Высокомолекулярные соединения

(*Лысенко Е.А.*)

Лекция № 2

1. Классификация ВМС.
2. Молекулярно-массовые характеристики.
3. Конфигурационная изомерия.

1. Классификация высокомолекулярных соединений

Принципы классификации высокомолекулярных соединений

3

По присхождению (*природные, синтетические и искусственные*)

По количеству типов мономерных звеньев (*гомополимеры и сополимеры: статические, чередующиеся, блок и привитые*)

По элементному составу основной цепи: *гомоцепные (карбоцепные) и гетероцепные*

По природе функциональной группы в основной цепи или в боковом радикале

По отношению к углероду (*органические, элементоорганические, неорганические*)

Ввиду большого многообразия известных полимеров единой классификации на сегодняшний день не выработано

Классификация высокомолекулярных соединений по происхождению

✓ **ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ** – полимеры, которые встречаются в природе: природные белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, натуральный каучук и гуттаперча;

✓ **СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ** – полимеры, которые не встречаются в природе, получены химически из мономеров или других синтетических полимеров: полиэтилен, полипропилен, тетрафторэтилен, полихлоропрен и т.д. ;

✓**ИСКУССТВЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ** – относительно небольшая группа полимеров, которые представляют собой химически модифицированные природные макромолекулы, главным образом, производные полисахаридов: ацетаты и нитраты целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, хитозан и др.

Классификация высокомолекулярных соединений по количеству типов мономерных звеньев в цепи

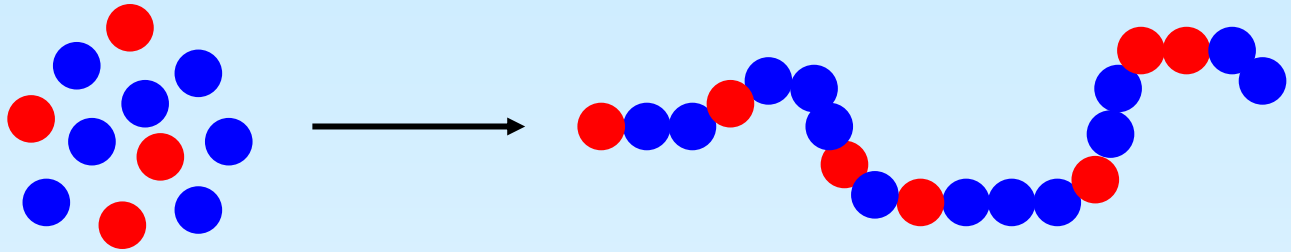
✓ **ГОМОПОЛИМЕРЫ** – полимеры, макромолекулы которых построены только из одного типа звеньев (полиэтилен, полистирол, целлюлоза, натуральный каучук и др.);

✓ **СОПОЛИМЕРЫ** –полимеры, макромолекулы которых построены из разных типов звеньев (белки, нуклеиновые кислоты, синтетические сополимеры);

СОПОЛИМЕРЫ

Участвуют 2 и более мономера

5



✓ ***Статистические*** ~$M_1M_1M_2M_1M_2M_2M_1M_1M_1M_2M_1M_1M_2$ ~

✓ ***Чередующиеся*** ~ $M_1M_2M_1M_2M_1M_2M_1M_2M_1M_2M_1M_2$~

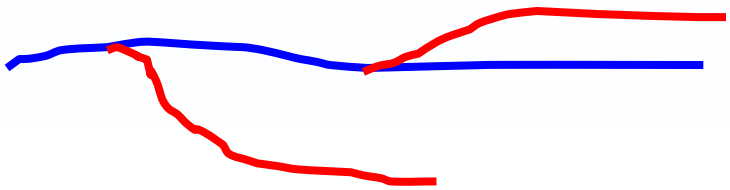
✓ ***Градиентные:***

состав макромолекулы изменяется непрерывно вдоль цепи

~ $M_1M_1M_2M_1M_1M_1M_1M_2M_1M_1M_2M_2M_1M_1M_2M_2M_2M_2$~

✓ ***Блок-сополимеры*** ~$M_1M_1M_1M_1M_1M_{12}M_2M_2M_2M_2M_2M_2M_2$~

✓ ***Привитые сополимеры***



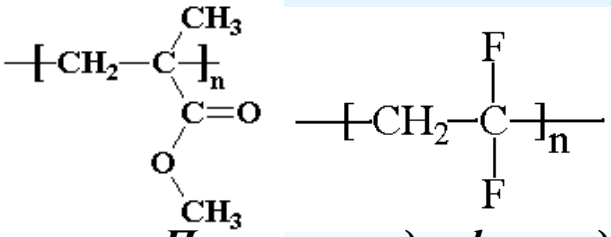
Классификация высокомолекулярных соединений по отношению к углероду

✓ **ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ** – полимеры, основная цепь которых содержит атомы углерода;

✓ **ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ** – полимеры, которые содержат атомы углерода только в заместителях, но не в основной цепи;

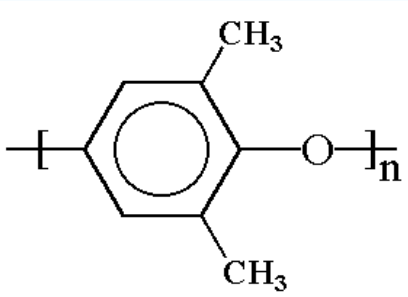
✓**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ** – полимеры без атомов углерода.

Органические



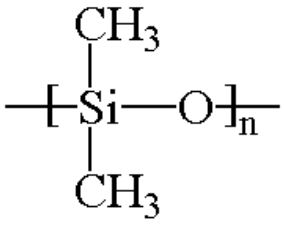
Поливинилиденфторид

Полиметилметакрилат

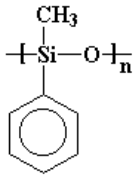


Полидиметилфениленоксид

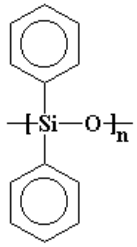
Элементоорганические



Полидиметилсилоксан



polymethylphenylsiloxane



polydiphenylsiloxane

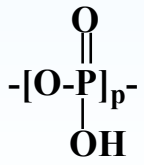
Неорганические

$-[S]_p-$

Пластическая сера

$-[PCl_2=N]_p-$

Полифосфонитрилхлорид



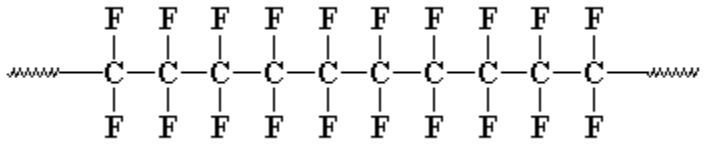
Полифосфорная кислота

Классификация высокомолекулярных соединений по элементному составу основной цепи

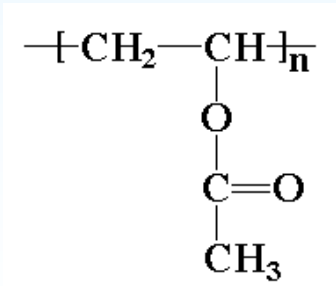
✓ **ГОМОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – полимеры, основная цепь которых содержит только атомы одного вида. Если это атомы углерода, то такие полимеры называются КАРБОЦЕПНЫМИ;**

✓ **ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – полимеры, основная цепь которых содержит атомы двух или более видов.**

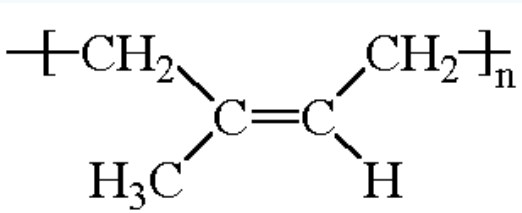
Карбоцепные



Политетрафторэтилен

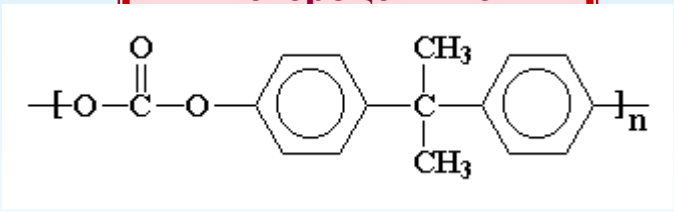


Поливинилацетат

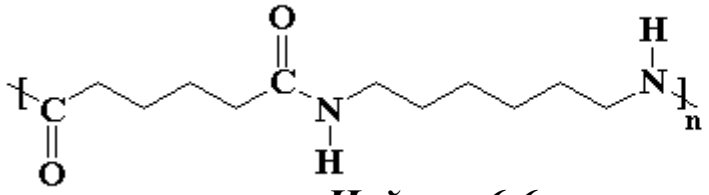


Полиизопрен

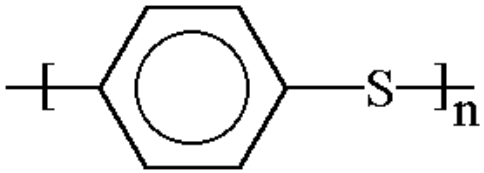
Гетероцепные



Поликарбонат дифенинилолпропана



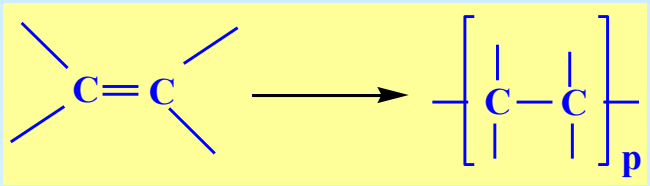
Найлон-6,6

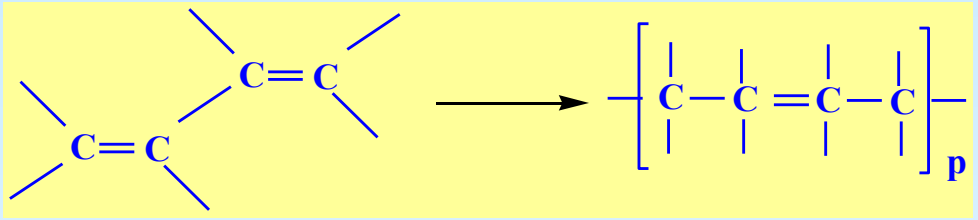


Полифениленсульфид

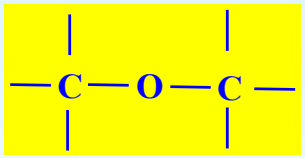
Основные классы наиболее распространенных полимеров

Карбоцепные

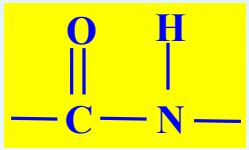




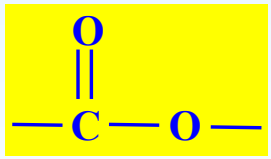
Гетероцепные



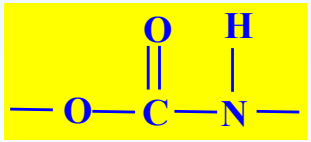
Полиоксиды



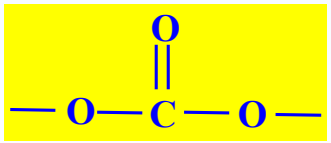
Полиамиды



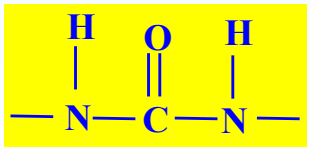
Полиэфиры



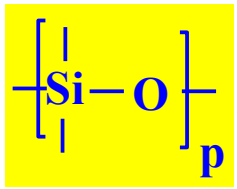
Полиуретаны



Поликарбонаты



Полимочевины



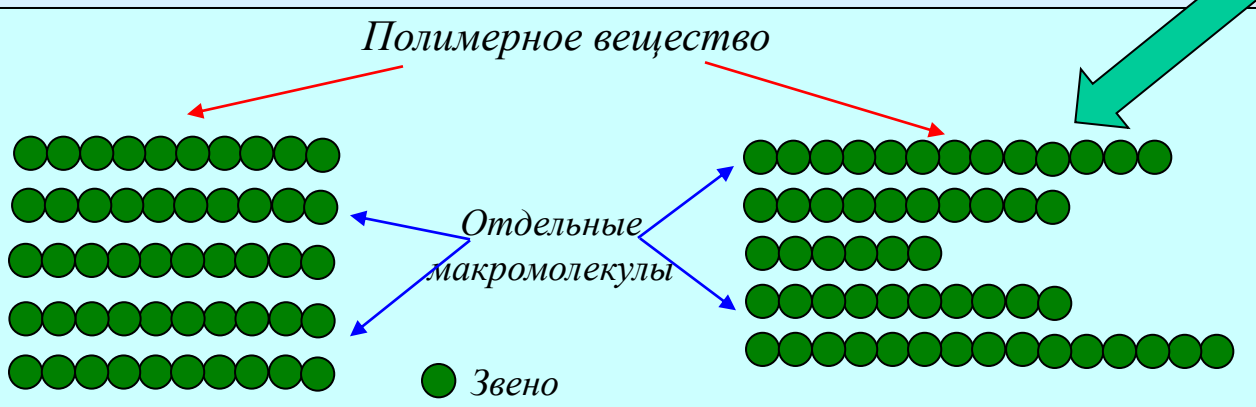
Полисилоксаны и др.

2. Проблема молекулярной массы полимерного вещества

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – сущность явления

$\overline{M}$?



Монодисперсный полимер (все макромолекулы одной длины – природные белки и нуклеиновые кислоты)

Полидисперсный полимер (все макромолекулы разной длины – все остальные полимеры)

Причины полидисперности:

1 – Случайный характер синтеза макромолекул;

2 – Принципиальная невозможность разделить макромолекулы, отличающиеся на длину из несколько звеньев (*см. определение полимера*)

Понятие о средних молекулярных массах

Постановка задачи

Даны: число макромолекул (N_1) массой M_1, число макромолекул (N_2) массой M_2, число макромолекул (N_3) массой M_3, число макромолекул (N_i) массой M_i… число макромолекул (N_k) массой M_k.

Чему равна средняя масса этого полимера $\overline{M}$?

N_1 - M_1,
N_2 – M_2
N_3 - M_3
…
N_i - M_i
…
N_k - M_k

?

$$\overline{M} = f(N_1, N_2, N_3 \ldots N_k, M_1, M_2, M_3 \ldots M_k)$$

Общий подход к решению задачи

Средняя молекулярная масса (*математическое ожидание*)

Масса макромолекул (*значение случайной величины*)

$$\overline{M} = \sum_i f_i M_i$$

Доля макромолекул данной массы (*вероятность проявления случайной величины*)

Доля макромолекул может быть числовая или весовая.

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – 1 - средние молекулярные массы

Среднечисловая молекулярная масса

$$\overline{M}_n = \sum_i x_i M_i = \sum_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} M_i = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$$

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

X_i – числовая доля макромолекул данной (i-ой) молекулярной массы

Средневесовая молекулярная масса

$$\overline{M}_n = \sum_i w_i M_i = \sum_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

w_i – весовая доля макромолекул данной (i-ой) молекулярной массы

Можно показать, что

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\overline{M}_n}$$

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – 2 – коэффициент полидисперсности

$$\overline{M}_n < \overline{M}_w$$

Полидисперсный образец

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w$$

Монодисперсный образец

Можно показать, что:

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\Delta}{\overline{M}_n^2} \geq 1$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^{k} x_i (M_i - \overline{M}_n)^2$$

Δ - дисперсия молекулярной массы

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$K_d \geq 1$ – коэффициент полидисперсности;

Количественно характеризует полидисперность полимерного вещества;

Чем больше K_d – тем больше полидисперсность (т.е. тем шире разброс по молекулярным массам среди макромолекул)

Молекулярно-массовые характеристики некоторых макромолекул

Молекула	$\overline{M}_n$ осмометрия г/моль	$\overline{M}_w$ светорассеяние г/моль	$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
β-Лактоглобулин (белок)	39 000	36 000	1.0
Яичный альбумин (белок)	45 000	46 000	1.0
Сывороточный альбумин (белок)	69 000	70 000	1.0
Вирус табачной мозаики (ДНК)	49 000 000*	39 000 000	1.0
Полистирол (радикальная полимеризация)	785 000	1 550 000	2.0
Тринитроцеллюлоза	94 000	273 000	3.7
Амилопектин крахмала	300 000	80 000 000	267.0

**Определено подсчётом числа частиц в поле зрения электронного микроскопа*

Могут ли быть другие средние молекулярные массы?

Общий подход к вычислению среднего – моменты распределения случайной величины

$$\omega_k = \sum_i N_i M_i^k$$

k = 0, 1, 2, 3… целые числа

k-ым моментом распределения случайной величины ω_k является сумма произведений частоты проявления случайной величины (N_i) на значение этой величины в k-ой степени

$$\overline{M} = \frac{\omega_k}{\omega_{k-1}}$$

Средняя величина есть отношение любого k-ого момента к предыдущему

$$\omega_0 = \sum_i N_i M_i^0 = \sum_i N_i$$

$$\omega_1 = \sum_i N_i M_i$$

$$\omega_2 = \sum_i N_i M_i^2$$

$$\omega_3 = \sum_i N_i M_i^3$$

Виды средних молекулярных масс полимеров

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\omega_1}{\omega_0}$$

Среднечисловая молекулярная масса – определятся коллигативными методами (осмометрия, эбуллиоскопия, криоскопия и др.) или методом анализа концевых групп

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

Средневесовая молекулярная масса – определятся методом статического светорассеяния

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\omega_3}{\omega_2}$$

Z-средняя молекулярная масс – не имеет четкого физического смысла (т.е. не соответствует никакой доле макромолекул) – определяется методом седиментационного равновесия, встречается редко.

$$\overline{M}_n \le \overline{M}_w \le \overline{M}_z$$

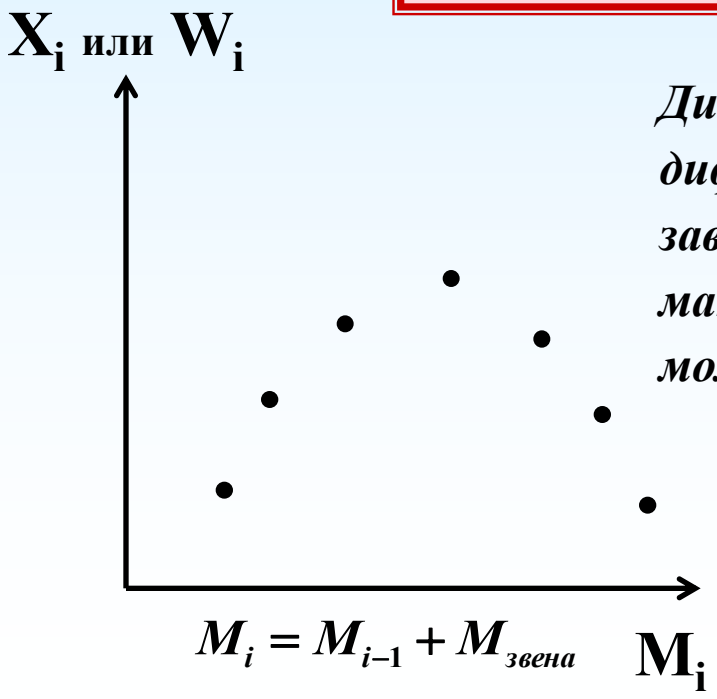
Отношения более высоких моментов ω_4/ω_3 , ω_5/ω_4 и др. не имеют экспериментальных способов определения и не используются для расчета средних молекулярных масс.

Понятие о функциях молекулярно-массового распределения (ММР)

Функции ММР

- Числовые и весовые
- Дискретные и непрерывные
- Дифференциальные и интегральные

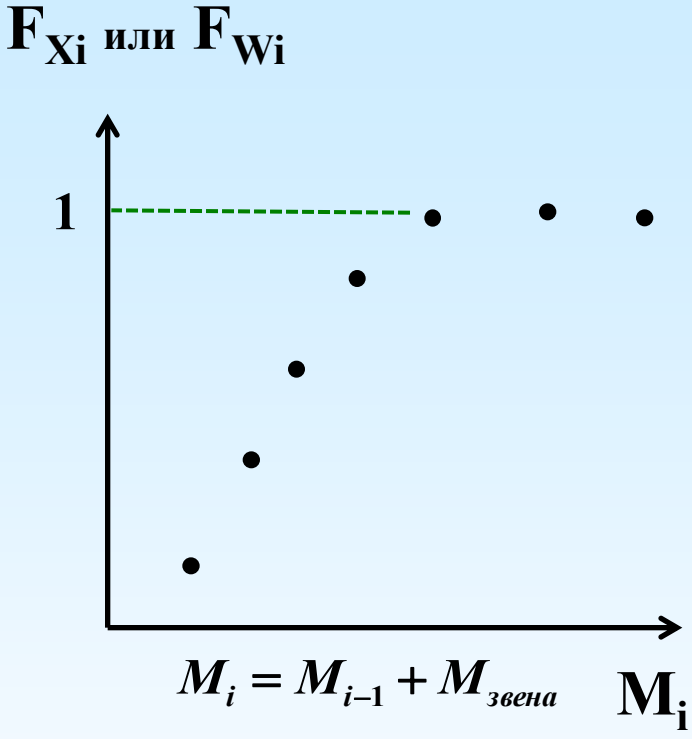
Дискретные дифференциальные функции ММР



Дискретная числовая (или весовая) дифференциальная функция ММР – это зависимость числовой (X_i) или весовой (W_i) доли макромолекул данной молекулярной массы от молекулярной массы (M_i)

$$\sum_i x_i = \sum_i w_i = 1$$

Дискретные интегральные функции ММР



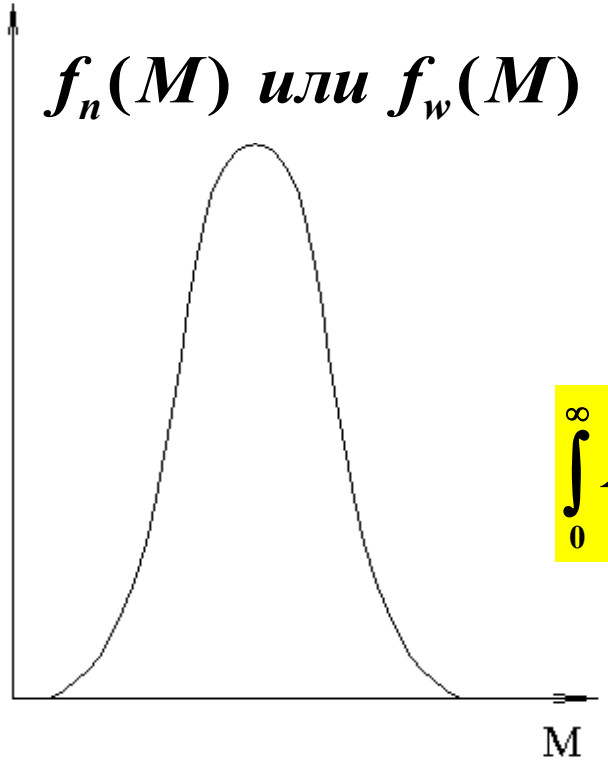
Дискретная числовая (или весовая) интегральная функция ММР – это зависимость числовой (F_{Xi}) или весовой (F_{Wi}) доли ВСЕХ макромолекул с массой меньшей или равной данной от молекулярной массы (M_i)

$$F_{Xi} = \sum_{0}^{i} x_i \qquad F_{Wi} = \sum_{0}^{i} w_i$$

$$\lim_{M_i \to \infty} F_{Xi}(M_i) = \lim_{M_i \to \infty} F_{Wi}(M_i) = 1$$

Дискретные функции ММР наиболее точно описывают распределение макромолекул по молекулярным массам и могут быть рассчитаны теоретически, но НЕ существует экспериментальных методов, которые позволили бы разрешать молекулярные массы полимеров в широком диапазоне (10^2 – 10^7) с точностью до массы звена. Поэтому на практике отдельные точки на кривых ММР сливаются и функции ММР выглядят как непрерывные.

Непрерывные дифференциальные функции ММР – определяются методом гель-проникающей хоромотографии



$$X_{(M \to M+dM)} = f_n(M)dM$$

Числовая доля всех макромолекул, которые имеют молекулярную массу от M до M + dM, где dM – бесконечно малая величина; $f_n(M)$ – плотность вероятности числового дифференциального ММР

$$\int_0^\infty X_{(M \to M+dM)} = \int_0^\infty f_n(M)dM = 1$$

$$\overline{M}_n = \int_0^\infty f_n(M)MdM$$

$$W_{(M \to M+dM)} = f_w(M)dM$$

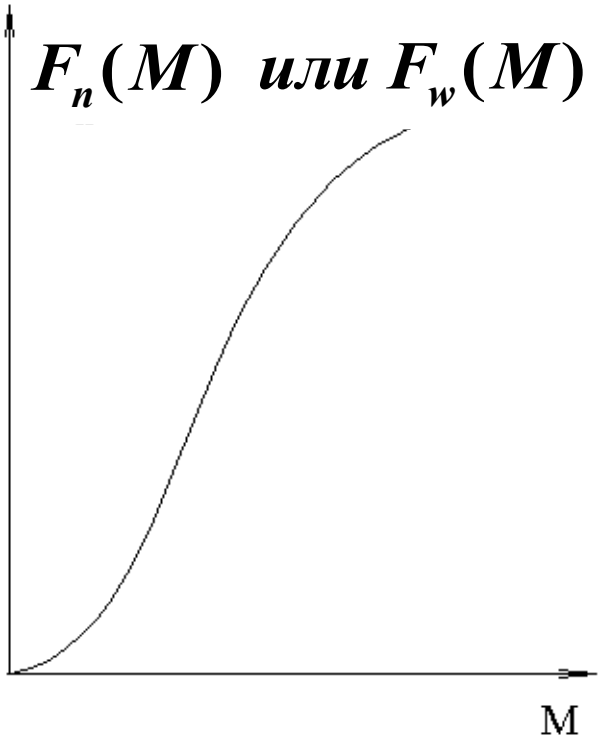
Весовая доля всех макромолекул, которые имеют молекулярную массу от M до M + dM, где dM – бесконечно малая величина; $f_w(M)$ – плотность вероятности весового дифференциального ММР

$$\int_0^\infty W_{(M \to M+dM)} = \int_0^\infty f_w(M)dM = 1$$

$$\overline{M}_w = \int_0^\infty f_w(M)MdM$$

$$f_w(M) = \frac{Mf_n(M)}{\overline{M}_n}$$

Непрерывные интегральные функции ММР – определяются методом турбидиметрического титрования



$$F_n(M) = \int_0^M f_n(M)dM$$

$F_n(M)$ – интегральная числовая доля - числовая доля всех макромолекул, которые имеют молекулярную массу от нуля до M; Зависимость $F_n(M)$ от M – непрерывная числовая интегральная функция ММР

$$\lim_{M\to\infty} F_n(M) = 1 \qquad f_n(M) = \left.\frac{dF_n(M)}{dM}\right|_M$$

$$F_w(M) = \int_0^M f_w(M)dM$$

$F_w(M)$ – интегральная весовая доля - весовая доля всех макромолекул, которые имеют молекулярную массу от нуля до M; Зависимость $F_w(M)$ от M – непрерывная весовая интегральная функция ММР

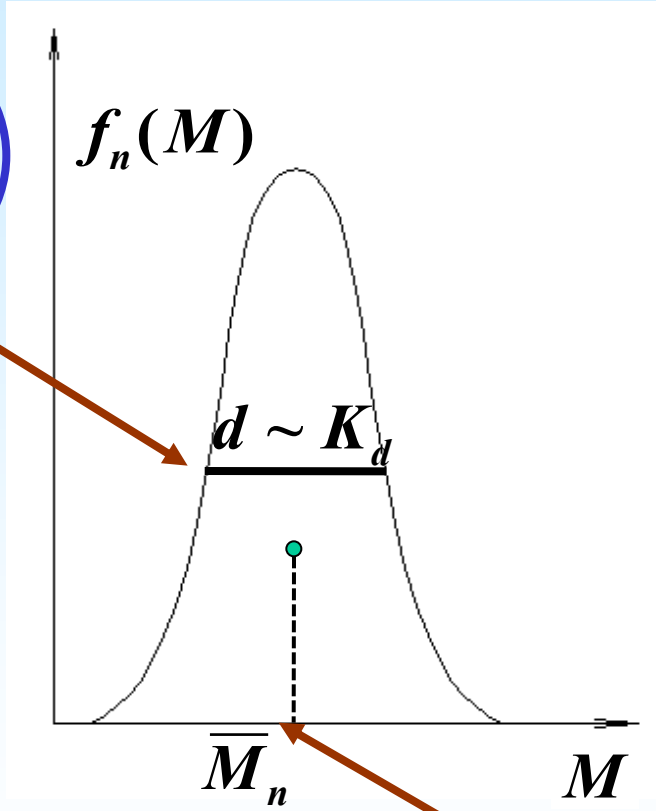
$$\lim_{M\to\infty} F_w(M) = 1 \qquad f_w(M) = \left.\frac{dF_w(M)}{dM}\right|_M$$

Качественный анализ функций молекулярно-массового распределения

ширина ММР (d) на полувысоте - характеристика полидисперсности

пропорциональна K_d

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$



среднечисловая ММ

Абцисса центра масс фигуры

3. Конфигурационная изомерия

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

КОНФИГУРАЦИЯ

Последовательность расположения атомов и атомных групп в макромолекуле,
которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва связей основной цепи

1. Топологическая изомерия (скелетная изомерия);

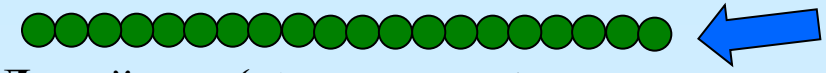
2. Локальная изомерия:

«голова-голова», «голова-хвост», «хвост-хвост», изомерия положения двойной связи

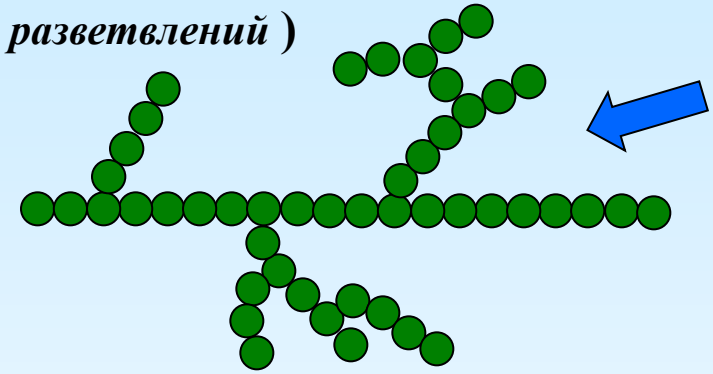
3. Цис-транс изомерия: цис- и транс-изомеры

4. Стереоизомерия: изо-, синдио- и атактические изомеры

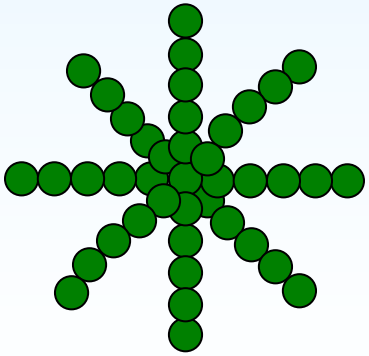
Топологическая (скелетная) изомерия полимерной цепи



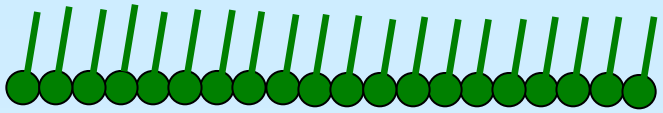
Линейные (*одноцепные, без разветвлений*)



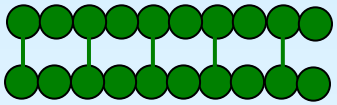
Разветвленные (*от основной цепи отходят более короткие, которые в свою очередь также могут ветвиться*)



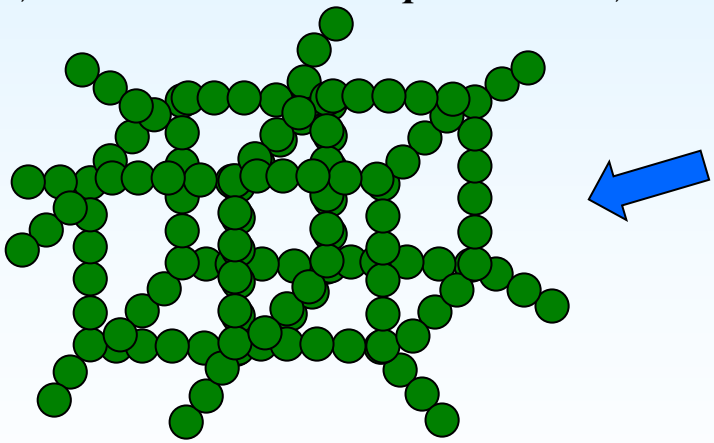
Звездообразные (*все цепи выходят из одного цикла*)



Гребнеобразные полимеры (*содержат короткие ответвления в каждом звене*)



Лестничные или двухтяжевые (*линейная цепочка из сконденсированных циклов*)

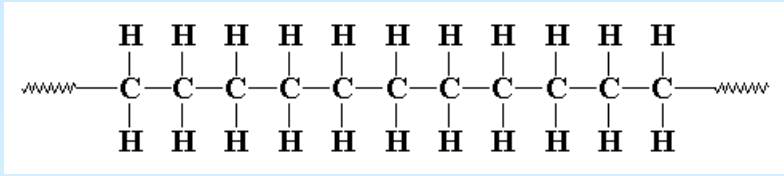


Сетчатые или пространственно сшитые (*совокупность линейных цепей, связанных поперечными химическими связями в единый трехмерный каркас*)

Топологическая (скелетная) изомерия - пример – линейный и разветвленный полиэтилен

$CH_2=CH_2$ → $-[CH_2-CH_2]_p-$

Этилен *полимеризация* **Полиэтилен**



Полимер № 1 – более 30 млн/тонн в год;

Линейный - полиэтилен высокой плотности (ρ = 0.93 – 0.97 г/см^3)(ПЭВП, HDPE) или полиэтилен низкого давления

Жесткий и твердый кристаллический полимер, $T_{плавления}$ = 130 – 140°C; Прочность на разрыв – 30 МПа;

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

Разветвленный – полиэтилен низкой плотности (ρ = 0.90 – 0.94 г/см^3) (ПЭНП, LDPE) или полиэтилен высокого давления;

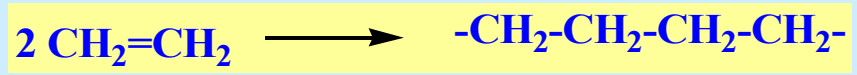
Мягкий тянущийся преимущественно аморфный материал, $T_{плавления}$ = 100 – 110°C; Прочность на разрыв – 15 МПа;

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

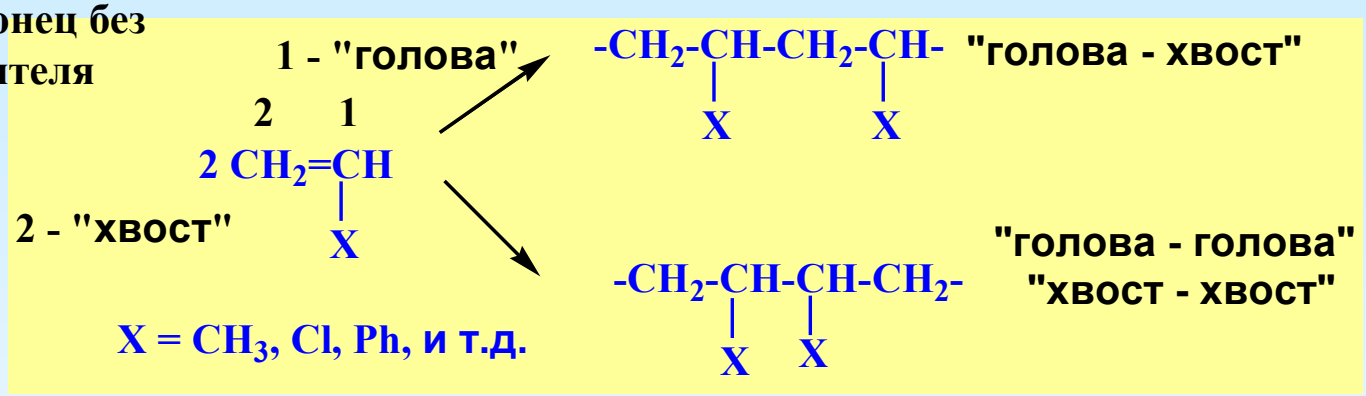
Локальная изомерия. 1. Изомерия положения звеньев в цепи

Голова-голова, и голова - хвост

Голова – конец с заместителем;
Хвост – конец без заместителя

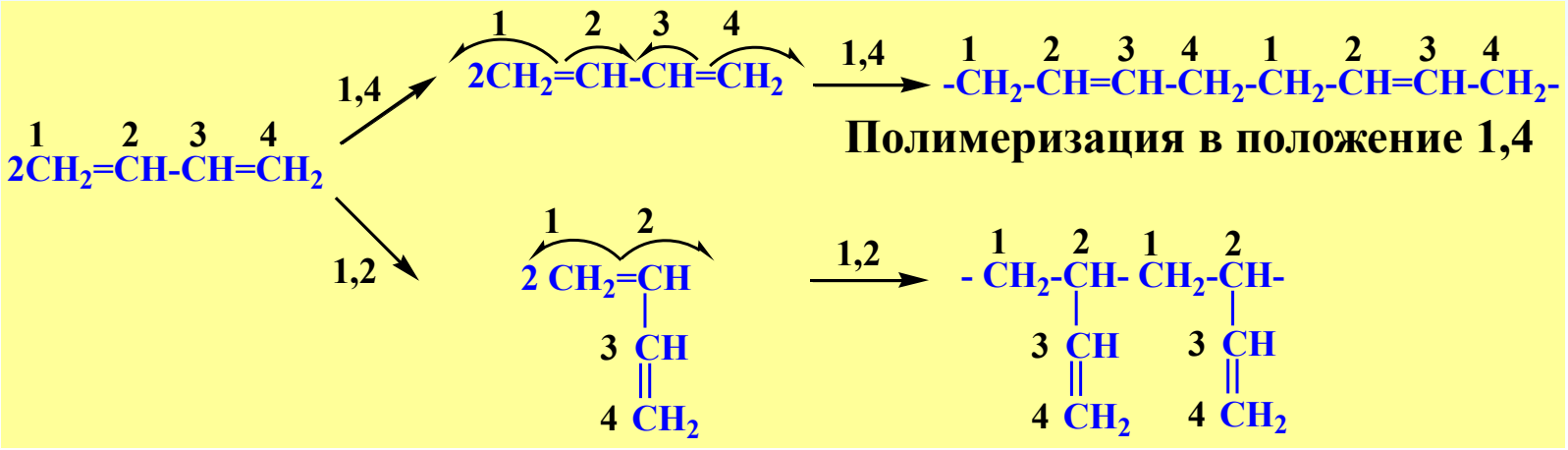


Нет изомеров



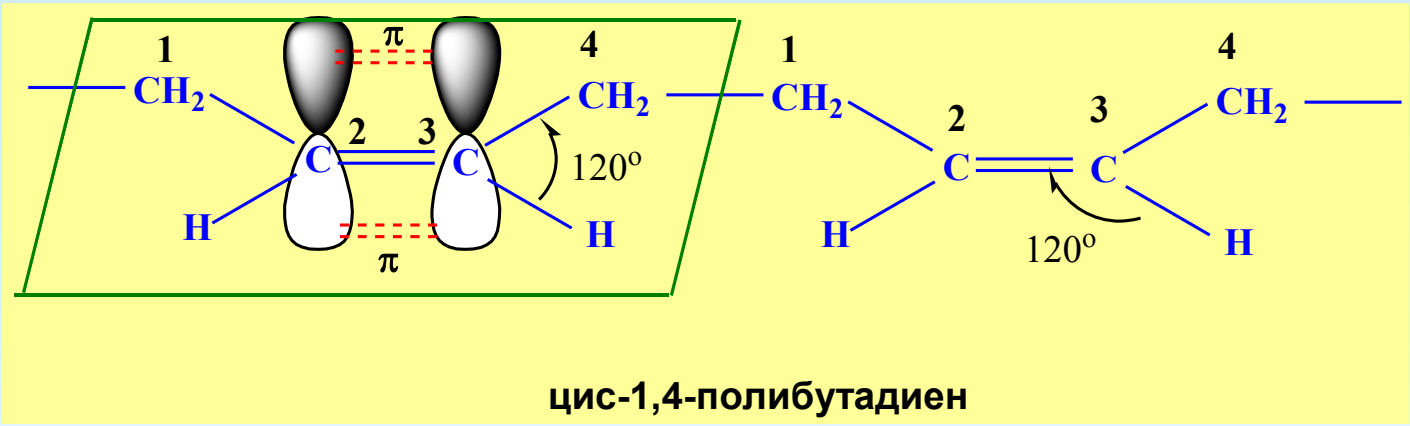
Локальная изомерия. 2. Изомерия положения двойной связи в цепи

Полимеризация бутадиена



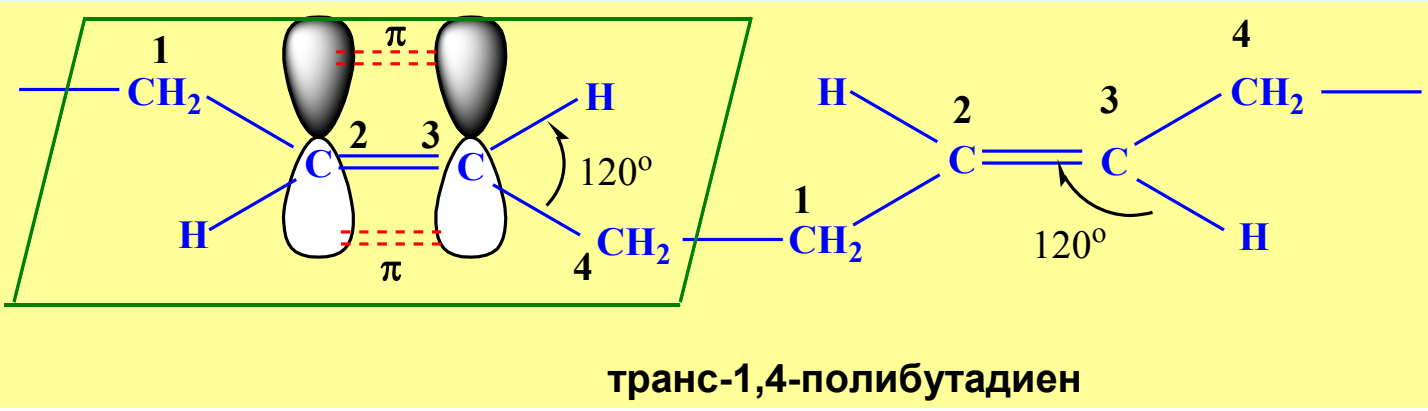
Полимеризация в положение 1,2

Цис- Транс- изомерия (есть двойная связь в ОСНОВНОЙ цепи)



цис-1,4-полибутадиен

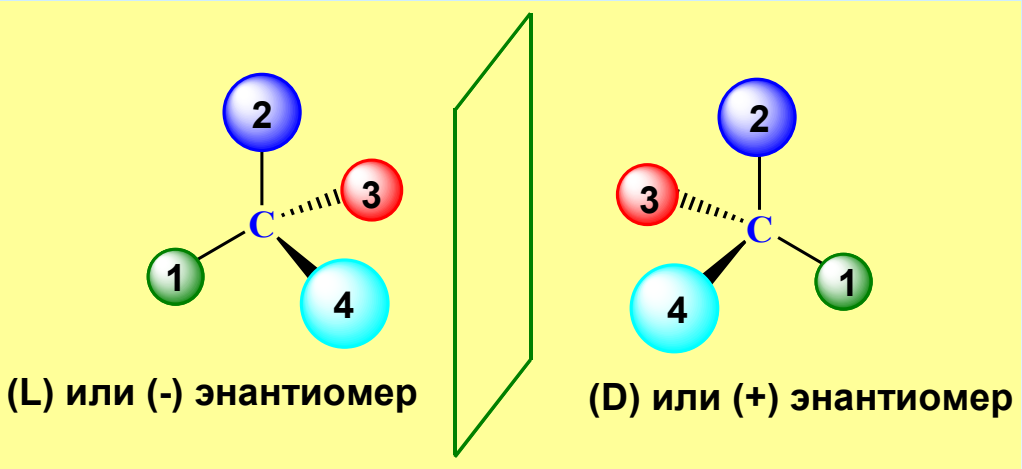
Каучук ($T_{плавления}$ = +1°C)

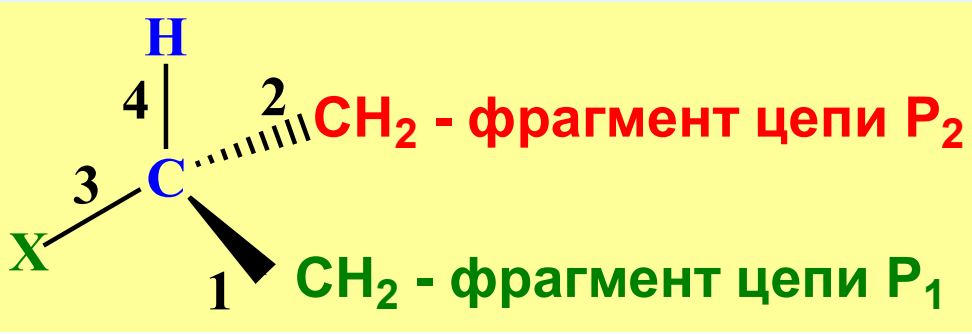


транс-1,4-полибутадиен

Пластик ($T_{плавления}$ = +141°C)

Стереоизомерия

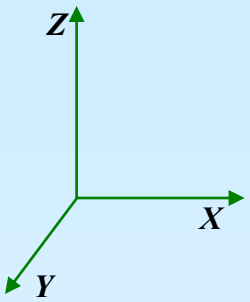


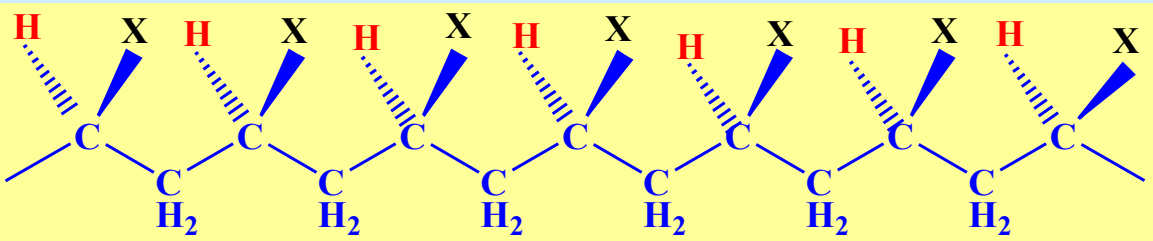


ПСЕВДОАСИММЕТРИЧНЫЙ (ПСЕВДОХИРАЛЬНЫЙ) атом углерода – означает, что атом не является оптически активным (так как в ближайшем окружении два одинаковых заместителя), но тем не менее, на уровне макромолекулы как целого такой атом формально может рассматриваться как хиральный, поэтому на уровне всей макромолекулы может проявиться стереоизомерия

Стереоизомерия – изо- и синдио- изомеры

Изотатктические полимеры

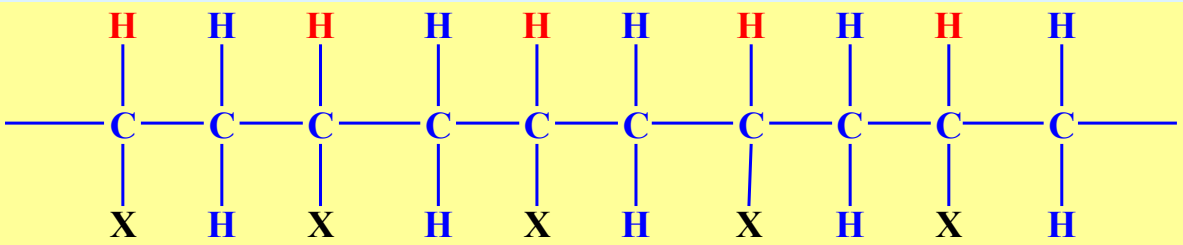




1 - Изотактический полимер, простанственная структура

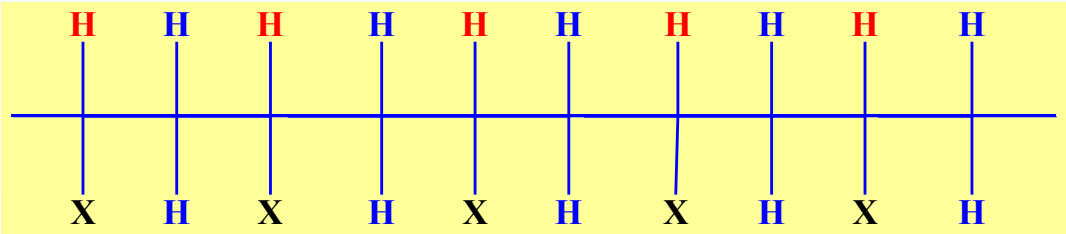
Все псевдохиральные атомы углерода в одинаковой конфигурации

Вид сверху



2 - Изотактический полимер, вид сверху

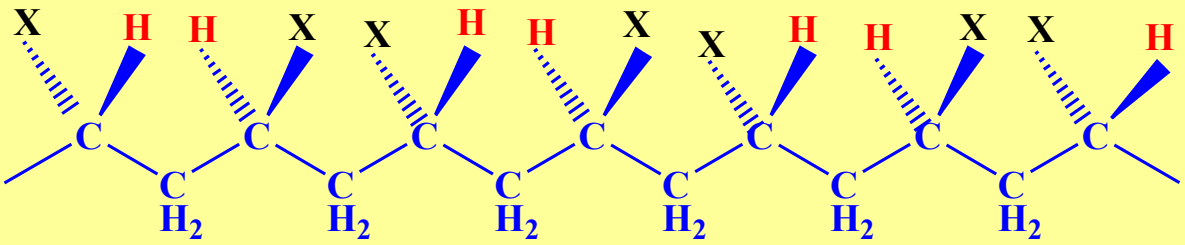
Пусть l – конфигурация, когда атом заместителя направлен к нам, d – атом заместителя направлен от нас (выбирается произвольно)



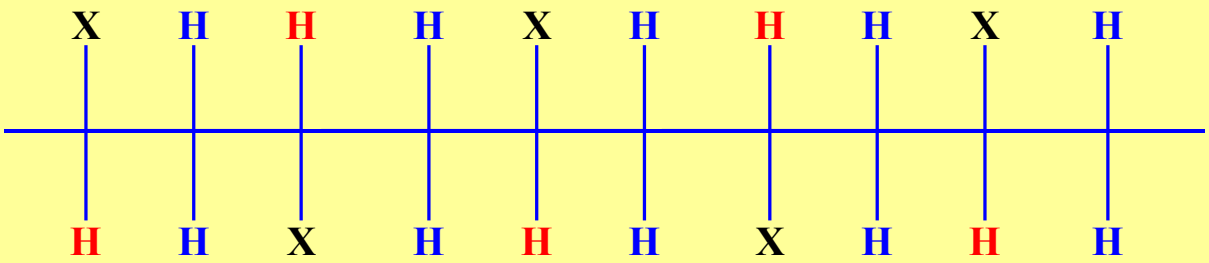
3 - Изотактический полимер, проекция Фишера

Изотактический полимер имеет конфигурацию lllllllll или ddddd;

Стереоизомерия – изо- и синдио- изомеры
Синдиотактические полимеры



1 - Синдиотактический полимер, простанственная структура

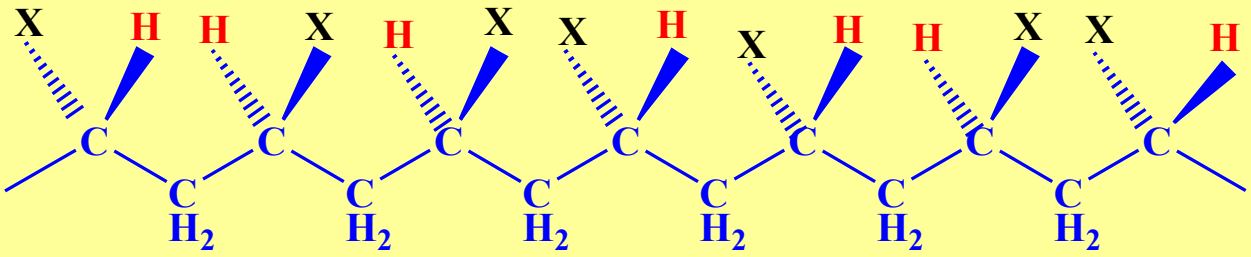


2 - Синдиотактический полимер, проекция Фишера

ldldldldldldldldldl

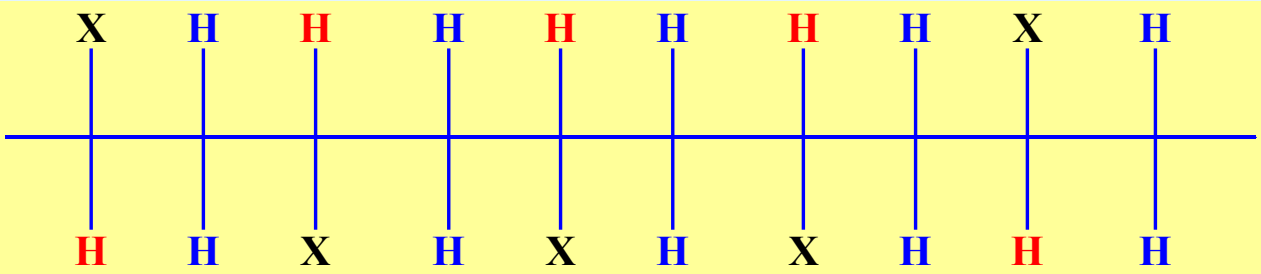
Конфигурация любых соседних псевдохиральных атомов углерода строго чередуется

Атактические полимеры



1 - Атактический полимер, простанственная структура

Конфигураия псевдохиральных атомов углерода в основной цепи беспорядочно чередуется



2 - Атактический полимер, проекция Фишера

ldlldddldddllldldddlldl

Влияние стереоизомерии на свойства полимеров

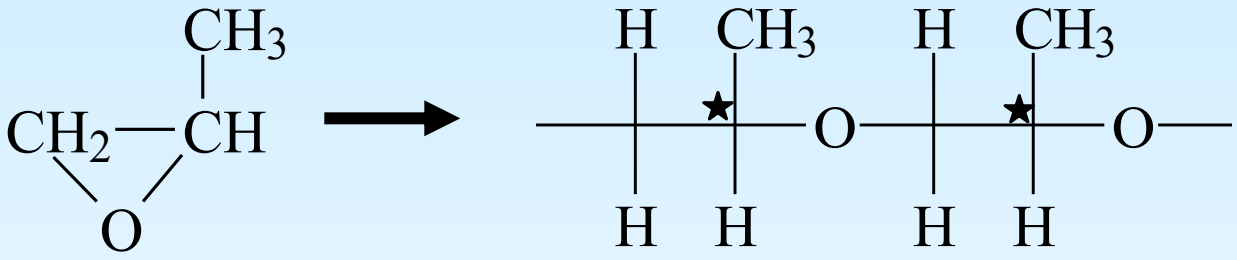
изо-ПММА ($T_{стеклования}$ = 40°C); синдио-ПММА ($T_{стеклования}$ = 160°C); атактический-ПММА ($T_{стеклования}$ = 110°C).

ПММА - полиметилметакрилат

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

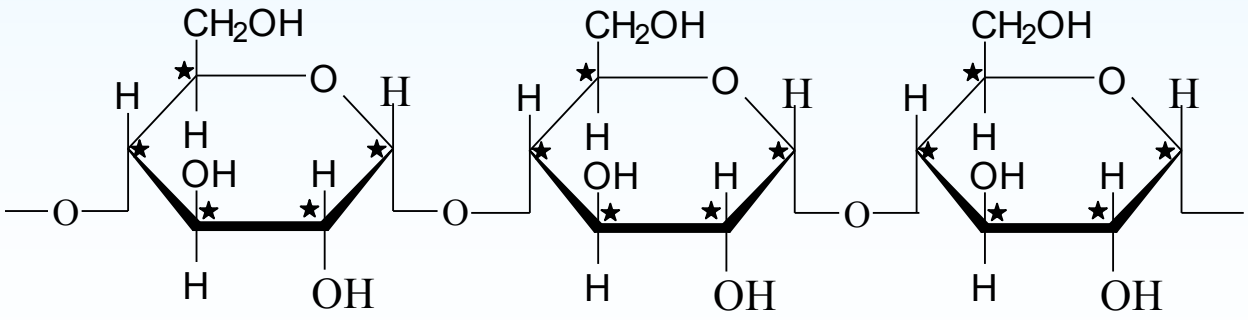
примеры истинно асимметрических атомов углерода

синтетические полимеры

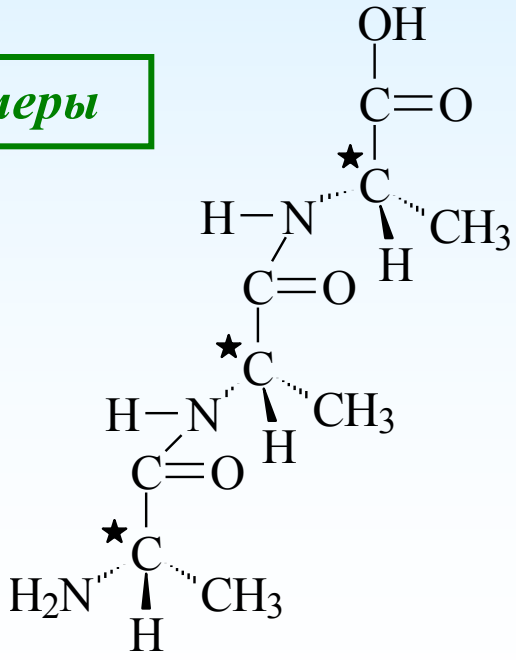


Полиоксипропилен – два изотактических изомера (l и d), один синдиотактический (рацемический) и атактический

биополимеры

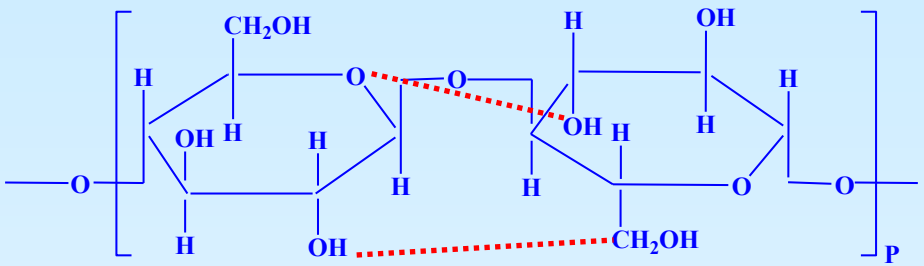


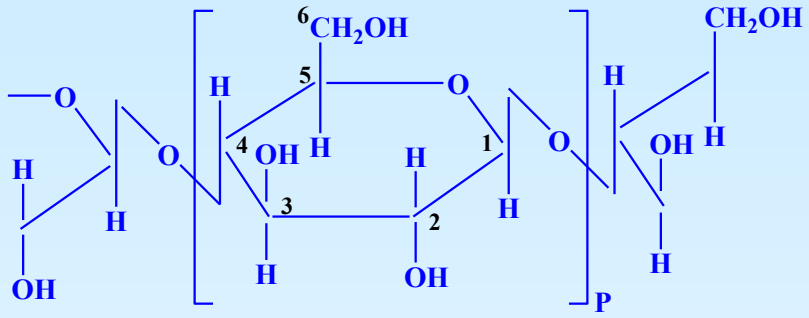
поли-1,4-α, *d*-глюкопиранозид (амилоза)



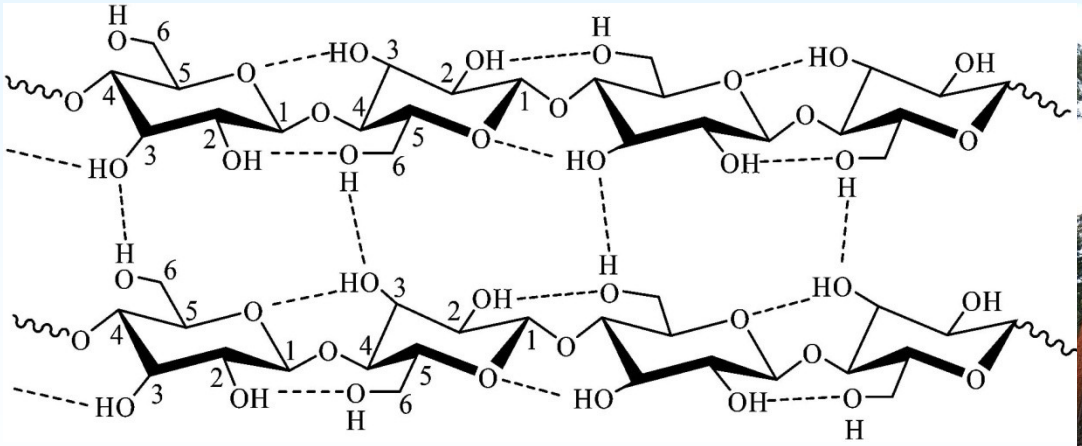
поли-*l*-аланин

Конфигурационная изомерия в биологии – Целлюлоза и крахмал



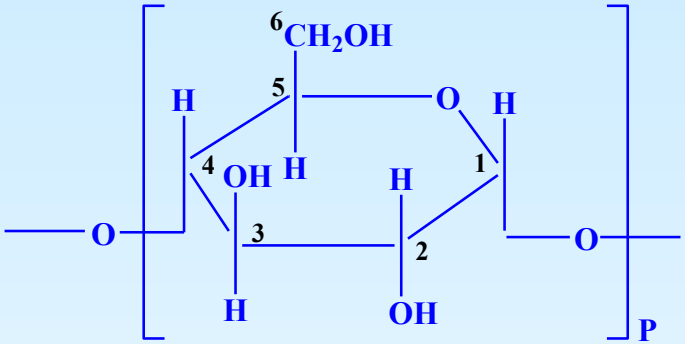


Целлюлоза – одно кольцо повернуто относительно другого на 180° , конфигурация кислородных мостиков регулярно чередуется («синдио-конфигурация»), нет разветвлений – природный «конструкционный» материал



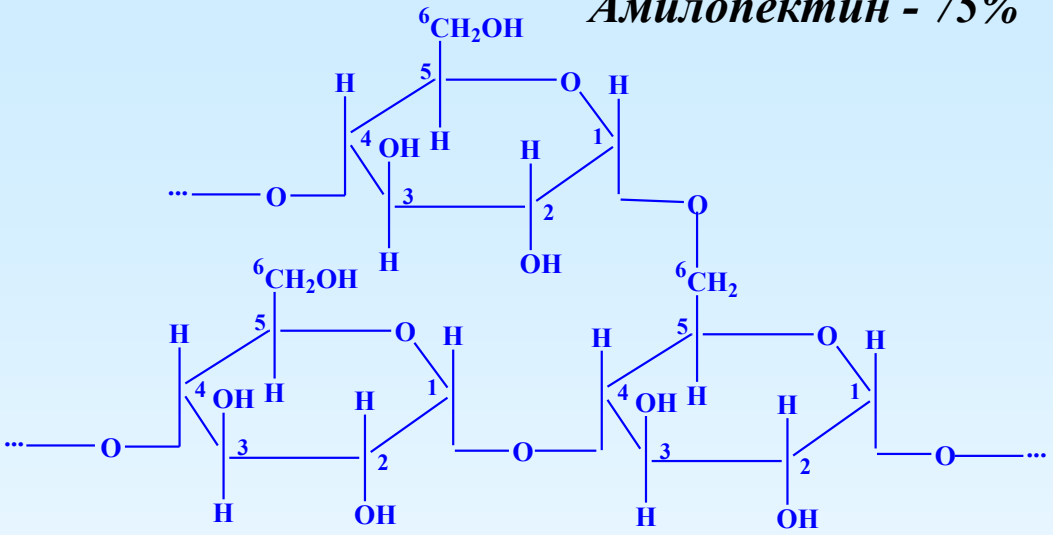
Конфигурационная изомерия в биологии – Целлюлоза и крахмал

Амилоза-25%



Амилоза

Амилопектин - 75%



Амилопектин

Крахмал – все кольца идентичны, конфигурация кислородных мостиков одинакова («изо-конфигурация»), много разветвлений ⇒ водородные связи нерегулярны ⇒ волокна не образует - «депо» для компактного хранения глюкозы

Что было главное в лекции?

1) **Для описания молекулярно-массовых свойств высокомолекулярных соединений применяют значения средних молекулярных масс (M_n, M_w, M_z и др.), коэффициент полидисперсности ($K_d = M_w/M_n$) и функции молекулярно-массового распределения (весовые или числовые, дискретные или интегральные). К монодисперсным полимерам относят природные белки и нуклеиновые кислоты, все остальные полимеры в той или иной степени полидисперсны, т.е. состоят из макромолекул разной длины (разной молекулярной массы).**

2) **Полимеры могут существовать в виде конфигурационных изомеров. К основным видам полимерной изомерии относят топологическую (*полиэтилен низкой и высокой плотности*), локальную, цис-/транс- (*натуральный каучук и гуттаперча*) и изо-/синдио- (*изотактический полипропилен*).**