

ЛЕКЦІЯ 1

Тема: Основні поняття хімії високомолекулярних сполук

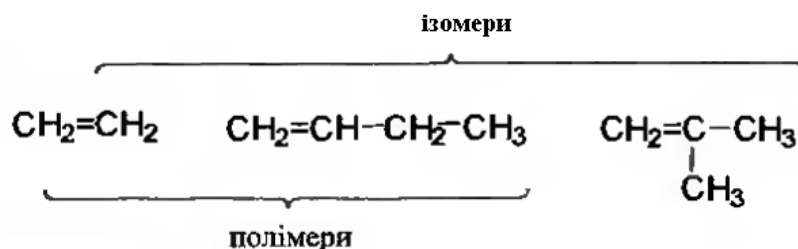
План

1. Історія виникнення хімії високомолекулярних сполук.
2. Поняття в хімії ВМС.
3. Класифікація полімерів.
4. Номенклатура полімерів.
5. Конфігурація, конформація, молекулярна маса полімерів.
6. Основні способи добування полімерів.

1. Історія виникнення хімії високомолекулярних сполук.

Полімерні речовини - багатоатомні ковалентно зв'язані структури – мають дуже давню історію. Спочатку на землі з'явилися неорганічні полімери - мінерали, що становлять головну частину земної тверді - літосфери. Значно пізніше, шляхом складної хімічної еволюції з'являються органічні полімери, і тільки після їх появи стала можлива еволюція біологічна, оскільки всі відомі види життєдіяльності реалізуються на основі органічних полімерів - білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів. Людина ніколи не могла існувати без використання полімерів: це – їжа, одяг, тепло багаття, первісна зброя.

Становлення сучасних уявлень про будову полімерних речовин почалося у 1831 р.. Славний Якоб Берцеліус (1779-1848) відкриває явище ізомерії. Ізомерами почали називати сполуки, які мають однакове кількісне співвідношення атомів, що їх складають. Таких випадків серед органічних речовин виявилось безліч. Берцеліус писав, що з ізомерними сполуками "не можна змішувати того, коли у двох тілах містяться однакові кількості елементарних тіл при різному абсолютному вмісті цих останніх... Для того, щоб відрізнити подібні випадки однаковості складу при відміні в інших властивостях, я запропонував би називати їх полімерними". На практиці, однак, в органічній хімії полімери вважалися підкласом ізомерів:



Цікаво, що сучасне розуміння слова "ізомер" змінилося: етилен і не є ізомером бутілену, ацетилен не є ізомером бензолу, але слово "полімер" повністю зберегло свій сенс, вкладений в нього Берцеліусом, хоч про існування справжніх полімерів він не мав жодної уяви.

1866 р., уже майже через 20 років після смерті Берцеліуса, французький хімік Марселен Бертло у своєму дослідженні "ізомерів ацетилену", описує перетворення «ізомеру ацетилену» - стирулу (C₂H₂)₄ - у "смолоподібний полімер", який він назвав метастирулом. Це перетворення проходило при довгому нагріванні, той факт, що рідкий стирул при цьому не випаровується, а твердіє, навів Бертло на думку, що декілька молекул стирулу з'єднуються в більшу, яка теж є "ізомером ацетилену", тому що зміни складу при цьому не відбувається. Цей процес він назвав полімеризацією.

Практичний інтерес до смол існував здавна. З незапам'ятних часів використовувалися камеді, каніфоль, бурштин, дьоготь. Каучук був відомий аборигенам Америки за сотні років до подорожі Колумба. У 1826 р. англієць Макінтош став випускати водотривкі тканини, покриті каучуком, а після відкриття американцем Гудьїром у 1844 р. процесу вулканізації каучук стає вже стратегічним товаром. У 1884 р. французький вчений і підприємець граф Луї Шардонне (1839-1924) знайшов спосіб заміни натурального шовку переробкою

природної целюлози. Штучні смоли та вироби з них починають випускатися в промисловому масштабі вже наприкінці минулого сторіччя, але хімічна будова їх залишається незрозумілою.

Творцем сучасної полімерної хімії справедливо вважається Штаудінгер. Досліджуючи властивості кетенів, Штаудінгер запропонував добре відому зараз циклобутанову структуру. Вивчаючи в'язкість розчинів, він довів, що вона пропорційна молекулярній масі, причому виміряна таким чином молекулярна маса чудово збігалася з результатами, одержаними при вимірюванні осмотичного тиску. Ці дослідження дозволили Штаудінгеру у 1922 р. довести полімерну будову органічних смол, хоч слово «полімер» він майже не вживав, а запропонував термін "макромолекула", і сполуки, які складаються з макромолекул, назвав високомолекулярними.

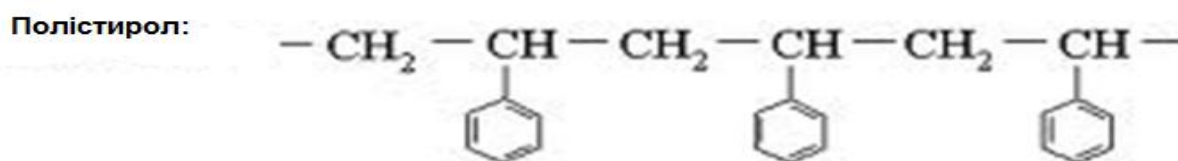
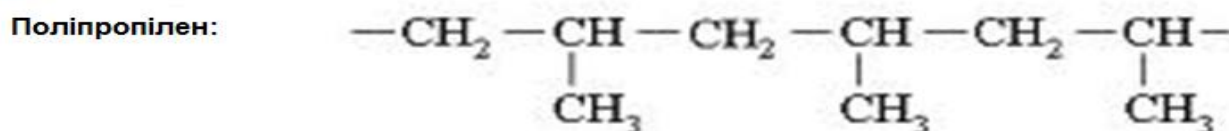
Всередині 30-х р американський фізико-хімік Пол Флорі довів, що активність кінцевих груп не залежить від довжини ланцюга (принцип Флорі), і вони існують і мають звичайну хімічну природу.

Так і виникла нова хімічна наука, яка в Європі дістала назву "хімія високомолекулярних сполук", або "макромолекулярна хімія", а в США та в інших неєвропейських країнах - "полімерна хімія".

2. Основні поняття хімії ВМС.

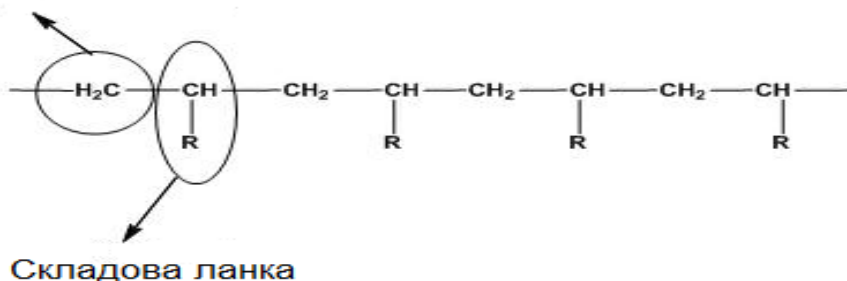
Мономери – це низькомолекулярні речовини, які здатні вступати в реакції полімеризації і поліконденсації.

Полімери – високомолекулярні сполуки, що складаються з однакових або різних ланок, стабілізованих хімічними зв'язками в довгі ланцюги.



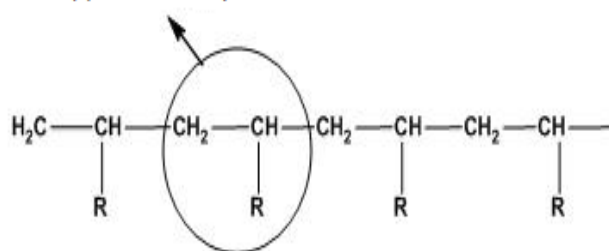
Складова ланка – це будь-які атоми або групи атомів, що входять до складу ланцюга полімеру.

Складова ланка

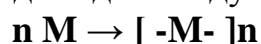


Складова повторювальна ланка (СПЛ) – найменша складова ланка, повторенням якої може бути описана будова регулярного полімеру.

Складова повторювальна ланка



Ступінь полімеризації полімеру (n) – це кількість складових (повторювальних) ланок, які входять до складу полімерів (макромолекул).



3. Класифікація полімерів.

I. В залежності від молекулярної маси розрізняють:

1. Високомолекулярна сполуки ($M > 5000 - 100000$ Да).
2. Олігомери ($5000 < M < 100000$ Да).
3. Низькомолекулярні сполуки ($M < 500$ Да).

II. За походженням полімери розділяють на:

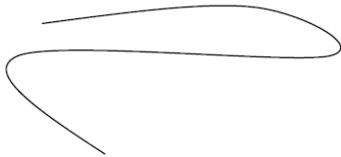
1. Природні (крохмаль, хітин, нуклеїнові кислоти).
2. Синтетичні (поліетилен, поліпропілен, полібутилен).
3. Штучні (нітроцелюлоза, бензилцелюлоза, ацетатцелюлоза – модифікації природних полімерів).

III. За галузями застосування полімери розділяють на:

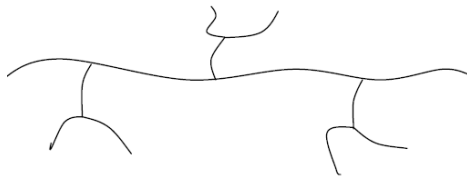
1. Пластичні маси, органічне скло.
2. Синтетичні каучуки.
 - а) якщо $T_{\text{склування}} > T_{\text{кімн}}$, то полімер відносять до пластиків (полістирол, полівінлхлорид, поліметилметакрилат).
 - б) якщо $T_{\text{склування}} < T_{\text{кімн}}$, то полімер відносять до каучуків (бутадієнові каучуки).
3. Синтетичні, штучні волокна.
4. Лаки, фарби, емалі.
5. Біополімери.

IV. За топологією (геометрія скелета макромолекул):

1. Лінійні полімери:



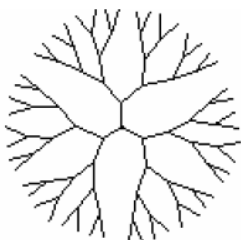
2. Розгалужені полімери:



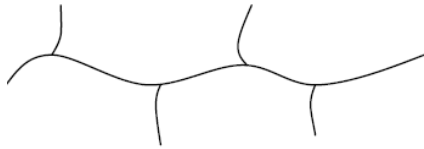
3. Зіркоподібні полімери:



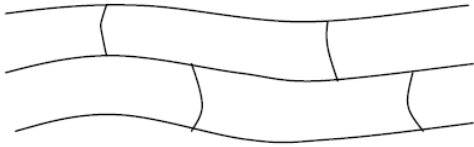
4. Дендримери:



5. Гребнеподібні полімери:



6. Зшиті (сітчасті) полімери



7. Драбинчасті (ступінчасті) полімери



V. За наявності в макромолекулі полімерного ланцюга одного або декількох типів мономерних ланок:

1. Гомополімери – полімери, які складаються з мономерних ланок одного типу.

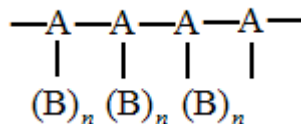
2. Сополімери – полімери, які складаються з декількох різних видів мономерних ланок (термополімери, бінарні полімери, мультикомпонентні сополімери). Існують основні типи сополімерів:

а) статичні: -A-A-A-B-B-A-B-B-B-

б) альтернативні: -A-B-A-B-A-B-A-

в) блочні: -(A)_n-(B)_m-(A)_n-

в) привиті (графтсополімери):



VI. Хімічна класифікація – залежить від атомів, які входять до складу ланцюгу.

1. Органічні полімери (до складу ланцюгу входять органогенні елементи - С, О, N, S, Р). Вони поділяються на **гомоланцюгові** (в основному ланцюзі містяться лише атоми вуглецю) і **гетероланцюгові** (до складу основного ланцюга входять інші атоми) До цього класу полімерів відносяться біополімери.

2. Неорганічні полімери (до складу основного ланцюгу **не входить С**):

3. Елементоорганічні полімери (до складу основного ланцюгу разом з атомами С входять атоми Si, Al, Ge, В).

4. Номенклатура полімерів.

В даний час існує 3 види номенклатури полімерів:

1. Номенклатура, заснована на назві мономерів (раціональна номенклатура)

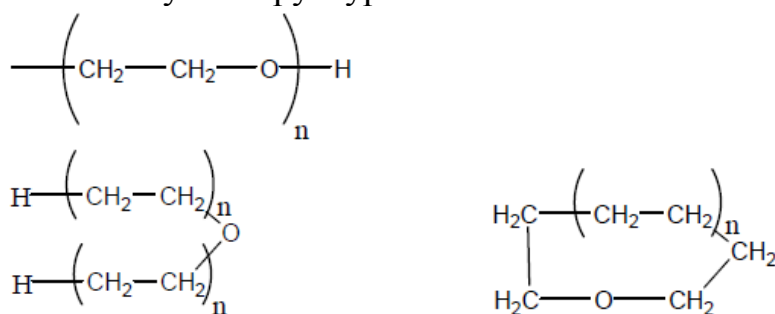
2. Номенклатура, заснована на хімічній структурі полімерного ланцюга (систематична номенклатура IUPAC)

3. Випадкова номенклатура

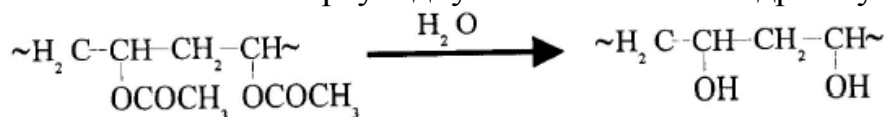
1. Раціональна номенклатура

Формування назви: приставка "полі" + назва мономеру - полістирол, поліпропілен і т. д.

Однак ця номенклатура не дуже вдала, оскільки один і той же мономер може утворювати полімери різної будови. Так, назва поліетиленоксиду може відображати наступні структури:



До недоліків номенклатури слід віднести і те, що в ряді випадків синтез полімеру з мономера, внаслідок його нестабільності, неможливий. Наприклад, синтез полівінілового спирту відбувається шляхом гідролізу полівінілацетату:



II. Систематична номенклатура – заснована на хімічній будові полімерного ланцюга. Додається приставка «полі» + складова повторювана ланка (СПЛ). За допомогою даної номенклатури називають органічні полімери, які складаються з 1 виду ланки, яка повторюється і має лінійну будову. Наприклад, поліметилен, поліпропілен, полі-1-хлоретилен.

III. Випадкова номенклатура (торгові марки полімерів).

Закономірностей в утворенні назв немає.

1. Лавсан (поліетилентерефталат): терилен, дакрон, мілар.

2. Вініпласт (полівінілхлорид): ПВХ,

3. Тефлон (політетрафторетилен): фторопласт-4.

3. Плексиглас (поліметилметакрилат): органічне скло.

5. Конфігурація, конформація, молекулярна маса полімерів.

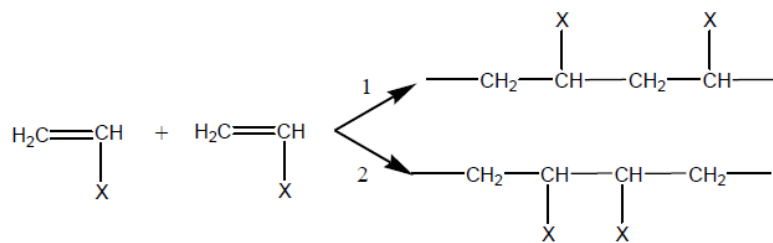
Макромолекули характеризуються трьома основними параметрами:

1. Конфігурація макромолекули. Дозволяє визначити будову макромолекули.
2. Конформація макромолекули. Дозволяє визначити форму макромолекули.
3. Молекулярна маса, молекулярно-масове розподілення. Дозволяє визначити довжину і розмір макромолекули.

Конфігурація - порядок розташування хімічних зв'язків, що з'єднують атоми або атомні групи в макромолекулі. Конфігурація формується в процесі синтезу і не може бути порушена інакше, як руйнуванням хімічних зв'язків.

Види конфігураційної ізомерії (стереоізомерії):

1) **Локальна ізомерія (ізомерія положення)**. Виникає шляхом приєднання мономерів до ланцюга полімеру, який росте за різними варіантами:

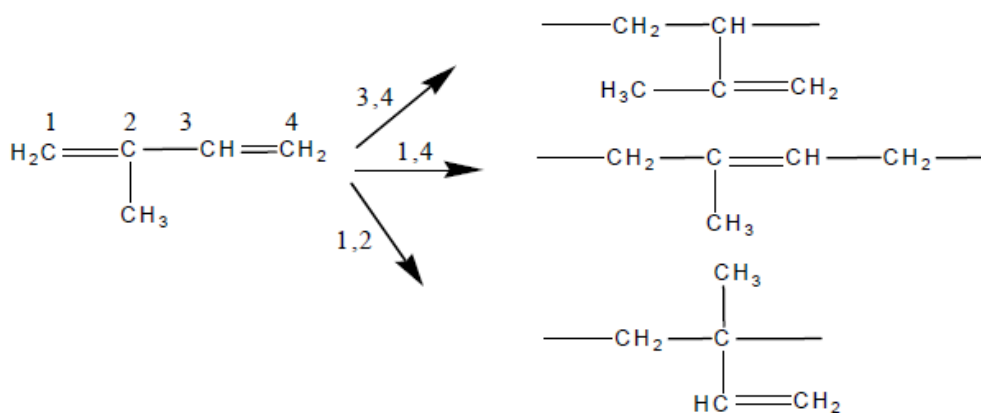


1 – поєднання за типом голова-хвіст (г-х)

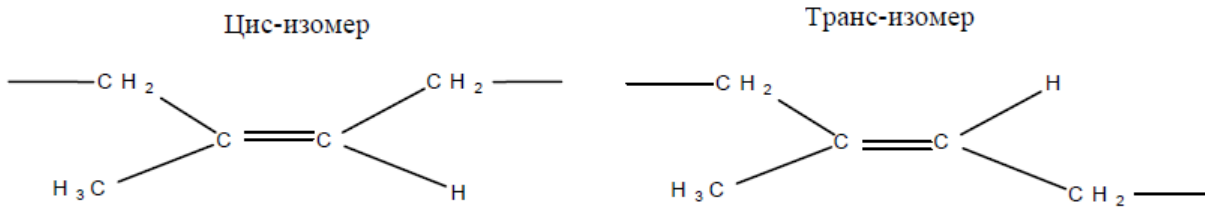
2 – поєднання за типом голова-голова (г-г) або хвіст-хвіст (х-х)

Найбільш поширена конфігурація - голова-хвіст, внаслідок селективності в реакції приєднання мономера.

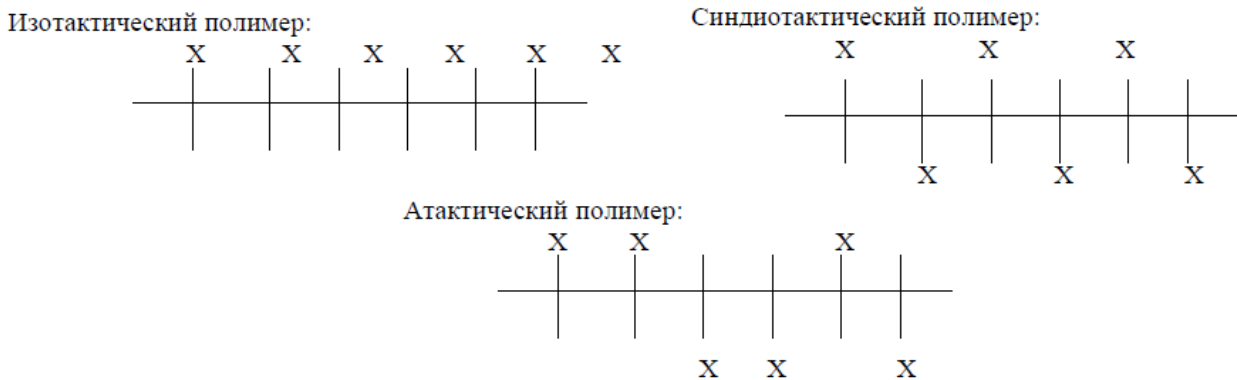
Дана ізомерія, виникає в результаті різного розкриття кратного зв'язку:
Наприклад:



2) **Цис-транс ізомерія**. Характерна для групи полімерів, що мають в ланцюгу подвійні зв'язки. Локальна та цис-транс ізомерії є хімічними видами ізомерії.



3) Оптична ізомерія (стереоізомерія). Характерна для полімерів, які мають асиметричні атоми вуглецю. Можливі різні варіанти розташування замісників щодо основного ланцюга полімеру:

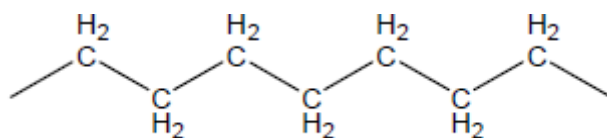


Конформація – це форма, якої набувають макромолекули даного конфігураційного складу під дією теплового руху або фізичних полів.

Види конформації

1. Конформація транс-зигзаг.

Представляє собою витягнутий ланцюг.



Можливо обертання навколо зв'язків С-С з кутом $109^{\circ}28'$; але рух обмежений, тому що повернути цілий хвіст за рахунок теплового руху важко. При цьому витягнутий ланцюг скручується і переходить в конформацію "клубка".

2. Конформація "клубок".

Представляє собою хаотично згорнутий ланцюг.



Клубок постійно змінює свою форму за рахунок теплового руху. Ця конформація може реалізовуватися і в розчині і в твердому тілі. Вміст полімеру в клубку малий (близько 5%), тобто він є рихлим (в проміжках знаходиться розчинник або фрагменти інших макромолекул). Клубки мають розмір близько 300-500 Å.

3. Конформація "глобула".

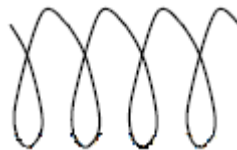
Представляє собою щільно заповнену атомами частку, які утворюють в ній макромолекулу.



Вміст полімеру значно вище, ніж в клубку. Полімерні утворення в "гарному" розчиннику (тобто в якому взаємодія між частинками розчинника і полімером більше, ніж між частинками розчинника) знаходяться у вигляді набряклих клубків, в "поганому" - у вигляді глобул.

4. Конформація "спіраль".

Представляє собою витягнуту спіраль.



Характерна для біополімерів і для багатьох полімерів в кристалічному стані.

5. Конформація "складка". Представляє собою складчасту структуру.



Висота складки зазвичай 2-4 складові ланки.

Молекулярну масу можна визначити для лінійних і розгалужених молекул; для зшитих – неможливо.

Загальна формула для визначення молекулярної маси:

$$\bar{M}_n = n_0 \cdot \bar{P}_n,$$

де n_0 – маса однієї складової ланки; \bar{P}_n – ступінь полімеризації.

Більшість синтетичних полімерів не є індивідуальними сполуками, але складаються із суміші молекул різного розміру, але однакового складу. Це призводить до того, що у полімерів молекулярна маса є середньою величиною через полідисперсність. У більшості полімерів кінцеві групи відрізняються від складу ланок полімерного ланцюга. В макромолекулах можуть існувати бокові розгалуження.

Причини полідисперсності:

1. Статичний характер отримання полімеру. В процесі синтезу утворюються макромолекули різної довжини.
2. Через наявність різних кінцевих груп у молекулі полімеру.
3. Через наявність розгалужень в різних місцях і різної хімічної структури полімеру.

Основні способи усереднення молекулярних мас полімерів:

1) **Середньочисельна молекулярна маса** – усереднення за числом молекул:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum(N_i \cdot M_i)}{\sum N_i}, \quad a = 0,$$

де N_i – кількість молекул;

M_i – молекулярна маса;

a – ступінь усереднення.

В одному випадку враховується кількість молекул. Середньочисельну молекулярну масу визначають за допомогою криоскопії, ебуліоскопії, осмометрії та методом кінцевих груп.

2) **Середньовагова молекулярна маса** – усереднення за масою полімеру:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum(N_i \cdot M_i^2)}{\sum(N_i M_i)}, \quad a = 1$$

В даному випадку враховується маса фракції даної молекулярної маси. Методи визначення: ультрацентрифугування, метод розсіювання світла.

В більшості випадків:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_w$$
$$K_n = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w}$$

K_n – коефіцієнт полідисперсності.

Для біологічних полімерів $K_n=1$; при вузькому розподіленні $1,01 < K_n < 1,05$. в промисловості частіше використовують полімери, в яких $3 < K_n < 10$.

3) **Середньов'язкісна молекулярна маса** – усереднення за в'язкістю полімеру:

$$\bar{M}_\eta = \frac{\sum (N_i \cdot M_i)^{1+\alpha}}{\sum (N_i M_i)^{1/\alpha}}, \quad 0 < \alpha < 1$$

$$\bar{M}_n < \bar{M}_\eta \leq \bar{M}_w$$

Z-середня молекулярна маса:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum (N_i \cdot M_i^3)}{\sum (N_i M_i^2)} = \frac{\sum (N_i \cdot M_i^2)}{\sum (N_i M_i)}, \quad a = 2$$

Для суміші однакових макромолекул $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$.

Для полідисперсних систем $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$.

6. Основні способи добування полімерів.

I. Полімеризація – реакція сполучення великого числа молекул низькомолекулярних речовин (мономерів), які мають кратні зв'язки. Дана реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів. Приклади полімерів, отриманих полімеризацією: поліетилен, поліізобутилен.

II. Поліконденсація – процес сполучення молекул однакової або різної будови, який супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин. Вихідні молекули (мономери) мають містити не менше двох функціональних груп (-ОН, -СООН). При поліконденсації біфункціональних сполук отримують лінійні або циклічні ВМС. При поліконденсації три- і тетрафункціональних сполук отримують ВМС просторової будови.

III. Метод хімічних перетворень. Він ґрунтується на хімічних реакціях, в яких до готових ВМС вводять нові функціональні групи або відбувається зшивання чи деструкція макромолекул.

Хімічні перетворення розділяють на 2 види:

1. Полімераналогічні перетворення – утворення тринітроцелюлози.
2. Макромолекулярні реакції – зшивання поліакрилової кислоти з етиленгліколем.