

Хімія високомолекулярних сполук

Лектори
Холін Юрій Валентинович
Ільяшенко Родіон Юрійович

сайт
www-chemo.univer.kharkov.ua

Тема 1. Загальні особливості ВМС, їх практичне значення, історія науки про ВМС, характеристика навчальної дисципліни „Хімія високомолекулярних сполук”

- 1. Макромолекула – головна структурна частинка ВМС.**
- 2. Місце ВМС серед інших хімічних сполук.**
- 3. Історія розвитку науки про ВМС.**
- 4. Специфічні властивості ВМС.**
- 5. Практичне значення полімерів.**
- 6. Загальна характеристика навчальної дисципліни
„Хімія високомолекулярних сполук”.**

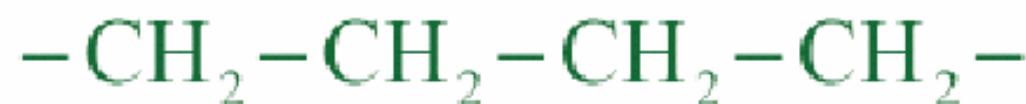
Макромолекула (от греч. makros - большой и молекула), молекула полимера.

«Макромолекулы имеют цепное строение; состоят из одинаковых или разл. структурных единиц - составных звеньев, представляющих собой атомы или группы атомов, соединенные друг с другом ковалентными связями в линейные последовательности»

Химическая энциклопедия, т. 3, с. 636

Герман Штаудингер, 1920

Для синтетических полимеров, как правило, $N \sim 10^2\text{-}10^4$;
Для ДНК $N \sim 10^9\text{-}10^{10}$.



полиэтилен



полистирол



поливинилхлорид



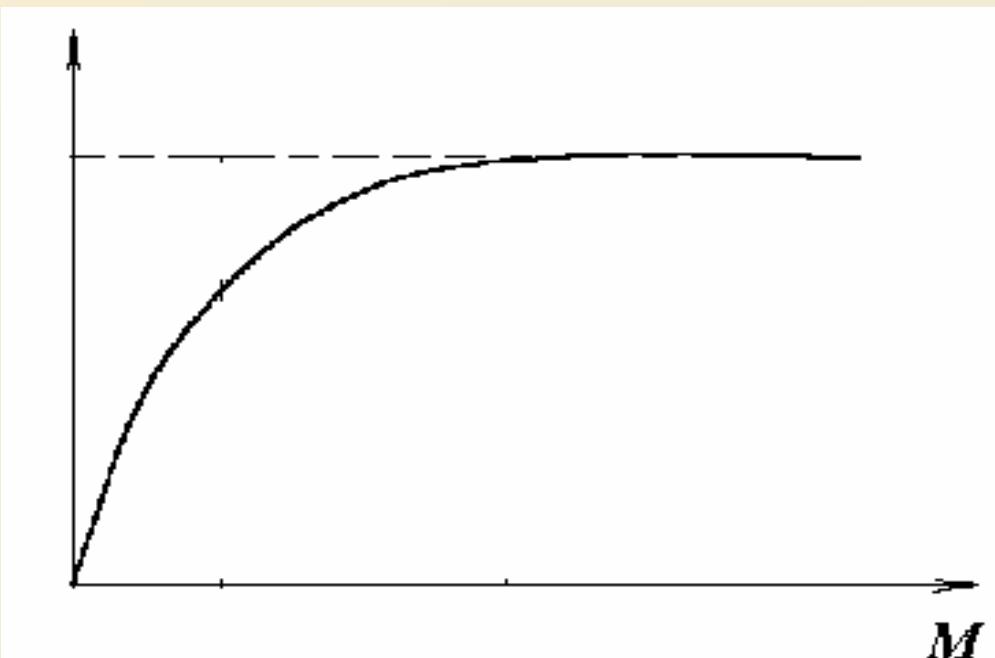
ИЮПАК: **Полимер**

Вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев

Полимер

Вещество, состоящее из макромолекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или атомных групп (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Свойство



В. Б. АЛЕСКОВСКИЙ

**ХИМИЯ
НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ИЗДАТЕЛЬСТВО С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
1996



1912-2006

Химия изучает вещество, организованное на трех структурных уровнях: **молекулярном, макромолекулярном и надмолекулярном**. Ее основным общепризнанным законом является закон постоянства состава индивидуальных химических соединений. Но странное дело — опыт не оставляет сомнения в том, что этому закону подчиняются только **низкомолекулярные соединения**.

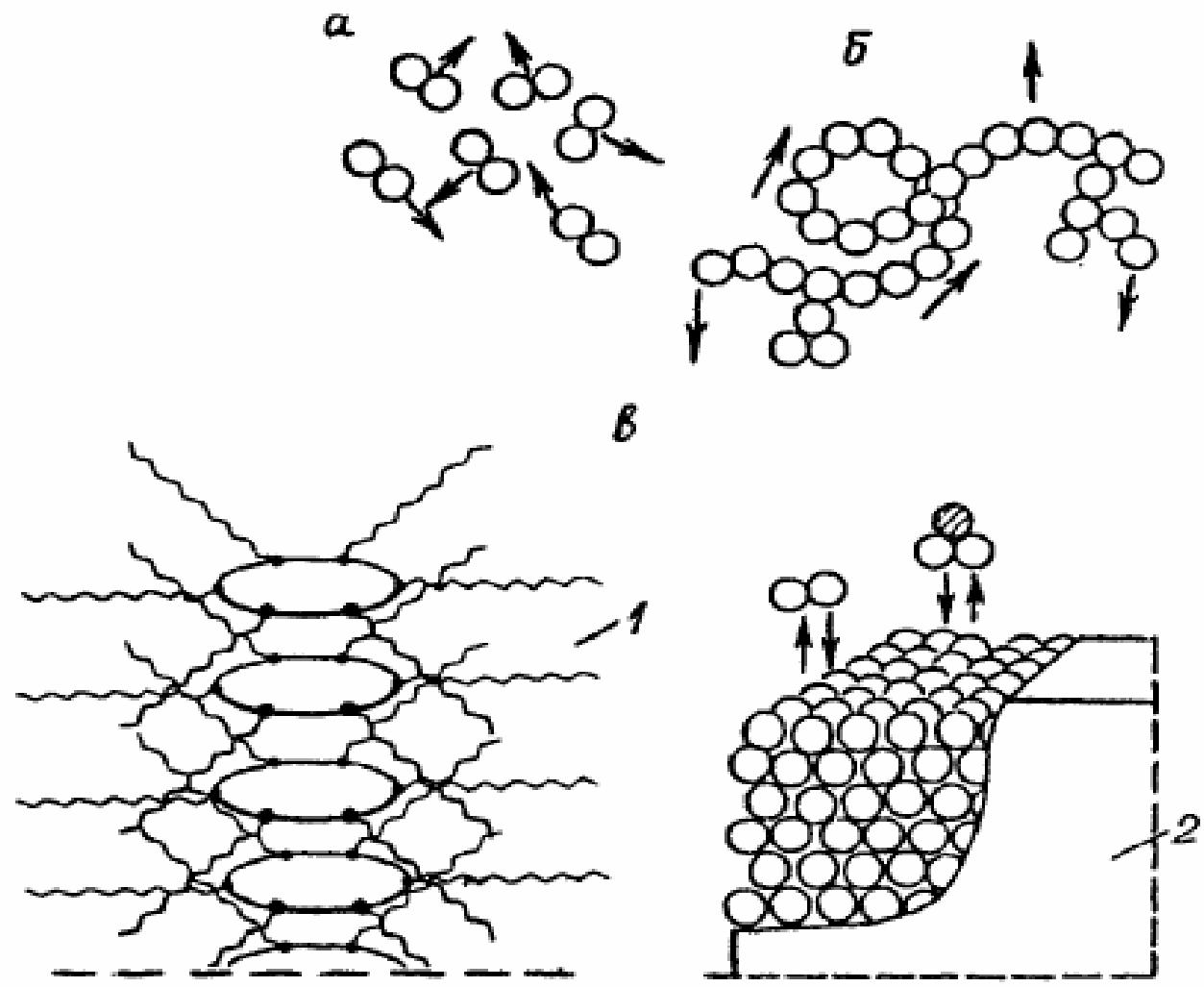
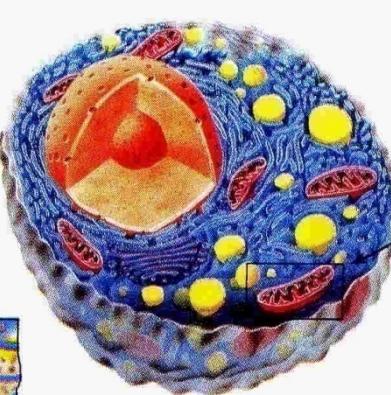


Рис. 2.1. Структурные единицы вещества, организованного на молекулярном, макромолекулярном и надмолекулярном структурных уровнях.

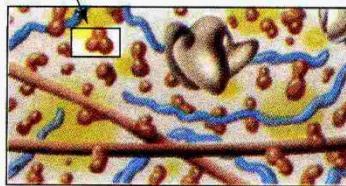
а — молекула; б — макромолекула(фрагмент); в — надмолекулы двух видов: 1 — полимолекулярная ассоциация по Лену, 2 — твёрдое тело (фрагмент).

Роль макромолекул в структурной иерархии биологических систем

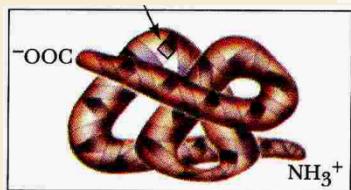
Клетка



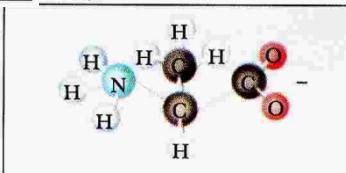
Органеллы клетки (ядро, митохондрии, хлоропласти, вакуоли, аппарат Гольджи и т.д.)



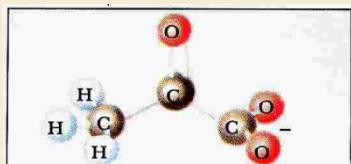
Супрамолекулярные комплексы
(рибосомы, цитоскелет,
многоферментные комплексы) $10^6 \div 10^9$
а.е.м.



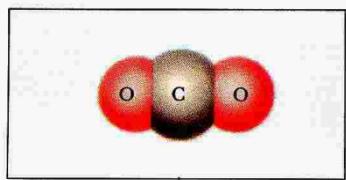
Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты,
полисахариды, липиды), $10^3 \div 10^9$ а.е.м.



Малые органические молекулы -
«строительные блоки», биомономеры (α -
аминокислоты, нуклеотиды, моносахариды,
жирные кислоты, глицерин) $100 \div 350$ а.е.м.



Малые органические молекулы -
продукты метаболизма (мочевина,
молочная кислота, уксусная кислота) $50 \div$
 250 а.е.м.



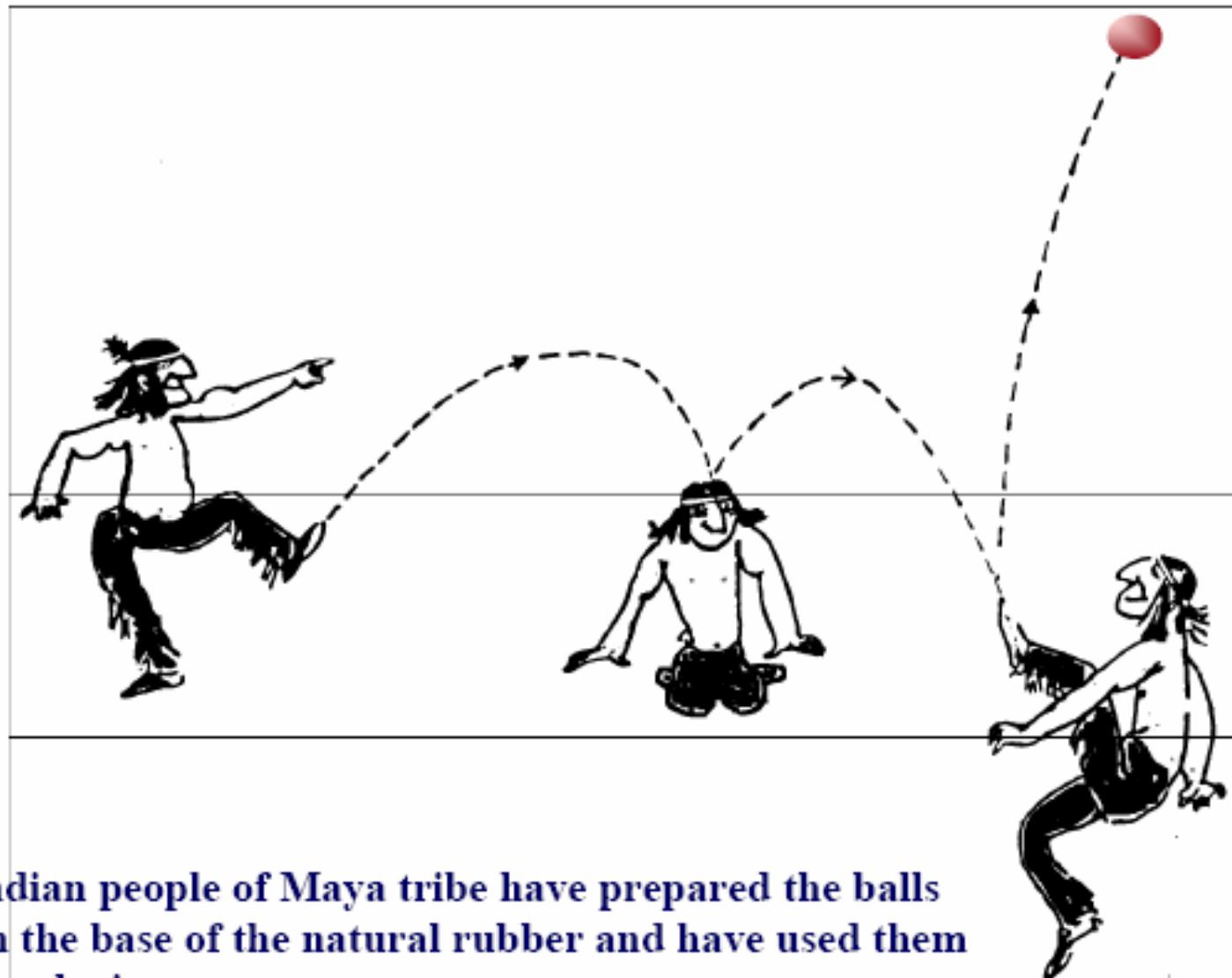
Малые неорганические
молекулы (H_2O , CO_2 , NH_3 , O_2),
 $18 \div 64$ а.е.м.

Некоторые события и люди

«Египтяне с жестокостью принуждали сынов Израилевых к работам и делали жизнь их горькою от тяжкой работы над глиною и кирпичами и от всякой работы полевой» (Исх.1:13,14)



Некоторые события и люди



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

Некоторые события и люди



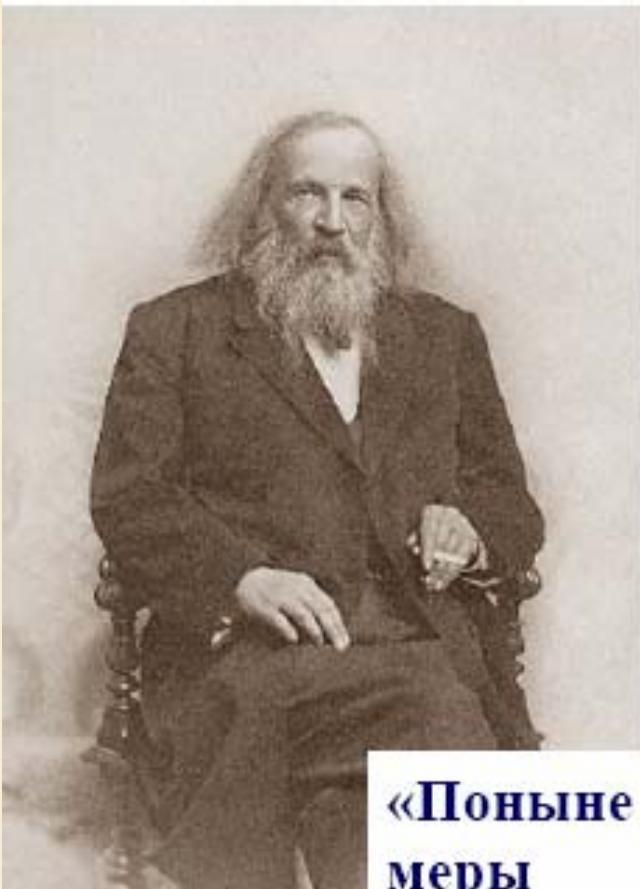
Чарльз Гудьир
(1800-1860)

... В тюрьме он попытался провести первые эксперименты с индийским каучуком.

Распродав мебель и отправив семью в пансион, он отправился в Нью-Йорк и на чердаке вместе с другом-аптекарем продолжил эксперименты

1839 вулканизация каучука

Некоторые события и люди



Менделеев

Дмитрий Иванович

(1834-1907)

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

Некоторые события и люди

Карл Вильгельм фон Негели

1858 мицеллярная теория полимеров

Лео Бакеланд

1909 фенолоформальдегидная смола бакелит

Жак Брандербургер

1912 целлофан

Иван Остромысленский

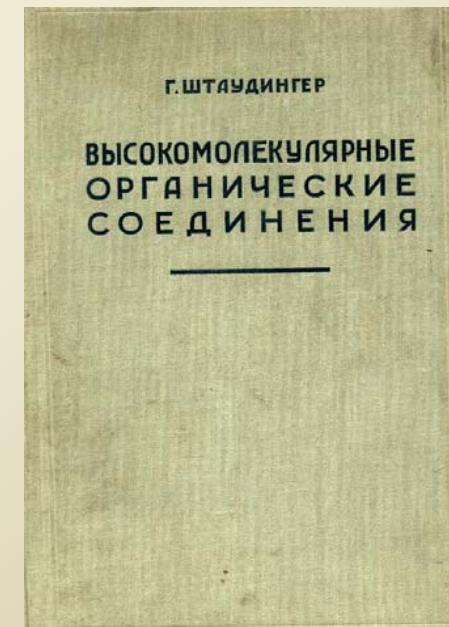
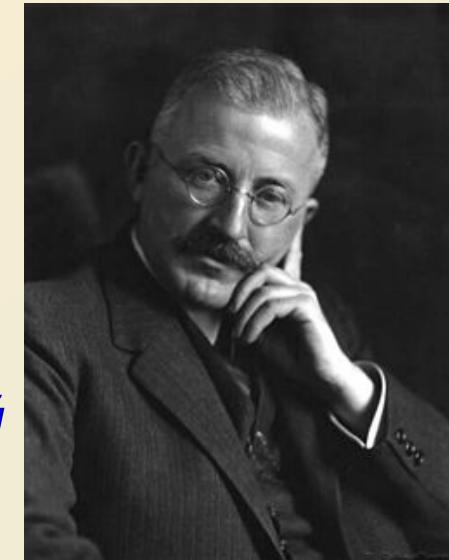
1912 каучук и его аналоги

1915 полимеризация изопрена

1920 промышленное производство полистирола

Герман Штаудингер (1881-1965)

- 1920 Цепочечная теория
- понятие «макромолекула» («Так какой же длины эти ваши молекулы – размером с ноготь или размером с палец?»)
- связь между вязкостью растворов и молекулярной массой
- 1932 монография
«Высокомолекулярные органические соединения»
- Нобелевская премия по химии (1953)



Уоллес Карозерс (1896-1937)

Теория поликонденсации.
Равновесие между циклизацией и
линейной поликонденсацией.

1939 Первое синтетическое
волокно найлон.



8 апреля 1937 года Карозерс был в лаборатории. На следующий день он покончил с собой, сняв номер в отеле Филадельфии и приняв цианистый калий, растворенный в лимонном соке...

Герман Марк (1895-1992)

1914-1918 15 медалей за
храбрость

1931 Гипотеза о гибкости
длинных цепей макромолекул

Уравнение Марка — Куна —
Хаувинка

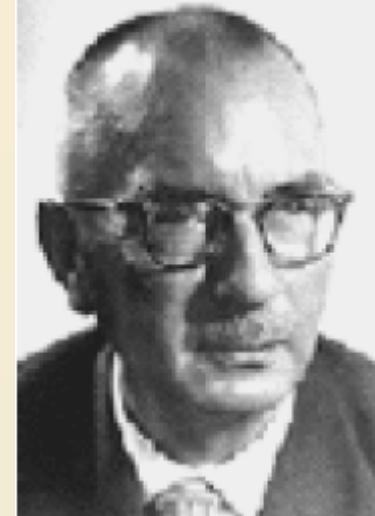


Сергей Васильевич Лебедев (1876-1934)

1928 – 1931:
Первая технология
синтетического каучука



Карл Циглер



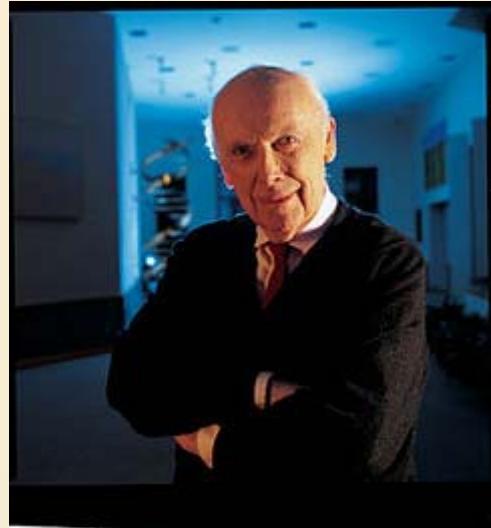
Джулио Натта

**1954: синтез
стереорегулярных полимеров**

Нобелевская премия 1963 г.

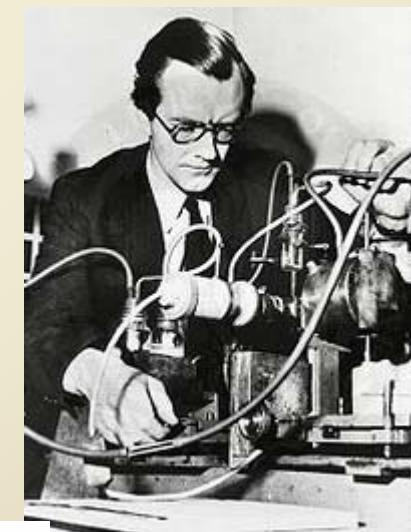


Джеймс Вотсон

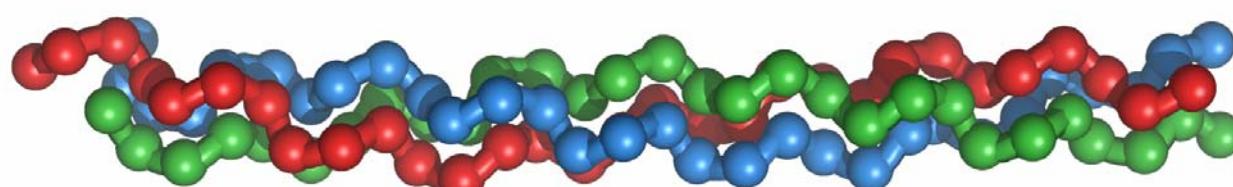


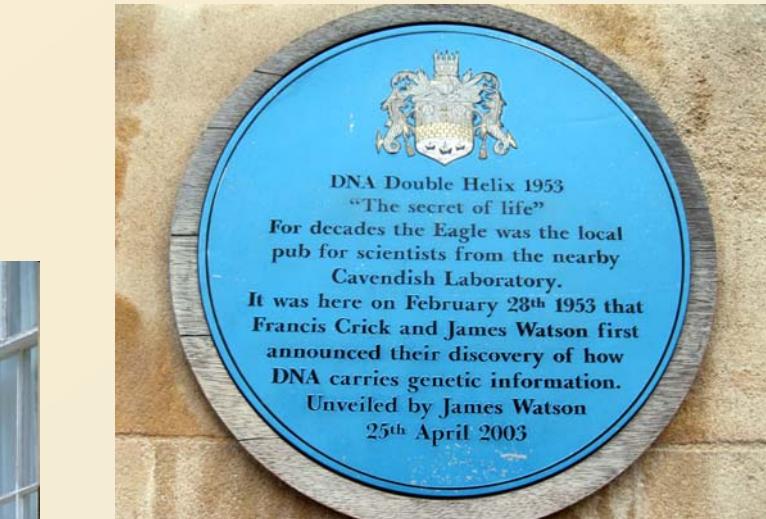
Морис Уилкинс

**1951 – 1953: открытие
структуры ДНК**



**Нобелевская премия 1962 г. по
физиологии и медицине.**





Пол Флори (1910-1985)

Статистическая теория
растворов полимеров.

Уравнение Флори-Хаггинса.
Температура Флори.

1953: «Основы химии
полимеров»

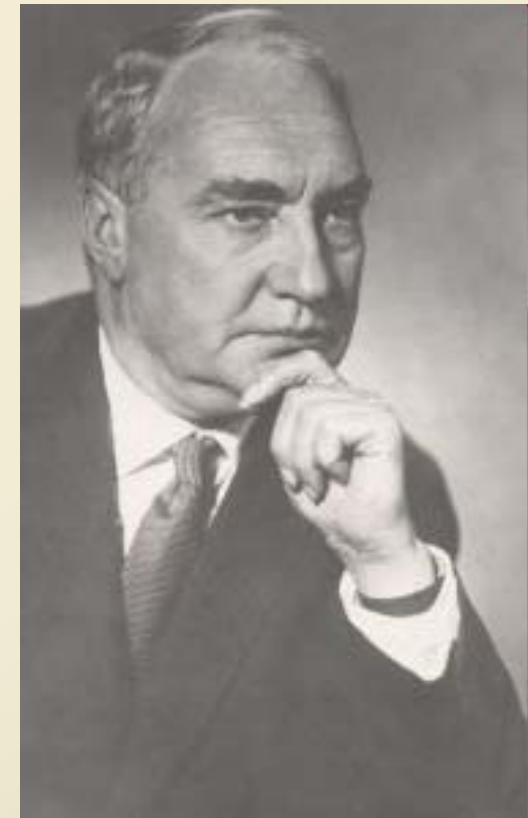
1969: «Статистическая
механика цепных молекул»

Нобелевская премия 1974 г.



Валентин Алексеевич Каргин

- Истинный характер растворов полимеров
- Надмолекулярные структуры в полимерах
- Основатель первой кафедры ВМС (1955)
- Герой Социалистического труда, лауреат Ленинской, трех Сталинских и Государственной премии



(1907-1969)

Михаил Владимирович Волькенштейн (1912-1992)

**Статическая физика
макромолекул.**

**Конформационная статистика
полимерных цепей.**

**Поворотно-изомерный
механизм гибкости
полимерных цепей.**





Алан Хигер, Алан Мак-Диармид, Хидэки Сиракава

1977: Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH_n)

2000: Нобелевская премия по химии за электропроводящие органические полимеры

Нобелевские премии по химии

2002: Методы идентификации и структурного анализа биологических макромолекул, масс-спектрометрия биологических макромолекул; ЯМР-спектроскопия для определения трёхмерной структуры биологических макромолекул в растворе.

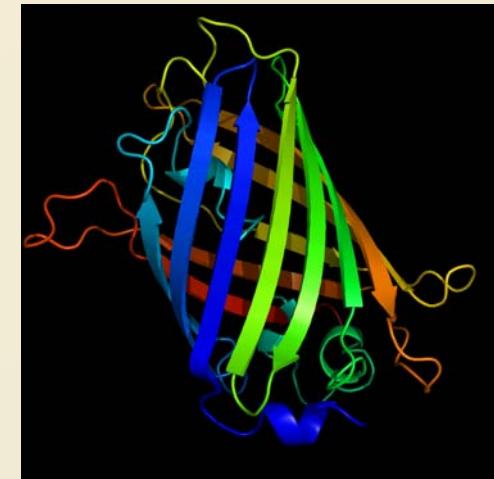
2006: механизм копирования клетками генетической информации.

Нобелевские премии по химии

2008: открытие зелёного флуоресцентного белка

зеленые светящиеся поросыта

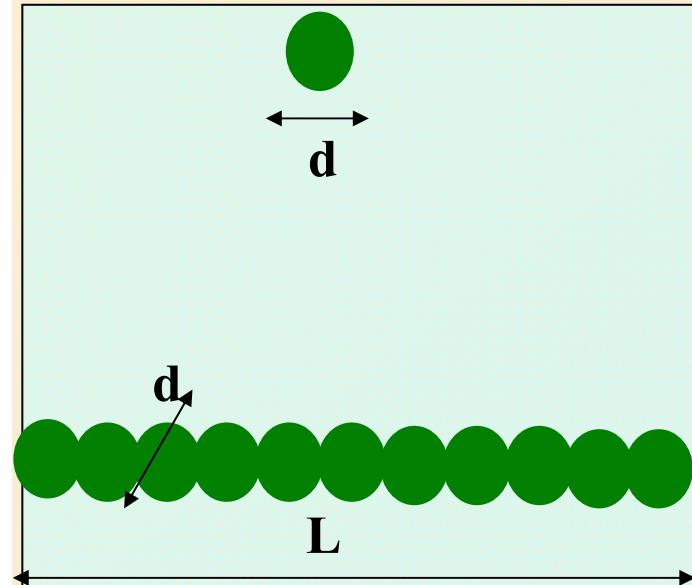
единственные в мире свиньи,
у которых даже сердце и
внутренние органы зеленого цвета



Флуоресцентные
белки в
визуализации
заболеваний

Специфічні властивості ВМС

ГИГАНТСКАЯ АСИММЕТРИЯ



Поперечный размер макромолекулы d

Контурная длина макромолекулы равна
 $L = P \times d$ (P – степень полимеризации).

Степень асимметрии макромолекулы равна
 $L/d \sim P$ (для малых молекул $L/d \sim 1$).

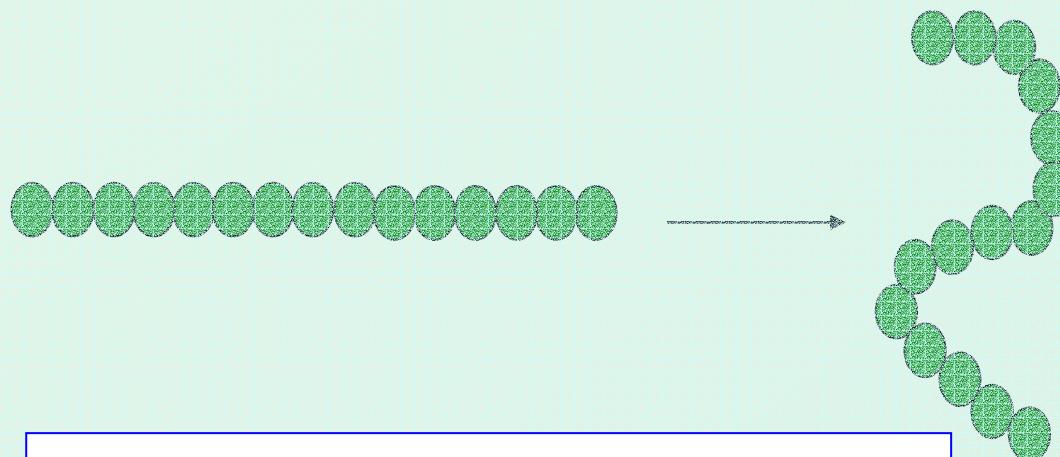


Электронная фотография бактериальной ДНК, частично выпущенной из нативной клетки (*Dictionary of Science and Technology*, Christopher Morris, ed., San Diego, CA: Academic Press, 1992).

Специфічні властивості ВМС

Следствие асимметрии макромолекул – их

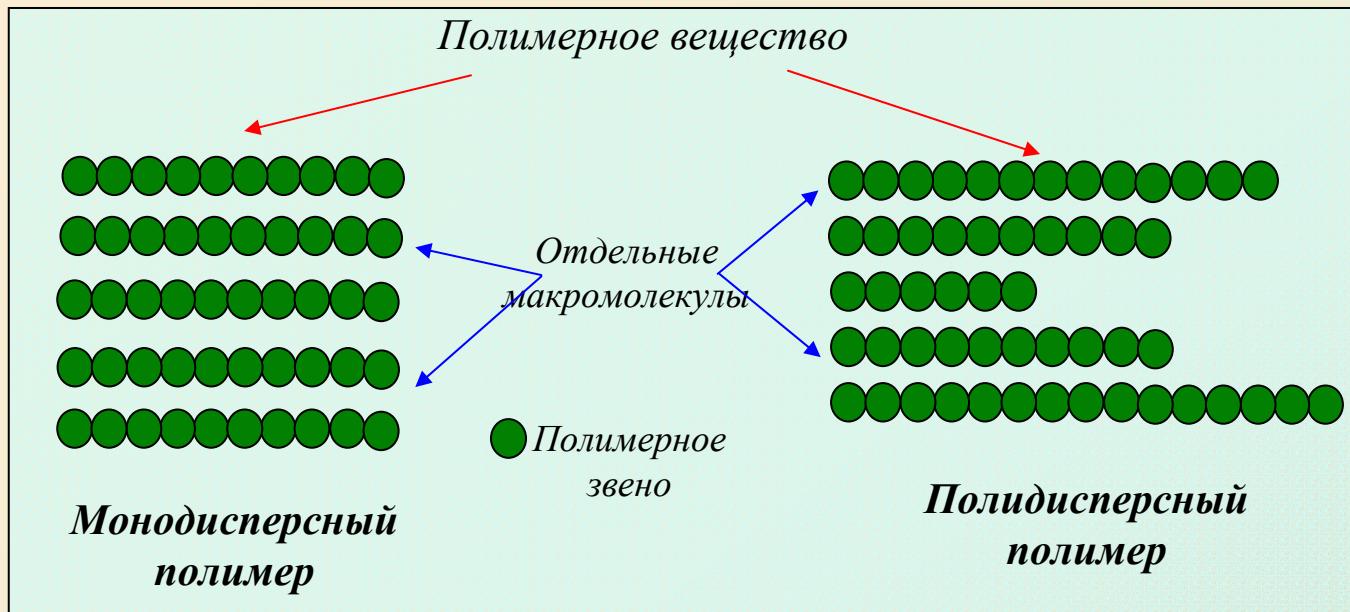
ГИБКОСТЬ



**Из-за асимметрии макромолекулы
легко изгибаются и принимают
различные пространственные
формы, известные как
конформации**

Специфічні властивості ВМС

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

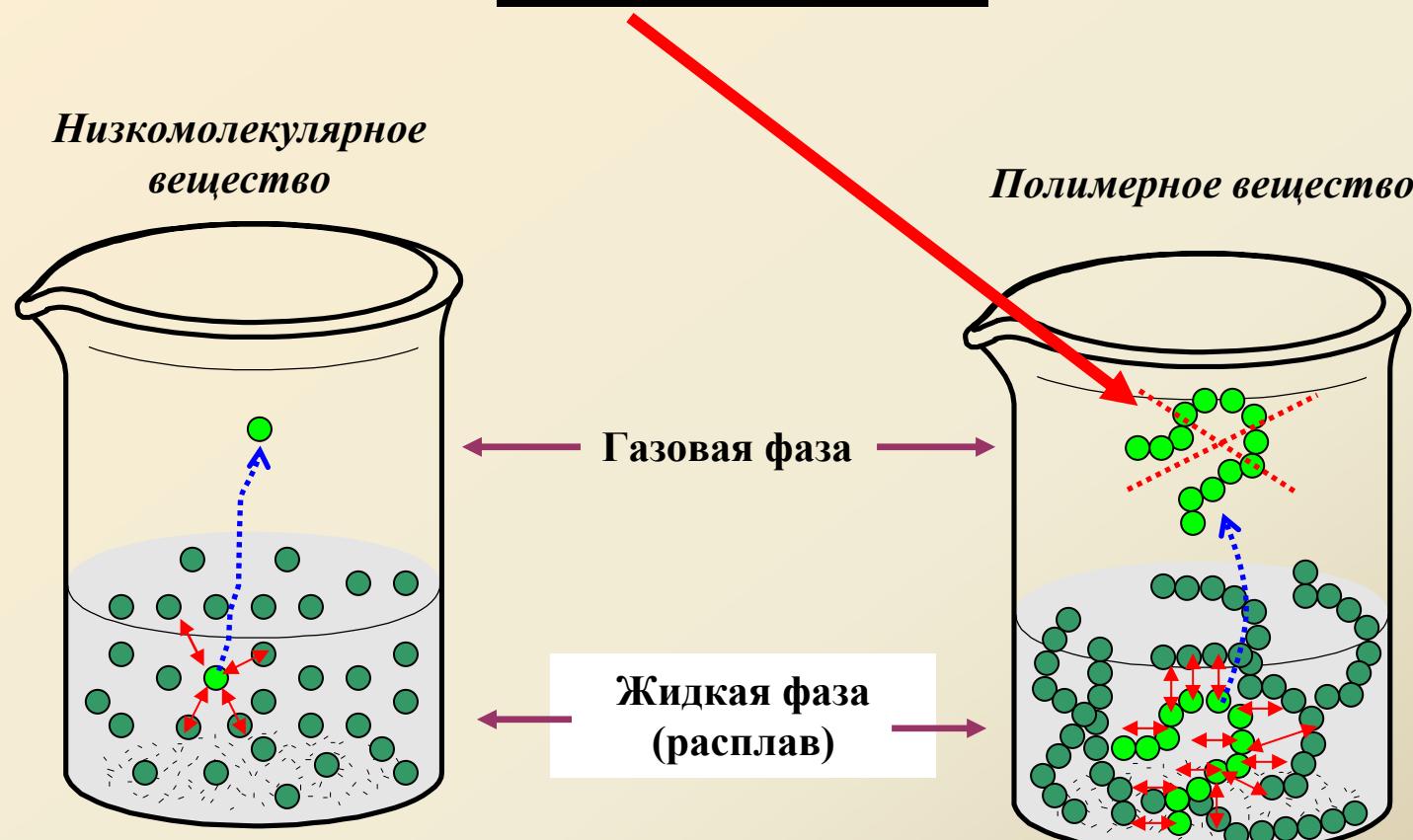


Причины полидисперсности

- 1 – Случайный характер синтеза;
- 2 – Случайный характер деструкции.

Специфічні властивості ВМС

ОТСУТСТВИЕ ГАЗООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ



Специфічні властивості ВМС

ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Закон Гука


$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = \mathcal{E} = \sigma/E$$

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

σ Напряжение
 E Модуль упругости



Модуль упругости

E , кг/мм²

Сталь 20 000 – 22 000

Кварц 8 000 – 10 000

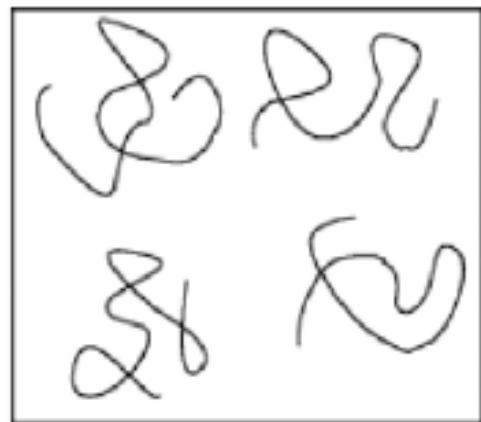
Полимеры (пластики) 16 000 – 25 000

Газ 0,01

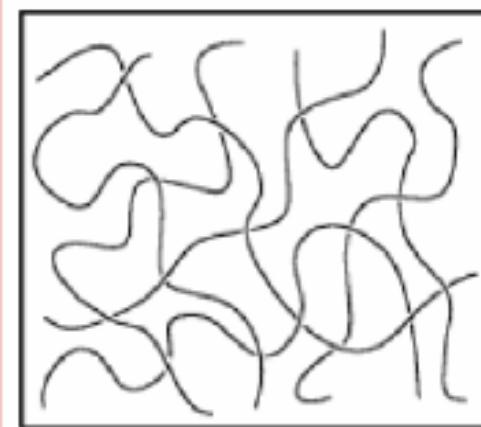
Полимеры в высокозластическом состоянии 0,02

Специфічні властивості ВМС

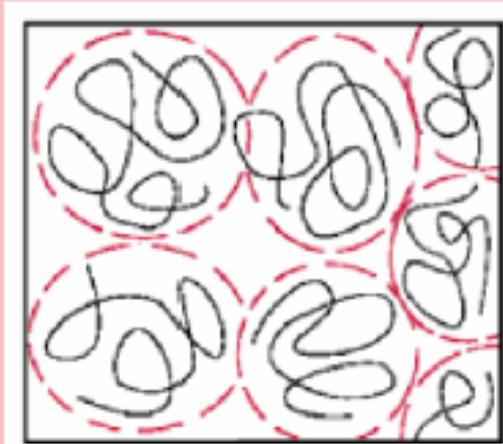
Образование вязких растворов уже при низких концентрациях полимера, существование полуразбавленных растворов



разбавленный
раствор



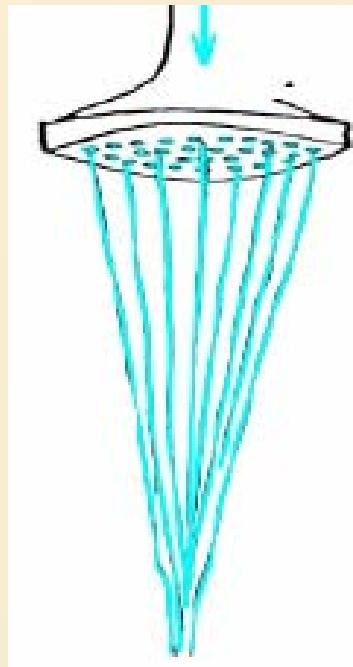
полуразбавленный
раствор



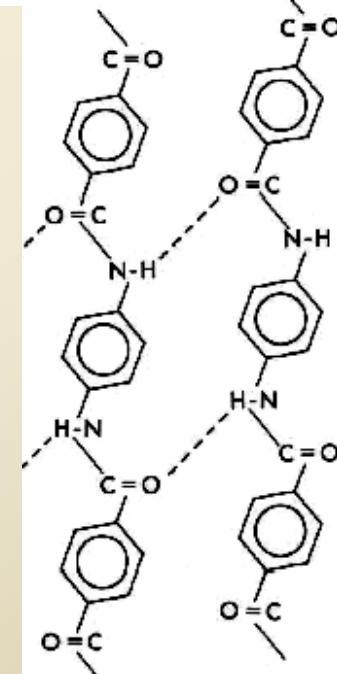
переход (**кроссовер**)
от разбавленного к
полуразбавленному
режиму

Специфічні властивості ВМС

ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР С СИЛЬНО АНИЗОТРОПНЫМИ СВОЙСТВАМИ



Паутина – простейшее волокно, созданное природой. В шесть раз прочнее стали. Проявляет эластические свойства, растягивается на 30-40% перед разрывом.



Направления производства и использования полимеров

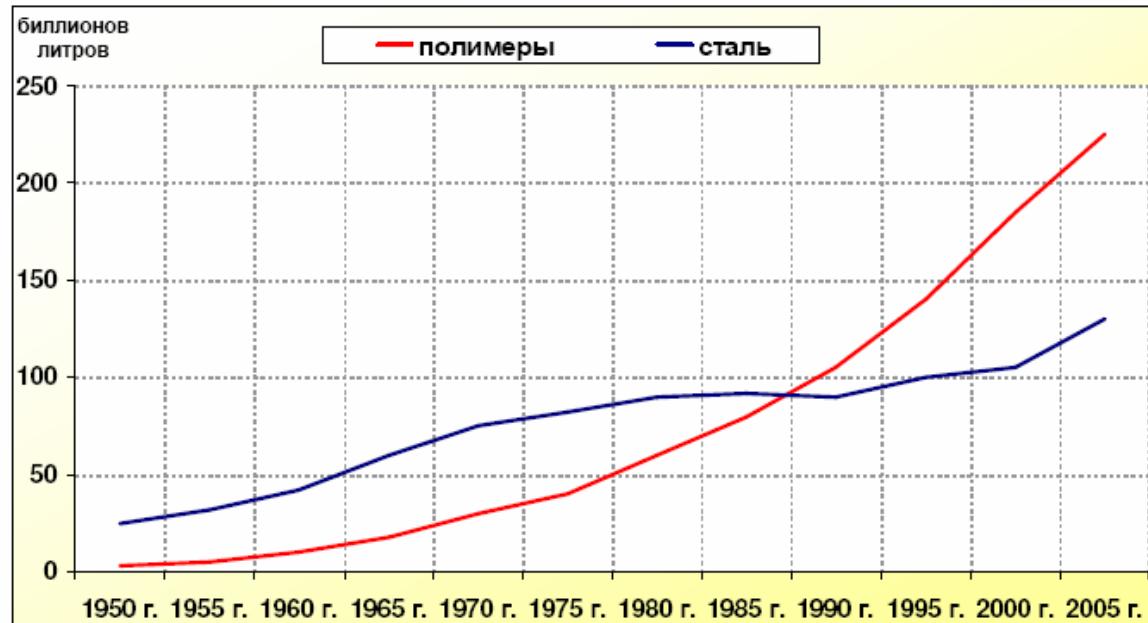
До 1980 г.: конструкционные материалы (пластмассы, резины, клеи, волокна и т.д.).

После 1980 г.: функциональные материалы (проводящие полимеры, полимеры для оптики, для медицины, суперадсорбенты).

После 2000 г.: smart polymers.

Крупнотоннажное производство

Производство полимеров и стали в мире



по данным
Polyurethane Magazine FAPU, Германия

1 кг полимеров = 1 л

литр

8 кг стали = 1 л

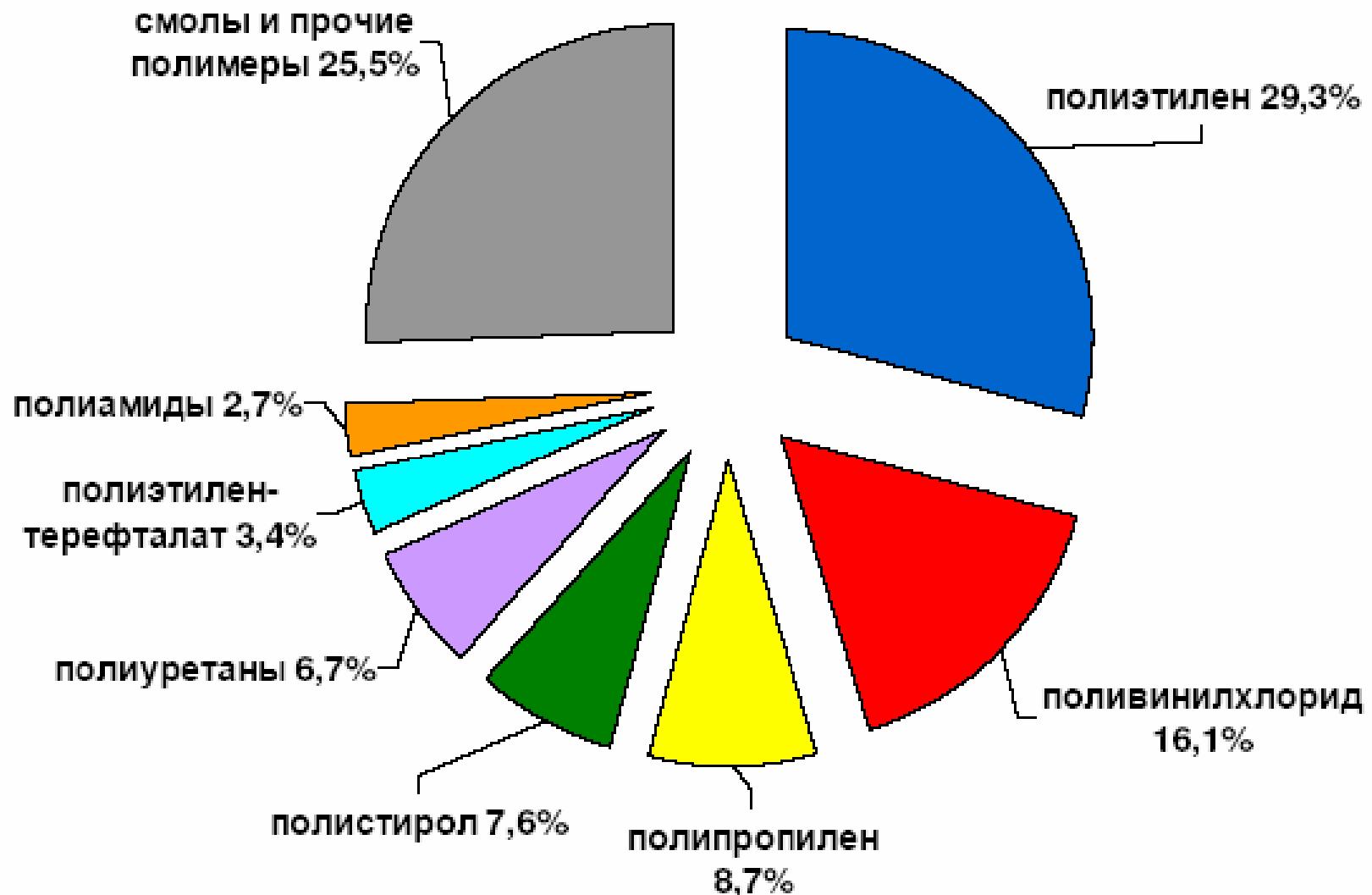
итр

Душевое потребление пластмасс

США	130 кг/чел.
Западная Европа	124 кг/чел.
Япония	100 кг/чел.
Латинская Америка	26 кг/чел.
Восточная Европа	13 кг/чел.



Структура производства пластмасс



ВОЛОКНА

Текстильная и легкая промышленность;
Природные (шерсть, хлопок) и искусственные (нейлон, полизэфиры) волокна

ЭЛАСТОМЕРЫ (КАУЧУКИ)

Авто- и авиационные шины и другие эластичные прокладки

ПЛЕНКИ

Упаковочные материалы; Аудио-, видео- материалы;
Сельское хозяйство (парники)

ПОКРЫТИЯ

Лакокрасочная промышленность;
Мебельная промышленность

КЛЕЙ

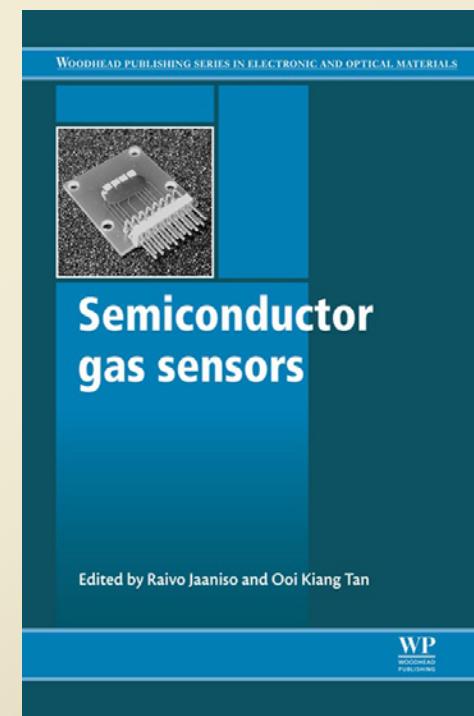
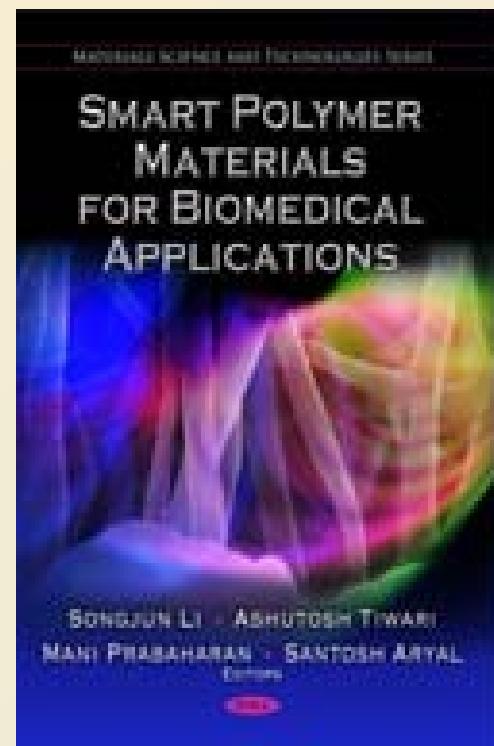
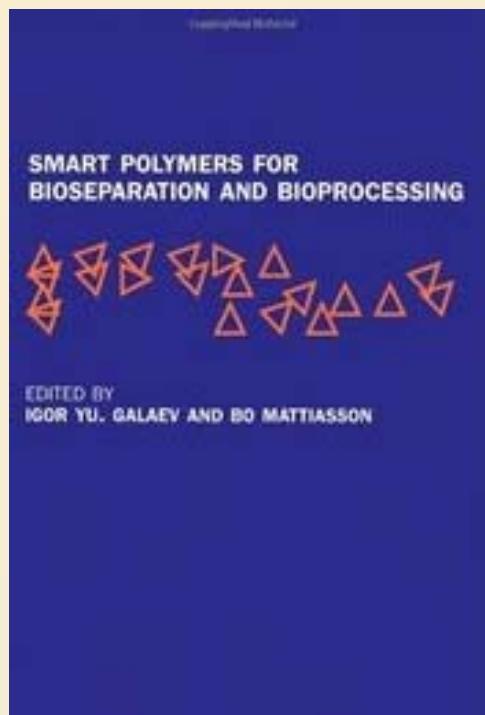
Разнообразные виды промышленности

БУМАГА

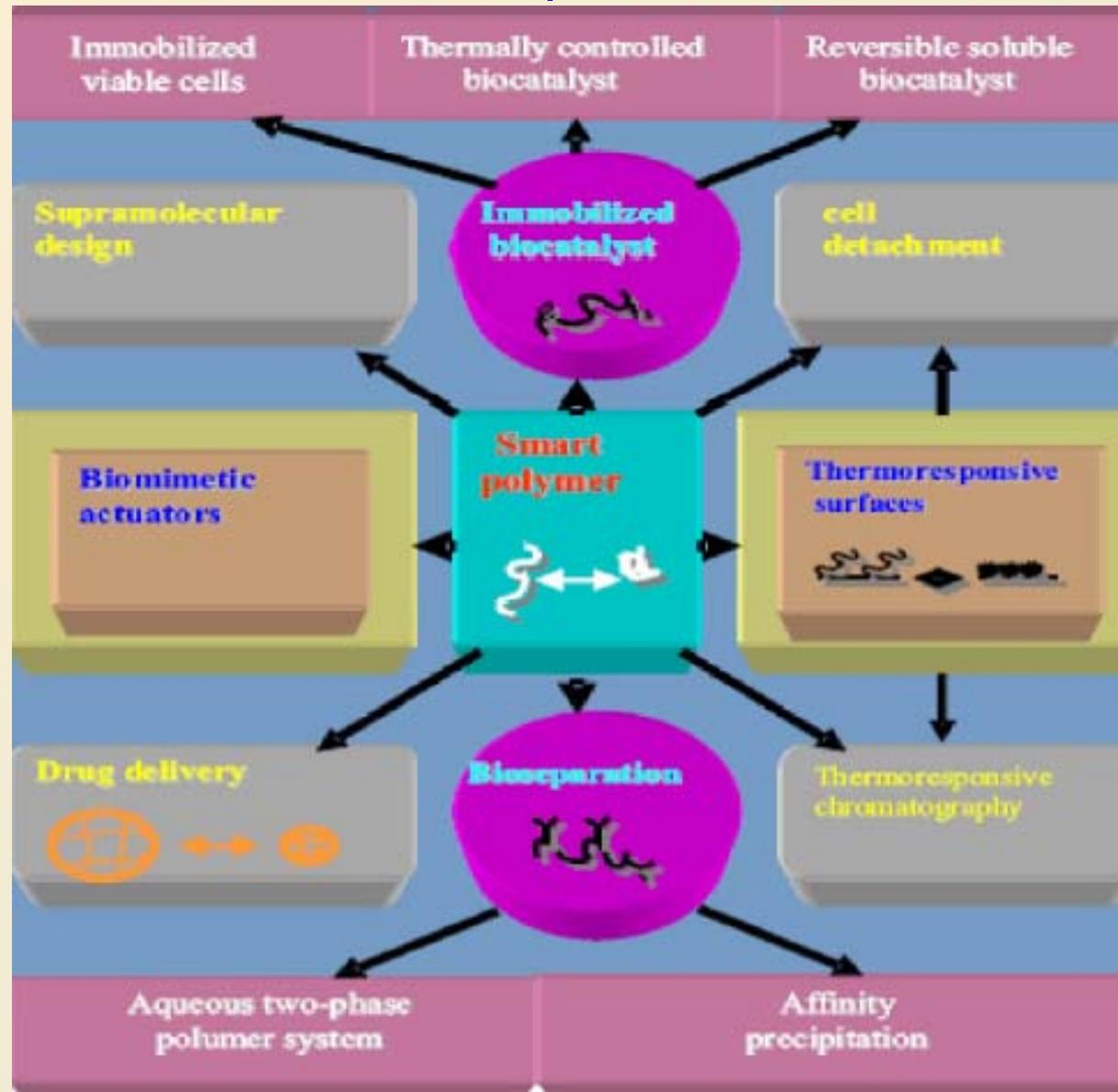
Целлюлозно-бумажная промышленность

Малотоннажное производство – smart polymers

Smart materials are defined as materials that exhibit a *fast, repeatable, reversible* and *significant* change in at least one of their physical properties in response to an external stimulus.



Smart polymers в биотехнологии и биоинженерии





Smart sunglasses
switch optical state,
powered by a cell
battery

fully colored state (a)



fully transparent
state (b)

Виклад теоретичного матеріалу

- 1. Загальні особливості ВМС, їх практичне значення, історія науки про ВМС, характеристика навчальної дисципліни „Хімія високомолекулярних сполук”**
- 2 . Хімічна будова та класифікація макромолекул**
- 3. Молекулярна маса полімерів**
- 4. Конфігурація макромолекул**
- 5. Конформації та гнучкість макромолекул**
- 6. Агрегатні і фазові стани полімерів**
- 7. Реологія полімерних матеріалів**
- 8. Розчини високомолекулярних сполук**
- 9. Поліелектроліти**

Виклад теоретичного матеріалу

- 10. Методи дослідження та фракціонування полімерів**
- 11. Ланцюгова полімеризація**
- 12. Співполімеризація**
- 13. Поліконденсація**
- 14. Перетворення циклів у лінійні макромолекули**
- 15. Хімічні перетворення полімерів**
- 16. Деструкція і стабілізація полімерів**
- 17. Окремі представники полімерів**
- 18. Методи переробки полімерів у вироби**

Контроль

6 семестр: поточний контроль, контрольні роботи, залік

7 семестр: практикум з колоквіумами, екзамен

Література на сервері хімічного факультету

- 1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения.
Любое издание (2003-2010).**
- 2. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры /
Пер. с англ. под ред. акад. В.Б. Кабанова. М.: Наука, 1990.**
- 3. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров:
Учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2003.**
- 4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для
вузов. М.: Высшая школа, 1992.**

Додаткова література на сервері хімічного факультету

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ.. - М.: Мир, 1974. 614 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Любое издание.

Література в ЦНБ

1. Хімія високомолекулярних сполук: навчальний посібник / І.К. Іщенко, Н.І. Гуляєва, Л.В. Мірошник та ін. Харків: ХНУ, 1998.
2. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Издания после 1975 года.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981. – 650 с.