

Хімія високомолекулярних сполук

Лектори

Холін Юрій Валентинович

Захаров Антон Борисович

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»

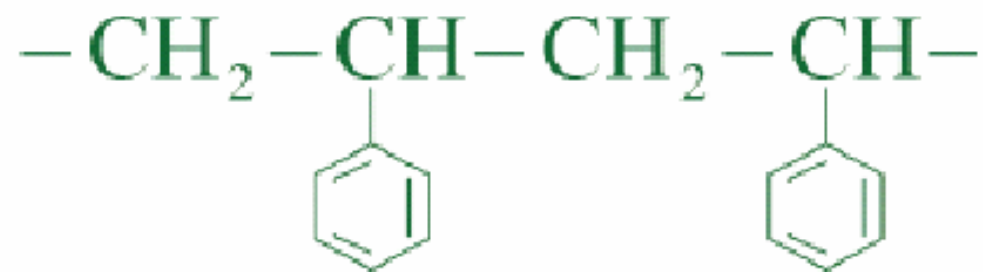
Химическая энциклопедия, т. 3, с. 636

Герман Штаудингер, 1920

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



полиэтилен



полистирол



поливинилхлорид



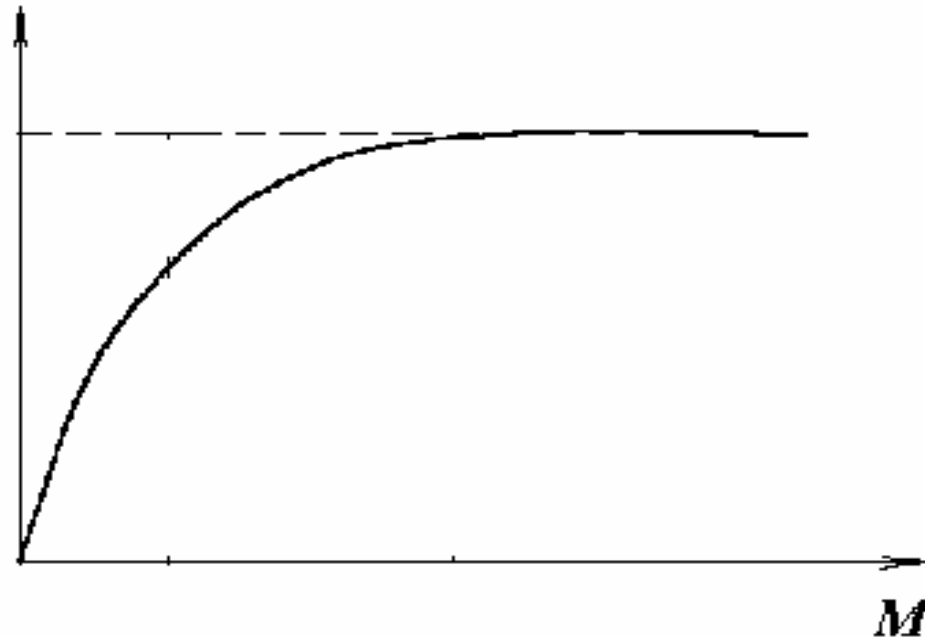
ИЮПАК: Полимер

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



1912-2006

- Создатель "остовной" гипотезы и метода молекулярного наслаивания (химической сборки),
- создатель концепции химии высокоорганизованных веществ,
- ректор ЛТИ им. Ленсовета и ЛГУ им. А. А. Жданова



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ИЗДАТЕЛЬСТВО С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
1996

Химия изучает вещество, организованное на трех структурных уровнях: молекулярном, макромолекулярном и надмолекулярном.

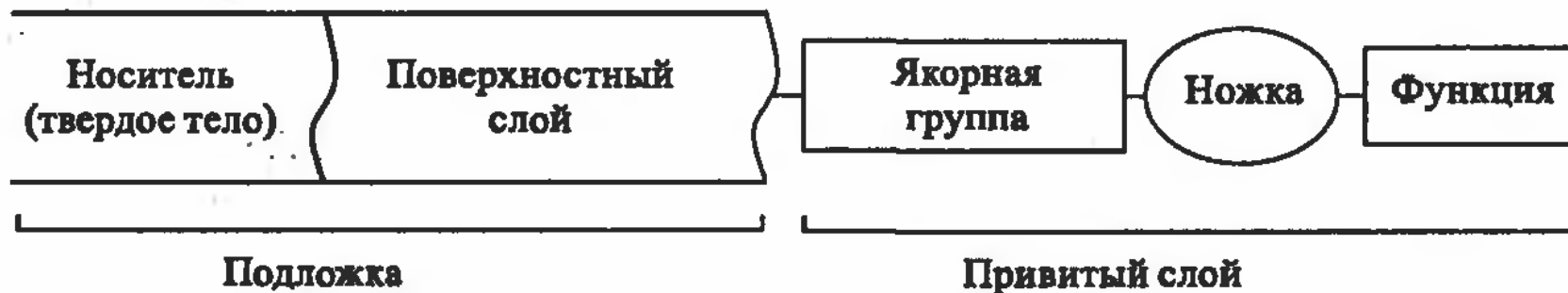
Ее основным общепризнанным законом является закон постоянства состава индивидуальных химических соединений.

Но странное дело — опыт не оставляет сомнения в том, что этому закону подчиняются только низкомолекулярные соединения.

ХИМИЯ ПРИВИТЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Под редакцией докт. хим. наук
Г.В. Лисичкина

Допущено Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 011000 - Химия, специализирующихся в области химии поверхности по специализациям: 011001 - Аналитическая химия, 011014 - Коллоидная химия, 011019 - Химия твердого тела, 011029 - Химическое материаловедение



Привитый слой макромолекулярен. Его следует рассматривать как своеобразную макромолекулу (надмолекулу), образованную поверхностным слоем подложки и привитыми группами и являющуюся носителем химических свойств модифицированных поверхностей.

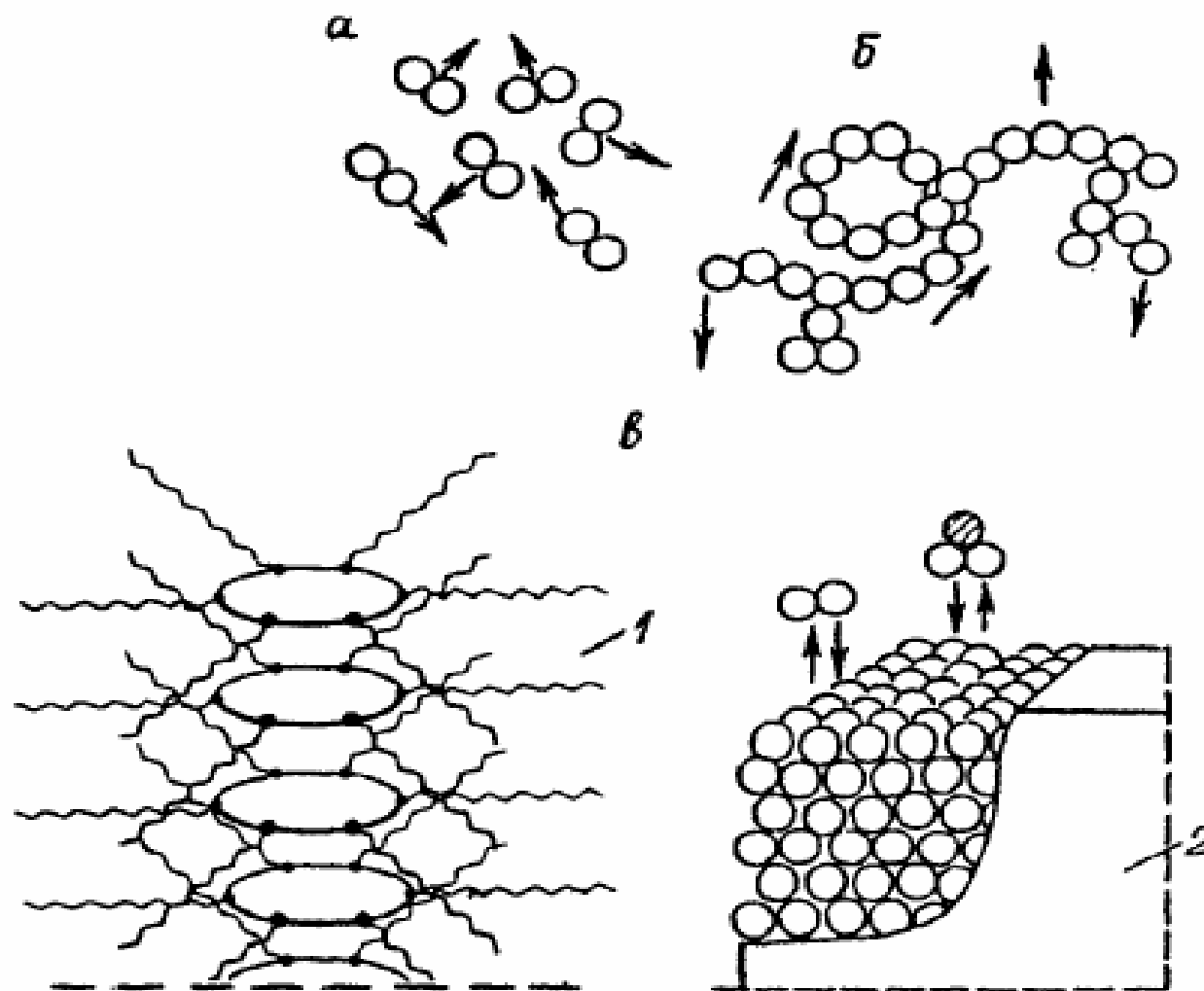
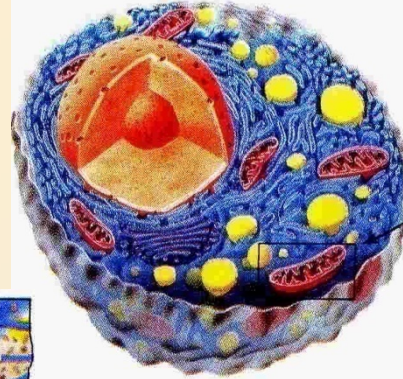


Рис. 2.1. Структурные единицы вещества, организованного на молекулярном, макромолекулярном и надмолекулярном структурных уровнях.

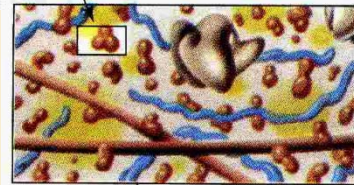
a — молекула; *б* — макромолекула (фрагмент); *в* — надмолекулы двух видов: *1* — полимолекулярная ассоциация по Лёну, *2* — твёрдое тело (фрагмент).

Роль макромолекул в структурной иерархии биологических систем

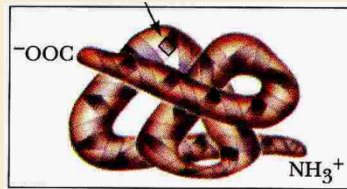
Клетка



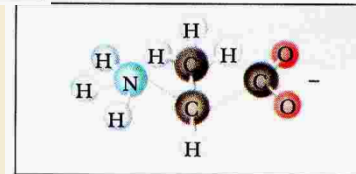
Органеллы клетки (ядро, митохондрии, хлоропласты, вакуоли, аппарат Гольджи и т.д.)



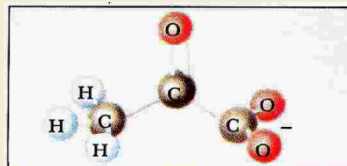
Супрамолекулярные комплексы (рибосомы, цитоскелет, многоферментные комплексы) $10^6 \div 10^9$ а.е.м.



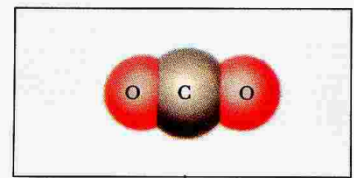
Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, липиды), $10^3 \div 10^9$ а.е.м.



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.



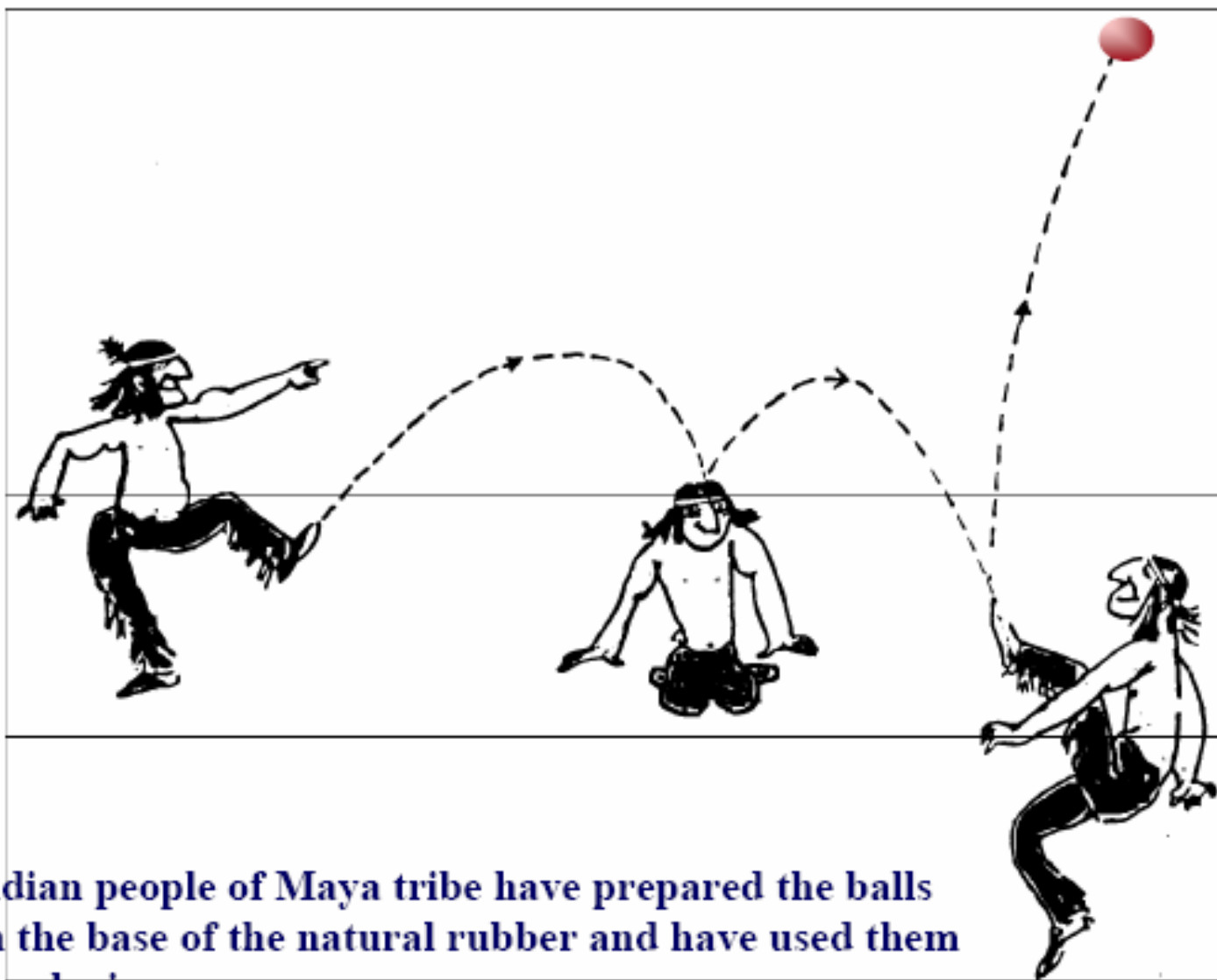
Малые неорганические молекулы (H_2O , CO_2 , NH_3 , O_2), $18 \div 64$ а.е.м.

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

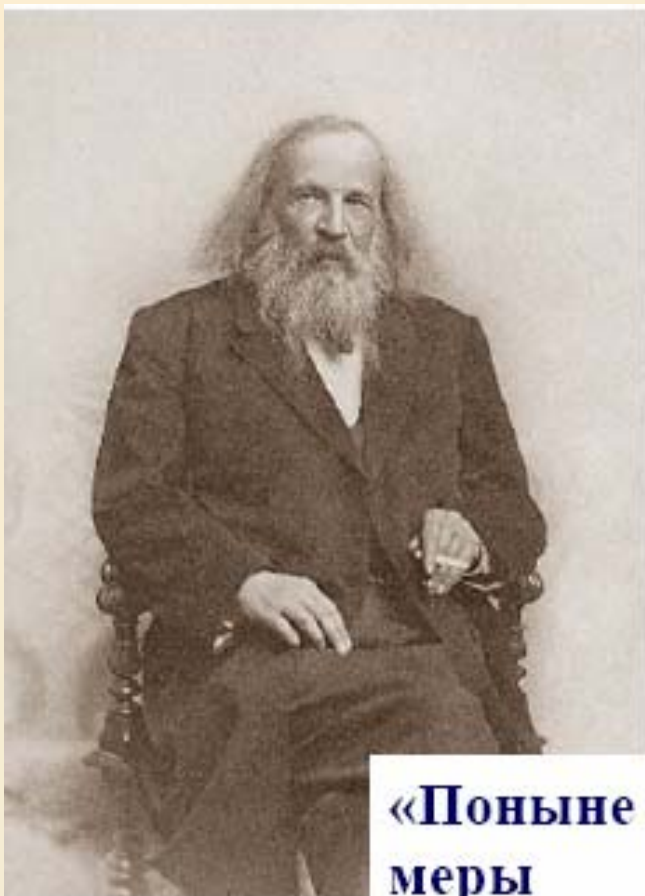


Чарльз Гудьир
(1800-1860)

... 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)

«Понине 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)

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

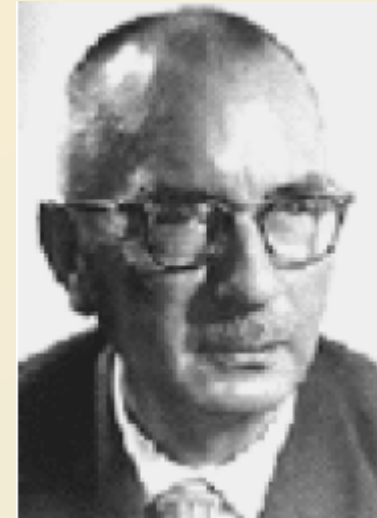


Карл Циглер

Джулио Натта

1954: синтез
стереорегулярных полимеров

Нобелевская премия 1963 г.



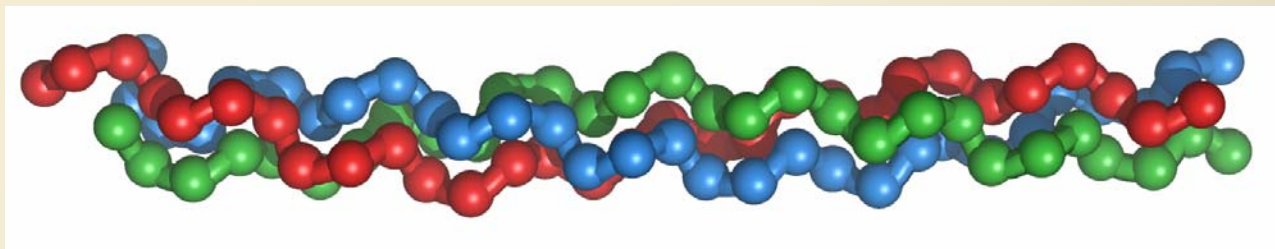
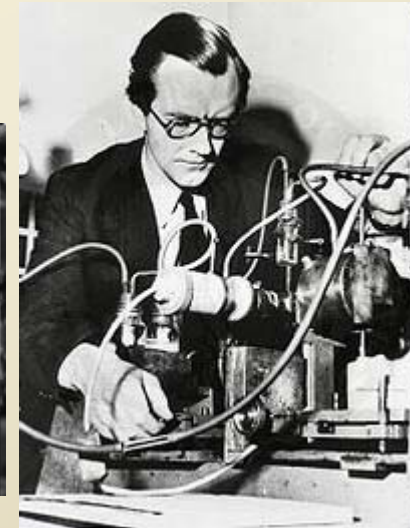
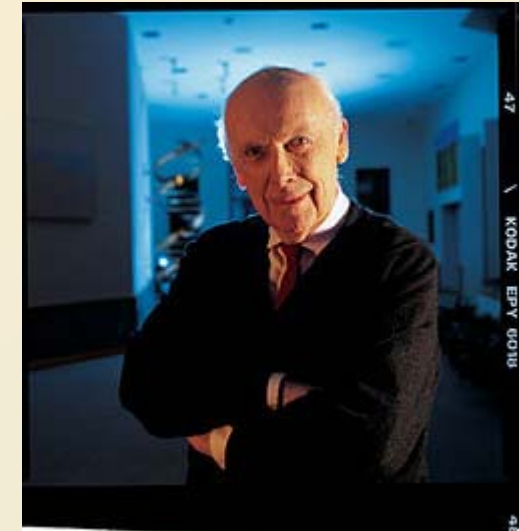
Розалинда Франклин

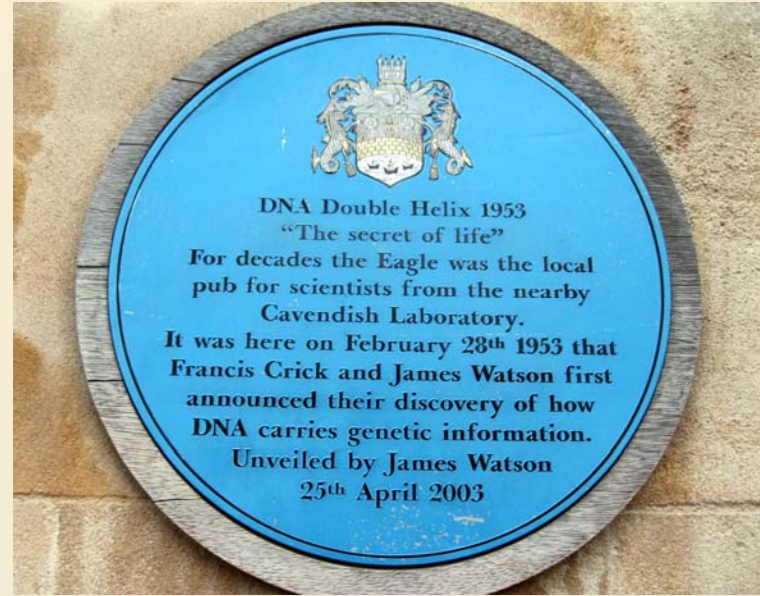
Джеймс Вотсон

Фрэнсис Крик

1951 – 1953: открытие
структуры ДНК

Нобелевская премия 1962 г.
по физиологии и медицине
(Джеймс Вотсон, Фрэнсис Крик,
Морис Уилкинс)





Пол Флори (1910-1985)

Статистическая теория
растворов полимеров.

Уравнение Флори-Хаггинса.
Температура Флори.

1953: «Основы химии
полимеров»

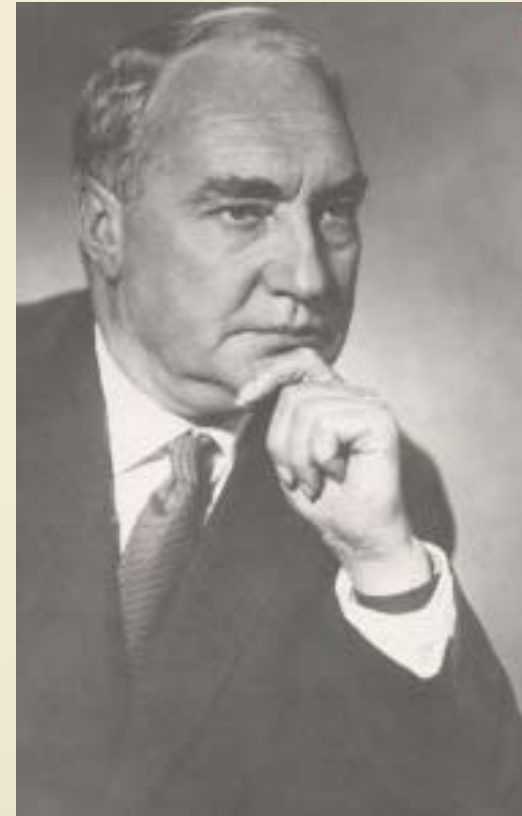
1969: «Статистическая
механика цепных молекул»

Нобелевская премия 1974 г.



Валентин Алексеевич Каргин (1907—1969)

- 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.

Поворотнo-изомерный
механизм гибкости
полимерных цепей.





Алан Хигер, Алан Мак-Диармид, Хидэки Сиракава

1977: Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene $(\text{CH})_n$

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.

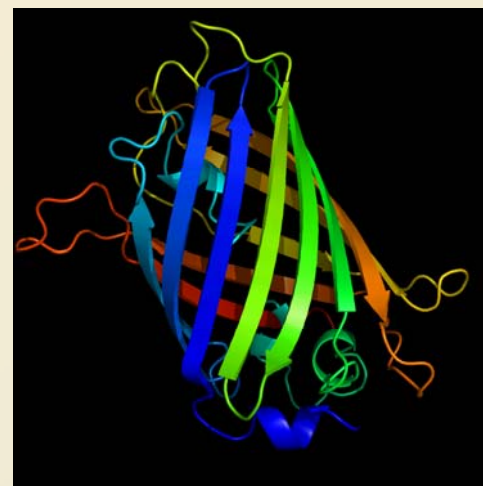
2006: Механизм копирования клетками генетической информации.

Нобелевские премии по химии

2008: открытие зелёного флуоресцентного белка

зеленые светящиеся поросята

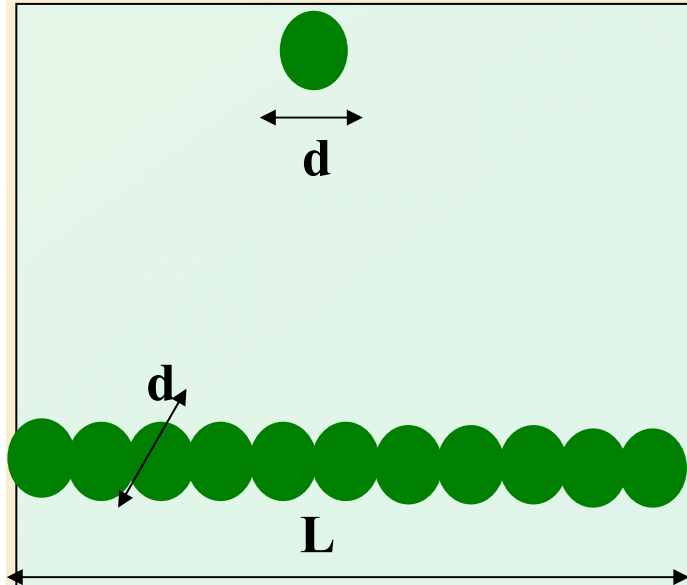
единственные в мире свиньи,
у которых даже сердце и
внутренние органы зеленого цвета



Флуоресцентные
белки в
визуализации
заболеваний

Специфічні властивості ВМС

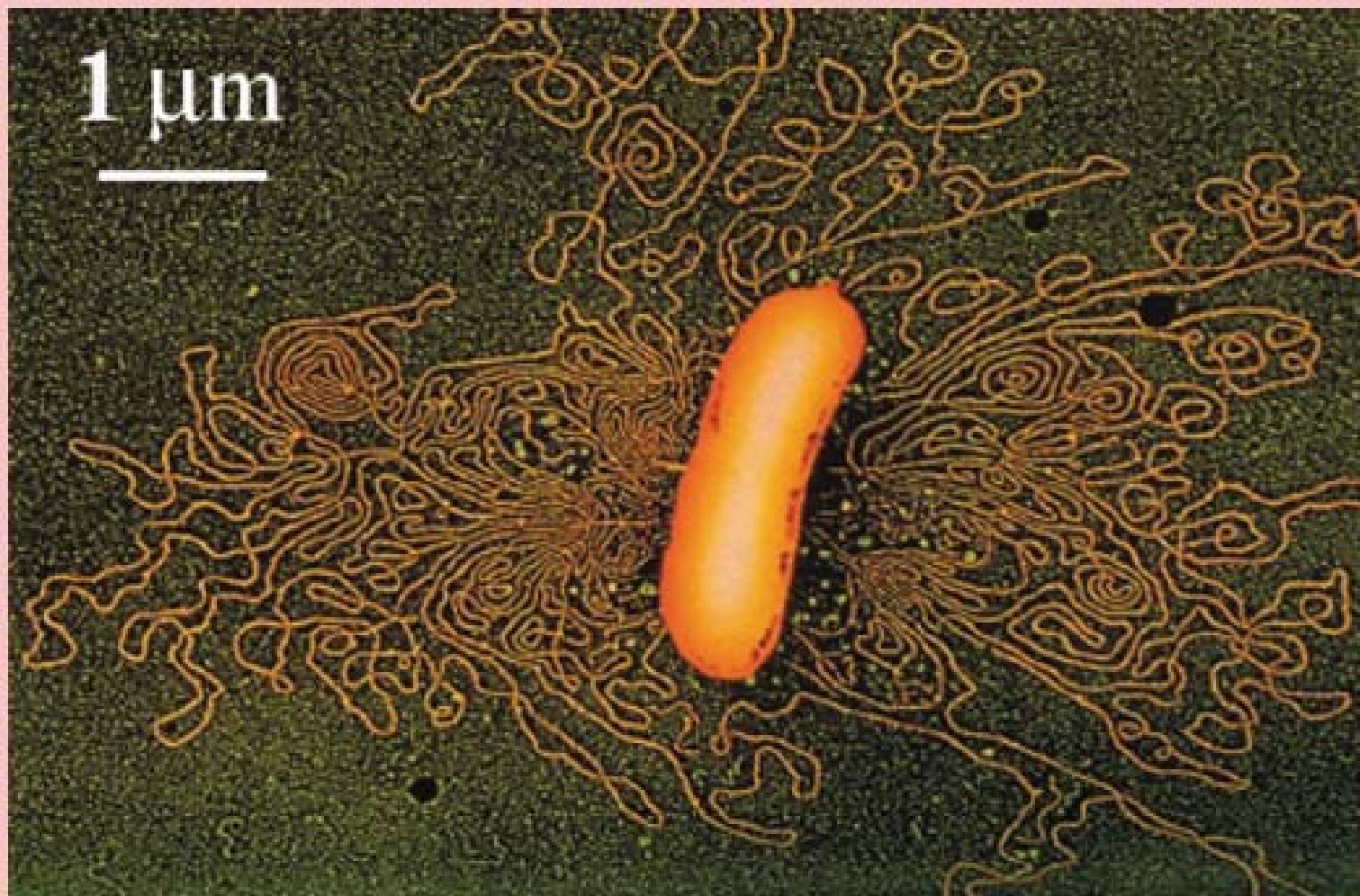
ГИГАНТСКАЯ АСИММЕТРИЯ



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 $L/d \sim 1$).

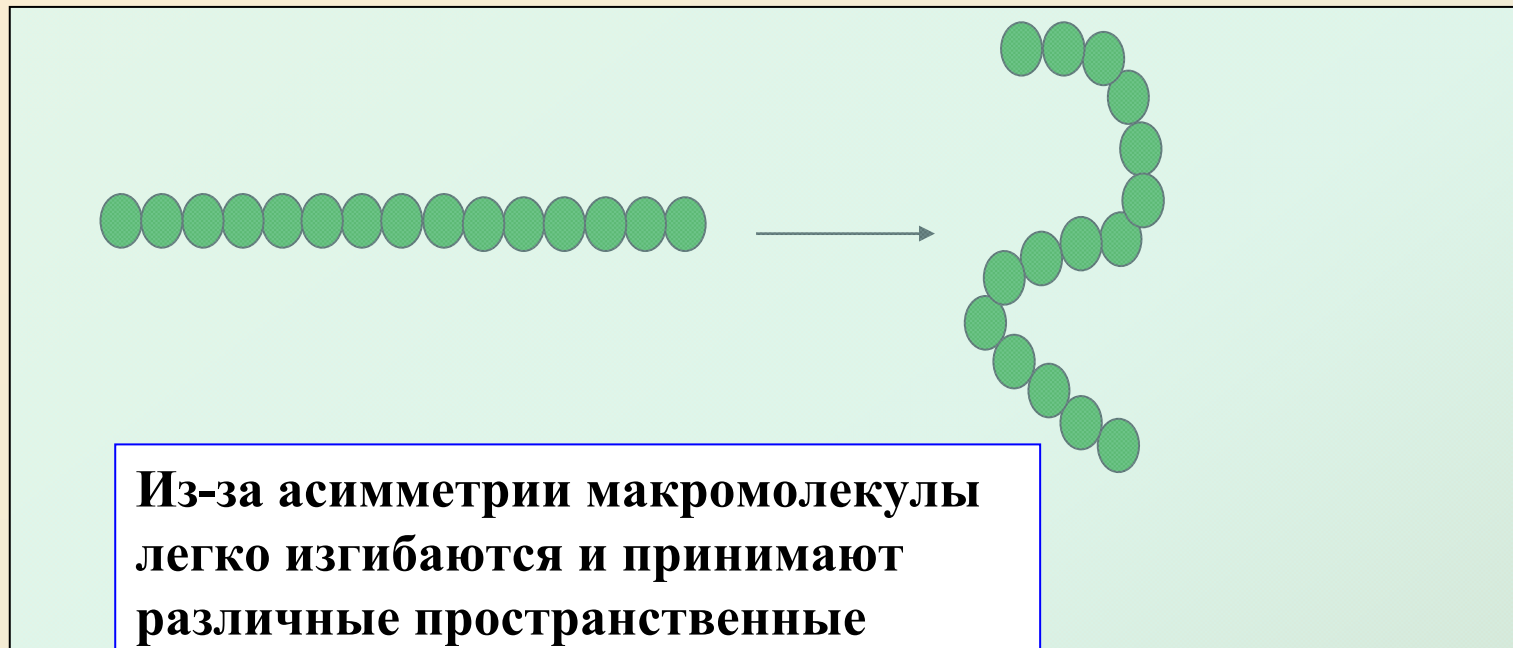


Электронная фотография бактериальной ДНК, частично выпущенной из нативной клетки (*Dictionary of Science and Technology*, Christopher Morris, ed., San Diego, CA: Academic Press, 1992).

Специфічні властивості ВМС

Следствие асимметрии макромолекул – их

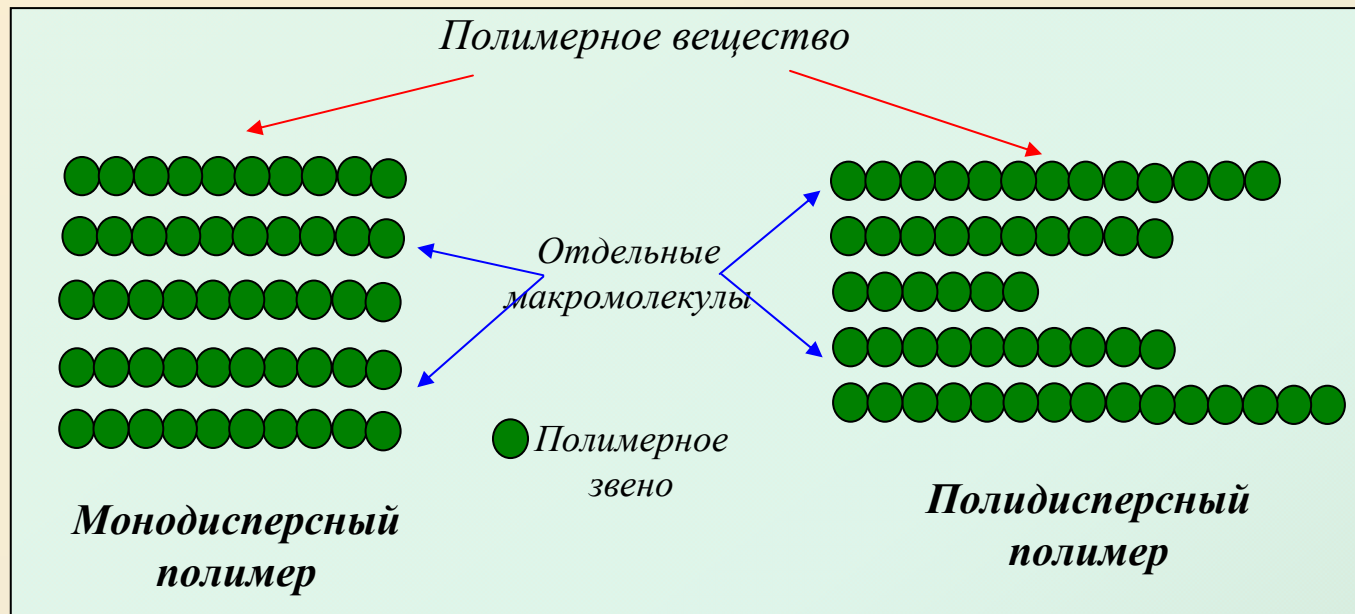
ГИБКОСТЬ



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

Специфічні властивості ВМС

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ

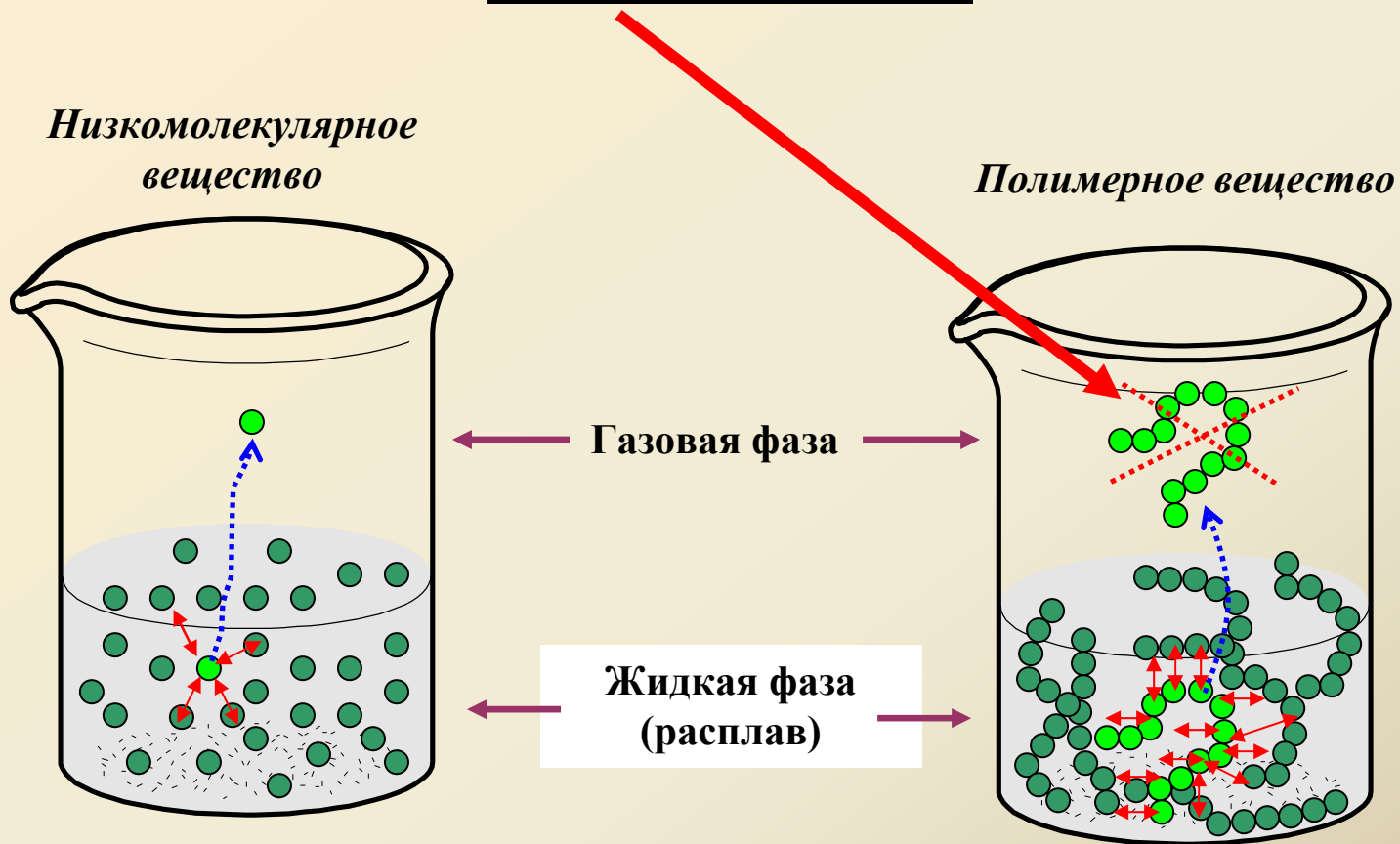


Причины полидисперсности

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

Специфічні властивості ВМС


ОТСУТСТВИЕ ГАЗООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ



Специфічні властивості ВМС

ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Закон Гука


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

σ Напряжение
 E Модуль упругости

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

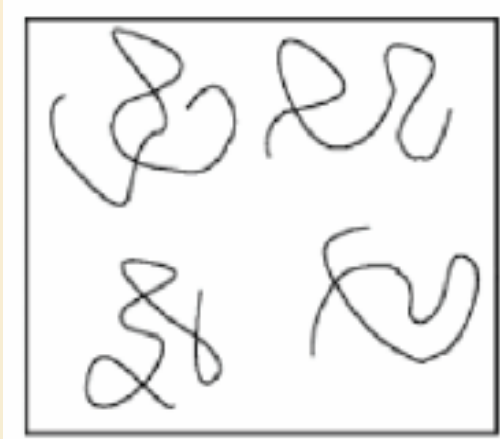


Модуль упругости

	E , кг/мм ²
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

Специфічні властивості ВМС

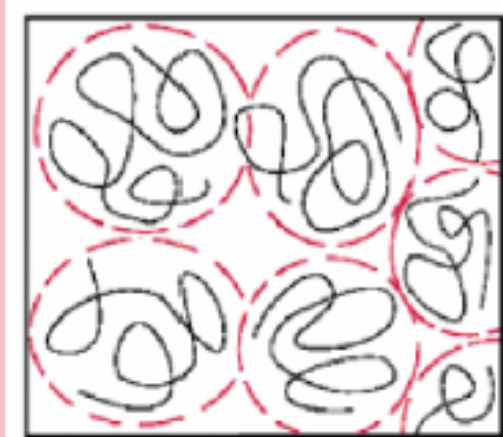
Образование вязких растворов уже при низких концентрациях полимера, существование полуразбавленных растворов



разбавленный
раствор



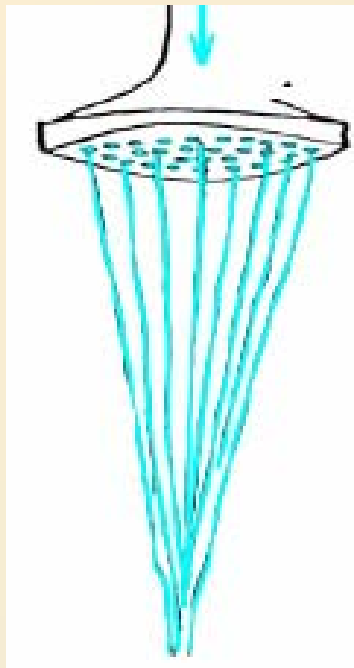
полуразбавленный
раствор



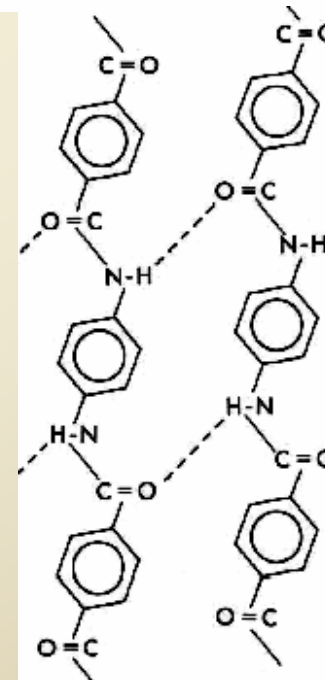
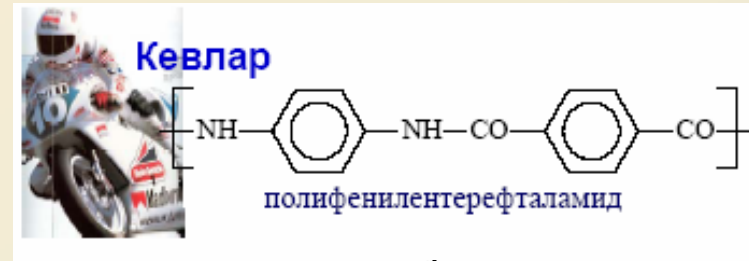
переход (**кроссовер**)
от разбавленного к
полуразбавленному
режиму

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

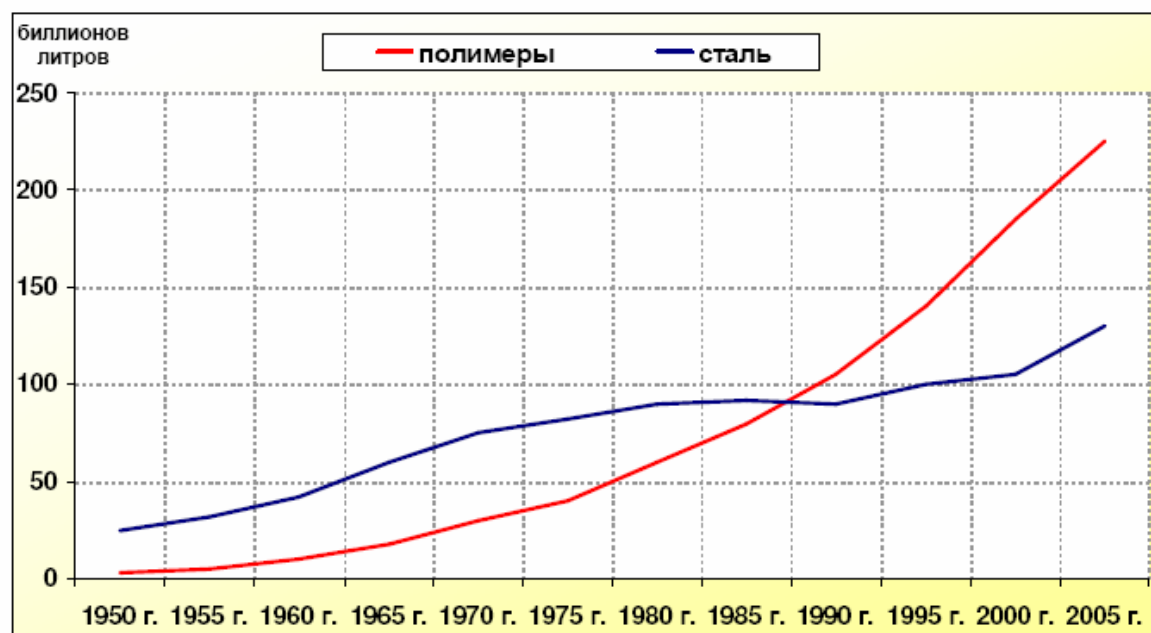
До 1980 г.: конструкционные материалы (пластмассы, резины, клеи, волокна и т.д.).

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

После 2000 г.: smart polymers.

Крупнотоннажное производство

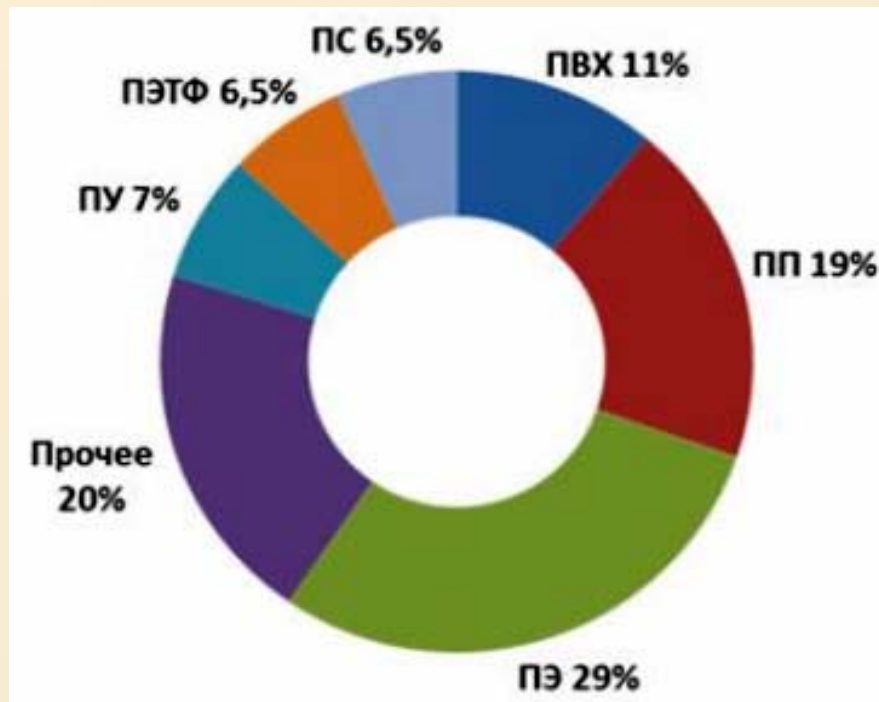
Производство полимеров и стали в мире



по данным
Polyurethane Magazine FAPU, Германия

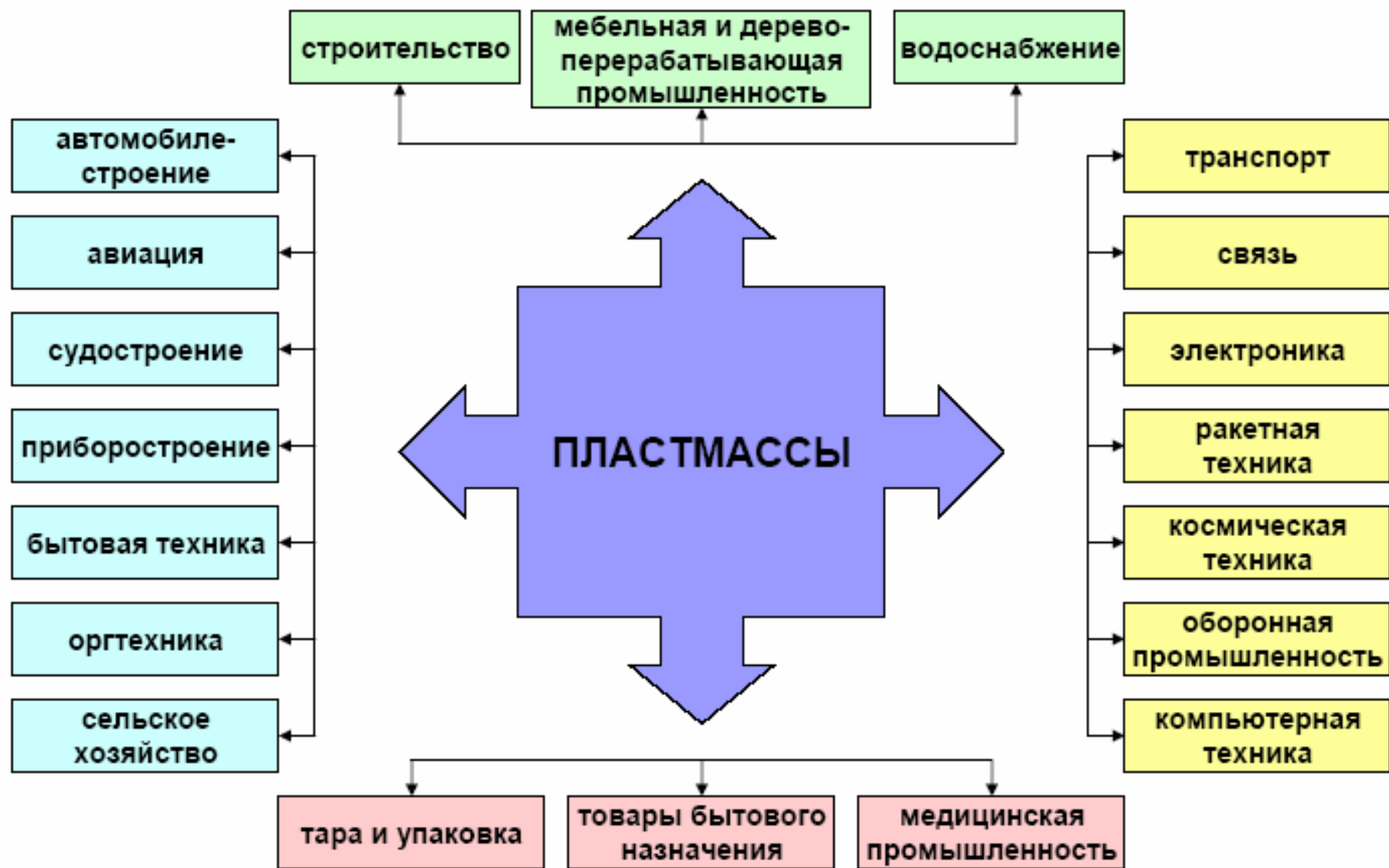
1 кг полимеров = 1 литр
8 кг стали = 1 литр

Мировое производство полимеров: ~ 250 млн. т



Душевое потребление

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



ВОЛОКНА Текстильная и легкая промышленность;
Природные (*шерсть, хлопок*) и **ис**скуственные (*нейлон, полиэфиры*) волокна

ЭЛАСТОМЕРЫ Авто- и **а**виационные шины и другие эластичные прокладки
(*КАУЧУКИ*)

ПЛЕНКИ Упаковочные материалы; **А**удио-, **в**идео- материалы;
Сельское хозяйство (*парники*)

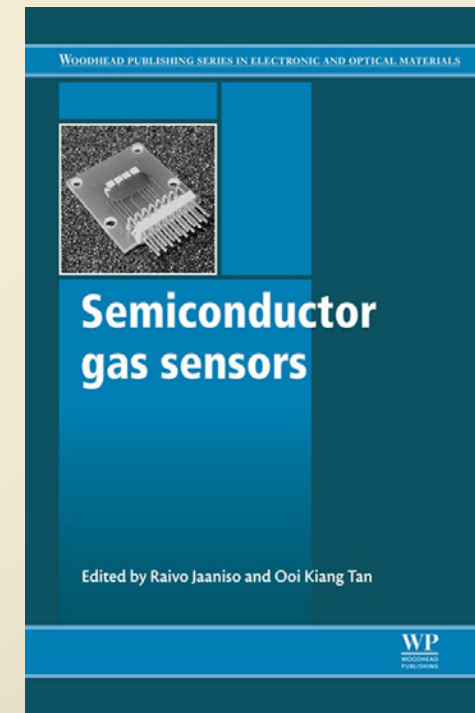
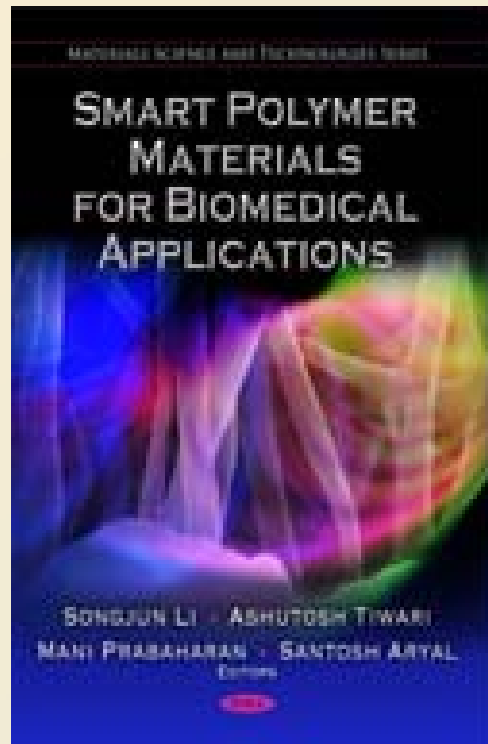
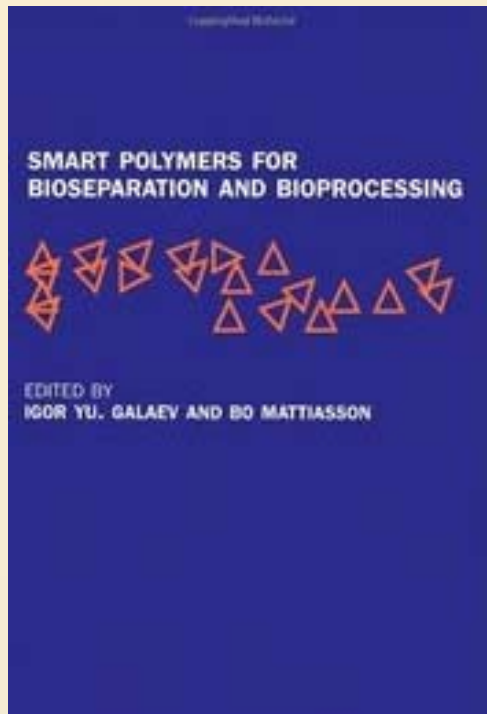
ПОКРЫТИЯ Лакокрасочная промышленность;
Мебельная промышленность

КЛЕЙ Разнообразные виды промышленности

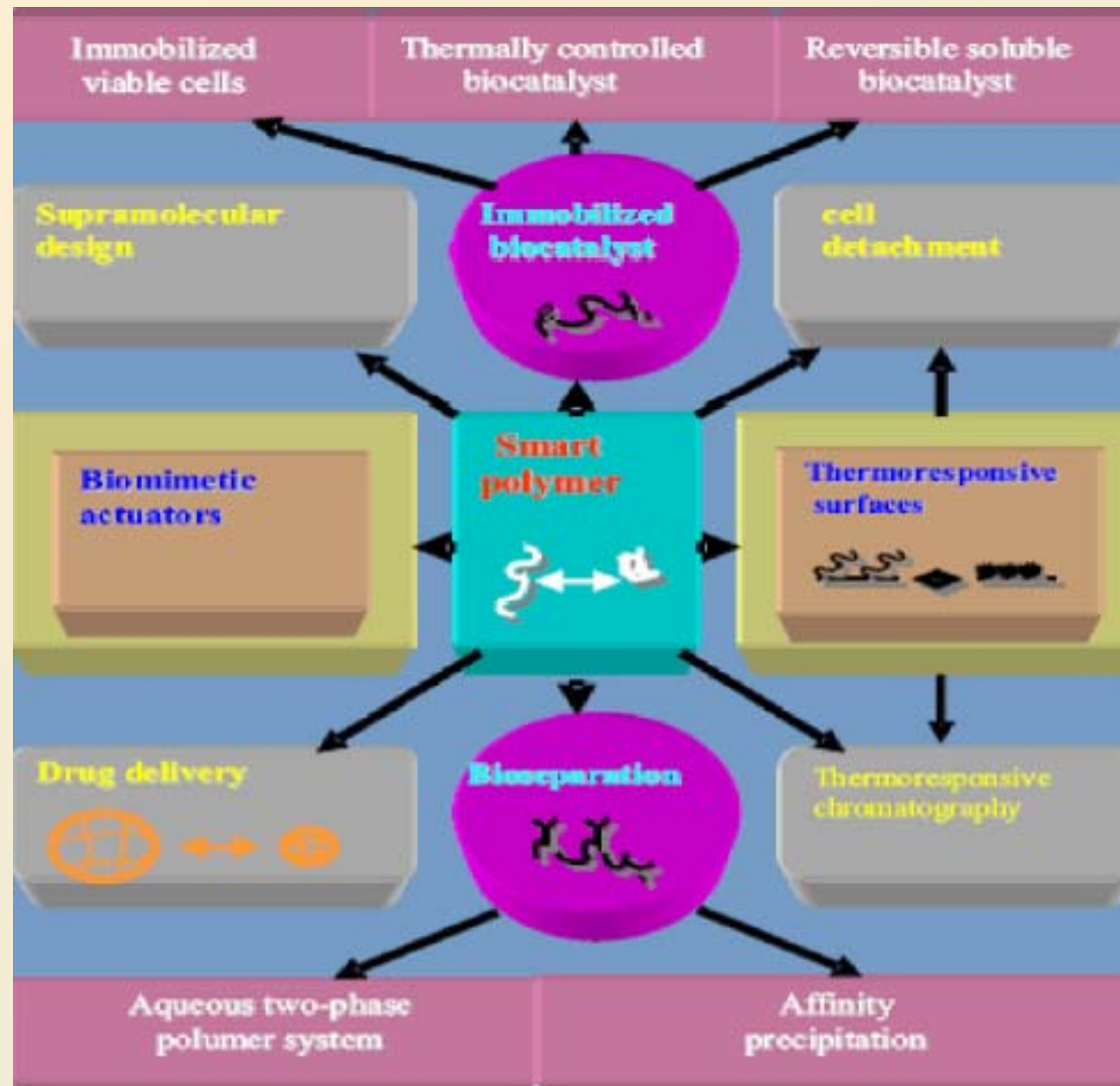
БУМАГА Целлюлозно-**б**умажная промышленность

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, підсумкова залікова робота

7 семестр: практикум з колоквиумами, семестровий 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. Стрєпихеев 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.