



B M C

Программа курса «Высокомолекулярные соединения (ВМС)» к учебному плану по специальности 011000 - Химия

Введение

*Основные понятия и определения.
Молекулярно-массовые характеристики полимеров.*

I. Классификация полимеров и характеристика их отдельных представителей.

II. Свойства изолированных макромолекул

*Молекулярно-массовые характеристики ВМС (\overline{MM} и MMR)
Конфигурация макромолекулы и конфигурационная изомерия.
Конформационная изомерия и статистика полимерных цепей.*

III. Макромолекулы и их поведение в растворах.

*Механизм и термодинамика растворов полимеров.
Фазовые равновесия и принципы фракционирования полимеров*

IV. Полимерные тела

*Основные физические состояния аморфных полимеров – стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.
Структура и кристаллическое состояние полимеров*

V. Химические свойства и химические превращения полимеров

*Полимераналогичные превращения Внутримолекулярные реакции Сшивание полимеров
Реакции деструкции*

VI. Синтез полимеров

*Радикальная и ионная полимеризация
Поликонденсация*

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- ПЛАСТИКИ** **М**ашиностроение;
Авиационная промышленность; **а**втомобилестроение;
Космическая промышленность;
Электротехника;
Бытовая техника (*телевизоры, видеосистемы, компьютеры*);
Строительство; **т**елекоммуникация
- ВОЛОКНА** **Т**екстильная и легкая промышленность;
Природные (*шерсть, хлопок*) и **и**скусственные (*нейлон, полиэфиры*) волокна
- ЭЛАСТОМЕРЫ**
(КАУЧУКИ) **А**вто- и **а**виационные шины и другие эластичные прокладки
- ПЛЕНКИ** **У**паковочные материалы; **А**удио-, **в**идео- материалы;
Сельское хозяйство (*парники*)
- ПОКРЫТИЯ** **Л**акочерновая промышленность;
Мебельная промышленность
- КЛЕЙ** **Р**азнообразные виды промышленности
- БУМАГА** **Ц**еллюлозно-**б**умажная промышленность

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ



Содержание некоторых протеинов в веществах животного происхождения

	Протеины	Содержание, %
Мышечные ткани	<i>Миозин, глобулин</i>	70-80
Мозг	<i>Альбумин, глобулин, нейроглобулин</i>	30-50
Кровь	<i>Альбумин, глобулин, лецитин</i>	45
Кожа	<i>Коллаген, эластин, альбумин</i>	93-98
Молоко	<i>Казеин, альбумин</i>	24
Шерсть	<i>Кератин</i>	86-88

Содержание некоторых макромолекулярных соединений в «растительном мире»
(в % от сухой массы)

Материал	Целлюлоза	Крахмал	Другие полисахариды	Общее
Древесина	56	---	15	98
Морские водоросли	5-8	---	42-60	50-65
Торф	35	---	18	61
Картофель	4.4	74	8.5	87
Пшеница	---	72	14.6	86
Рис	---	75	8	83

Берцелиус Йенс Якоб

(1779-1848)



- Определил атомные массы 45 химических элементов
- Открыл несколько химических элементов – церий, селен, торий
- Ввел современные обозначения многих химических элементов
- Впервые получил в свободном состоянии Si, Ti, Tl, Zr
- Развил представления об изомерии и полимерии (*poly*-много *meros*-часть) (1833)



Менделеев

Дмитрий Иванович

(1834-1907)

«Поныне нет основания для определения меры полимеризации угольной, графитной и алмазной частиц, только должно думать, что в них содержится C_n , где n - есть большая величина» (1860)



H. Staudinger

Штаудингер Герман

(1881-1965)

- Ввел термин *макромолекула* и понятие о *степени полимеризации*
- Предложил теорию *цепного строения макромолекул*
- Установил соотношения между ММ полимеров и вязкостью растворов полимеров
- Исследовал большое количество химических реакций полимеров

Нобелевская премия 1953



«Хотя Штаудингер не принимал непосредственного участия в развитии полимерной промышленности, ее развитие было бы невозможно без его новаторских идей и инноваций» (Декабрь 1953 г.)

Природные полимеры

ВМС природного происхождения существовали со времени зарождения жизни на Земле

Белки

Нуклеиновые кислоты (ДНК, РНК)

Ферменты

Целлюлоза

Полисахариды

Каучук

Шерсть

Шелк

Пищевые продукты

Некоторые примеры использования полимеров

III-V века до н.э.

Египет, Греция

Мумии фараонов
(смола, адгезивы)

XV в.

*Багамские
острова,
Гаити, Куба*

Мячи из каучука
(гевея)

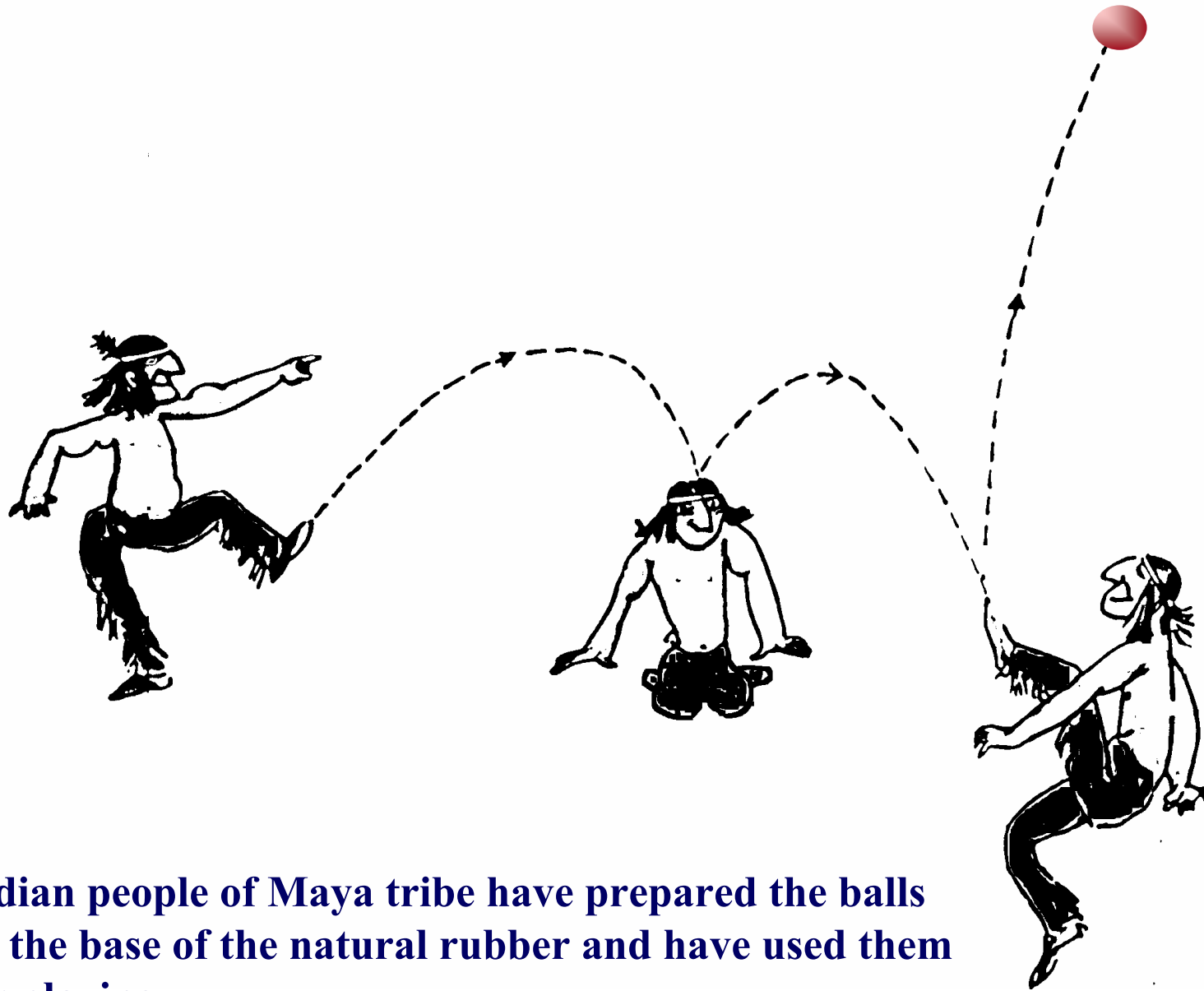
Резиновые сосуды,
обувь

XVI в.

Южная Америка

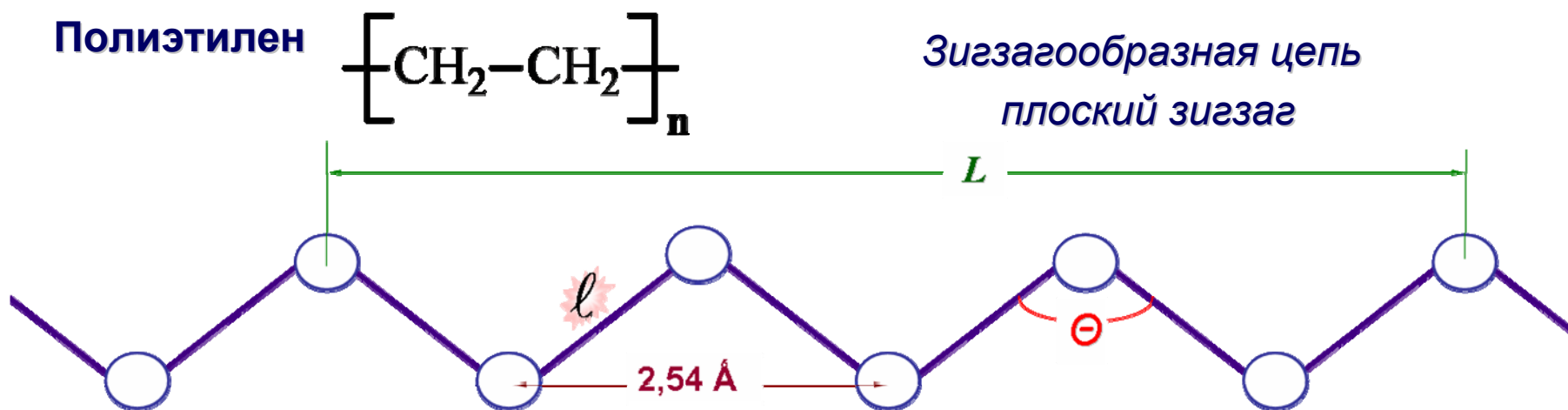
Сок гевеи
содержит 30-40%
НК

Шкуры животных } Одежда
(Белок) } Обувь



Indian people of Maya tribe have prepared the balls on the base of the natural rubber and have used them for playing.

Размеры макромолекул



L - контурная длина

$$L = n \cdot \ell \cdot \sin \Theta/2 = n \cdot 1,54 \cdot 0,816 = n \cdot 1,25$$

ℓ - длина связи, **1,54 Å**

$$n=10\ 000 \quad L=1,25 \mu$$

Θ - валентный угол, $109,5^\circ$

$$n=100\ 000 \quad L=12 \mu$$

n - количество связей

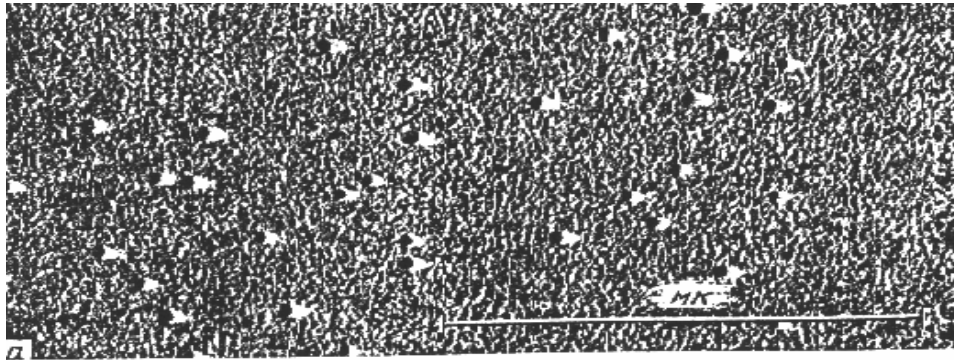
$$\sin \Theta/2 = 0,816$$

Полностью вытянутая цепь

$$L = n \cdot \ell$$

Отношение L/d может быть очень велико

Электронные микрофотографии



a



b



c

Глобулы (**a**)

Пачечные структуры (**b,c**)

Электронная микрофотография



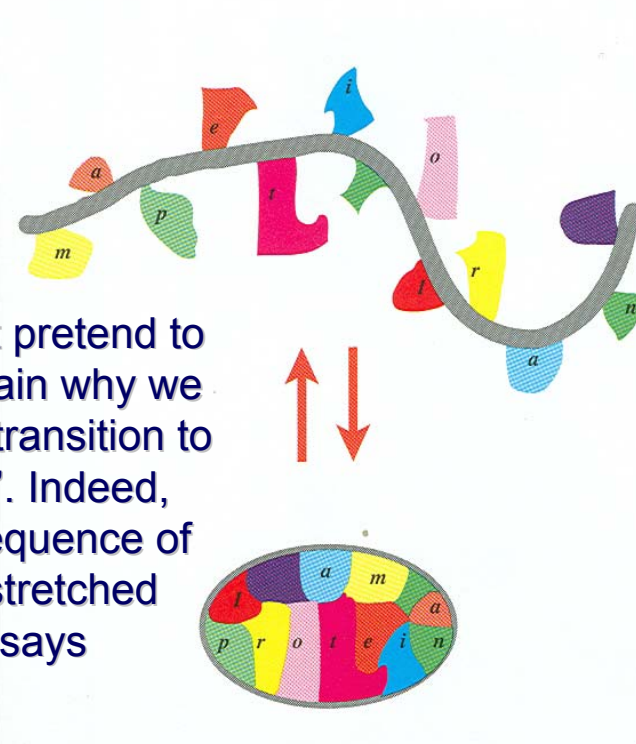
Фибриллы полиамидов

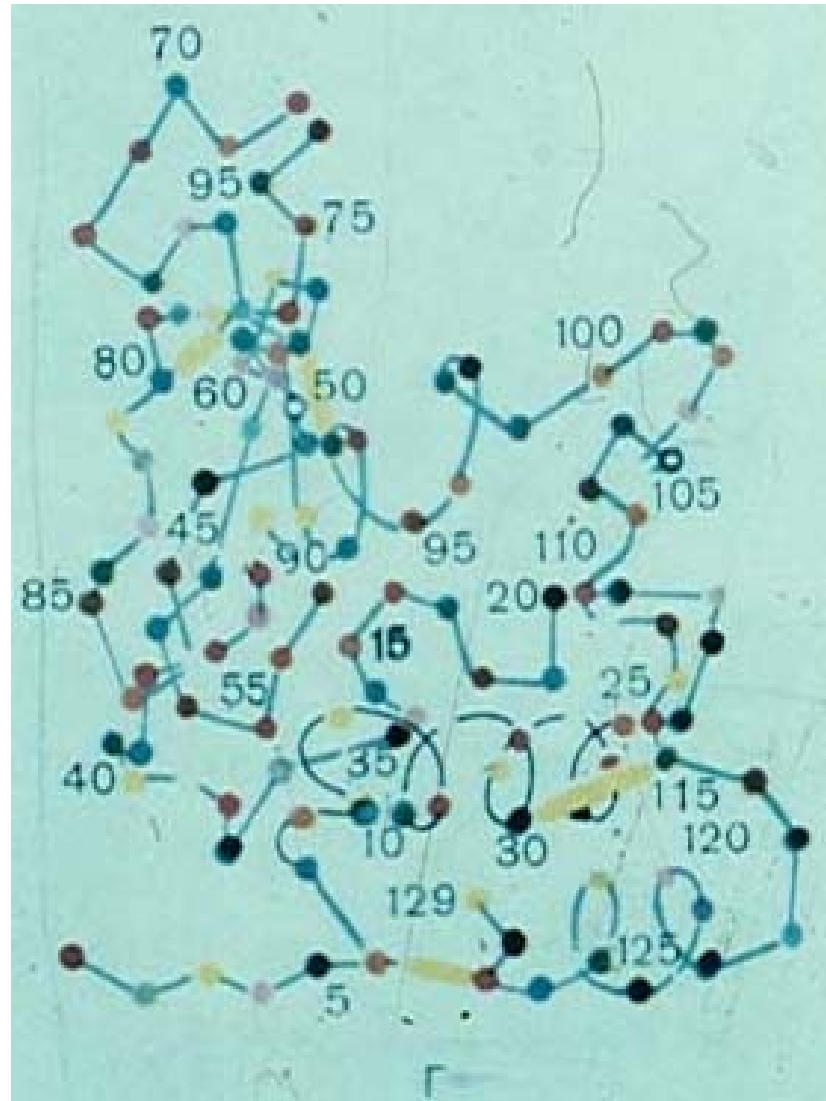
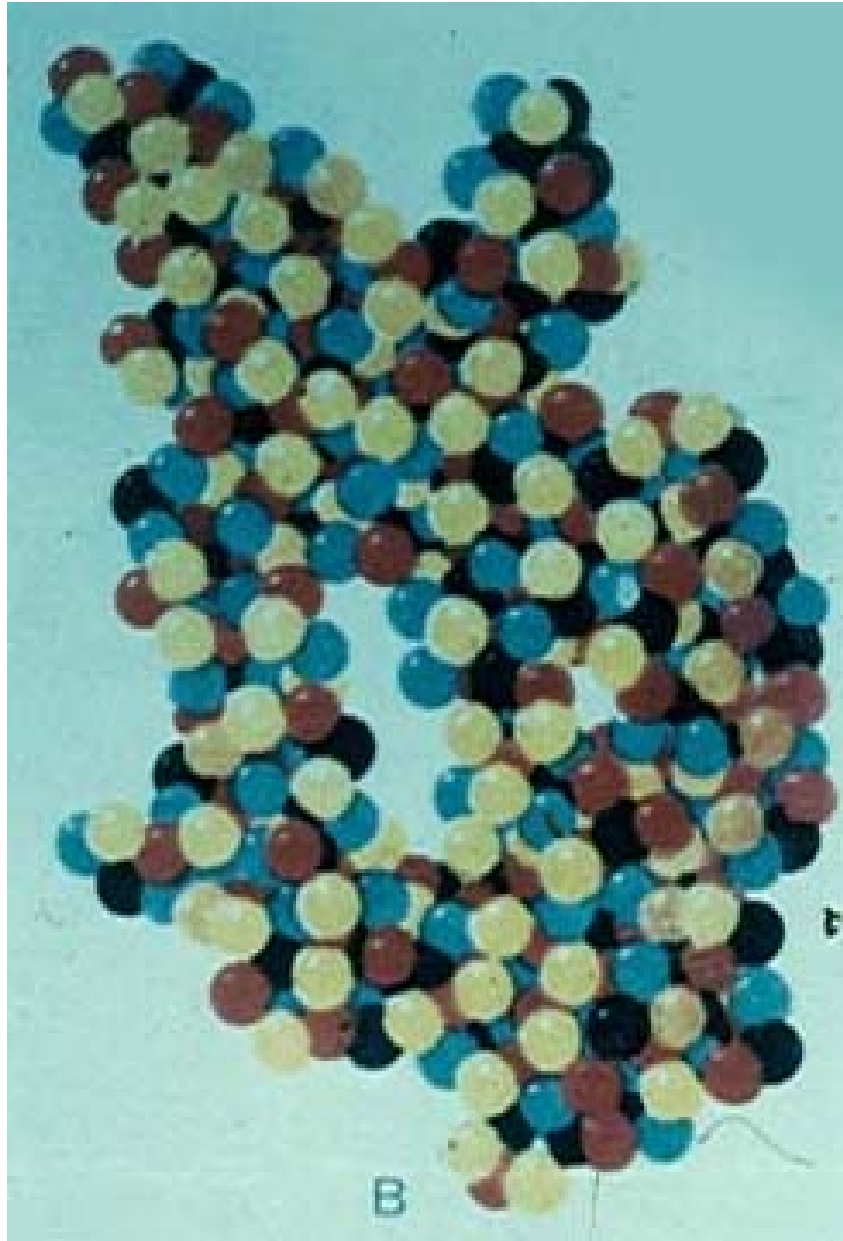


Rings of relatively short DNA

(Source: *Dictionary of Science and Technology*, Christopher Marries, ed., San Diego, CA:Academic Press, 1992)

While this illustration doesn't pretend to be very serious, it does explain why we compare the protein folding transition to "reading with understanding". Indeed, we are unable to read the sequence of letters when the polymer is stretched out, but when it collapses, it says clearly, "I am a protein".





1833 Берцелиус (Швеция)

Ввел название «полимер»

Нобелевские лауреаты в области химии и физики полимеров

1953	Штаудингер (Германия)	Идея цепного строения макромолекулы
1956	Хиншельвуд (Англия) Семенов Н. (СССР)	<i>Теория цепных реакций, полимеризация</i>
1963	Циглер (Германия) Натта Дж. (Италия)	<i>Обоснование принципа стереоспецифической полимеризации - синтез новых катализаторов и стереорегулярных полимеров</i>
1974	Флори П. (США)	Внес вклад в физическую химию полимеров
1991	ДеЖен (Франция)	Скейлинговая теория полимеров и теория жидких кристаллов
2000	Ширакава Х. (Япония) МакДиармид А. (США) Хигер А. (США)	<i>Разработали теорию и получили электропроводящие полимеры на основе полиацетилена</i>



KUNGL.
VETENSKAPSAKADEMIEN
THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES



The Nobel Prize in Chemistry 2000 has by The Royal Swedish Academy of Sciences been awarded



ALAN J. HEEGER
University of California at
Santa Barbara, USA



ALAN G. MacDIARMID
University of Pennsylvania,
Philadelphia, USA



HIDEKI SHIRAKAWA
University of Tsukuba, Japan

"for the discovery and development of conductive polymers"

CONDUCTING POLYMERS

POLYACETYLENE DERIVATIVES

Polymers generally do not conduct electricity



Synthesis

Polymerization proceeds by passing acetylene over special catalytic system $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ in organic solvent at temperatures 10-20°C

Electrical conductivity $\sim 10^{-3}$ S/m

Polymer can be doped by oxidation with inorganic compounds – dopants (J_2 , BF_3 , AsF_5). The reaction of vinylene groups leads to carbonium ions and electrically conducting polymers are formed



The process of doping increases its conductivity by ten million times!!!

Electrical conductivity	$\sim 10^5$ S/m
For example: polyethylene terephthalate	$\sim 10^{-16}$ S/m
Copper	$\sim 10^8$ S/m

Рост мирового производства некоторых металлов и полимеров (млн. тонн)

<i>Материалы</i>	1960	1970	1980	1990
Сталь	348	596	900	1200
Медь	3,65	5	8	13,5
Пластики	6,2	30	65	270
Химические волокна	3,2	7,1	18,6	22,1
Синтетический каучук	3,9	7,8	16	23

Производство полимеров в 2000 г.
~500 млн.т.

Производство полимерных материалов примерно удваивается за десятилетие

На каждого жителя земли приходится следующее количество железа (Fe) и полимеров по объему в дм^3

	1966	1983	2000
Fe	17,5	25	41
Полимеры	6,7	25	223

Две тенденции в развитии исследований и производства полимеров

Крупнотоннажное производство

Разнообразные отрасли народного хозяйства

Промышленность

Строительство

Техника

Сельское хозяйство

Бытовые изделия

Спортивные изделия

Автомобилестроение

Количество деталей из пластмасс, используемых в автомобилях

1965 – 15 кг

2000 – 100 кг

1970 – 30 кг

2005 – 120-130 кг (~8-12% от веса машины)

1980 – 80 кг

Автомобиль из пластмассы (США)



Двигатель из пластмассы усиленный стекловолокном (масса в 2 раза легче)



Расход бензина на 15-20% меньше

Автомобиль из пластмассы





Вместимость

Максимальная дальность полета

Стоимость

Boeing 787

270-330
человек

15 750 км

ОКОЛО
\$ 160 млн

Airbus 350

270-350
Человек

15 380 км

ОКОЛО
\$ 250 млн



Преимущества полимеров



- ✓ Отсутствие коррозии
- ✓ Малый удельный вес
- ✓ Химическая стабильность
- ✓ Высокие механические свойства
- ✓ Стойкость к ударным нагрузкам
- ✓ Простота переработки

Затраты на производство изделий аналогичного назначения из полимеров и традиционных материалов (усл.ед.)

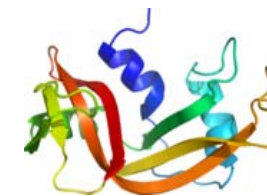
		Усл.ед.
1 млн литровых бутылок	Поливинилхлорид (ПВХ)	66
	Стекло	230
100 км. труб	ПВХ	275
	Сталь	1970

Малотоннажное производство – умные полимеры (smart polymers)

**функциональные полимеры биологического назначения,
имитирующие функции биологических систем (биомиметика)**

Искусственные ферменты (инсулин, рибонуклеаза и др.)

Известно строение более 2000 ферментов, 150 могут быть изготовлены от 1 мг до 1 кг. Только чуть больше 20 ферментов производятся в промышленности



рибонуклеаза

Лекарственные препараты, пролонгированные лекарства

Искусственные органы

искусственные почки, клапаны сердца, артерии, искусственная кожа

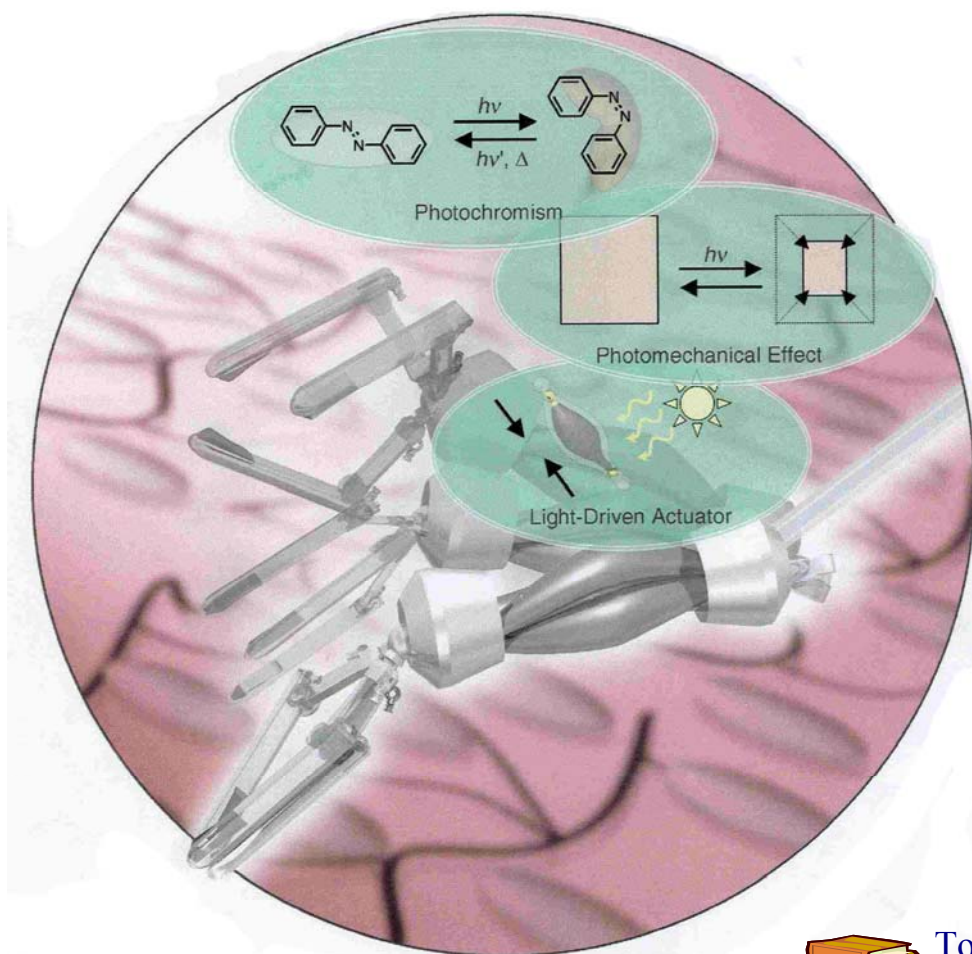
Основные особенности биологических свойств макромолекул

1. Способность кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне.
2. Способность трансформировать химическую энергию в механическую работу в изотермических условиях.
3. Способность катализировать некоторые химические реакции с очень высокой скоростью и специфичностью при обычных условиях (T, P).

Искусственные мускулы на основе жидкокристаллических эластомеров

Принцип

Встраивание азобензолсодержащих групп в состав макромолекул



- Под действием света происходит *транс-цис* изомеризация азобензольных групп.
- Образец полимера меняет свои размеры
- Фотохимическая реакция ведет к фотомеханической работе



Светуправляемый
актюатор



Основные отличия ВМС от низкомолекулярных соединений (НМС)

Агрегатное состояние

НМС – газ, жидкость, (ЖК состояние), твердое тело, плазма

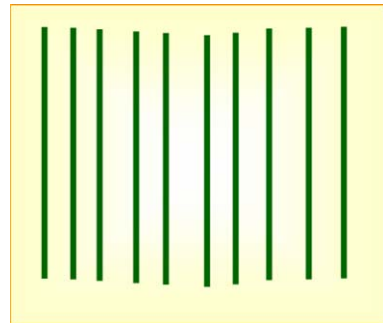
ВМС – нет*, жидкость, (ЖК состояние), твердое тело, плазма

* - полимерный газ не существует

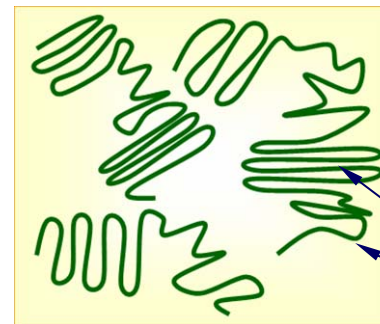
Фазовое состояние



Полимерный расплав



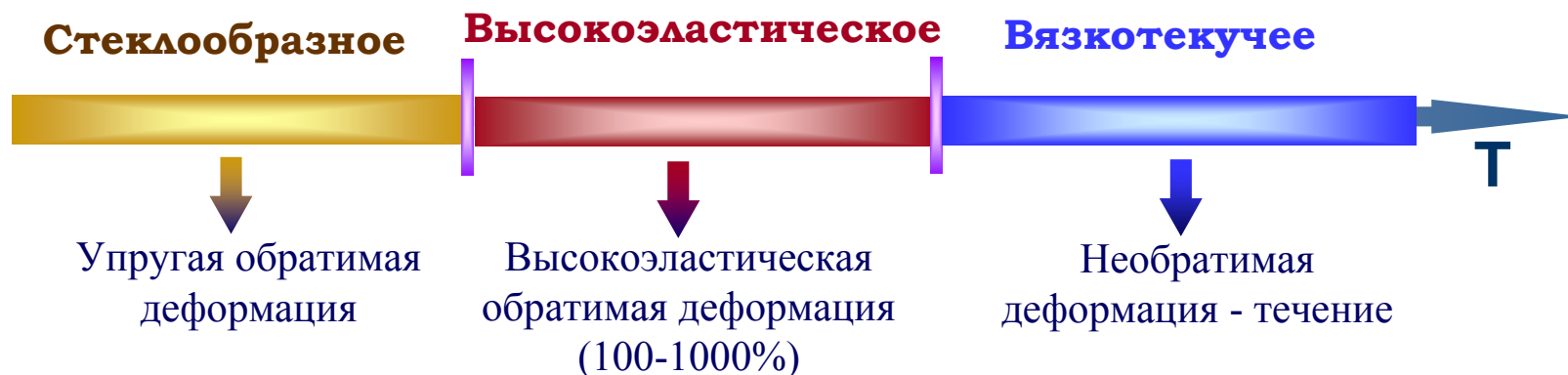
Совершенный кристалл
(не типично для ВМС)



Цепь проходит
через области
порядка и
беспорядка

Частично-кристаллический
полимер

Аморфный полимер – может существовать в трех физических состояниях



Упругая деформация

Закон Гука



$$\frac{\Delta l}{l} = \varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

σ Напряжение

E Модуль упругости

Если $\varepsilon=1$, то $\sigma = E$, то есть модуль упругости равен тому напряжению, которое растягивает образец вдвое.

Модуль упругости

E , кг/мм²

Сталь

20 000 – 22 000

Кварц

8 000 – 10 000

Полимеры
(пластики)

16 000 – 25 000

Газ

0,01

Полимеры в
высокоэластическом
состоянии

0,02

Энтропийная
природа упругости

Полимерные тела способны к упругим деформациям (в стеклообразном состоянии) с модулем упругости близким к модулю упругости НМС, но с величиной упругой деформации (по крайней мере) на порядок больше, чем у НМ тел.

$$E^{BMC} \approx E^{HMC}$$

$$\varepsilon_{упр}^{BMC} > \varepsilon_{упр}^{HMC}$$

*При одинаковой упругости
полимерные стекла менее хрупкие
вещества, чем НМС*

Образование высокоориентированных структур с сильно-анизотропными свойствами



Паутина – простейшее волокно, созданное природой. В шесть раз прочнее стали, в восемь легче (по прочности). Проявляет эластические свойства, растягивается на 30-40% перед разрывом.

Прочность ориентированного волокна ПЭ

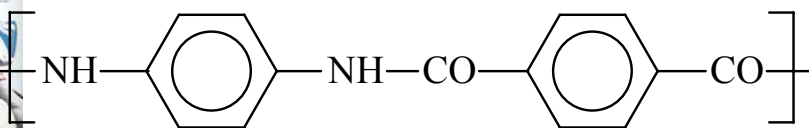
	Напряжение при разрыве, ГПа	$E_{упр}$, ГПа
ПЭ	20	260
ПЭ ⊥	0,2	3

Армирующие материалы

	ρ , г/см ³	σ прочность на разрыв, кН/мм ²	σ/ρ , удельная прочность
Сталь	7,8	2,7	0,35
Стекло	2,5	2,0	0,80
Найлон	1,14	0,8	0,70
Кевлар	1,45	2,5	1,72



Кевлар



полифенилентерефталамид

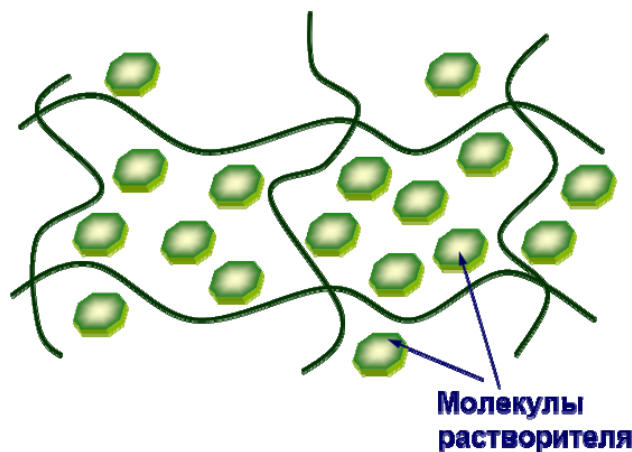
Образование высоковязких растворов при низких концентрациях полимера

Набухание

Гели, студни

Промежуточные свойства между твердым телом и жидкостью

Химически сшитые сильно набухающие полимеры



Высокомолекулярные сетки с зацеплением



Физические узлы

Применение Производство волокон (из растворов), бумаги, фармацевтическая и косметическая промышленности

Влияние малых добавок НМС резко меняющих физические свойства ВМС

- Сшивание
- Пластификация

Синтез полимеров – природные и синтетические полимеры

1 Природные полимеры – синтезируются живыми организмами и растениями

Живой организм – это фабрика со сложным управлением – белки, РНК, ДНК, ферменты

Растения

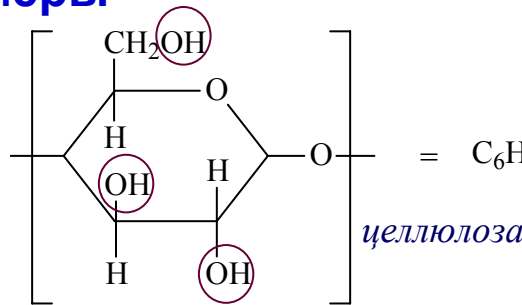
– полисахариды (целлюлоза) главный строительный материал растений

– натуральный каучук («обувь» для самодвижущихся механизмов, машин, самолетов и других агрегатов)

Сложные биохимические процессы, практически не поддающиеся контролю человека

2 Синтетические полимеры

- Модификация природных полимеров



$C_6H_7O(OH)_3$

- Ацетаты - Волокно
- Нитраты – Мембраны, пленки, порошок

- Вулканизация НК

3 • Полимеризация



- Поликонденсация



A и B – функциональные группы

Классификация по характеру распределения звеньев в макромолекуле



Гомополимеры

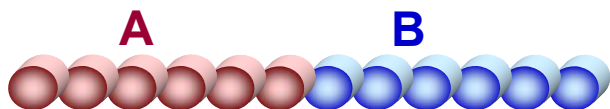


Статистические сополимеры

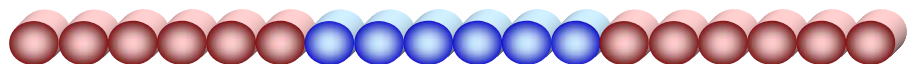


Чередующиеся сополимеры

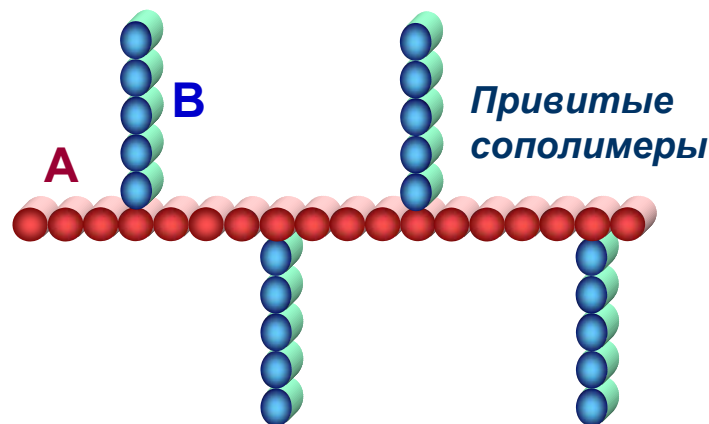
Блок-сополимеры



Двойные



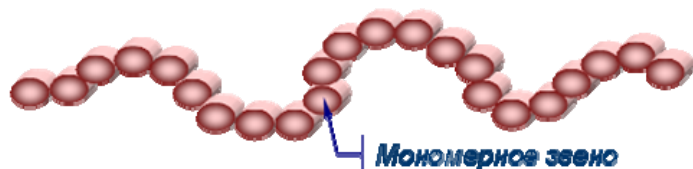
Тройные



Привитые сополимеры

Модель макромолекулы – разорванное ожерелье, состоящее из бусинок (мономерных звеньев)

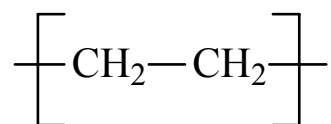
Полимер (greek)-*polys* – много; *meros* – часть (1833, Берцелиус, Швеция)



Высокомолекулярные соединения (ВМС) – химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов). В состав молекул ВМС (макромолекул) входят тысячи атомов, соединенных друг с другом валентными связями. Характерная особенность ВМС – наличие в их макромолекулах многократно повторяющихся звеньев.

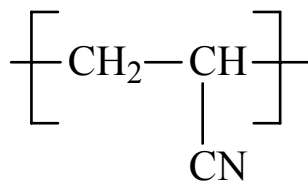
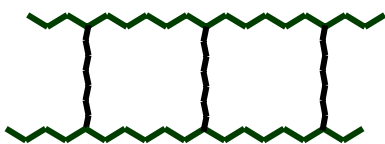
Топология макромолекул

Однотяжные, линейные

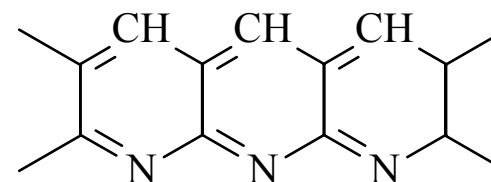
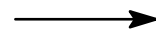


Двухтяжные

Лестничные

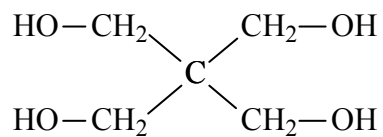
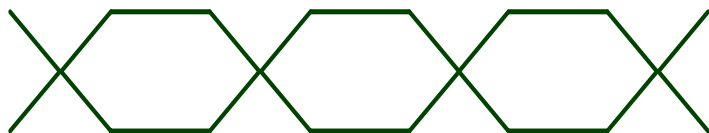


полиакрилонитрил



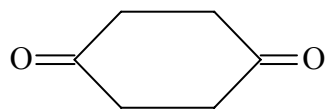
черный орлон

Спирополимер

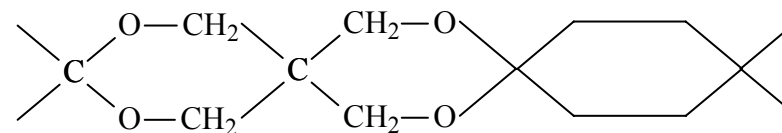
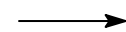


тетрол

+



дикетон

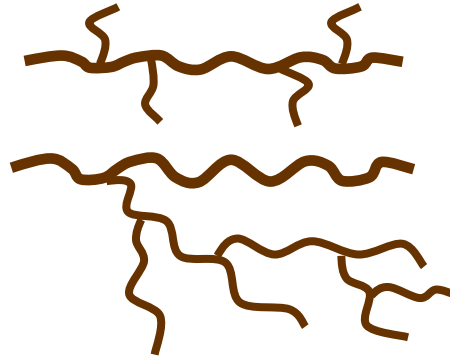


Различные типы макромолекул

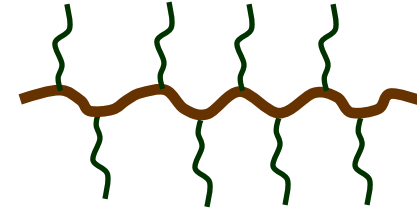
Линейные



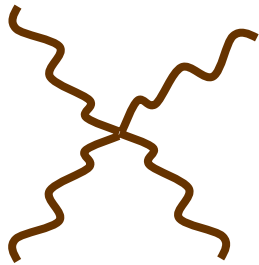
Разветвленные



Гребнеобразные



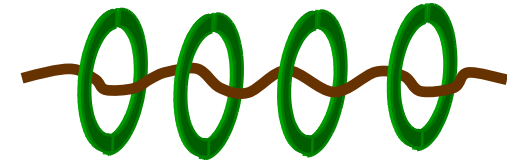
Звездообразные



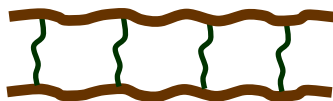
Поликатенановые



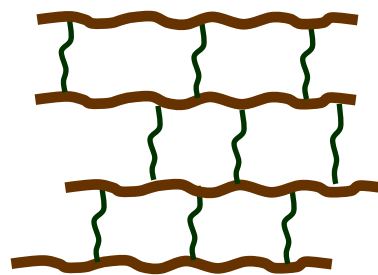
Полиротаксаны



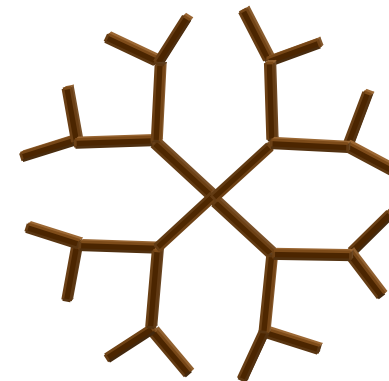
Лестничные



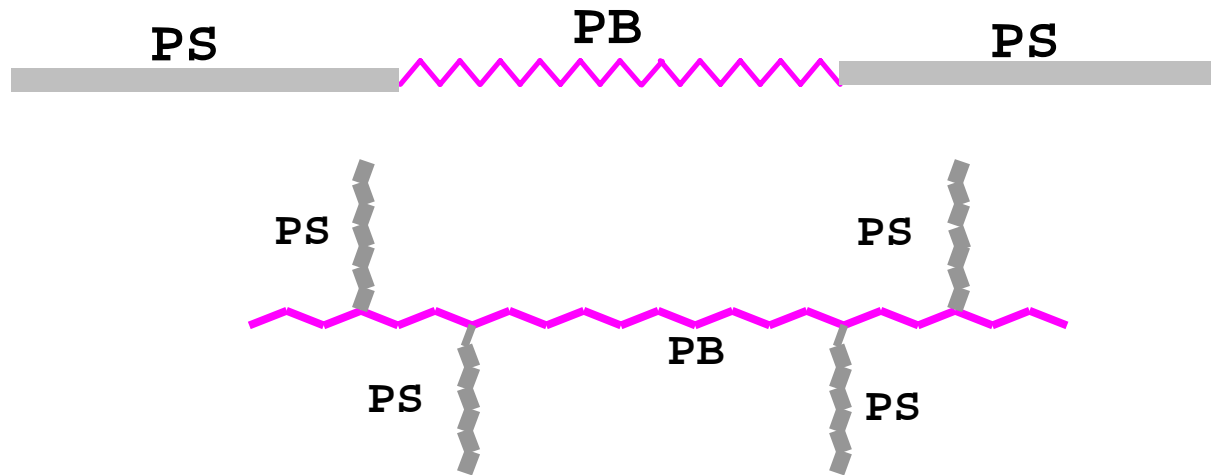
*Полимерные
сетки*



Дендритные

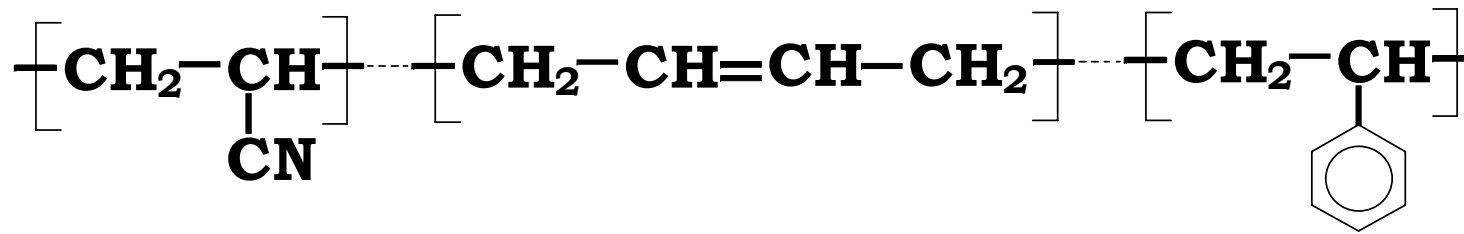


Shockproof Block and Graft Copolymers obtained on the Base of Styrene and Butadiene



MECHANICAL PROPERTIES	PS	COPOLYMERS
Shock Strength, kJ/m ²	1.5 - 2.0	35 - 70
Elongation, %	1 - 2	15 - 40

Triple Copolymer. ABS –Plastics.



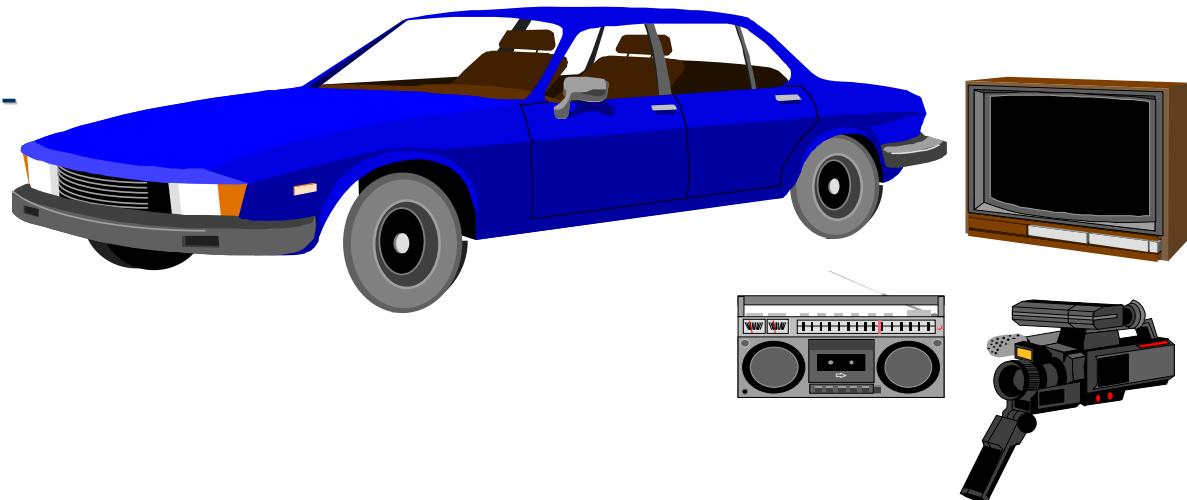
A

B

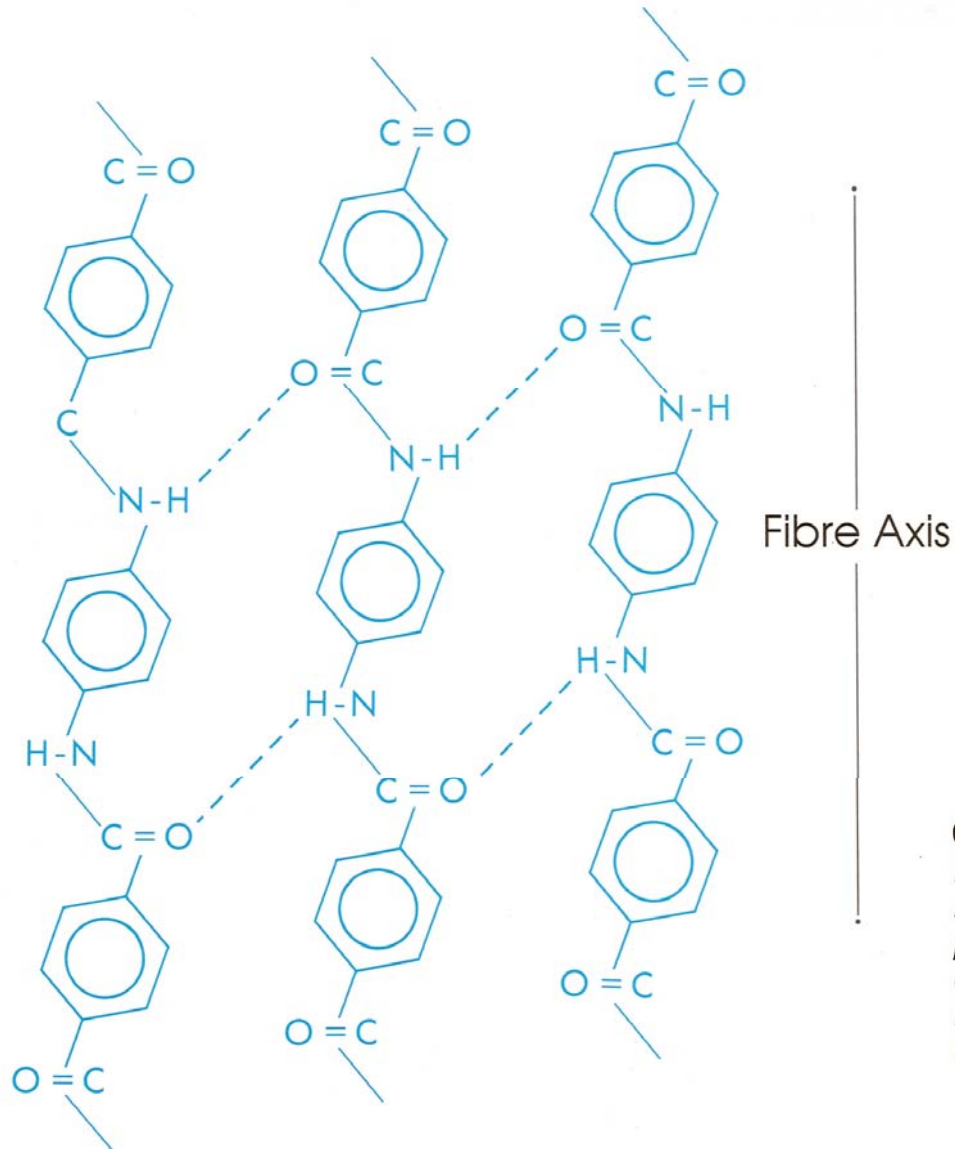
S

PROPERTIES	POLYSTYRENE	ABS - PLASTIC
Shock strength, kJ/m ²	1.5 - 2.0	10 - 30
Elongation, %	1 - 2	10 - 25

ABS- plastics are used for manufacturing large articles - cars, bumpers, radio, TV, photo, video-cameras.



KEVLAR[®]: an expanding family with strong ties



Chemistry

Fibres of KEVLAR[®] consist of long molecular chains produced from poly-paraphenylene terephthalamide. The chains are highly oriented with strong interchain bonding which result in a unique combination of properties.



Motor
 Leading
 protect
 CORNUL
 combin
 superior
 also use
 work ty
 helmet

Загрязнение окружающей среды и биодеструктируемые (биоразлагаемые) полимеры

Полимерные материалы



Пластики, пленки, волокна



Упаковочные материалы (пластиковые сумки и пакеты, емкости для напитков, соков, воды и косметики (зубная паста, шампуни), одноразовая посуда)



Загрязнение окружающей среды – городские свалки, загрязнение лесов, парков, скверов и зеленых пригородных зон.



Великобритания. Каждый год в магазинах покупатели получают и покупают свыше **10 млн.** пластиковых сумок “*Fast-food*” рестораны (McDonald’s, KFC и др.) в различных странах мира используют огромное количество упаковочных материалов

Сроки разложения материалов в естественных условиях



апельсиновая и банановая кожура, хлопковая ткань, бумага	полгода
веревка	1 – 1,5 года
пакеты от молока, шерстяные изделия	до 5 лет
сигаретные окурки	до 12 лет
полихлорвиниловые пакеты	до 20 лет
синтетическая ткань, кожаная обувь	до 40 лет
металлические изделия	100 лет и более
стекло	1 млн. лет
пластиковая тара	не разлагается

Борьба с загрязнением окружающей среды

Сбор и утилизация отходов – переработка и «recycling»

Создание биоразрушаемых полимеров

Модификация природных полимеров – крахмал, целлюлоза (кукуруза)

Введение в состав макромолекул молекулярных фрагментов, легко разрушаемых под действием света, тепла и химических реагентов в контролируемых экологически чистых условиях

Ферментативное разрушение полимеров

Съедаемая упаковка пищевых продуктов – пищевая казеиновая пленка

Цена биоразлагаемых материалов 8-10 \$ USD за кг., что значительно дороже обычного пластика

Загрязнение территорий нефтью по которой проходят нефтепроводы

Загрязнение питьевой воды нефтью в нефтедобывающих районах

Загрязнение водных пространств (морей, океанов, рек и озер), по которым транспортируется нефть и продукты ее переработки



Пористые полимеры как высокоактивные поглотители органических соединений

