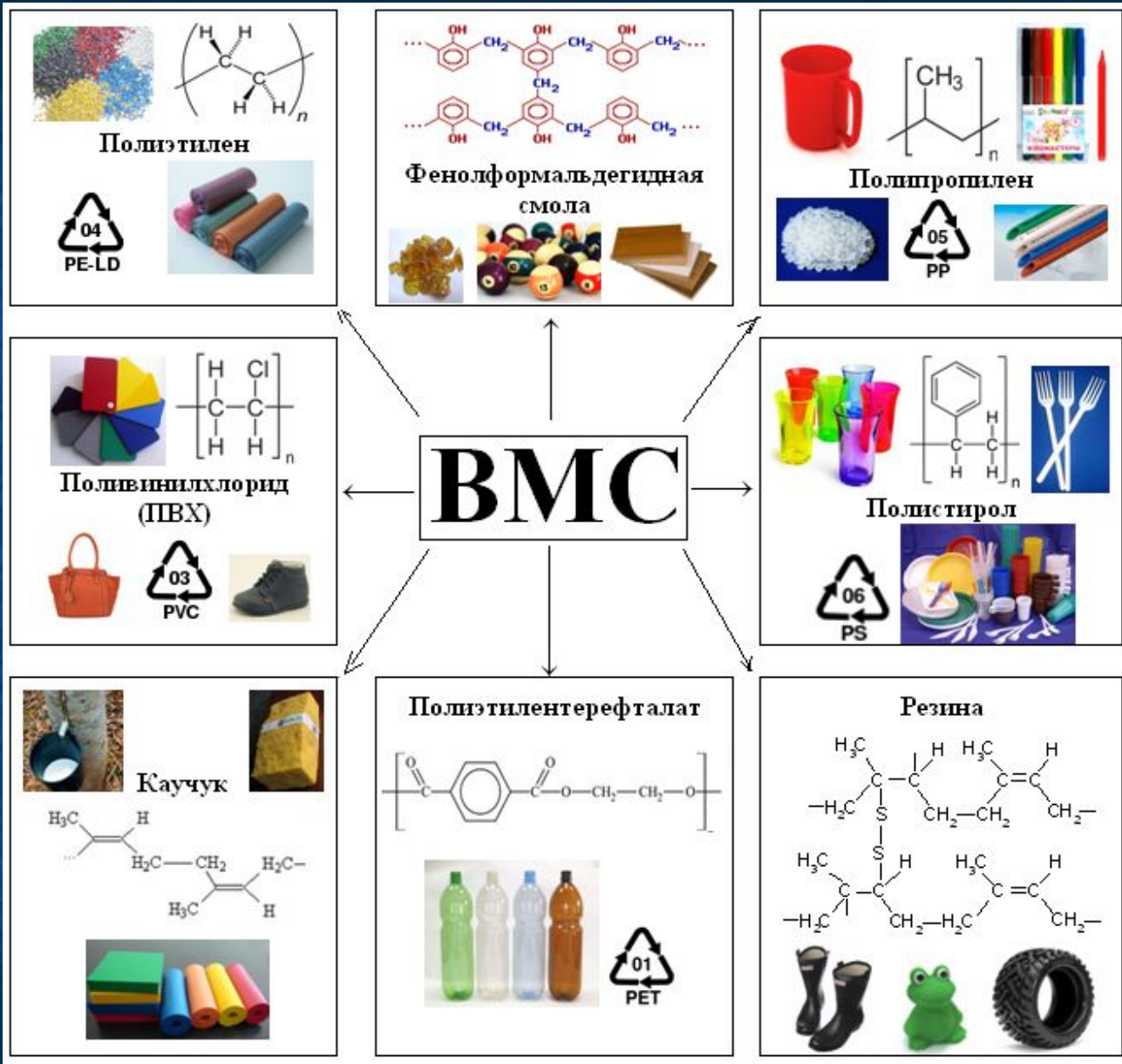


ХИМИЯ

ВМС



План лекции

1. Значение ВМС
2. История развития химии ВМС
3. Общие понятия химии ВМС
4. Классификации ВМС

**Только вода и воздух
распространены на земном
шаре также широко, как
высокомолекулярные
соединения.**

Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А.,
Слонимский Г.Л. Основы химии ВМС

Значение ВМС

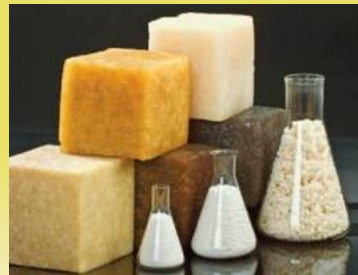
1

Пластические
массы и
органические
стекла



2

Синтетические
каучуки



3

Синтетические
и искусственные
волокна



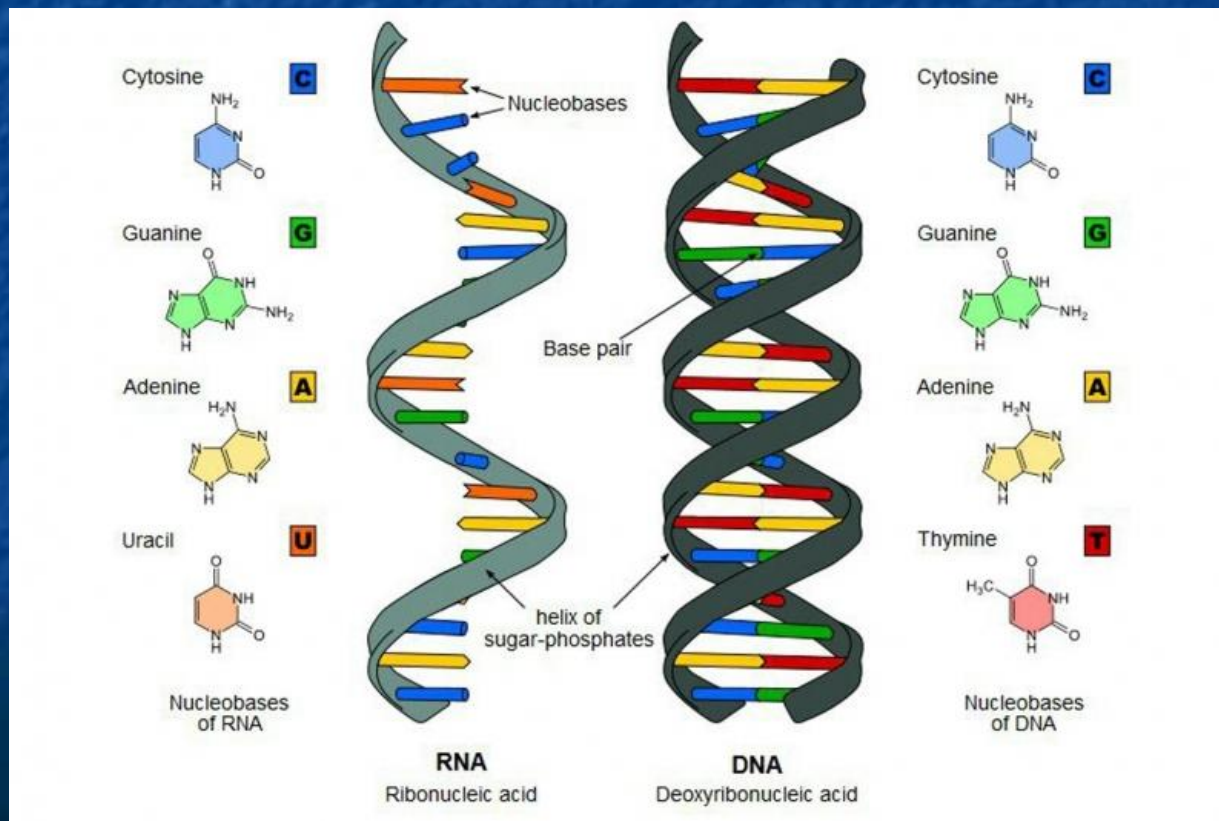
4

Пленки и
декоративно-
защитные
покрытия
(краски, лаки,
эмали)



Биополимеры

Нуклеиновые кислоты способны кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне;



Биополимеры

Мышечные белки

способны превращать химическую энергию в механическую работу за счет сократительной функции

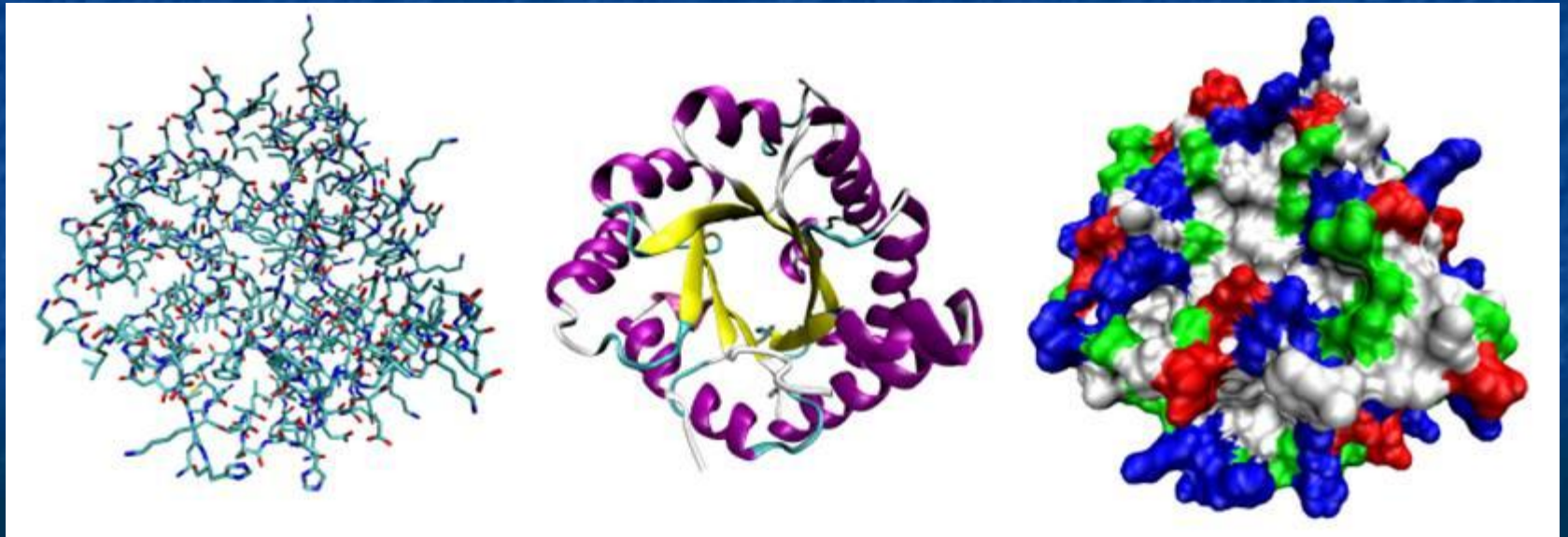


Алехина Е.А.



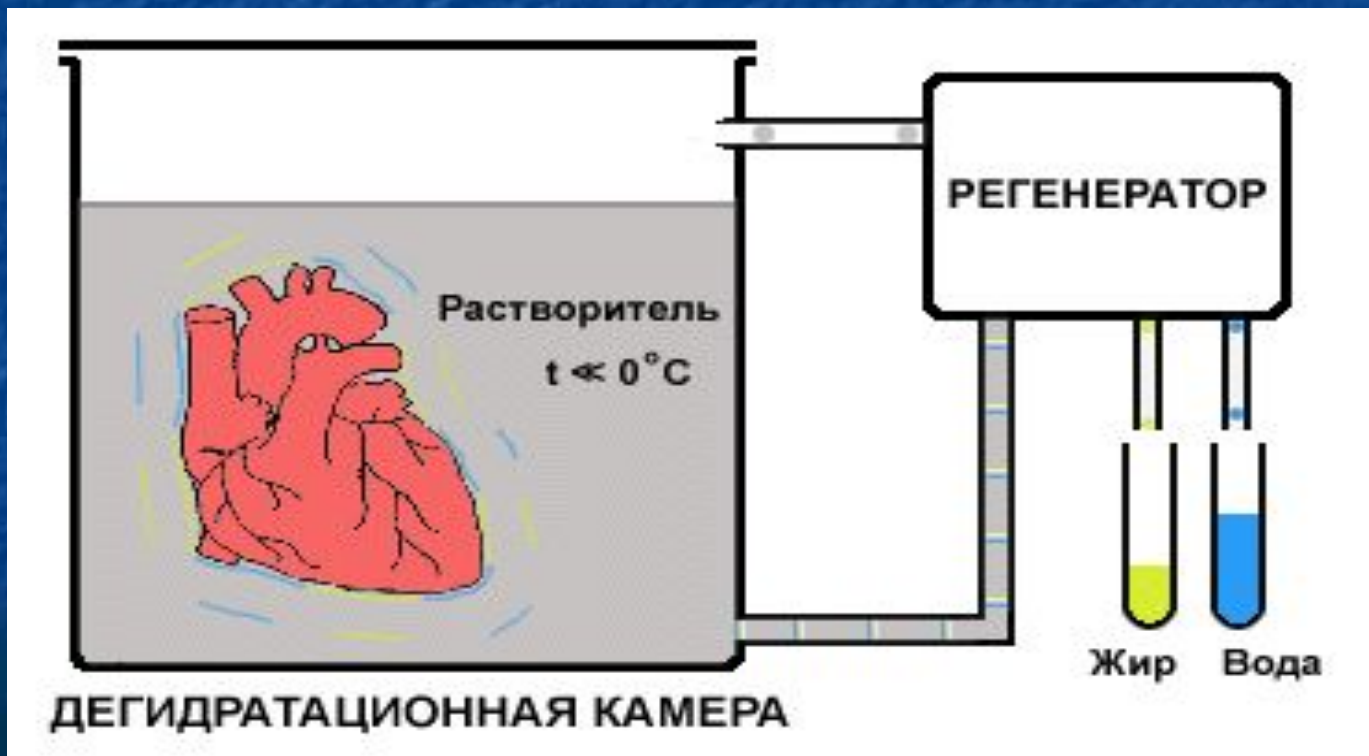
Биополимеры

Ферменты и глобулярные белки осуществляют в живой природе все химические реакции обмена, распада и синтеза за счет каталитической функции.



Применение полимеров

Производится замена воды и липидов в биологических тканях на прозрачные полимеры и СМОЛЫ

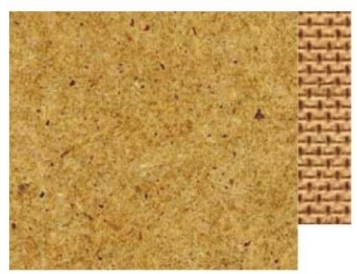
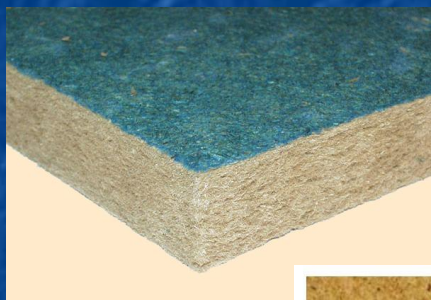


Отрасли применения полимеров

- приборо- и машиностроение,
- радио- и электротехника,
- телевидение,
- жилищное строительство,
- судо-, авто-, самолето- и ракетостроение;
- промышленность строительных материалов.



Древесноволокнистые (ДВП) и древесностружечные (ДСП) материалы



ДСП

ДВП

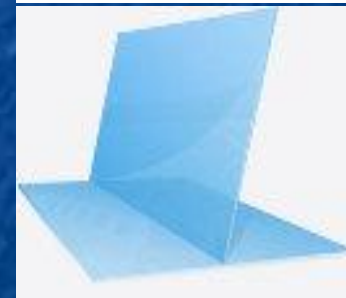


Стеклопластики

готовятся пропиткой стеклоткани синтетическими смолами с последующим прессованием в листовом материале исключительной прочност

Лучшие сорта стеклопластиков превосходят по прочности некоторые сорта легированных сталей.

Стеклопластики в 5 раз легче стали и в 2 раза легче алюминия.

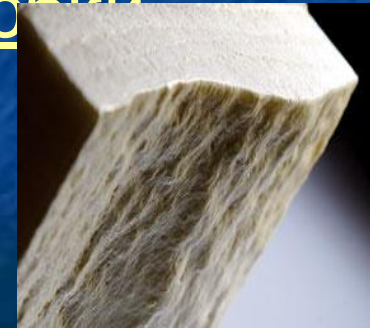


Пенопласты или поропласты

дешевы, прочны, непроницаемы для воды, газов и похожи на застывшую пену.

Пенопласты получают в результате заполнения большей части их объема воздухом или азотом.

Пенопласты необычайно легки. Некоторые из них в 700 раз легче стали, в 100 раз легче воды и в 25 раз легче пробки



Ионообменные смолы (ИОНИТЫ)

обладают способностью очищать от примесей питьевую воду, различные медикаменты и антибиотики



Алехина Е.А.



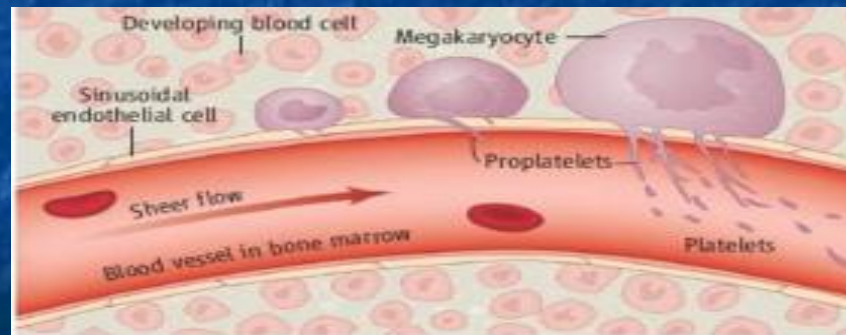
Пластмассы в хирургии

- Замена пораженных участков кровеносных сосудов, трахей, бронхов и даже пищевода пластмассовыми трубками.
- Искусственные кровеносные сосуды обладают бактерицидным действием.
- Синтетический полимерный клей склеивает кости и быстро излечивает переломы.



Пластмассы в хирургии

- Специальные водорастворимые полимеры с успехом могут заменить до 30 % человеческой крови. Такую синтетическую кровь можно переливать любому человеку, независимо от особенностей крови больного.



История развития химии ВМС

Термин «**полимерия**» введен в науку **Й. Берцелиусом** в **1833 г.** для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества одинакового состава имеют различную молекулярную массу.

Например, **этилен** и **бутилен**,
кислород и **озон**



История развития химии ВМС

- Первые упоминания о синтетических полимерах относятся к 1838 г. (поливинилхлорид) и 1839 г. (полистирол).
- Созданная в 1861 г. А.М. Бутлеровым теория химического строения обеспечила бурное развитие органической химии и, как следствие, — химии ВМС.
- До конца 20-х гг. XX в. наука о полимерах развивалась главным образом в русле интенсивных поисков способа синтеза каучука (Г. Бушарда, У. Тилден, И. Л. Кондаков, О. В. Лебедев и др.).



История развития химии ВМС

- В 30-х гг. были доказаны механизмы реакций полимеризации и поликонденсации – способов получения полимеров (С. С. Медведев, Г. Штаудингер, У. Карозерса и др.).
- С развитием физической химии и появлением новых методов исследования (рентгенография, электронография) стало возможно изучение строения и свойств ВМС.



История развития химии ВМС

- В 20-30-е гг. появилась коллоидная теория строения ВМС, затем мицеллярная теория К. Мейера и Г.Марка.

Согласно этой теории в ее первоначальном виде, ВМС построены из мицелл – жестких пучков макромолекул, степень полимеризации которых около 100.

- Автором принципиально новых представлений о полимерах как о веществах, построенных из макромолекул, был Герман Штаудингер (1881-1965).



Недостатки теории Штаудингера

- Отрицая способность макромолекулы к ассоциации, невозможно было объяснить особенности процессов растворения, а также свойства полимеров в твердом состоянии и в растворах;
- Представление о макромолекулах как о жестких палочками также оказалось несостоятельным



История развития химии ВМС

- В 40-х – 60-х гг. значительный вклад в исследование закономерностей поликонденсации, теорию растворов полимеров и статистическую механику макромолекул внес П. Флори.
- На основе его работ созданы методы определения строения и свойств макромолекул по данным измерения их вязкости, седиментации и диффузии.



История развития химии ВМС

- В России прогресс химии ВМС был связан с требованиями развития производства и связано с именами: С. С. Медведева, А. П. Александрова, В. А. Каргина, К. А. Андрианова.
- В начале 60-х гг. XX в. благодаря исследованиям Валентина Алексеевича Каргина и его школы (В. Кабанов, Н. Платэ и др.) появилось новое направление в химии полимеров, основанное на возможности изменения реакционной способности мономеров путем их кристаллизации или связывания в комплексы с другими веществами.



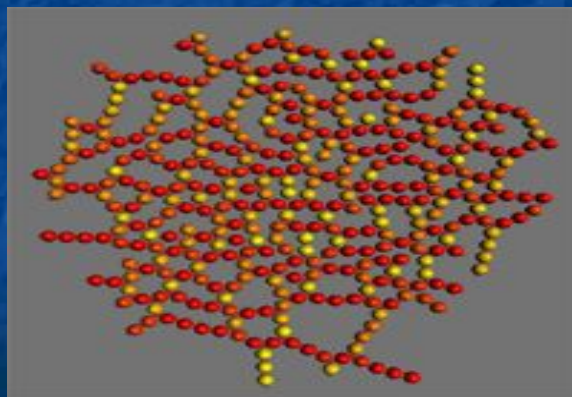
История развития химии ВМС

- Начиная с 60-х гг. XX в. были получены полиолефины, элементоорганические ВМС, синтетические каучуки различных видов и др.
- К концу XX в. количество синтетически полученных ВМС достигло десятков тысяч, среди них – разнообразные пластмассы, волокна, лаки, клеи, краски и многое другое. Недаром XX в. был назван веком полимеров.
- Последние годы ознаменовались блестящими успехами в изучении строения и функций важнейших биологически активных полимеров.



Общие понятия химии ВМС

Высомолекулярные соединения получили свое название вследствие большой молекулярной массы, отличающей их от низкомолекулярных соединений.



	<p>Вещества (по массе)</p>	
<p>Низкомолекулярные (НМС), (мономеры)</p>	<p>Олигомеры</p>	<p>Высокомолекулярные (ВМС)</p>
<p>Вещества, обладающие молекулярной массой < 500</p>	<p>Вещества с промежуточными и значениями молекулярной массы</p>	<p>Все вещества, молекулярная масса которых превышает 5000</p>



Отличия ВМС от НМС

- ВМС часто реагируют медленнее или быстрее НМС аналогичного строения;
- Часто процессы замещения или присоединения протекают не до конца;
- Иногда наряду с основной идут побочные реакции, изменяющие характер функциональных групп и препятствующие основному процессу;
- ВМС способны резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов.



Отличия ВМС от НМС

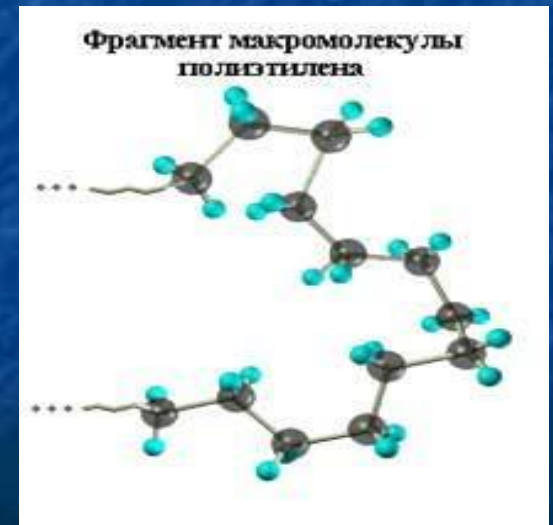
Наиболее отличаются ВМС от НМС своими физическими свойствами (вязкость, гибкость, растворимость и др.), методы их исследования также отличны, что послужило поводом выделения отдельной науки – химии ВМС.



Химия ВМС

раздел химии, занимающийся изучением состава, строения, свойств и целенаправленным синтезом веществ с большой молекулярной массой.

- Молекулы ВМС называют **макромолекулами**, а химию ВМС – химией макромолекул или **макромолекулярной химией**.



- **Высокомолекулярные соединения (ВМС)** — это природные и синтетические вещества с большой молекулярной массой, от нескольких тысяч до нескольких миллионов.
К этим соединениям относят все полимеры.
- **Полимеры** — высокомолекулярные соединения (ВМС), молекулы которых (*макромолекулы*) состоят из большого числа повторяющихся группировок, или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями.



Классификации ВМС

1. По химическому составу
2. По составу и строению цепи
3. По источникам получения (по происхождению)
4. Классификация природных ВМС
5. По методам синтеза
6. По механизмам полимеризации
7. По областям применения
8. По топологии, геометрии скелета полимера
9. Типы сополимеров



1. По химическому составу

<div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 20px;"> ВМС </div>		
Органические	Неорганические	Элементоорганические
Содержат связи С-Н и функциональные группы	Не содержат С-Н связей	Содержат, как органические, так и неорганические атомы или группы в основной или боковой цепи
Играют огромную роль в жизни человека, быту, промышленности и др. областях	Широко распространены в минеральном мире – это кварц, алмаз, графит, силикаты	Промежуточная группа между органическими и неорганическими полимерами
$-\text{CH}_2-\text{CHR}-$, R – Ar, Hal,	Линейные модификации серы, селена, карбин Алехина Е.А.	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$



2. По составу и строению цепи

ВМС

гомоцепные

Цепь состоит из одинаковых атомов, Например, *карбоцепные* состоят из атомов углерода

Органические ВМС- натуральный каучук.

Неорганические ВМС - аллотропные модификации углерода.

гетероцепные

Цепь включает атомы разных элементов, могут быть органические (природные и синтетические) и неорганические

Природные: белки, НК, полисахара, лигнин

Синтетические: сложные и простые полиэфиры полиамиды.



Все карбоцепные полимеры представляют собой предельные или непредельные углеводороды или их производные в соответствии с классификацией органических веществ

В зависимости от атома основной цепи делятся на кислородсодержащие, азотсодержащие, серусодержащие и элементоорганические

Предельные углеводороды и их производные: полиэтилен, полипропилен, полистирол, ПВХ, поливиниловый спирт, полиакриламид, полиметиметакрилат

Кислородсодержащие: полисахариды, сл. полиэфиры, НК. *Азотсодержащие:* белки, полипептиды, полиамиды, полиуретаны.



Непредельные углеводороды и их производные:

Полибутадиен, полихлоропрен

Серусодержащие: политиоэфиры, полисульфоны.

Элементоорганические (орг. R в бок. цепи): полисилоксаны, полиалюмоксаны.

Неорганические (полностью): полифосфаты, полиарсенаты

номенклатура

Приставка поли + название исходного мономера

Пример: полиэтилен, поливинилхлорид

Приставка поли + название класса соединений

Пример: полиэфиры, полиамиды и др.

с сопряженной системой связей

Полиацетилены $[-CH=CR-]_n$, полиины $[-C\equiv C-R-C\equiv C-]_n$,
Полинитрилы $[-CR=N-]_n$



3. По источникам получения (по происхождению)

	ВМС	
Природные (биополимеры)	Модифицирован ные (искусственные)	Синтетические
Природный каучук, полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты, гормоны, ферменты, натуральные волокна	ВМС, полученные при химической переработке природных полимеров, прежде всего целлюлозы Ацетатное волокно, искусственный шелк и др.	ВМС, полученные полимеризацией или поликонденсацией волокнообразующих полимеров Капрон, нейлон, полиэтилен и др.
	Алехина Е.А.	



4. Классификация природных ВМС

Природные ВМС (биополимеры)

Органические
(живая природа)

Неорганические
(минеральный мир)

*Растительного
происхождения*

*Животного
происхождения*

Полисахариды, белки,
природный каучук,
полисахариды, лигнин,
белки, пектиновые
вещества, НК

Белки, гормоны,
ферменты,
натуральные волокна,
нуклеиновые кислоты

Основная часть
земной коры состоит
из оксидов Si, Al и др.
многовалентных
элементов, многие из
которых
высокомолекулярны.

Смешанные ВМС

Алехина Е.А.



Смешанные ВМС

Липопротеиды
(комплексы,
содержащие
белки и липиды)

Гликопротеиды
(соединения, в молекулах которых олиго- и полисахаридные цепи ковалентно связаны с пептидными цепями белка.

Липополисахариды (соединения, молекулы которых построены из липида, олиго- и полисахаридов.



ВМС растительного происхождения

Ценные свойства древесины, хлопка, льна, обусловлены содержанием в них **целлюлозы**.

Главной составной частью картофеля, пшеницы, ржи, овса, риса, кукурузы и др. является **крахмал**. Торф, бурый и каменный угли – продукты превращения растительных тканей и также должны быть отнесены к ВМС. Кроме того – это нуклеиновые кислоты.



ВМС животного происхождения

Белки, составная часть почти всех веществ животного мира, (мышц, соединительных тканей, мозга, крови, кожи, волос, шерсти) – высокомолекулярны.

Функции белков разнообразны (защитная, опорная, сократительная, каталитическая, гормональная и др. В обеспечении последних 2-х функций участвуют ферменты и гормоны, имеющие белковую природу).



Неорганические ВМС

- Наиболее распространен в земной коре кремниевый ангидрид $[\text{SiO}_2]_n$ (более 50 % массы земного шара и 60 % наружного слоя земной коры), который залегает в виде кварца, горного хрусталя, аметиста, песка.
- Полимерный оксид алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$ встречается в виде минерала корунда и драгоценных минералов – рубина и сапфира.
- Высокомолекулярными являются встречающиеся в природе аллотропные модификации углерода (алмаз, графит, фуллерены).



5. По методам синтеза

ВМС

полимеризация

реакция синтеза полимера в результате разрыва кратных связей или раскрытия циклов молекул мономеров без выделения побочных продуктов

Блоксополимеризация
Сополимеризация

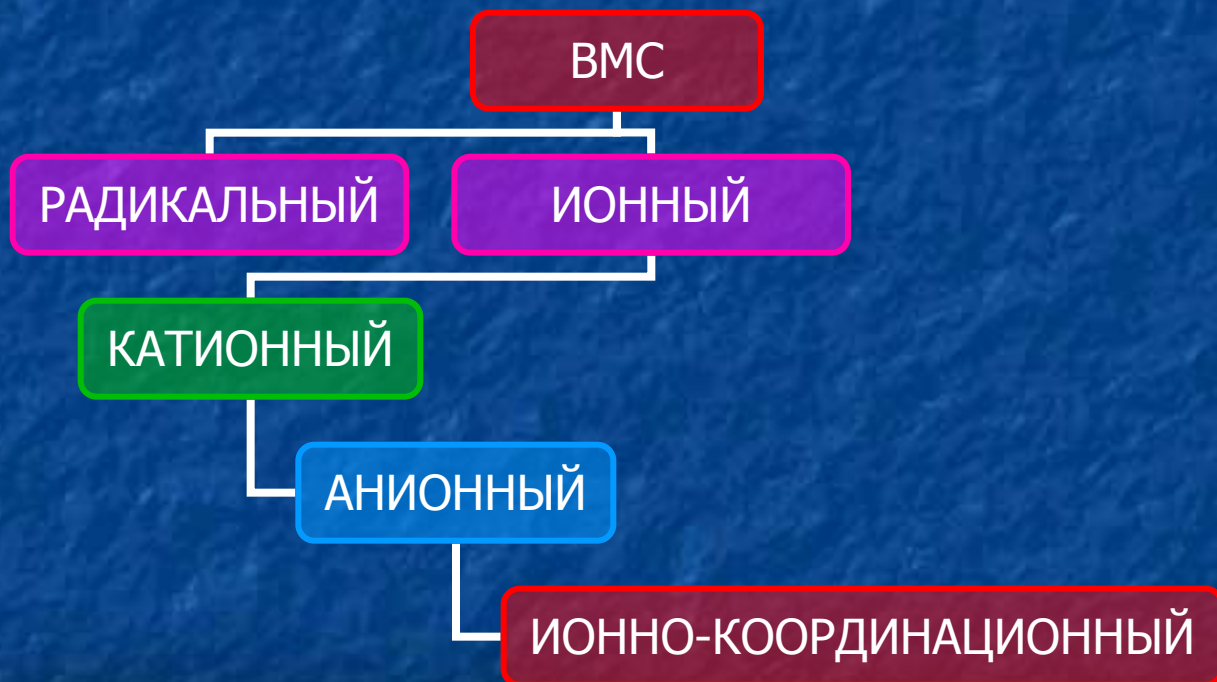
поликонденсация

синтез полимера, основанный обычно на реакциях замещения взаимодействующих между собой мономеров и (или) олигомеров и сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (H_2O , ROH , $HNaI$, H_2 и др.)

Гомополиконденсация,
Дегидрополиконденсация,
Полиприсоединение,,
Сополиконденсация



6. По механизмам полимеризации



7. По областям применения

ВМС		
пластмассы	эластомеры	волокна
конструкционные материалы на основе ВМС, которым при нагревании можно придавать различную форму	полимеры, способные к обратимым высокоэластическим деформациям в широком интервале температур	волокнистые материалы прир. или синтетического происхождения, перерабатываемые в текстильную пряжу или изделие из нее



8. По топологии, геометрии скелета макромолекулы полимера

ВМС

линейные	разветвленные			сшитые (сетчатые)		
	Звездообразные 	Гребнеобразные 	Статистические 	Лестничные 	Пространственные 	Пластинчатые 
1	2	3	4	5	6	7



Линейные

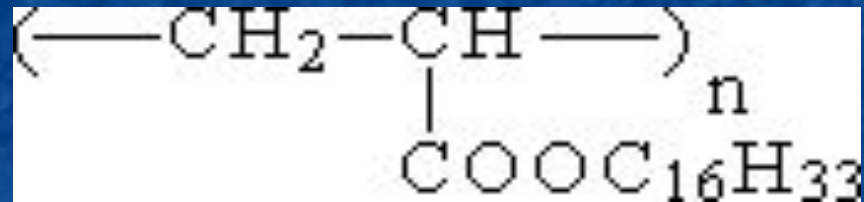
- Основная цепь макромолекул которых состоит из повторяющихся звеньев, соединенных друг с другом в линейную конструкцию. Наглядной моделью макромолекулы линейного полимера может служить достаточно длинное разорванное в одном месте ожерелье.
- К линейным полимерам относятся целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки (казеин, зеин), амилоза и множество синтетических ВМС.

Разветвленные

- Полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых, в отличие от линейных, содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров основной цепи. Предельный случай разветвленных полимеров – звездообразные, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра.

Разветвленные

- К разветвленным относятся также гребнеобразные (рис. 3) полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене, например полигексадецилакрилат:



Статистические разветвленные полимеры являются неупорядоченными .

Сшитые или сетчатые

- Полимеры состоят из макромолекул, образующих пространственную сетку, охватывающую весь образец;
- В сшитых полимерах макромолекулы во многом утрачивают свою индивидуальность. Среди сшитых полимеров различают густо- и редкосшитые, резко различающиеся по своим свойствам.

Сшитые или сетчатые

К сшитым иногда относят, так называемые, "лестничные" полимеры (рис. 5), две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене. Примерами лестничных полимеров являются циклокаучук, некоторые силоксаны.

Паркетные или пластинчатые занимают промежуточное место между линейными и пространственными ВМС (рис.7).

К ним относится, например, графит.

Сшитые или сетчатые

Сетчатые трехмерные полимеры называют пространственными (рис. 6). Примером неорганических пространственных ВМС являются кварц и алмаз, а органических – шерсть.

9. В зависимости от наличия в макромолекулах одного или нескольких различных типов мономерных звеньев

Различают гомо- и сополимеры, состоящие из одного и минимум из двух (или более) типов звеньев



9. Типы сополимеров

Тип полимера	Схема строения макромолекулы
1. Гомополимер	$-A-A-A-A-A-A-A- (-A-)_n$
2. Сополимер (бинарный)	
а) статистический	$-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-$
б) чередующийся	$-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$
в) блочный	$-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-$ $B- -(A)-_n -(B)-_m$



Сополимеры в зависимости от характера расположения звеньев подразделяют на:

а) статистические - мономерные звенья расположены неупорядоченно по цепи;

б) блочные (блок-сополимеры) - линейные макромолекулы состоят из чередующихся последовательностей звеньев (блоков), отличающихся по составу или строению;



- в) чередующиеся (альтернирующие) со строгим чередованием звеньев в цепи;
- г) привитые сополимеры, разветвленные макромолекулы которых состоят из нескольких химически связанных последовательностей мономерных звеньев - основной цепи и боковых ответвлений, различающихся по составу или строению.

