

М. В. ШИШОНОК

Химия высокомолекулярных соединений

Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия
для студентов учреждений высшего образования
по химическим и химико-технологическим специальностям



Минск
«Вышэйшая школа»
2021

УДК [544.2-126+678](075.8)

ББК 24.7я73

Ш65

Рецензенты: кафедра биоорганической химии УО «Белорусский государственный медицинский университет» (доцент кафедры кандидат химических наук, доцент *Ф. Ф. Лахвич*); директор ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», академик Национальной академии наук Беларуси доктор химических наук, профессор *А. В. Бильдюкевич*

Шишонок, М. В.

Ш65 Химия высокомолекулярных соединений : учебное пособие / М. В. Шишонок. — Минск : Вышэйшая школа, 2021. — 624 с., [8] л. цв. ил. : ил.
ISBN 978-985-06-3385-9.

Книга содержит все разделы химии высокомолекулярных соединений (полимеров): историю, классификацию, номенклатуру, структуру, растворы, синтез и модификацию полимеров, современные полимерные материалы. Издание основано на оригинальных лекциях автора. Отличается единообразием химических формул. Характерная особенность учебного пособия — авторские иллюстрированные обзоры патентов, в которых изложена суть изобретения: выявлены закономерности, реакции, обеспечившие успех в решении определенной современной задачи. Обзоры позволяют читателю оценить практическую значимость, живую связь фундаментальных дисциплин и современных разработок.

Для студентов, магистрантов, аспирантов и преподавателей, научных работников, инженеров-исследователей, а также для всех, кто интересуется полимерами и полимерными материалами технического и медицинского назначения.

УДК [544.2-126+678](075.8)

ББК 24.7я73

Учебное издание

Шишонок Маргарита Валентиновна

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Редактор *Е. В. Савицкая*. Художественный редактор *В. А. Ярошевич*. Компьютерная верстка *Ю. Н. Трусевич*. Корректоры *Т. К. Хваль*, *О. И. Голденкова*, *Т. В. Кульнис*.

Подписано в печать 30.11.2021. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.

Гарнитура «Ньютон». Офсетная печать. Усл. печ. л. 50,7 + 1,3 цв. вкл.

Уч.-изд. л. 38,8. Тираж 200 экз. Заказ 5436.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство «Вышэйшая школа»». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/3 от 08.07.2013. Пр. Победителей, 11, 220004, Минск.

e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Открытое акционерное общество «Типография «Победа»». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 2/38 от 29.01.2014.

Ул. Тавлая, 11, 222310, Молодечно.

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

ISBN 978-985-06-3385-9

© Шишонок М. В., 2021

© Оформление. УП «Издательство «Вышэйшая школа»», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	14
РАЗДЕЛ I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ	17
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	18
1.1. Значимость высокомолекулярных соединений	18
1.2. Макромолекулы	21
<i>Цепное строение</i>	21
<i>Формула макромолекулы</i>	23
<i>Экспериментальные доказательства Штаудингера</i>	25
<i>Степень асимметрии макромолекулы</i>	27
<i>Подтверждения Сведберга, Марка и Мейера</i>	27
1.3. Становление самостоятельной науки	31
1.4. Специфические свойства высокомолекулярных соединений	32
ГЛАВА 2. ПОЛИМЕРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	35
2.1. Высокомолекулярные соединения	35
<i>Гомополимеры и гетерополимеры</i>	35
2.2. Олигомерные соединения	37
<i>Терминология</i>	37
<i>Классификация</i>	37
<i>Синтез</i>	39
<i>Применение</i>	41
РАЗДЕЛ II. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	46
ГЛАВА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ	47
3.1. Происхождение высокомолекулярного соединения	47
<i>Биополимеры</i>	47
<i>Искусственные полимеры</i>	48
<i>Синтетические полимеры</i>	49
3.2. Структура цепи в целом	50
<i>Линейные и нелинейные цепи</i>	50
<i>Разветвленные цепи</i>	52

<i>Сшитые цепи</i>	55
<i>Влияние структуры цепи в целом на свойства полимеров</i>	58
3.3. Химический состав цепи	60
3.4. Вид и взаимное расположение мономерных звеньев в цепи	62
<i>Классификация сополимеров</i>	62
ГЛАВА 4. НОМЕНКЛАТУРА	65
4.1. Типы номенклатурных систем	65
4.2. Номенклатура линейных высокомолекулярных соединений.....	66
<i>Номенклатура линейных органических высокомолекулярных соединений</i>	66
<i>Номенклатура линейных элементоорганических и неорганических высокомолекулярных соединений</i>	74
4.3. Номенклатура нелинейных высокомолекулярных соединений	75
<i>Номенклатура нелинейных гомополимеров</i>	75
<i>Номенклатура нелинейных гетерополимеров (сополимеров)</i>	76
РАЗДЕЛ III. СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ	79
ГЛАВА 5. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	80
5.1. Неоднородность по молекулярной массе	80
5.2. Средние значения молекулярной массы.....	81
<i>Среднечисловая молекулярная масса</i>	81
<i>Среднемассовая молекулярная масса</i>	82
<i>Среднеседиментационная молекулярная масса</i>	83
<i>Средневязкостная молекулярная масса</i>	84
5.3. Характеристики неоднородности по молекулярной массе	84
<i>Показатель полидисперсности</i>	84
<i>Кривые молекулярно-числового и молекулярно-массового распределения</i>	85
<i>Методы фракционирования</i>	86
5.4. Практическая значимость молекулярно-массовых характеристик	88
<i>Влияние молекулярно-массовых характеристик на физико-механические свойства высокомолекулярных соединений</i>	88
<i>Молекулярно-массовые характеристики высокомолекулярных соединений, используемых в пищевой и фармацевтической промышленности</i>	89
ГЛАВА 6. КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	92
6.1. Конфигурационное звено.....	92
6.2. Конфигурационные уровни виниловых цепей.....	93
<i>Конфигурация мономерного звена</i>	93
<i>Конфигурация диады</i>	94
<i>Дальний конфигурационный порядок</i>	96
6.3. Конфигурационные уровни диеновых цепей	98
<i>Конфигурация мономерного звена</i>	98
<i>Конфигурация диады</i>	99
<i>Дальний конфигурационный порядок</i>	99

6.4. Дитактичность.....	101
6.5. Влияние конфигурации на свойства соединений	104
<i>Влияние дальнего порядка</i>	104
ГЛАВА 7. КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	106
7.1. Конформационные уровни макромолекул	106
<i>Конформация мономерного звена</i>	106
<i>Конформация диады</i>	108
<i>Дальний конформационный порядок</i>	109
<i>Конформация цепи в целом</i>	113
<i>Конформация цепи в целом и фазовые состояния</i>	119
7.2. Практическая значимость конформационных переходов	119
ГЛАВА 8. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	123
8.1. Модель свободно сочлененной цепи	123
<i>Вывод аналитической зависимости расстояния между концами цепи от длины цепи</i>	126
<i>Вывод функции распределения расстояний между концами свободно сочлененных цепей</i>	129
8.2. Модель с фиксированными валентными углами	143
8.3. Модель заторможенного вращения.....	143
ГЛАВА 9. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ	147
9.1. Сегмент Куна	147
9.2. Факторы, определяющие термодинамическую гибкость.....	149
<i>Химический состав основной цепи</i>	150
<i>Полярность боковых групп</i>	152
<i>Объем боковых групп</i>	153
<i>Взаимное расположение боковых групп</i>	153
<i>Структура цепи в целом</i>	154
9.3. Заключение	157
РАЗДЕЛ IV. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ	161
ГЛАВА 10. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА	162
10.1. Терминология.....	162
10.2. Основные методы исследования	163
10.3. Структура аморфных тел.....	164
<i>Сетка перекрывающихся статистических клубков</i>	164
<i>Глобулярная структура</i>	167
10.4. Условия кристаллизации	168
<i>Дальний одномерный порядок цепи</i>	168
<i>Термодинамическое условие</i>	170
<i>Кинетическое условие</i>	172

10.5. Структура кристаллических тел.....	172
<i>Структоны</i>	172
<i>Монокристаллы</i>	174
<i>Кристаллиты</i>	177
<i>Шиш-кебабы</i>	178
<i>Сферолиты</i>	180
<i>Эдриты, овоиды, дендриты</i>	181
<i>Фибриллы</i>	182
<i>Глобулы</i>	185
10.6. Структурная неоднородность кристаллических тел.....	185
<i>Степень кристалличности</i>	186
ГЛАВА 11. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ	190
11.1. Терминология.....	190
11.2. Термомеханическая кривая.....	191
11.3. Стеклообразное состояние.....	193
<i>Упругие деформации</i>	193
<i>Стеклообразные полимеры</i>	194
<i>Теории стеклования</i>	195
11.4. Высокоэластическое состояние.....	199
<i>Переходная область</i>	199
<i>Развитое высокоэластическое состояние</i>	199
<i>Отличительные признаки высокоэластической деформации</i>	200
11.5. Вязкотекучее состояние.....	203
<i>Пластические деформации</i>	203
11.6. Заключение.....	205
ГЛАВА 12. КИНЕТИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ	207
12.1. Экспериментальное определение молекулярной массы кинетического сегмента.....	207
<i>Термомеханические кривые гомологов</i>	207
<i>Формула Каргина и Слонимского</i>	209
12.2. Факторы, определяющие кинетическую гибкость.....	210
<i>Химический состав основной цепи</i>	210
<i>Объем боковых групп</i>	210
<i>Полярность и взаимное расположение боковых групп</i>	212
<i>Тактичность цепи</i>	212
<i>Структура цепи в целом</i>	212
<i>Степень кристалличности и степень ориентации</i>	213
<i>Температура и скорость деформирования</i>	213
ГЛАВА 13. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ	215
13.1. Термодинамика высокоэластической деформации.....	215
13.2. Релаксационные свойства полимеров.....	218
<i>Релаксация напряжения</i>	218
<i>Упругое последствие, или ползучесть</i>	220

<i>Практическая значимость релаксационных процессов</i>	222
<i>Упругий гистерезис</i>	222
13.3. Принцип температурно-временной суперпозиции.....	224
<i>Число Деборы</i>	225
<i>Термомеханические кривые</i>	226
ГЛАВА 14. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	228
14.1. Образование центров кристаллизации.....	228
<i>Гомогенное зародышеобразование</i>	228
<i>Гетерогенное зародышеобразование</i>	230
14.2. Кинетические особенности кристаллизации.....	231
<i>Несовпадение температур плавления и кристаллизации</i>	231
<i>Вторичная кристаллизация</i>	233
<i>Интервал температуры плавления</i>	236
ГЛАВА 15. ВЫНУЖДЕННОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ	240
15.1. Вынужденноэластические деформации стеклообразных тел.....	240
<i>Природа вынужденноэластической деформации</i>	241
<i>Особенности вынужденноэластической деформации</i>	243
<i>Факторы, влияющие на деформационные свойства</i>	244
15.2. Вынужденноэластические деформации кристаллических тел.....	247
<i>Факторы, влияющие на деформационные свойства</i>	251
15.3. Сравнение деформационных свойств стеклообразных и кристаллических тел.....	251
15.4. Практическая значимость вынужденной эластичности.....	252
<i>Положительные аспекты</i>	252
<i>Отрицательные аспекты</i>	252
РАЗДЕЛ V. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ	254
ГЛАВА 16. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ	255
16.1. Терминология.....	255
16.2. Классификация жидкокристаллических соединений.....	256
<i>Лиотропные соединения</i>	256
<i>Термотропные соединения</i>	261
<i>Нематики</i>	264
<i>Смектики</i>	265
<i>Холестерики</i>	266
ГЛАВА 17. НАБУХАНИЕ	267
17.1. Классификация процессов набухания.....	268
<i>Межкристаллитное и внутрикристаллитное набухание</i>	268
<i>Ограниченное и неограниченное набухание</i>	270

17.2. Факторы, определяющие тип, скорость и степень набухания	270
<i>Степень кристалличности</i>	271
<i>Пористость</i>	272
<i>Степень ориентации</i>	273
<i>Релаксационное состояние</i>	273
<i>Химический состав</i>	273
<i>Структура цепи в целом</i>	273
<i>Молекулярная масса</i>	273
<i>Температура набухания</i>	273
17.3. Кинетика набухания	274
<i>Кинетические кривые ограниченного набухания</i>	274
<i>Кинетические кривые неограниченного набухания</i>	275
17.4. Практическая значимость набухания	276
<i>Давление набухания</i>	276
<i>Модификация полимера</i>	276
<i>Студнеобразование</i>	277
ГЛАВА 18. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ	282
18.1. Практическая значимость и особенности полимерных растворов	282
18.2. Термодинамическая устойчивость растворов	283
18.3. Ограниченная растворимость	284
<i>Фазовые диаграммы систем полимер / растворитель</i>	285
18.4. Практическая значимость фазового разделения	288
<i>Фракционирование</i>	289
<i>Студнеобразование</i>	290
<i>Формование временных покрытий</i>	294
ГЛАВА 19. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ	296
19.1. Модель регулярного раствора	296
19.2. Комбинаториальная энтропия смешения	297
<i>Определение молекулярной массы термодинамического сегмента по закону Рауля</i>	299
19.3. Энтальпия смешения	299
19.4. Уравнение состояния высокомолекулярного соединения в растворе	300
<i>Определение среднечисловой молекулярной массы</i>	302
<i>Определение термодинамического качества растворителя</i>	303
19.5. Θ -условия	304
<i>Коэффициент набухания макромолекулы</i>	305
<i>Определение молекулярной массы термодинамического сегмента по закону Вант-Гоффа</i>	306
ГЛАВА 20. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ	307
20.1. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах	307
<i>Типы вязкостей полимерных растворов</i>	308
<i>Определение средневязкостной молекулярной массы</i>	310

<i>Определение степени полидисперсности</i>	311
<i>Определение среднеквадратичного расстояния между концами цепи</i>	311
<i>Классификация растворов</i>	313
20.2. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов	313
<i>Классификация полиэлектролитов</i>	313
<i>Полиэлектролитное набухание</i>	316
<i>Изoeлектрическая точка</i>	316
РАЗДЕЛ VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	318
ГЛАВА 21. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	319
21.1. Исходные реагенты	319
21.2. Классификация процессов ступенчатой полимеризации	322
<i>Гомополиконденсация</i>	323
<i>Гетерополиконденсация</i>	324
<i>Сополиконденсация</i>	324
<i>Гомофункциональная поликонденсация</i>	325
<i>Гетерофункциональная поликонденсация</i>	326
<i>Линейная поликонденсация</i>	326
<i>Трехмерная поликонденсация</i>	327
<i>Полициклоконденсация</i>	327
<i>Равновесная поликонденсация</i>	329
<i>Неравновесная поликонденсация</i>	329
<i>Поликонденсация в расплаве</i>	332
<i>Поликонденсация в растворе</i>	332
<i>Межфазная поликонденсация</i>	333
<i>Твердофазная поликонденсация</i>	334
21.3. Кинетика ступенчатой полимеризации	334
<i>Скорость ступенчатой полимеризации</i>	334
<i>Уравнение Карозерса</i>	337
<i>Точка гелеобразования</i>	338
<i>Среднечисловая степень полимеризации при равновесной поликонденсации</i>	340
<i>Среднечисловая степень полимеризации и стехиометрия реагентов</i>	340
<i>Среднечисловая степень полимеризации и монофункциональные примеси</i>	341
<i>Молекулярно-массовое распределение продуктов линейной поликонденсации</i>	341
ГЛАВА 22. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	344
22.1. Механизм. Терминология.....	344
22.2. Классификация процессов цепной полимеризации	345
<i>Блочная полимеризация</i>	346
<i>Суспензионная полимеризация</i>	346
<i>Эмульсионная полимеризация</i>	347
<i>Полимеризация в растворе</i>	348
22.3. Реакционная способность мономеров и радикалов	348
<i>Влияние сопряжения</i>	348
<i>Влияние экранирования двойной связи</i>	350

	<i>Влияние полярности двойной связи</i>	351
22.4.	Элементарные стадии радикальной полимеризации	351
	<i>Инициирование</i>	351
	<i>Рост цепи</i>	359
	<i>Изомеризационная полимеризация</i>	360
	<i>Обрыв цепи</i>	361
	<i>Передача цепи</i>	364
22.5.	Кинетика радикальной полимеризации	371
	<i>Скорость радикальной полимеризации</i>	371
	<i>Среднечисловая степень полимеризации</i>	372
	<i>Длина кинетической цепи</i>	374
ГЛАВА 23. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ		376
23.1.	Сравнение ионной и радикальной полимеризации	376
23.2.	Мономеры катионной полимеризации	377
23.3.	Катализаторы катионной полимеризации	378
	<i>Сокатализаторы</i>	378
23.4.	Элементарные стадии катионной полимеризации	379
	<i>Инициирование кислотами Льюиса</i>	379
	<i>Инициирование протонными кислотами</i>	380
	<i>Инициирование другими катализаторами</i>	381
	<i>Рост цепи</i>	381
	<i>Изомеризационная полимеризация</i>	382
	<i>Обрыв цепи</i>	384
	<i>Передача цепи на мономер</i>	385
	<i>Передача цепи на полимер</i>	386
	<i>Передача цепи на сокатализатор</i>	387
	<i>Передача цепи на растворитель и регулятор молекулярной массы</i>	388
23.5.	Кинетика катионной полимеризации	388
	<i>Скорость катионной полимеризации</i>	388
	<i>Среднечисловая степень полимеризации</i>	389
ГЛАВА 24. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ		391
24.1.	Сравнение анионной и катионной полимеризации	391
24.2.	История анионной полимеризации	391
24.3.	Мономеры анионной полимеризации	391
24.4.	Катализаторы анионной полимеризации	392
24.5.	Элементарные стадии анионной полимеризации	393
	<i>Реакции, инициированные по механизму присоединения свободного аниона</i>	393
	<i>Реакции, инициированные по механизму переноса электрона</i>	394
24.6.	«Живая» полимеризация	399
	<i>«Живая» блоксополимеризация</i>	400
	<i>Инициирование литийорганическими соединениями</i>	402
24.7.	Кинетика анионной полимеризации	403

Скорость анионной полимеризации.....	403
Скорость «живой» анионной полимеризации	404
Среднечисловая степень полимеризации	404
ГЛАВА 25. КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	407
25.1. Анионно-координационная полимеризация диенов	407
Синтез цистактических полимеров	408
Синтез трансактических полимеров	410
25.2. Стереоспецифическая полимеризация	
на катализаторах Циглера – Натта	411
Синтез изотактических полимеров.....	413
Синтез синдиотактических полимеров	414
РАЗДЕЛ VII. РЕАКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	416
ГЛАВА 26. ОСОБЕННОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ	417
26.1. Надмолекулярные эффекты	417
Доступность структуры полимерных тел химическим реагентам	417
Нивелирование надмолекулярных эффектов	420
26.2. Конформационные эффекты	428
Конфигурационные и конформационные эффекты в совокупности	430
26.3. Конфигурационные эффекты	430
Дальний и ближний конфигурационный порядок	430
26.4. Анхимерное ускорение	431
ГЛАВА 27. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ	435
27.1. Открытие Шёнбайна.....	435
27.2. Реакции природных соединений.....	437
Характеристики продуктов модификации	437
Ацилирование полисахаридов	437
Деацилирование полисахаридов.....	440
О-алкилирование полисахаридов.....	442
Окисление полисахаридов	445
27.3. Реакции синтетических соединений	448
Алкоголиз поливинилацетата	448
Этерификация поливинилового спирта	449
Ацеталирование поливинилового спирта	449
Дегидратация поливинилового спирта	451
Реакции замещения гомо- и гетерополимеров стирола	451
Хлорирование насыщенных полиуглеводородов	454
Сульфохлорирование насыщенных полиуглеводородов	456
Сульфирование насыщенных полиуглеводородов	457
Хлорирование ненасыщенных полиуглеводородов	458
ГЛАВА 28. РЕАКЦИИ С УМЕНЬШЕНИЕМ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	461
28.1. Классификация реакций	461

28.2. Деструкция по закону случая.....	462
<i>Гидролитическая деструкция</i>	462
<i>Окислительная деструкция</i>	474
<i>Радиационная деструкция</i>	475
<i>Термоокислительная деструкция</i>	476
28.3. Деполимеризация.....	477
<i>Термическая деполимеризация</i>	477
28.4. Решение экологических проблем.....	479
<i>Конверсия высокомолекулярных соединений в низкомолекулярные</i>	479
<i>Синтез биоразлагаемых высокомолекулярных соединений</i>	480
ГЛАВА 29. РЕАКЦИИ С УВЕЛИЧЕНИЕМ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	487
29.1. Сшивание	487
<i>Актуальность</i>	487
<i>Сшивание по цепным реакциям</i>	488
<i>Сшивание по реакциям конденсации</i>	497
29.2. Привитая сополимеризация	503
<i>Прививка по реакциям радикальной сополимеризации</i>	503
<i>Прививка по реакциям анионной сополимеризации</i>	510
<i>Прививка по реакциям катионной сополимеризации</i>	512
<i>Прививка по реакциям поликонденсации</i>	512
ГЛАВА 30. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ	514
30.1. Терминология.....	514
30.2. Номенклатура интерполимерных комплексов	515
30.3. Актуальность интерполимерных комплексов.....	515
30.4. Кооперативный характер интерполимерных реакций	516
<i>Эффект застезжки</i>	517
<i>Глубина реакции</i>	519
30.5. Классификация интерполимерных комплексов	519
<i>Стереоконплексы</i>	520
<i>Комплексы с переносом заряда</i>	521
<i>Комплексы за счет водородных связей</i>	521
<i>Стехиометрические полиэлектролитные комплексы</i>	523
<i>История полиэлектролитных комплексов</i>	527
<i>Нестехиометрические полиэлектролитные комплексы</i>	528
30.6. Интерполиэлектролитные реакции	530
30.7. Применение нерастворимых полиэлектролитных комплексов	532
<i>Связывание дисперсных материалов</i>	533
<i>Флокуляция</i>	534
<i>Мембранное разделение</i>	535
<i>Капсулирование</i>	537
<i>Выделение ДНК. Полиплексы</i>	540

30.8. Применение растворимых полиэлектролитных комплексов.....	540
<i>Дендриплексы</i>	540
РАЗДЕЛ VIII. СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	543
ГЛАВА 31. ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ	544
31.1. Наночастицы.....	544
<i>Дендримеры</i>	544
<i>Глобулы</i>	546
31.2. Нанорулоны.....	547
31.3. Нанопирамиды.....	548
31.4. Нанопористые пленки.....	554
31.5. Нанокapsулы.....	555
31.6. Нанокomпозиты.....	557
<i>Терминология</i>	557
<i>Классификация</i>	557
<i>Металлополимерные нанокomпозиты</i>	557
<i>Металлоуглеродные нанокomпозиты</i>	565
<i>Полимер-силикатные нанокomпозиты</i>	568
<i>Полимер-углеродные нанокomпозиты</i>	570
ГЛАВА 32. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	572
32.1. Классификация проводящих высокомолекулярных соединений.....	572
32.2. Условия электропроводности на молекулярном уровне.....	572
<i>Макромолекулярная структура</i>	572
<i>Количественные характеристики электропроводящих полимеров</i>	574
32.3. Синтез электропроводящих высокомолекулярных соединений.....	575
<i>Координационная полимеризация</i>	575
<i>Электрохимическое окисление</i>	575
32.4. Модификация электропроводящих высокомолекулярных соединений.....	576
<i>Допирование</i>	577
<i>Ориентация в режиме вынужденноэластической деформации</i>	578
<i>Ориентационная кристаллизация</i>	578
<i>Ориентационная кристаллизация в процессе синтеза</i>	581
32.5. Условия электропроводности на надмолекулярном уровне.....	582
32.6. Применение электропроводящих материалов.....	582
ПРИЛОЖЕНИЯ	586
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	587
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. НАЗВАНИЯ И ФОРМУЛЫ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ	601
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ	620

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия высокомолекулярных соединений является актуальной и перспективной наукой и учебной дисциплиной. Упрощенное название высокомолекулярных соединений — полимеры. Непрерывное развитие химии, физики и технологии полимерных материалов — каучуков, резин, пластиков в виде волокон, пленок, лекарственных средств, искусственных органов и тканей — диктует необходимость разработки новых учебных изданий. Автором накоплен опыт создания, публикации и апробирования учебных книг по полимерам как в полиграфическом исполнении, так и в электронном интерактивном. В этом учебном пособии сосредоточены все разделы химии высокомолекулярных соединений: история, классификация, номенклатура, структура, растворы, синтез и модификация полимеров, а также современные полимерные материалы. Учебное пособие соответствует действующим типовым учебным программам по дисциплине «Высокомолекулярные соединения».

Книга основана на оригинальных лекциях, которые автор проводит в Белорусском государственном университете свыше 30 лет аудиторно, а в последние годы — и дистанционно с привлечением информационно-коммуникационных технологий. Учебное пособие включает материал, требуемый для подготовки ко всем видам учебных занятий: лекциям, семинарам, коллоквиумам, контролируемой самостоятельной работе, лабораторному практикуму. Это издание содержит информацию, необходимую для обучения не только дисциплине «Высокомолекулярные соединения», но и другим дисциплинам: «Модификация полимеров», «Современные полимерные материалы», «Материалы медицинского назначения». Дисциплины, посвященные полимерам, востребованы в процессе обучения по ряду химических и химико-технологических специальностей для разных образовательных профилей: естественные науки, экологические науки, техника и технологии, здравоохранение. Большинство химиков, ученых, инженеров и технологов, а также экологи и медики работают с полимерами непосредственно, поскольку полимеры — основа материальной жизни (организма человека и животных, растений, пищи, одежды, жилья) и техники (самолетов, морских судов, автомобилей, компьютеров, телефонов, роботов), новейших достижений, например: вакцин, искусственных глазных хрусталиков, суставов, носовых обтекателей ракет и т.д. Соответственно дисциплина «Высокомолекулярные соединения» является одним из ключевых курсов в системе естественно-научного образования.

Дисциплина «Высокомолекулярные соединения» завершает химическое образование и предполагает знание основных базовых курсов химии. Настоящая книга представляет собой организацию знаний, разнесенных по разным дисци-

плинам, в единую систему и картину реальности — междисциплинарную систему наук, где стираются четкие границы между органической, физической, коллоидной химией, биохимией и химией высокомолекулярных соединений. Например, известный даже школьникам процесс вулканизации — превращение каучука в резину — протекает путем сшивания длинных молекул полимера в единую сетку. Изобретение запатентовано еще в первой половине XIX в. и зачастую воспринимается обучающимися как нечто старозаветное, сложное и относящееся исключительно к материалам технического назначения. Между тем аналогичные реакции — сшивание белков — протекают также в живых организмах и являются одной из причин развития различных патологий и старения, т. е. процессов, которые затрагивают всех.

В настоящем издании сконцентрирована информация, структурированная как совокупность строгих причинно-следственных связей. Сформулированы и выделены по тексту специальным знаком определения всех основных терминов химии и физики полимеров. Приведены биографические экскурсы, которые отражают становление открытий, изобретений в реалиях исторической и политической обстановки, помогают понять логику развития дисциплины, обучают методологии научных исследований. Указаны критерии классификации соединений и процессов, диктующие четкий план повествования.

Книга разбита на разделы, состоящие из глав. Главы разбиты на параграфы с теоретическим материалом. Каждая глава содержит список цитируемой литературы. С целью систематизации и концентрирования знаний созданы приложения:

- «Словарь терминов»;
- «Названия и формулы полимеров и сополимеров»;
- «Основные математические выражения».

Принцип изложения материала состоит в последовательном переходе от общих понятий, классификации и номенклатуры к рассмотрению механизма синтеза, строения и свойств полимеров. Задача — научить базовым законам получения и структурирования высокомолекулярных соединений, руководствуясь которыми можно выполнить синтез и прогнозировать строение, свойства и применение конкретных полимеров. Текстовый учебный материал конкретизирован большим количеством строго и единообразно выполненных математических и химических формул — с фиксацией валентных углов, длин связей, конформаций.

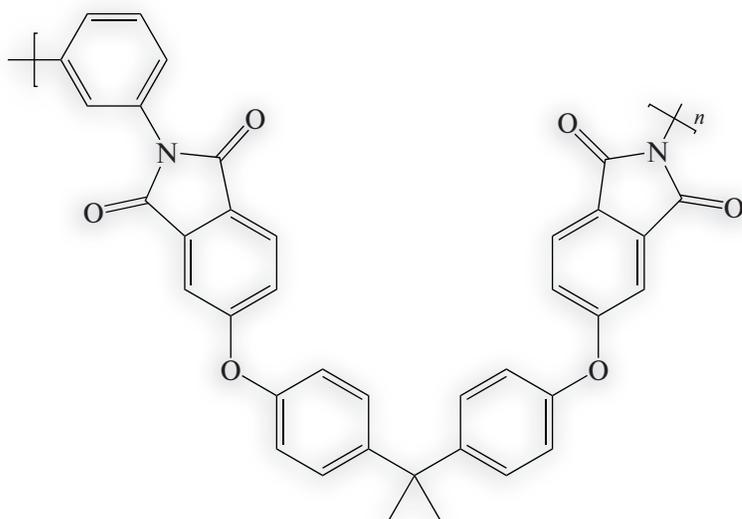
Особенностью данного учебного пособия является привлечение к изложению учебного материала патентов — документов, удостоверяющих официальное признание научно-технического решения изобретением. Патент включает так называемую формулу изобретения, описание изобретения, примеры воплощения. Как правило, патенты не раскрывают или раскрывают не полностью суть решения (ноу-хау) и редко содержат явное указание на законы, явления, а также химические реакции, посредством которых достигнут успех в решении конкретной проблемы. В настоящем издании изложена суть каждого патента в форме авторского аналитического обзора научно-технического решения. Смысл анализа патента — найти те законы, явления, реакции, которые обусловили ключ к решению проблемы. Выявленные и указанные в обзорах научные закономерности, обеспечившие успех в решении определенной современной задачи, позволяют обучающемуся

оценить практическую значимость, живую связь фундаментальных дисциплин и современных разработок. Описания научно-технических решений включают текст, уравнения химических реакций и оригинальные авторские рисунки, созданные по принципу «одна картинка стоит многих тысяч слов».

В книге представлена сравнительно новая, научно доказанная информация. Например, главы 26 и 27 содержат описание экологически приемлемых, «зеленых» технологий синтеза высокомолекулярных соединений в среде ионных жидкостей, в том числе синтеза биоразлагаемых полимеров. В главах 28 — 30 приведена информация о практически значимых реакциях деструкции, гетерополимеризации, а также интерполимерных реакциях, в том числе востребованных для решения экологических и биотехнологических проблем, включая производство вакцин. Последний раздел содержит новые знания о современных полимерных материалах, например о наночастицах, каждая из которых представляет собой одну полимерную молекулу. Полимерная молекула сферически симметричной структуры способна служить контейнером для доставки лекарственных веществ и проникать через стенки сосудов в ткани, внутрь клетки, а также через мембраны в компоненты клетки.

Благодарю высококвалифицированного специалиста в области информационных технологий Е. В. Макаренко за корректировку математического вывода функции распределения расстояний между концами свободно сочлененных цепей (глава 8), а главное — за программирование, верстку, набор и форматирование математических формул и химических структур, создание приложений и художественное оформление этого издания.

М. В. Шишенок



Раздел I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ



**Глава 1. История химии
высокомолекулярных соединений**



Глава 2. Полимерные и олигомерные соединения

Глава 1. ИСТОРИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

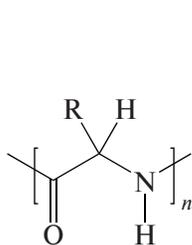
1.1. ЗНАЧИМОСТЬ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения состоят из молекул сложного строения, называемых макромолекулами.

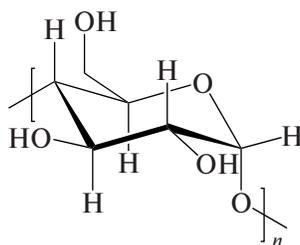
Задолго до возникновения идеи о макромолекуле химия сложилась как наука о превращениях низкомолекулярных соединений, которые сравнительно легко исследовать. Для относительно «юной» химии высокомолекулярных соединений ниша в структуре уже сформировавшейся химической науки нашлась отнюдь не сразу. В результате даже в наше время школьники, а также студенты некоторых колледжей и вузов часто обладают разрозненной, несистематизированной информацией о полимерах. *Полимер — упрощенное название высокомолекулярного соединения.*

Парадоксально, но общепризнанная практическая значимость полимерных материалов — волокон, пленок, мембран, каучуков, резин, пластмасс, клеев и лаков — несколько скомпрометировала науку о высокомолекулярных соединениях. Дело в том, что еще до Аристотеля ученые выдвинули тезис: «Наука должна цениться тем выше, чем меньше пользы она приносит» [1].

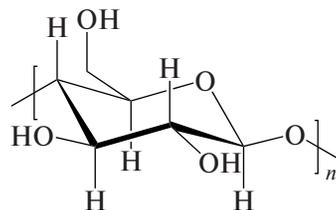
Польза высокомолекулярных соединений неоспорима. Они составляют основу жизни. Пища (мясо, яйца, овощи, фрукты, злаки) содержит полипептиды (белки) и полисахариды (гликаны), в частности амилозу, целлюлозу:



полипептид (R — боковая группа аминокислотного остатка)

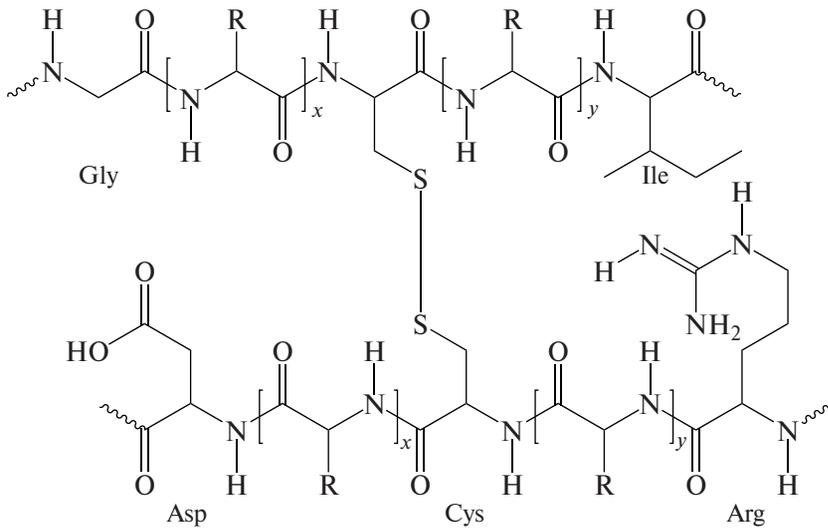


амилоза



целлюлоза

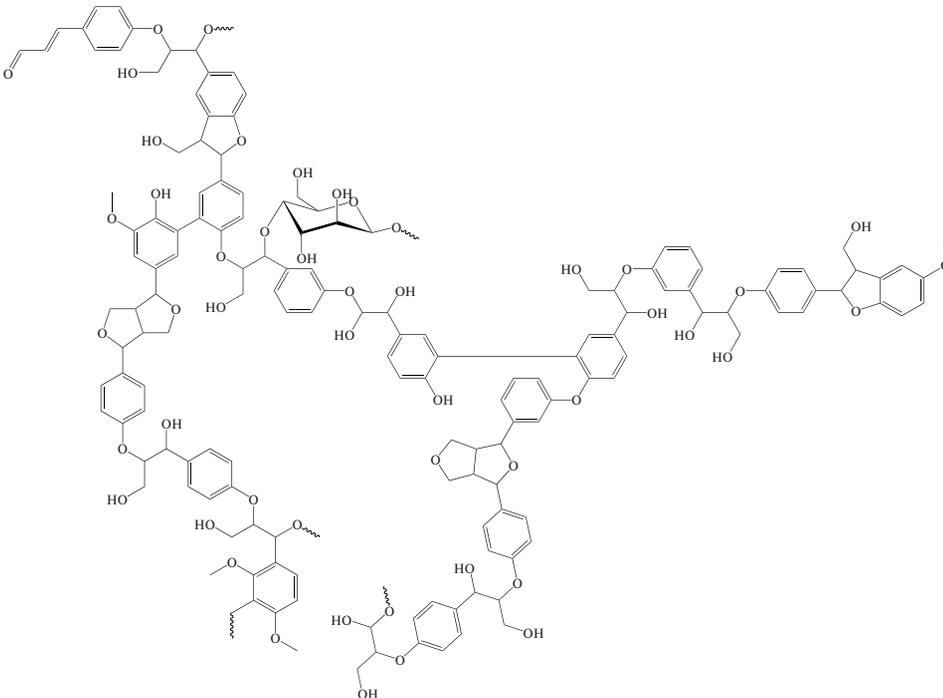
Покровы (верхние наружные слои) — шерсть и кожа — состоят из белков. Основным белком шерсти и волос является кератин. Цепи кератина образуются в результате поликонденсации примерно 20 α -аминокислот. Около 67 % составляют остатки глицина (Gly), лейцина (Leu), изолейцина (Ile), пролина (Pro), цистина (Cys), аргинина (Arg), глутаминовой (Glu) и аспарагиновой (Asp) кислот:



фрагмент цепи кератина (R — боковая группа аминокислотного остатка)

Наличие в цепях как кислотных, так и основных боковых групп обуславливает амфотерность кератина.

Растения (хлопок, лен и др.) состоят из целлюлозы и лигнина. Целлюлоза и лигнин древесины — основа экологичного жилья.



фрагмент макромолекулы лигнина льняного луба