

Маленькие истории из жизни ГИГАНТСКИХ МОЛЕКУЛ



профессор Черникова Е.В.
химический факультет МГУ

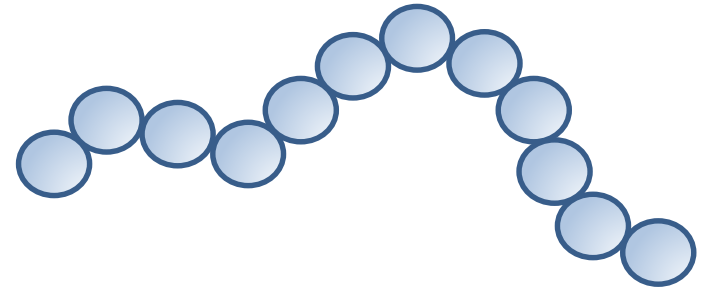
Что такое полимер?



Йёнс Якоб
Берцелиус

1838 г. Й. Берцелиус предложил термин «**полимер**» - любые соединения одинакового химического состава, но с разными молекулярными массами

от греческого
Πολυμερής - «poly» -
много и «meros» -
часть



Герман
Штаудингер

1920 г. Г. Штаудингер предложил термин «**макромолекула**» - длинная конструкция из атомов, связанных ковалентными связями.

макро: от греческого μάκρος
«макрос» - большой, длинный



каменный век



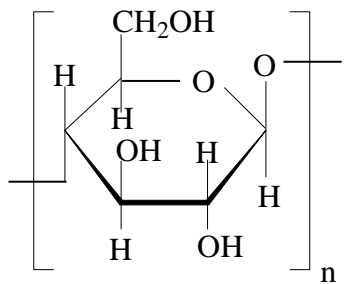
бронзовый век



железный век

Люди еще не догадывались о существовании полимеров, но активно их использовали в своей жизни.

Целлюлоза (от латинского cellula, клетчатка)

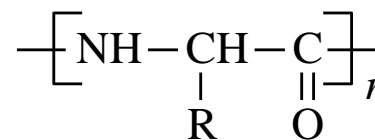


дерево



хлопок

Белки (полимеры из альфа-аминокислот)



кожа



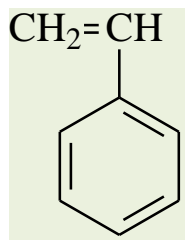
шерсть

шелк

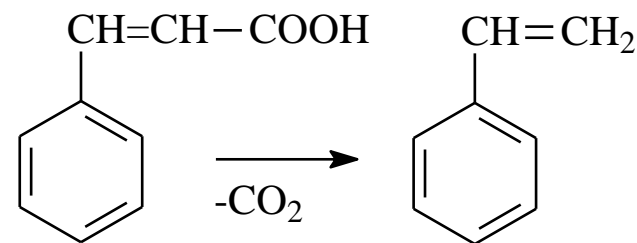


Бурное развитие естествознания → синтез первых «мономеров» и начало создания химии полимеров

XIX век – век открытия и создания многих важнейших органических соединений. Из этих органических соединений потом научились получать полимеры.

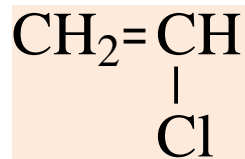


1831 г – Ш. Жерар и А.Каур получили *стирол* пиролизом *коричной кислоты*, которую выделили из бальзамной смолы.

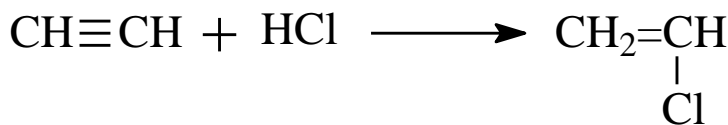


стирол

1839 г – Э. Симон выделил стирол из *стиракса бензойного*.



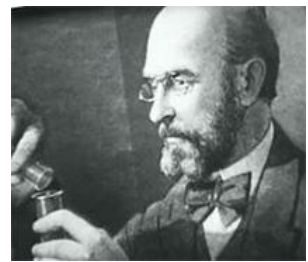
1835 г – А. Реньо получил *винилхлорид* из ацетилена $\text{CH}\equiv\text{CH}$ и хлороводорода



винилхлорид

Первые синтетические полимеры

Выдающийся химик-органик А.М. Бутлеров первым начал изучать явление «полимеризации» - «осмоления» бромистого винила $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ (**поливинилбромид**) и реакцию изобутилена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ с серной кислотой (**полиизобутилен**) - 1865 г.



Александр
Михайлович
Бутлеров

В 1884 г. полимеризацией этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ в присутствии катализатора при высоком давлении и температуре был получен первый *полиэтилен* - $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ - в виде гелеобразного осадка. Тогда он не нашел практического применения.



Гавриил
Гаврилович
Густевсон

Открывателем **полиэтилена** считают Г. Пехманна. В 1899 году он получил полиэтилен, напоминающий по свойствам тот который мы с вами привыкли видеть в наше время. Правда полимер тогда называли «полиметилоном».



Ганс фон
Пехманн

Требовалась замена природным материалам → эксперименты с природными полимерами и первая ПЛАСТМАССА

1863 год. Крупнейший американский производитель бильярдных шаров – Phelan and Collander: *\$10 000 тому, кто найдет приемлемую замену слоновой кости.*



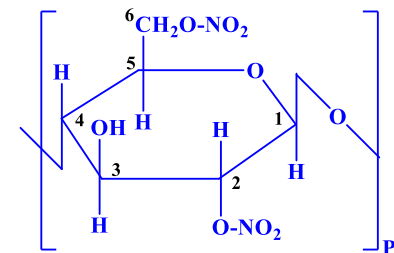
Майкл Фелан

✓ В 1845 г. Кристиан Шёнбейн создал *динитроцеллюлозу*: коллодий в виде раствора применялся для заклеивания небольших ран и царапин.

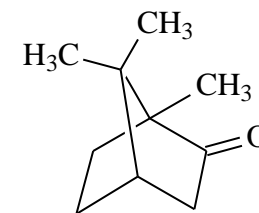


Хью Коллендер

✓ В 1869 г. Джон Уэсли Хайат добавил в коллодий камфору (вещество, добываемое из камфорного лавра). Новый материал почти идеально имитировал слоновую кость – он получил название «**целлулоид**».



динитроцеллюлоза



камфора

Естествоиспытатели работали над созданием новых материалов → эксперименты с природными полимерами



Индейцы добывают сок гевеи



Мяч для игры из сока гевеи

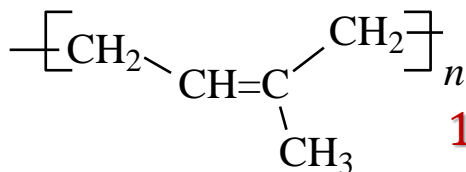


1735 г. – европейцы обнаружили в Перу дерево (*гевею*), выделявшее смолу. Из этой смолы делали обувь, мячи для игры и посуду. При нагревании смола становилась мягкой и тягучей, а при низкой температуре затвердевала, как камень.

Первое применение в Европе – ластик (резина) для стирания ошибок в рукописи и резиновая обувь.

Первая фабрика резины – Вена, 1811 г.

К 1820 г. первые подтяжки из резиновых нитей, сплетенных с хлопком.



**1,4-цис-полиизопрен
натуральный каучук**



Резиновая обувь

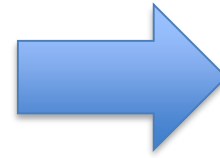


Подтяжки

Каучук смешивали с разными веществами. Итог?



**Чарльз
Макинтош**



**Согревающий
влагонепроницаемый
костюм из неопрена**

1823 г. – *непромокаемая одежда* – плащ-макинтош. Случайное открытие совершило революцию в одежде.



**Чарльз
Гудьир**

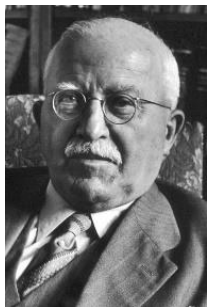
Недостаток каучука – растекание при нагревании. В 1839 г. после смешивания каучука с разными веществами Ч.Гудьир открыл *вулканизацию каучука серой*.



Массовое производство резиновых изделий

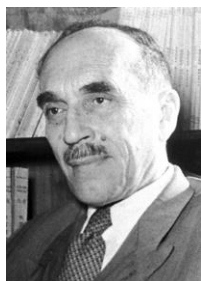
От открытия одного полимерного материала до другого проходили года и десятилетия

Все стало меняться с открытием цепного строения полимеров



Герман
Штаудингер

В 1920 г. Г. Штаудингер впервые показал, что молекулы каучука содержат от сотен тысяч до миллионов атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями и предположил, что они имеют цепное строение. Он предложил называть такие соединения – макромолекулами.



Николай
Николаевич
Семенов



Фрэнк
Клиффорд
Уитмор



Уоллес
Хьюм
Карозерс

В 1920 – 1930 г.г. были наконец разработаны основные методы синтеза полимеров.

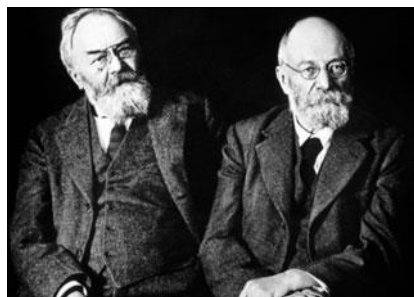


С этого момента начинается эра полимеров и история полимерной химии как новой науки

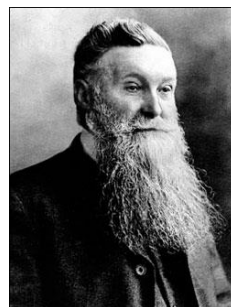
НАЧАЛСЯ ДВАДЦАТЫЙ ВЕК...



Роберт Уильям
Томсон



Эдуард и Андре
Мишлен



Джон Бойд
Данлоп

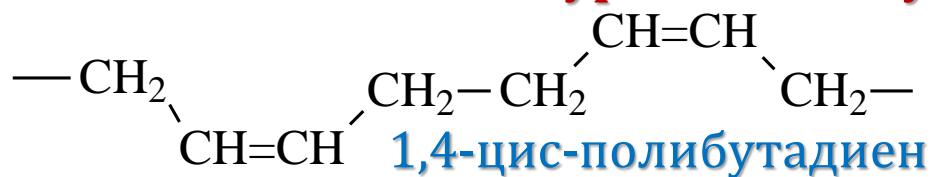


РЕЗИНОВЫЕ ШИНЫ



Первые шины были созданы в середине XIX века. К 1920-м г.г. пневматические шины активно использовались в автомобилестроении.

Стало не хватать натурального каучука!



Сергей
Васильевич
Лебедев



1932 г. – первый синтез *синтетического каучука на литиевых инициаторах*



1955 г. – открытие *катализаторов для синтеза синтетических каучуков, полиэтилена и полипропилена*



Карл Циглер



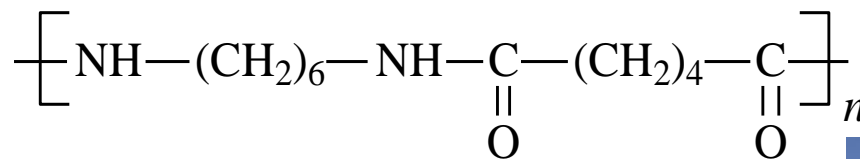
Джулио Натта

Искусственный и синтетический шелк

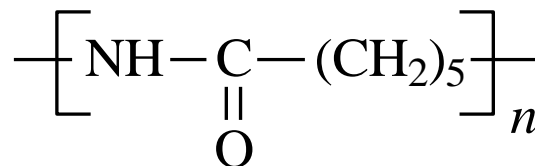
Натуральный шелк получают из нитей, добываемых из кокона тутового шелкопряда (искусство шелководства – получение нитей и прядения шелка зародилось в Китае)

1844 – 1892 г. – создание *искусственного шелка* – вискоза (ксантогената целлюлозы)

1935 г - *синтетический шелк* – полиамид-66 (нейлон, найлон 66)
– Уильям Карозерс



1938 – 1947 – *синтетический шелк* – полиамид-6 (капрон, найлон-6) – Пауль Шлак, Юлия Рымашевская и др.



ИТОГ: все основные полимерные материалы были созданы в двадцатом веке.

В 20м веке – наступила эра полимеров!

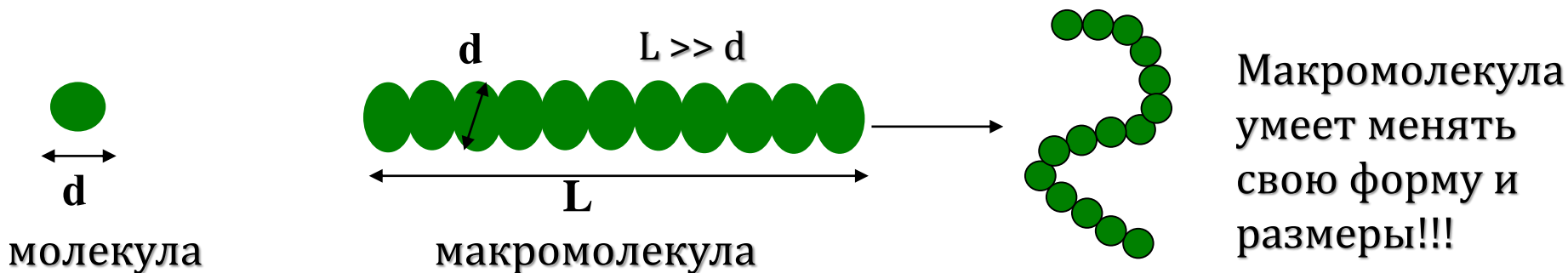
Полимеры лучше, чем металлы и керамика:

- ✓ *нет коррозии (нет ржавчины)*
- ✓ *низкая плотность (легкие)*
- ✓ *высокая механическая прочность (не ниже, чем у металлов и керамики)*
- ✓ *простота переработки*



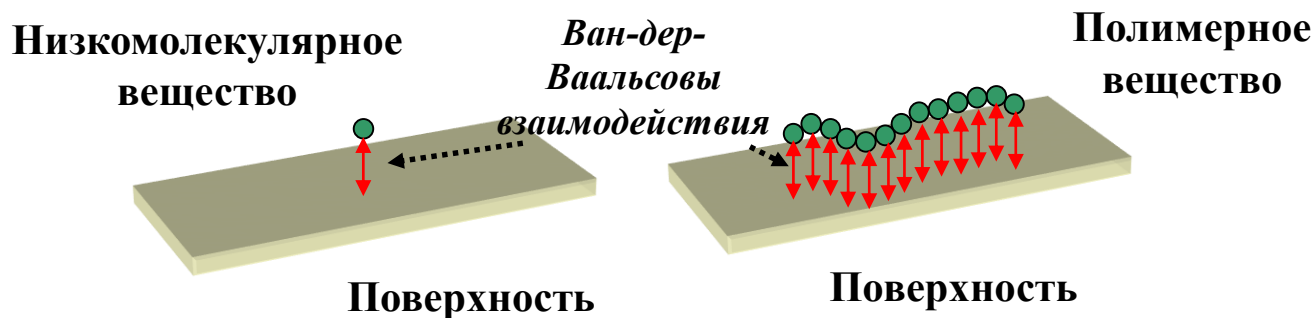
- Чем же так отличаются полимерные молекулы от малых молекул?
- Почему полимеры бывают мягкими и твердыми, прочными и хрупкими?
- Почему из полимеров можно сделать пленку и волокно?

Основное фундаментальное свойство макромолекул –
ГИГАНТСКАЯ АСИММЕТРИЯ \Rightarrow ГИБКОСТЬ

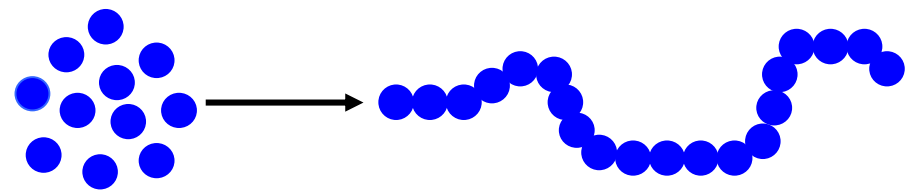


Полимер можно обратимо растягивать в СОТНИ раз!!!

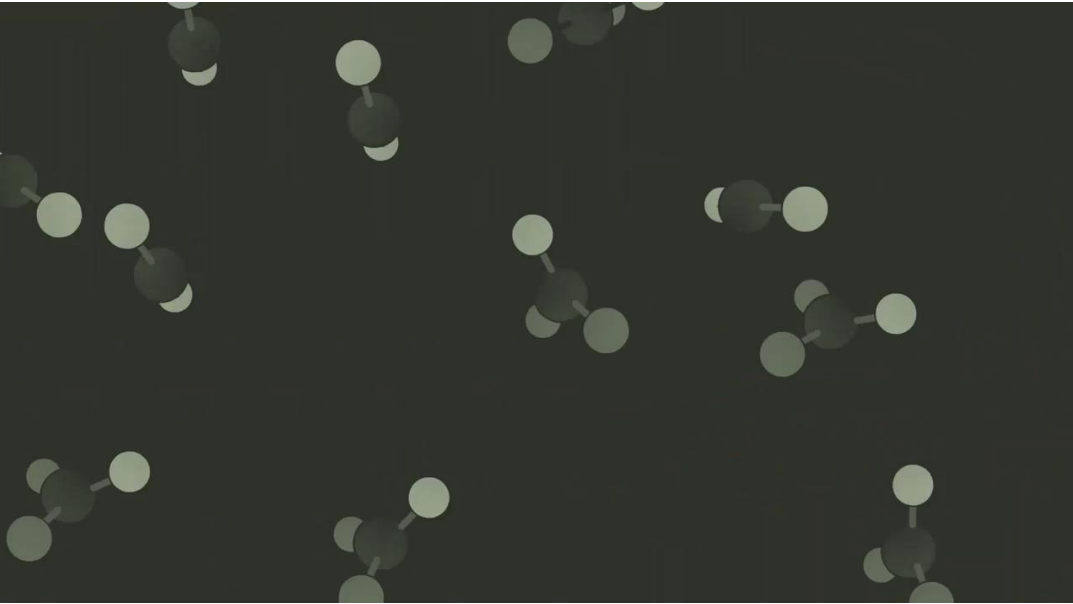
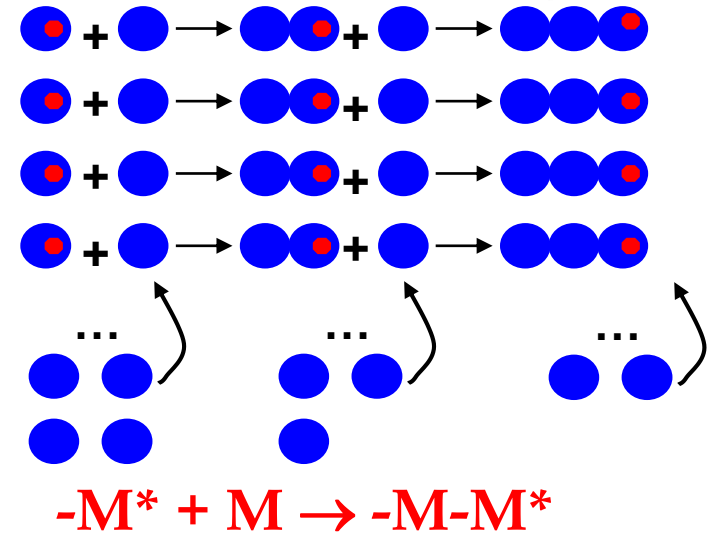
Благодаря цепному строению и асимметрии макромолекулы
легко «приклеиваются» к поверхностям любых материалов



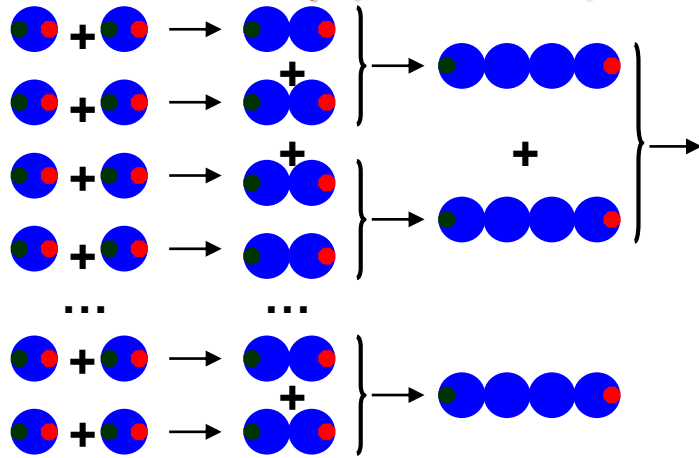
Как получают полимеры?



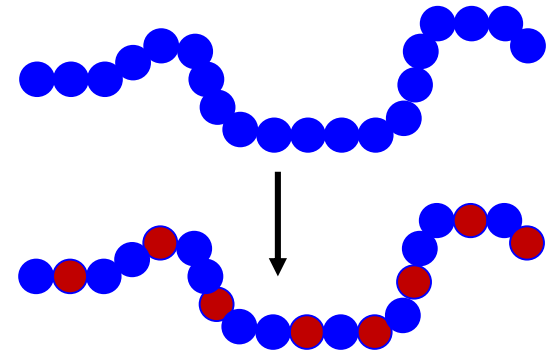
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ



ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

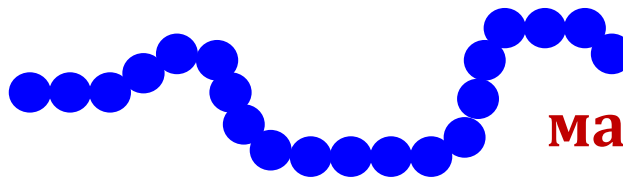
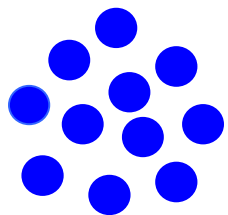


Химические превращения



Как получают полимеры?

мономеры

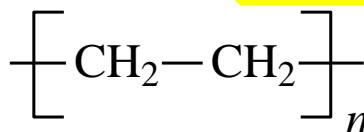
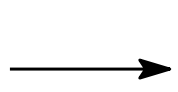


макромолекула

Соединения с кратной связью $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$

Размыкается кратная связь и образуются 2 одинарные связи

этилен $CH_2=CH_2$

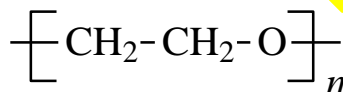
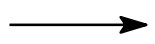
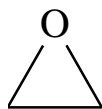


полиэтилен

Циклические соединения

Раскрывается цикл и высвобождаются 2 одинарные связи

этиленоксид



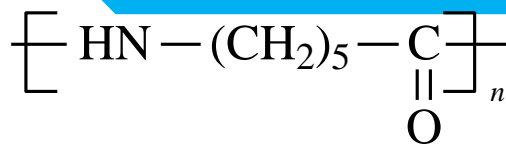
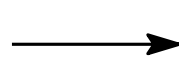
полиэтиленоксид

Соединения с 2 и более функциональными группами

Взаимодействуют 2 функциональные группы мономеров и образуется 1 одинарная связь

$H_2N - (CH_2)_5 - COOH$

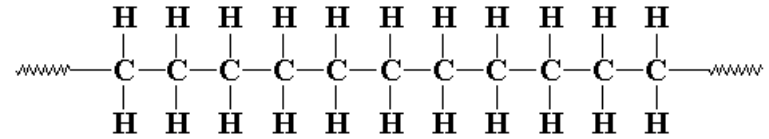
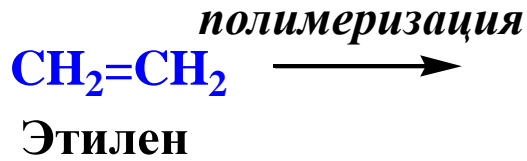
аминокапроновая кислота



полиамид-6

П
О
Л
И
М
Е
Р

Как один и тот же полимер может обладать разными свойствами?



Полимер № 1 – более 30 млн/тонн в год



Линейный - полиэтилен высокой плотности ($\rho = 0.93 - 0.97 \text{ г/см}^3$) или полиэтилен низкого давления.

Твердый и прочный кристаллический полимер.

Канистры, емкости для растворителей, контейнеры для мусора, обычные ПЭ-пакеты (жесткие, шушащие) выдерживают до 20 кг



Разветвленный - полиэтилен низкой плотности ($\rho = 0.90 - 0.94 \text{ г/см}^3$) или полиэтилен высокого давления.

Мягкий тянущийся преимущественно аморфный материал.

Пленки и упаковочный материал, обычные ПЭ-пакеты выдерживают до 4 кг



Пластмассы и эластомеры



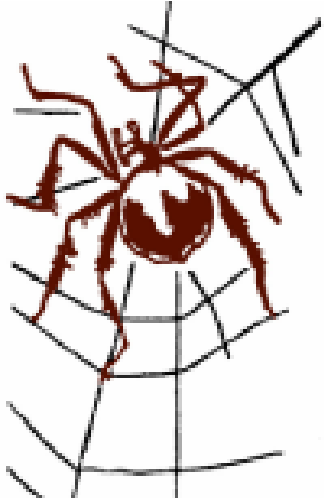
Автомобиль из пластмассы



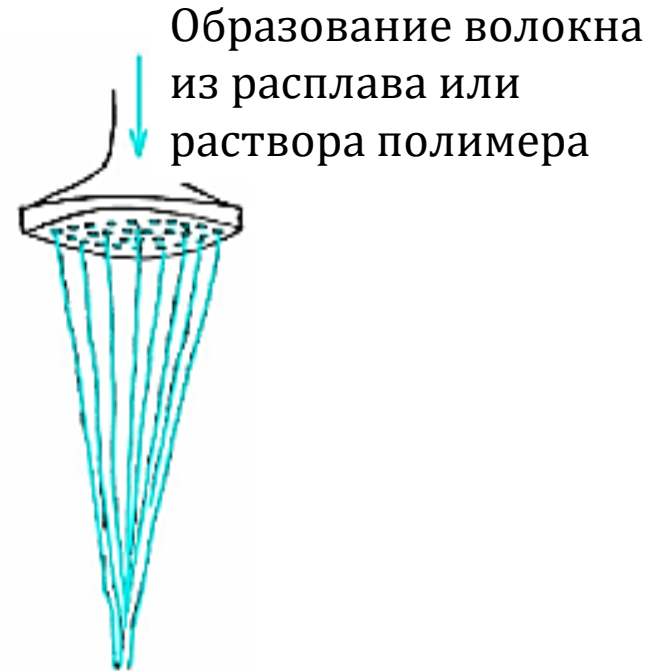
Пластики и эластомеры составляют значительную долю деталей в конструкциях автомобилей и самолетов



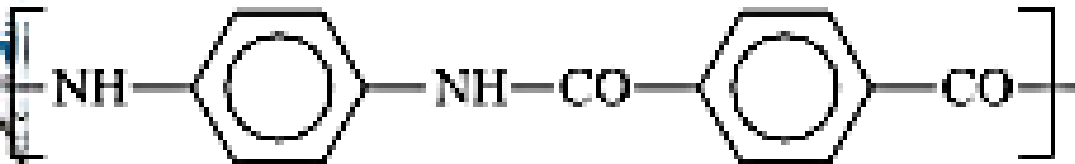
Полимерные волокна



Паутина – простейшее волокно, созданное природой. В шесть раз прочнее стали, в восемь раз легче. Растягивается на 30 – 40% перед разрывом.



Кевлар



полифенилентерефталамид

Применение полимеров в производстве современной одежды – повседневной и специальной



Платье из искусственного шёлка- вискозы



Куртка из нейлона



Куртка из искусственной кожи - ПВХ



Искусственный мех – ПВХ, ПАН и пр. синтетические волокна



Искусственный мех –



Кевларовый бронежилет



Согревающий влагонепроницаемый костюм из неопрена



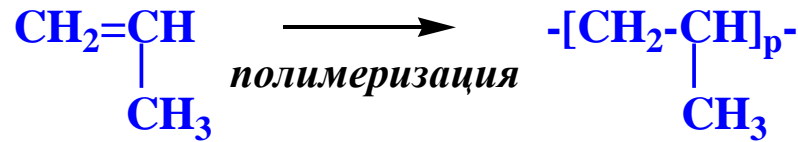
Спортивная форма из переработанного ПЭТФ



Одежда супергероев сделана из полимерных композиционных материалов

Наиболее значимые промышленные полимеры

Полипропилен (ПП) - пластик



Пропилен

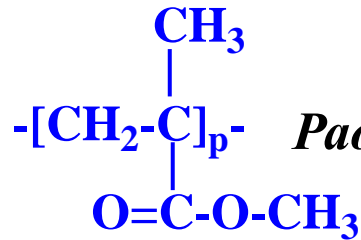
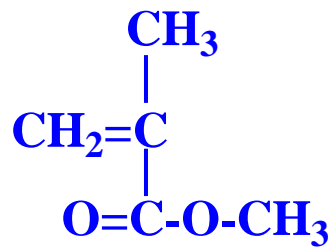
Полипропилен

Изотактический полипропилен - катализаторы Циглера – Натта ($\text{TiCl}_4 + \text{AlCl}_3$) производство более 12 млн/тонн в год



Посуда, конструкционный материал, волокна

Полиметилметакрилат (ПММА, органическое стекло) - пластик



*Радикальная полимеризация,
атактический*

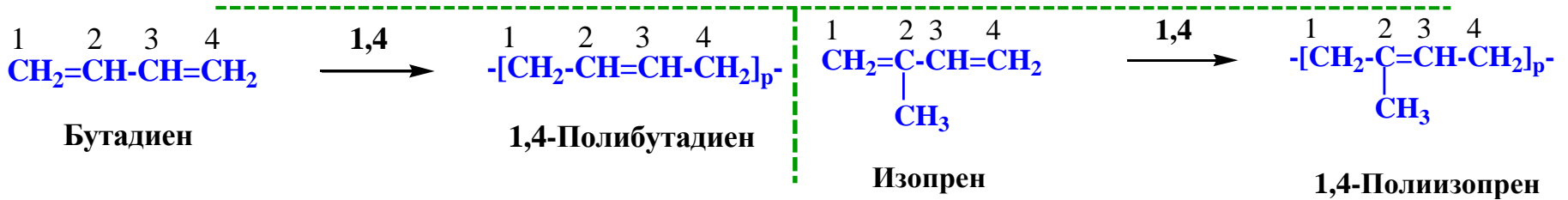
Метилметакрилат

Полиметилметакрилат



ПММА – стекло – существенно большая прозрачность и существенно меньший вес по сравнению с силикатным стеклом, не бьется, но хорошо горит.

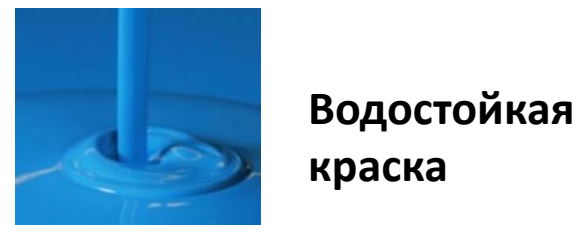
Полибутадиен и полиизопрен – каучуки (эластомеры) и их сополимеры



1,4 – цис-изомеры – координационно-ионная полимеризация с бутиллитием или на катализаторах Циглера-Натта

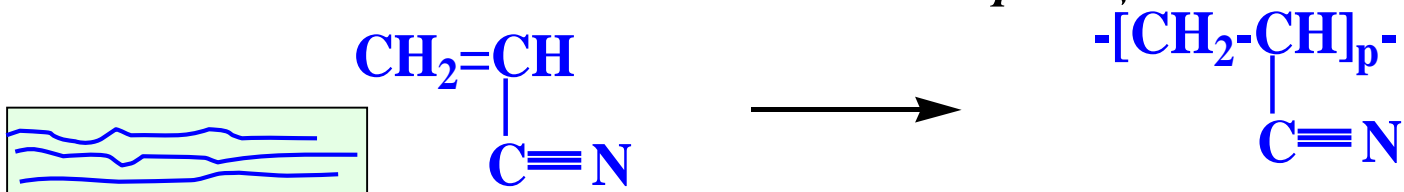


Полибутадиен – морозостойкий ($T_{\text{размягчения}} = -106^\circ\text{C}$), полиизопрен (натуральный каучук) ($T_{\text{размягчения}} = -70^\circ\text{C}$) – наилучшие эластичные свойства



Полиакрилонитрил (ПАН) - волокно

Радикальная полимеризация

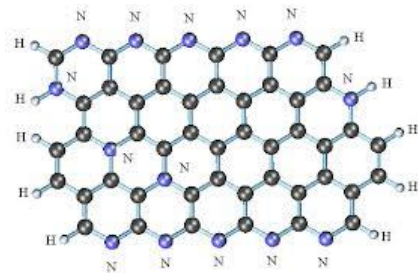
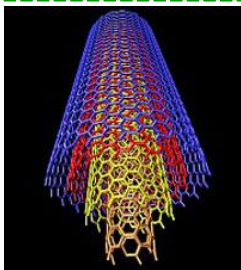


Акрилонитрил

Полиакрилонитрил



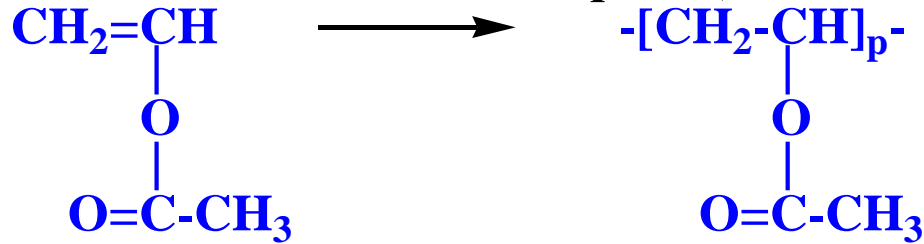
Искусственная шерсть



*Исходный полимер для
синтеза углеродных
волокон при нагревании
до высоких температур*

Поливинилацетат (ПВА) – адгезив (клей)

Радикальная полимеризация



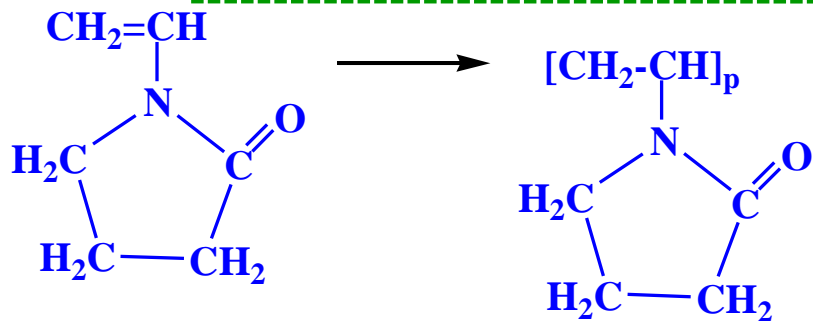
Винилацетат

Поливинилацетат



Поливинилацетат (ПВА) – клей ПВА, обойный клей, клееная древесина, акриловые краски, покрытия для бумаги и тканей (лакировка)

Поливинилпирролидон - водорастворимый полимер



Винилпирролидон

Поливинилпирролидон

Радикальная полимеризация – в разбавленном растворе



*Разбавитель
плазмы
крови*



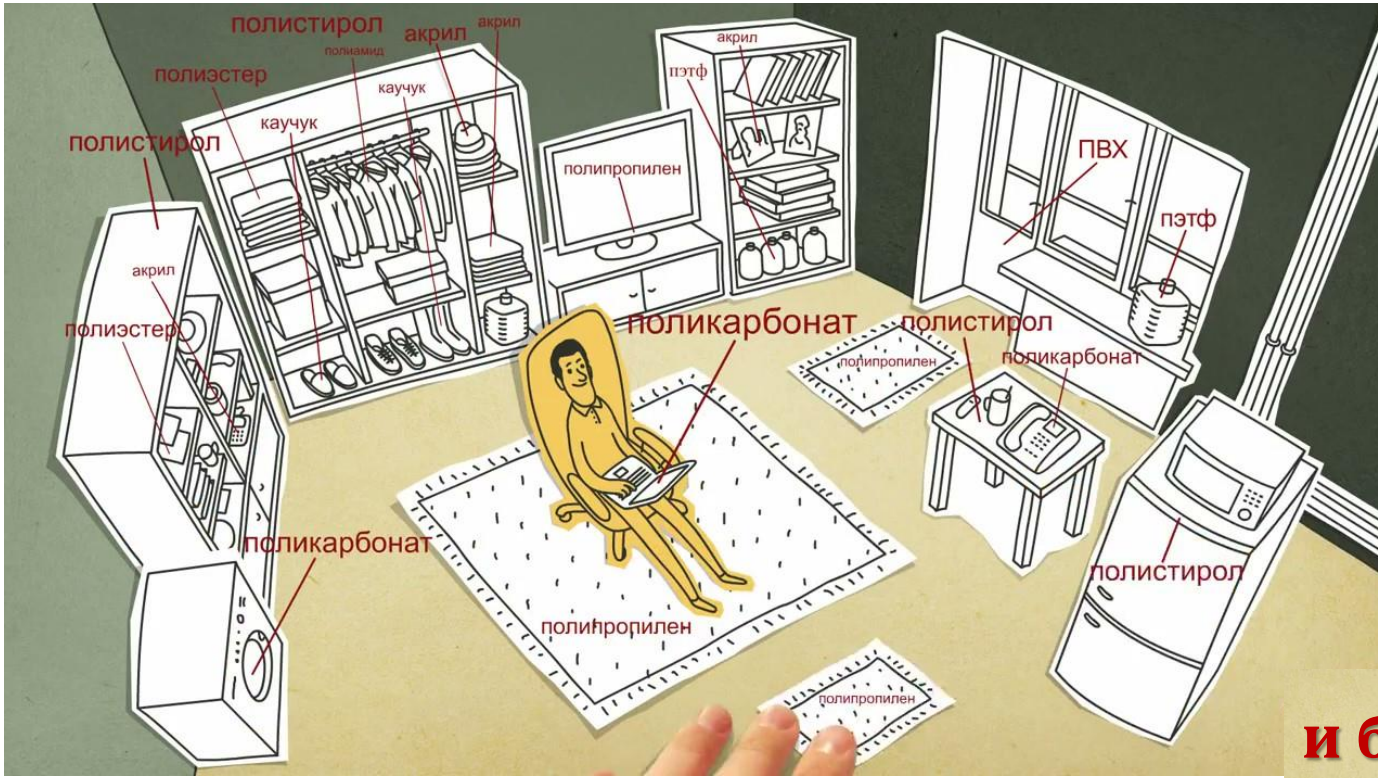
*Лак для
волос;
клей для
фанеры*



*Загуститель водных
сред (гели, пасты,
шампуни и др.)*



Наша повседневная жизнь



↑
с полимерами

и без полимеров



Проблема загрязнения окружающей среды

*Сроки разложения
материалов в
естественных
условиях:*

- ✓ Апельсиновая и банановая кожура, хлопковая ткань, бумага – полгода
- ✓ Шерстяные изделия – до 5 лет
- ✓ Синтетическая ткань – до 40 лет
- ✓ **Пластиковая тара не разлагается**



Борьба с загрязнением окружающей среды

Сбор и утилизация отходов – переработка и «recycling»



Биодеградируемые полимеры:

- ✓ Модификация природных полимеров – крахмал, целлюлоза
- ✓ Введение в полимер фрагментов, легко разрушаемых под действием света, тепла и химических реагентов
- ✓ Ферментативное разрушение полимеров



Борьба с нефтяными загрязнениями:



Создание пористых полимеров – поглотители органических соединений



Эра полимеров
продолжается...