз, кварц) (мал. 13 на с. 3 обкладинки). До сітчастих відносять також і пластинчасті полімери, що мають площинну двомірну будову (наприклад, графіт) (мал. 14 на с. 3 обкладинки). У зразку просторового полімеру неможливо розрізнити окремі молекули, оскільки атоми сполучені між собою в єдину тривимірну сітку.

(Далі буде)

#### ШАНОВНІ ЧИТАЧІ!

**Не забудьте передплатити журнал «БІОЛОГІЯ І ХІМІЯ В РІДНІЙ ШКОЛІ» на 2020 рік!**

Передплату можна здійснити на 3 місяці й півроку.

Оплату приймають усі поштові відділення до 10 числа місяця, що передує передплатному.

**Передплатний індекс 68828**