

М.В. ШИШОНОК

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



С электронным приложением

ДЛЯ СТУДЕНТОВ УЧРЕЖДЕНИЙ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

М.В. ШИШОНОК

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

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



Минск
«Вышэйшая школа»
2012

УДК 678.01:54(075.8)
ББК 24.7я73
Ш65

Рецензенты: кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» (заведующий кафедрой, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси доктор химических наук *Н. Р. Прокопчук*); директор Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси доктор химических наук *А. В. Бильдюкевич*

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

Шишонок, М. В.

Ш65 Высокомолекулярные соединения : учеб. пособие / М. В. Шишонок. — Минск : Выш. шк., 2012. — 535 с. : ил.

ISBN 978-985-06-1666-1.

Подготовлено в соответствии с программой дисциплины. Включает классификацию и номенклатуру высокомолекулярных соединений; описывает их структуру, синтез и модификацию, а также свойства полимерных материалов. Представлены оригинальные научно-технические решения проблем полимерной химии, показана их физико-химическая суть, конкретизированная информативными авторскими рисунками, в чем заключается новизна издания.

Для студентов учреждений высшего образования, преподавателей учреждений высшего и среднего специального образования, учителей, школьников, инженерно-технических и научных работников, а также для всех, кто интересуется полимерами и сополимерами.

УДК 678.01:54(075.8)
ББК 24.7я73

ISBN 978-985-06-1666-1 (отд. кн.)
ISBN 978-985-06-2155-9

© Шишонок М. В., 2012
© Издательство «Вышэйшая школа», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие для студентов учреждений высшего образования охватывает все основные разделы химии высокомолекулярных соединений: историю, классификацию, номенклатуру, структуру, растворы, синтез, модификацию, а также свойства полимеров и полимерных материалов, — и соответствует действующим типовым учебным программам по дисциплине «Высокомолекулярные соединения».

В этом издании опубликован фундаментальный материал, включающий лекции, а также информацию, необходимую для подготовки к семинарам, коллоквиумам и контролируемой самостоятельной работе, лабораторному практикуму.

Прогресс в химической науке, ракетной технике, авиастроении, судостроении, машиностроении, электронике, нано- и биотехнологии, строительстве, сельском хозяйстве, фармацевтической, пищевой и легкой промышленности во многом обусловлен созданием новых полимерных материалов. Соответственно дисциплина «Высокомолекулярные соединения» является одним из ключевых курсов в системе химического образования. В учебных планах классических университетов этому курсу отводится значительное количество часов всех видов аудиторных и внеаудиторных занятий, что объясняется важнейшей ролью химии высокомолекулярных соединений в подготовке современных квалифицированных специалистов-химиков: научных работников, педагогов, фармацевтов, экологов, инженеров, технологов.

Упрощенное название высокомолекулярных соединений — полимеры. В настоящее время свыше 50 % химиков в промышленно развитых странах имеют прямое отношение к полимерам. С 1990 по 2010 г. мировое производство полимерных материалов увеличилось в два раза и превысило 580 млн т в год. Полимерные материалы — это каучуки, резины, пластики в форме волокон, пленок, мембран, покрытий, клеев и лаков, композитов, а также наночастицы, нанослои, нанокапсулы и нанокompозиты. Они составляют основу материальной жизни (пищи, одежды, жилья, лекарственных препаратов) и деталей современных конструкций (ракет, самолетов, морских судов, автомобилей, компьютеров, мобильных телефонов, роботов).

Новизна издания состоит в том, что впервые классические законы и реакции иллюстрированы патентными разработками. Патенты содержат до 90 % технологической информации, вместе с тем только 10 % этих сведений публикуется в иной научной литературе. Запатентованные оригинальные решения основаны на известных принципах и реакциях и поэтому привлечены к изложению учебного материала как примеры использования важнейших научных закономерностей.

стей в современных технологиях. Выявление научных закономерностей, обеспечивших ключ к решению определенной задачи, позволит читателю оценить практическую значимость, действенность и актуальность преподаваемой дисциплины, ощутить живую связь фундаментальных дисциплин и современных разработок. Описания научно-технических решений включают соответствующие уравнения химических реакций, поясняющий текст и оригинальные авторские рисунки, что создает образные, запоминающиеся картины.

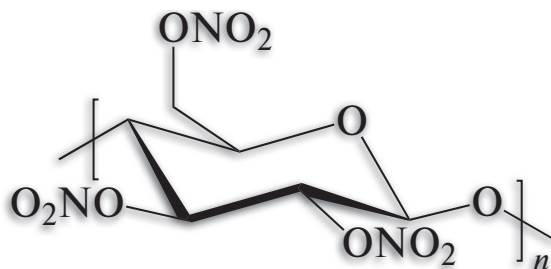
Учебное пособие подчеркивает генетическую взаимосвязь дисциплин: органической и неорганической, физической, коллоидной химии, радиационной химии, биохимии, кристаллохимии, физики, математики и химии высокомолекулярных соединений; акцентирует специфические свойства высокомолекулярных соединений, а также практическую значимость полимеров и сополимеров в материаловедении и промышленном производстве.

Сформулированы строгие определения основных терминов химии и физики высокомолекулярных соединений; указаны критерии классификации соединений и процессов, которые задают четкий план повествования. Каждый класс соединений иллюстрирован конкретными формулами и названиями полимеров по трем номенклатурам. Для наглядности, информативности и понимания весь материал конкретизирован большим количеством формул высокомолекулярных соединений, в том числе стереохимических, уравнений реакций, схемами спиралей, моделями полимерных цепей, фотографиями кристаллических образований. Принцип изложения материала, принятый в настоящем издании, заключается в последовательном переходе от общих понятий, классификации и номенклатуры к подробному рассмотрению строения, синтеза и модификации полимеров и полимерных материалов. Поэтому неизбежны некоторые повторения отдельных положений в разных главах.

Издание снабжено электронным диском, который включает материал о структурной модификации полимеров, армированных пластиках, «умных» высокомолекулярных соединениях, в том числе медицинского назначения. Кроме того, с целью систематизации приведенной в книге информации на диске размещены приложения: «Перечень определений», «Основные математические формулы», «Названия и формулы высокомолекулярных соединений» и др.

Выражаю благодарность специалисту в области информационных технологий Е. В. Макаренко за помощь в подготовке данного издания: набор и форматирование математических формул и химических структур; корректировку математического вывода функции распределения расстояний между концами свободно-сочлененных цепей; обработку иллюстраций; сведение всех материалов в макет книги и автоматизацию его форматирования; разработку концепции дизайна книги. Я признательна доценту кафедры органической химии Белорусского государственного университета В. И. Гыворскому, который прочитал некоторые разделы рукописи («Полимеризация», «Реакции высокомолекулярных соединений») и дал советы по их улучшению.

Автор



Раздел I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ



Глава 1. Истоки химии высокомолекулярных соединений

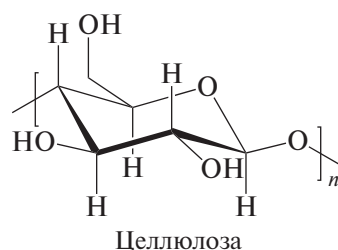
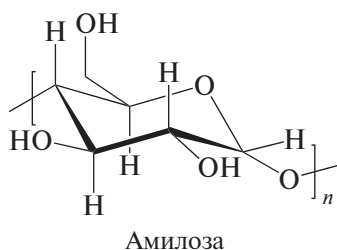
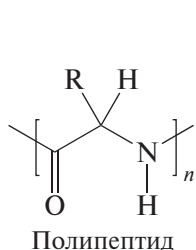


Глава 2. Высокомолекулярные и олигомерные соединения

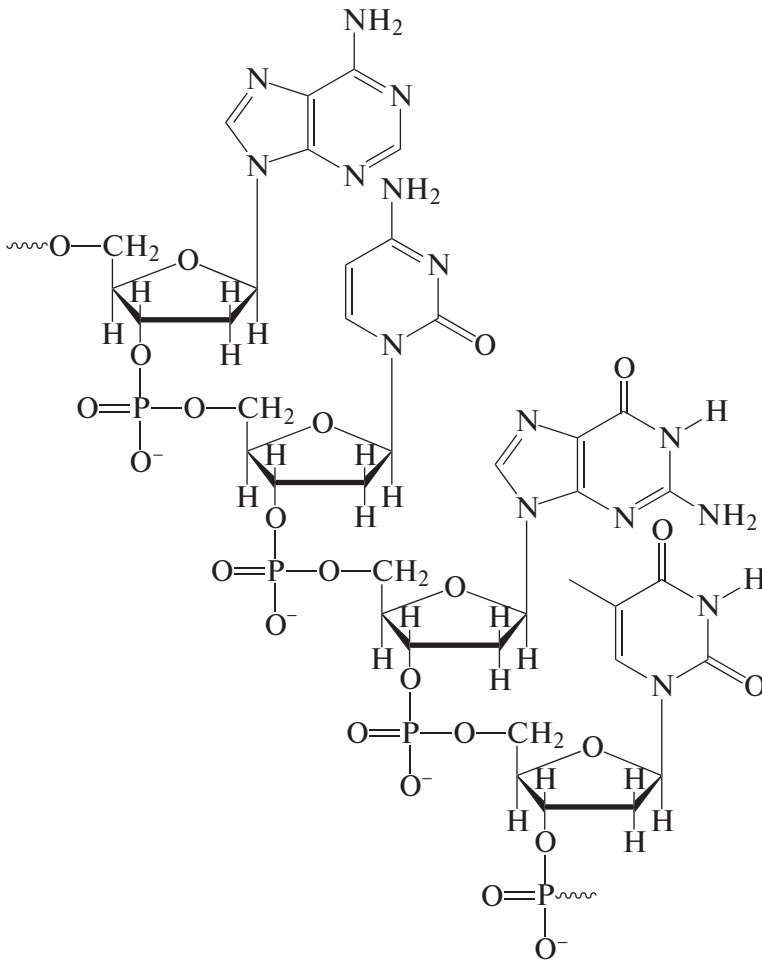
Глава 1. ИСТОКИ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. ИДЕЯ О МАКРОМОЛЕКУЛЕ

Высокомолекулярные соединения состоят из молекул сложного строения, называемых макромолекулами. Задолго до появления 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 обладают разрозненной, несистематизированной информацией о полимерах, как упрощенно называют высокомолекулярные 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 же высокомолекулярных соединений неоспорима. Они составляют основу материальной жизни. Например, пища (мясо, яйца, овощи, фрукты, злаки) содержит полипептиды (белки) и полисахариды, в частности амилозу, целлюлозу; шерсть и кожа состоят из белков, а хлопок и лен — из целлюлозы:

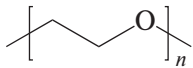


Целлюлоза древесины составляет основу экологичного жилья. Генетическая информация записывается и хранится в полинуклеотиде — дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК):

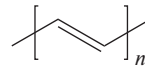


Дезоксирибонуклеиновая кислота

Австралийский ученый Вакрамасингхе обнаружил органический полимер — полиэтиленоксид — в облаках межзвездной пыли [2]; в межзвездном пространстве выявлен также полимер полиацетилен:



Полиэтиленоксид



Полиацетилен

Итак, высокомолекулярные соединения — одна из основных форм существования материи во Вселенной. При изучении химии и физики полимеров необходимо прежде всего понять, что составляет основу, т. е. *структурную единицу*, высокомолекулярных соединений. Что объединяет все эти различные вещества, из которых состоят мышцы, волосы, кожа и из которых производят пластики, клеи, пленки, в единый класс? Сходство заложено в структуре полимерных молекул. Научные представления о структуре молекул полимера ввел Штаудингер.



Штаудингер Герман /Staudinger Hermann/ (1881 — 1965) — немецкий химик. Родился в Вормсе. Химией занялся по совету отца, профессора философии. После окончания гимназии учился в университете в Галле (1898), Высшей технической школе в Дармштадте (1899) и Мюнхенском университете (1900) [3, 4]. В 1927 женился. Его избранница — Магда Войт, специалист по физиологии растений.

В 22 года Штаудингер получил докторскую степень по органической химии и занял должность ассистента Иоганнеса Тиле, ведущего ученого в области химии ненасыщенных органических соединений, в Страсбургском университете. Здесь, работая с 1903 по 1907, в 1905 Штаудингер открыл новый класс органических соединений — кетены, синтезировав дифенилкетен [3]. Научные исследования и открытие принесли ему известность, и именно за это уже в 26 лет он получил право преподавать.

Затем Штаудингер стал экстраординарным профессором (в современном толковании — доцентом) Высшей технической школы в Карлсруэ, где работал (1908 — 1912) с известным химиком Карлом Энглером, специалистом в области химической технологии. Энглер являлся консультантом Баденской анилиновой и содовой фабрики (BASF) — крупной химической корпорации Германии. BASF интересовалась синтезом каучука, поскольку цены на природный (натуральный) каучук в то время постоянно повышались. Стимулируемый интересом со стороны BASF, Штаудингер открыл новый, более простой способ синтеза изопрена — соединения, из которого можно синтезировать аналог натурального каучука [5]. В то же время главным направлением его научной деятельности оставались кетены, которые он исследовал со своим студентом Леопольдом Ружичкой.

В 1912 Штаудингер стал профессором Швейцарского Федерального технологического института в Цюрихе, придя на смену известному химику-органику Рихарду Вильштеттеру [6], и работал там по 1926 [3]. В сотрудничестве с одним из лучших своих студентов Тадеушем Рейхштайном Штаудингер получил искусственную эссенцию кофе [6], которая использовалась в Германии во время Первой мировой войны, когда британская морская блокада отрезала страну от поставщиков натурального кофе. Рейхштайн синтезировал аскорбиновую кислоту (1933) и стал лауреатом Нобелевской премии (1950).

Исследования высокомолекулярных соединений начаты Штаудингером в 1920 [7]. Результаты опубликованы ученым в монографии [8]. В 1926 Штаудингер совмещал должности заведующего химической лабораторией и профессора Фрайбургского университета. На базе его кафедры в 1940 создан Государственный научно-исследовательский институт высокомолекулярных соединений, который он и возглавил. В 1947 Штаудингер основал журнал «Die makromolekulare Chemie».

В 1953, после нескольких десятилетий работы, Штаудингер награжден Нобелевской премией по химии за исследования в области химии высокомолекулярных соединений. В своей Нобелевской лекции «Macromolecular Chemistry» ученый отметил: «... чудо жизни... открывается в удивительном богатстве и совершенной макромолекулярной архитектуре живой материи». Причем Штаудингер еще не знал о событии, произошедшем восемь месяцами ранее и подтвердившем его слова: Крик и Уотсон опубликовали отчет о двойной спирали ДНК.

Человек высокого роста с тихим голосом, Штаудингер привлекал к себе студентов всего мира сочетанием редкой интуиции в химии и бойцовских качеств, когда речь шла о защите его макромолекулярной теории. В 1951 он оставил должность во Фрайбургском университете, но продолжал руководить Научно-исследовательским институтом высокомолекулярных соединений до 1956. Штаудингер удостоен медалью Эмиля Фишера Германского химического

общества (1930) и медалью Леблана Французского химического общества (1931), а также премии Станислава Канниццаро Итальянской национальной академии наук (1933). Он был почетным доктором шести учебных заведений, членом многих научных обществ [5]. (Источник фотографии Г. Штаудингера: [9].)

В 1922 г. Штаудингер впервые высказал предположение, что молекула полимера представляет собой длинную цепь (лат. *catena*, англ. *chain*).

Цепь — последовательность составных звеньев.

Штаудингер назвал цепные молекулы макромолекулами (греч. μακρός — длинный). В макромолекулах атомы объединены ковалентными связями.

Определение термина по IUPAC (англ. *International Union of Pure and Applied Chemistry* — Международный союз по теоретической и прикладной химии) [10]:

Макромолекула — молекула с высокой относительной молекулярной массой, структура которой включает многократно повторяющиеся звенья, на самом деле или условно произошедшие от молекул с низкой относительной молекулярной массой.

Синонимы термина «макромолекула»:

- цепь;
- полимерная молекула;
- мегамолекула.

Термин «мегамолекула» предложен одним из блестящих представителей германо-швейцарской школы химии полимеров Гансом-Георгом Элиасом. Автор термина приводит следующие обоснования правомерности названия «мегамолекула»: «...легкость произношения, простота написания, научная строгость». Часть слова «мега» (греч. μέγας — большой) входит в наименования кратных единиц, по размеру равных 10^6 исходных единиц. «Лучшие макромолекулы имеют молекулярные массы порядка 10^6 » [1].

Цепное строение макромолекулы изображают общей формулой



где А — повторяющийся элемент цепи, «мер» (греч. μέρος — часть); n — целочисленный параметр, называемый степенью полимеризации.

Степень полимеризации принято также обозначать буквами P или X либо аббревиатурой СП.

Определение термина по IUPAC [10]:


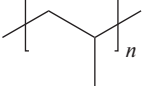

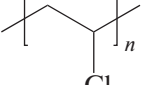

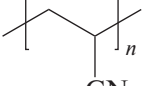
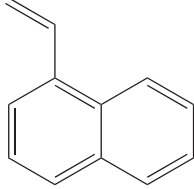
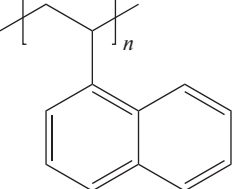
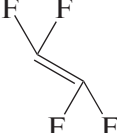
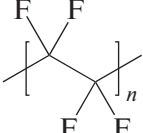
Степень полимеризации — число мономерных звеньев в макромолекуле.

Значения степени полимеризации охватывают широкий диапазон: от ста единиц до десятков миллиардов. Например, число мономерных звеньев в самых длинных макромолекулах — цепях ДНК — достигает $1 \div 10$ млрд.

Мономер — низкомолекулярное соединение, из молекул которого посредством реакции полимеризации образуются макромолекулы.

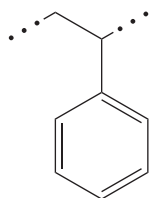
Примеры формул и названий мономеров и соответствующих им высокомолекулярных соединений приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Формулы и названия мономеров и высокомолекулярных соединений

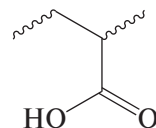
Мономер		Полимер	
	Пропилен		Полипропилен
	Винилхлорид		Поливинилхлорид
	Акрилонитрил		Полиакрилонитрил
	Винилнафталин		Поливинилнафталин
	Тетрафторэтилен		Политетрафторэтилен

Во всех приведенных формулах повторяющимся элементом цепи, т. е. «мером», является мономерное звено.

Используются и другие признанные варианты формул макромолекул, в которых не указывается степень полимеризации n . Так, в одном из вариантов символом цепи служит многоточие, в другом — волнистая линия:



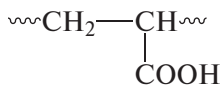
Полистирол



Полиакриловая кислота

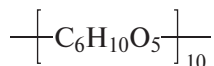
В приведенных вариантах формул не указываются химические группы на концах макромолекулы, называемые *концевыми группами*. Доля концевых групп в полимерной цепи мала; иногда их строение не определено.

Наряду с «прозрачными» формулами, в которых отображены валентные углы без указания атомов углерода и водорода, применяют формулы, где углеводородная часть цепи имеет соответствующие обозначения:



Полиакриловая кислота

Сегодня химическая формула макромолекулы является очевидной. Однако цепное строение молекул полимеров было признано не сразу. До Штаудингера считали, что полимеры состоят из ансамблей *малых молекул*. Подобный ансамбль называют мицеллой (новолат. *micella*, уменьшительное от лат. *mica* — крошка, крупинка). В мицелле малые молекулы объединены физическими связями. Например, полагали, что целлюлоза построена из ансамблей декасахаридов:



Таким образом, не вызывали сомнения *большие размеры структурных единиц полимера*, но возникала *дилемма: структурная единица полимера — это мицелла или цепь?* На рис. 1.1, 1.2 приведены схематические изображения мицеллы и макромолекулы.



Рис. 1.1. Мицелла

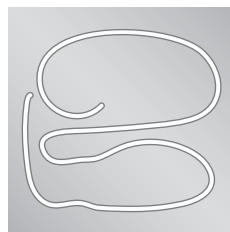


Рис. 1.2. Цепь

Экспериментальные доказательства Штаудингера. Стратегия исследования: определение молекулярных масс полимеров в различных растворах.

Метод исследования — вискозиметрия: определение вязкости раствора полимера. Вязкость раствора повышается с увеличением молекулярной массы полимера.

Объекты исследования: разбавленные растворы целлюлозы и ее производных.

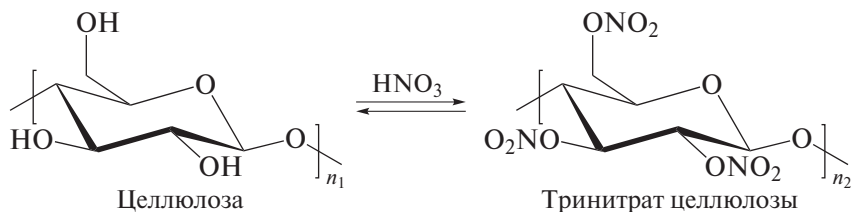
Тактика исследования включала три этапа [11].

Этап 1. Измерение молекулярной массы целлюлозы в водной среде и расчет степени полимеризации целлюлозы (n_1) по формуле

$$n_1 = M_1/m_1, \quad (1.1)$$

где M_1 — молекулярная масса целлюлозы; m_1 — масса мономерного звена целлюлозы.

Этап 2. Синтез сложного эфира целлюлозы и азотной кислоты по реакции

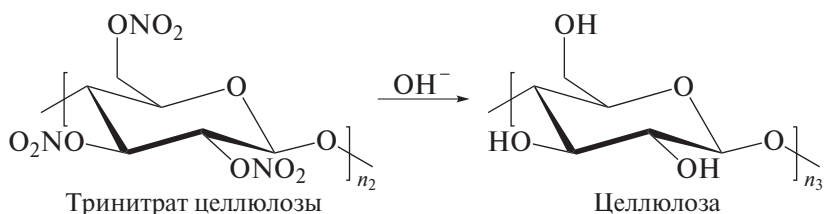


В отличие от целлюлозы ее эфир, тринитрат целлюлозы, не растворяется в водных средах и растворяется в органических, например в ацетоне. Соответственно, на этапе 2 проводили измерение молекулярной массы эфира целлюлозы в органической среде и рассчитывали степень полимеризации эфира (n_2) по формуле

$$n_2 = M_2/m_2, \quad (1.2)$$

где M_2 — молекулярная масса тринитрата целлюлозы; m_2 — масса мономерного звена тринитрата целлюлозы.

Этап 3. Омыление сложного эфира целлюлозы с регенерацией химически неизменной целлюлозы по реакции



Измерение молекулярной массы регенерированной целлюлозы проводили в водной среде и рассчитывали степень полимеризации (n_3) по формуле

$$n_3 = M_3/m_3, \quad (1.3)$$

где M_3 — молекулярная масса регенерированной целлюлозы; m_3 — масса мономерного звена целлюлозы.

Итоги эксперимента:

$$M_1 = M_3, \quad n_1 = n_2 = n_3. \quad (1.4)$$

Выводы: молекулы целлюлозы состоят из множества звеньев, объединенных ковалентными связями. В процессе химических реакций с участием гидроксильных групп связи между звеньями не затрагиваются. Действительно, если бы растворы состояли из мицелл (см. рис. 1.1), то число агрегации (число молекул в мицелле) целлюлозы, содержащей гидрофильные группы, в водной среде не совпало бы с числом агрегации тринитрата целлюлозы, имеющего гидрофобные группы, в органической среде. Число агрегации сильно зависит от

химического состава мицеллы и диспергирующей среды. В таком случае выполнялись бы неравенства

$$n_1 \neq n_2, n_2 \neq n_3, \quad (1.5)$$

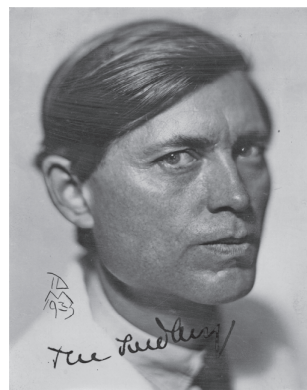
что противоречит экспериментальным результатам. Следовательно, большой размер частиц растворенного полимера обусловлен *не агрегацией малых молекул, а цепным строением больших молекул* (см. рис. 1.2).

Большие значения молекулярных масс природных полимеров были определены еще в XIX в.: например, молекулярная масса натурального каучука, оцененная методом осмометрии, равна 10^5 [1]. Тем не менее вначале идея Штаудингера и ее доказательства были встречены скептически [1, 12, 13]. В частности, лауреат Нобелевской премии по химии (1927 г.) немецкий химик-органик и биохимик Генрих Отто Виланд написал Штаудингеру: «Дорогой коллега, оставьте, пожалуйста, Ваше представление о больших молекулах; органических молекул с молекулярной массой свыше 5000 не существует. Если Вы хорошо очистите исследуемые Вами продукты, как, например, каучук, тогда он закристаллизуется и обнаружит свой низкомолекулярный характер» [12]. На одном из научных семинаров Штаудингеру задали ироничный вопрос: «Так какой же длины эти ваши молекулы: размером с ноготь или размером с палец?» [13]. Но смеется тот, кто смеется последним. *Длина макромолекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты* (выделенной из рыбьего пузыря) *достигает 34,7 м*, а поперечный размер цепи составляет 2×10^{-9} м. Степень асимметрии макромолекулы, определяемая как отношение контурной длины цепи (L) к ее поперечному размеру (d), достигает десятка миллиардов: $L/d = 17,35 \times 10^9$. Молекулярная масса такой ДНК равна 69×10^{12} . Длина макромолекулы амилозы (выделенной из пшеничного крахмала) составляет 1×10^{-3} м, а поперечный размер цепи — $0,74 \times 10^{-9}$ м. Степень асимметрии макромолекулы — порядка миллиона: $L/d = 1,35 \times 10^6$. Молекулярная масса такой амилозы равна 2×10^6 [1].

Подтверждения Сведберга, Марка и Мейера. В биохимии идея макромолекулярного строения была развита Сведбергом независимо от соответствующих идей в органической и физической химии.

Сведберг Теодор /Svedberg Theodor/ (1884 — 1971) — шведский химик. Родился в Вальбо в семье инженера, управляющего чугунолитейным заводом [3]. В школе увлекался физикой, химией и биологией; в большей степени его интересовала ботаника. Решил стать химиком, справедливо полагая, что химия позволит ему глубже познать биологические процессы. В январе 1904 поступил в Упсальский университет, а в сентябре 1905 получил степень бакалавра. В том же году была опубликована его первая научная статья. Докторская степень присуждена (1907) Сведбергу за диссертацию о коллоидных системах [5].

В 1912 стал первым в Упсальском университете преподавателем физической химии (с 1921 — профессор) и оставался на этой работе в течение 36 лет. Основные исследования



Сведберга посвящены коллоидной химии. Изобрел ультрацентрифугу. В 1926 Сведбергу присуждена Нобелевская премия по химии «за работы в области дисперсных систем» [5]. В своей Нобелевской лекции Сведберг отметил большое потенциальное значение ультрацентрифуги для прогресса во многих областях, включая медицину, физику, химию и промышленность. В новой лаборатории физической химии, специально построенной для Сведберга шведским правительством, он провел еще 15 лет, совершенствуя конструкцию ультрацентрифуги. Сведберг интересовался также явлением радиоактивности. По достижении пенсионного возраста оставил службу (1949). Однако специальным постановлением ему было разрешено сохранить за собой пост директора Института ядерной химии (незадолго до этого созданного при Упсальском университете), где благодаря усилиям Сведберга установлен синхротрон.

Во время Второй мировой войны Сведберг разрабатывал промышленные методы получения синтетического каучука [3] и добился организации в Швеции его производства. Сторонник интернациональной науки, он приглашал на работу в Упсальский университет иностранных ученых. Сведберг был человеком живого ума и разнообразных интересов. Фотограф-любитель, обладатель одной из лучших в Швеции ботанических коллекций. Женат был четыре раза и имел шесть сыновей и шесть дочерей. Работая на стыке наук, Сведберг внес весомый вклад в объединение физики, химии и биологии. Награды: медаль Берцелиуса Королевской шведской академии наук (1944), медаль Франклина Франклинского института (1949) и медаль Адольфа Густава Упсальского университета (1964). Он был почетным доктором университетов Упсалы, Гронингена, Висконсина, Гарварда, Оксфорда, Делавэра и Парижа, а также членом более 30 профессиональных обществ, включая Шведскую королевскую академию наук, Лондонское королевское общество, Национальную академию наук США и Академию наук СССР [5]. (Источник фотографии Т. Сведберга: [14].)

В 1924 – 1927 гг. Сведберг определял молекулярную массу ферментов (белков) методом ультрацентрифугирования. Оказалось, что значения молекулярных масс одного и того же фермента, измеряемые в принципиально разных экспериментальных условиях (варьировались тип и концентрация соли в растворе фермента, температура раствора), совпали [1]. Вывод: зарегистрированные высокие значения молекулярной массы не являются следствием агрегации малых молекул, так как число агрегации существенно изменяется при изменении типа и концентрации соли в растворе, а также температуры раствора. Следовательно, ферменты — природные полимеры — состоят из макромолекул.

Решающим вкладом в доказательство существования макромолекул стали рентгеноструктурные исследования природных полимеров: целлюлозы, натурального каучука и гуттаперчи, выполненные Марком и Мейером [15, 16].



Марк Герман Фрэнсис /Mark Herman Francis/ (1895 – 1992) — австрийский, а затем американский химик. Родился в Вене. Окончил Венский университет (1921), там же получил ученую степень доктора философии [3, 17]. Работал в Берлинском университете, а в период 1927 – 1932 — научным консультантом немецкого концерна «I. G. Farbenindustrie». С 1932 по 1938 — профессор и директор первого Химического института Венского университета. В этот период трудного становления макромолекулярной теории Марк не контактировал со Штаудингером, они стали друзьями только в 1950-х [6]. После захвата Австрии нацистами (1938) Марк был отстранен

от работы. Он эмигрировал в Канаду и с 1938 по 1940 являлся научным руководителем Канадской международной компании по переработке бумаги в Хоксбери. С 1940 жил и работал в США: сначала профессором органической химии Бруклинского политехнического института, а в 1946 там же занимал пост директора Исследовательского института полимеров. В 1961 стал деканом химического факультета.

Основные работы посвящены исследованию структуры высокомолекулярных соединений, формы и размеров макромолекул в растворе (рис. 1.3), моделированию биополимеров, синтезу стереорегулярных и термостойких полимеров, а также полимеров с полупроводниковыми свойствами. Опубликовал свыше 500 оригинальных и обзорных статей, а также 20 книг [17].



Рис. 1.3. Наброски, отображающие форму макромолекул в растворе, выполненные Марком [18]

Марк — редактор 15-томной энциклопедии (*Encyclopedia of polymer science and technology*, v. I — 15, Index, 1964 — 1972), член Национальной академии наук США, почетный член ряда академий наук других стран, иностранный член Академии наук СССР. Он неоднократно приезжал в СССР, где выступал с докладами и лекциями. Работы Марка переведены на русский язык: «Строение высокополимерных органических природных соединений», 2-е изд., Л., 1934 (совместно с К. Мейером); «Химия и физика целлюлозы», Л., 1935; «Современные методы исследования высокополимерных соединений», Л., 1936; «Сополимеризация», М., 1953 (совместно с Т. Алфрейем и Дж. Борером); «Линейные и стереорегулярные полимеры», М., 1962 (совместно с Н. Гейлордом) [3, 17]. (Источник фотографии Г. Марка: [17].)

Мейер Курт Генрих /Meyer Kurt Heinrich/ (1883 — 1952) — немецкий химик. Родился в Дерпте (ныне Тарту в Эстонии). Учился в Марбургском, Фрайбургском и Лейпцигском университетах. Доктор философии (1907). В 1908 продолжил образование в Королевском колледже Лондонского университета. В 1909 — 1913 работал в Мюнхенском университете. Во время Первой мировой войны — на военной службе. После ее окончания — вновь (с 1917) в Мюнхенском университете. С 1921 — директор центральных заводских лабораторий фирмы BASF в Людвигсхафене (в 1926 эта фирма волилась в концерн «I. G. Farbenindustrie»). В течение нескольких лет Мейер работал в этом концерне вместе с Г. Марком. В 1932 по политическим соображениям эмигрировал в Швейцарию и стал профессором Женевского университета [3].



Основные научные работы посвящены органическому синтезу и химии природных высокомолекулярных соединений. Выделил (1911) чистую енольную форму ацетоуксусного эфира. Разработал метод анализа таутомерной смеси. Открыл несколько реакций сочетания солей диазония. Предложил промышленные методы синтеза формалина (из оксида углерода) и фенола (гидролизом хлорбензола) [3].

Исследовал совместно с Г. Марком структуру природных полимеров — целлюлозы, шелка, крахмала, белков, каучука. Выдвинул концепцию эластичности высокомолекулярных соединений, основанную на конформационных переходах макромолекул. Предложил формулу амилопектина. Впервые выделил (1934) природное высокомолекулярное соединение — гиалуриновую кислоту — из стекловидного тела глаза (греч. *γυαλί* — стекло). Изучал проницаемость синтетических мембран, термодинамику растворов высокомолекулярных соединений. В последние годы жизни исследовал ферменты [3]. (Источник фотографии К. Мейера: [19].)

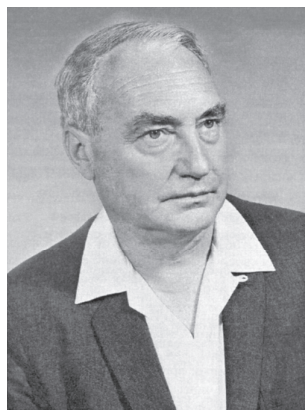
Марк и Мейер записали фоторентгенограммы целлюлозных волокон. Результаты дифракции рентгеновских лучей однозначно указывали на то, что полимер действительно состоит из параллельно уложенных цепей — макромолекул [15]. Конференция Ассоциации немецких естествоиспытателей и врачей в Дюссельдорфе (1926 г.) предопределила победу сторонников макромолекулярной концепции над защитниками мицеллярной теории [6]. После доклада Марка некоторые авторитетные ученые встали на сторону макромолекулярной идеи Штаудингера. Так, Рихард Вильштеттер, лауреат Нобелевской премии по химии (1915 г.), заявил: «Меня, как химика-органика, идея о том, что молекула может иметь молекулярную массу 100 000, отчасти ужасает, однако на основании того, что мы услышали сегодня, кажется, я вынужден постепенно привыкать к этой мысли... Штаудингер открывает в химии область, которая значительно больше, чем вся органическая химия» [6].

1.2. СТАНОВЛЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ НАУКИ

Существование макромолекул признавалось мировым научным сообществом постепенно. В восприятии новой идеи можно выделить три этапа. На первом этапе говорят: «Не может быть!», на втором — «В этом что-то есть» и на третьем — «Ну это же давно известно!» [13]. Идея о том, что полимеры построены из длинных цепей, прошла три этапа за много лет. Соответственно химия высокомолекулярных соединений как самостоятельная наука оформилась сравнительно недавно: в 1940 – 1950-х гг.

Четкую концепцию о химии высокомолекулярных соединений как самостоятельной научной области и учебной дисциплине сформулировал Каргин [20, 21]. До него эта область знаний как бы «растворялась» в органической химии, коллоидной химии и физике. В 1942 г., т. е. спустя 20 лет после выдвижения «революционной» гипотезы Штаудингера, Каргин опубликовал статью «Структура и физико-химические свойства высокомолекулярных соединений», в которой декларировал общность структуры и свойств всех природных и синтетических полимеров, поскольку в их основе лежат молекулы цепного строения [20].

Каргин Валентин Алексеевич (1907 — 1969) — российский химик. Родился в Екатеринославе (ныне Днепродзержинск) [3]. После окончания школы (1922) работал хронометражистом на буровых скважинах Курской магнитной аномалии. Учился в Московском государственном университете (МГУ) и к 20 годам имел уже семь научных публикаций в области аналитической химии и электрохимии. По окончании МГУ (1930) работал практикантом в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, химиком в группе по радиоактивным рудам под руководством академика А. Е. Ферсмана, старшим химиком в тресте «Русские самоцветы». В 1936 по совокупности опубликованных работ ему присуждена ученая степень доктора химических наук без защиты диссертации [22].



Начав научную карьеру как классический химик-аналитик и физико-химик, впоследствии он занимался высокомолекулярными соединениями. Совместно с Сергеем Прокофьевичем Папковым и Захаром Александровичем Роговиным в середине 1930-х установил, что полимеры образуют истинные, молекулярные, а не только коллоидные, мицеллярные, растворы (см. главу 18). Это имело важнейшие следствия и в теоретическом, и в практическом аспектах, поскольку подтверждало цепное строение полимерных молекул и развивало технологию переработки полимерных растворов в волокнистые и пленочные материалы [20]. Во время Великой Отечественной войны Каргин (совместно с М. Н. Штейдинг) создал специальный материал для защиты красноармейцев от отравляющих веществ на случай применения фашистами химического оружия. Таких атак не было, но научное достижение отмечено благодарственной телеграммой от И. Сталина [22]. В 1946 Каргин избран членом-корреспондентом АН СССР, в 1953 — полным академиком [22].

Школа Каргина обеспечила выпуск высококачественной киноплёнки, оргстекла в СССР. Каргин был консультантом во Всесоюзном институте авиационных материалов по созданию полимерных стекол для авиационной промышленности, а также научным консультантом в отечественной резиновой и шинной промышленности. Исследования механических свойств полимеров в широком интервале температур привели Каргина к принципиально важным выводам о природе релаксационных и фазовых состояний высокомолекулярных соединений. Идея о связи надмолекулярной структуры с физико-механическими и химическими свойствами полимеров, высказанная в середине 1950-х, в дальнейшем получила экспериментальные подтверждения. Эта идея пробудила интерес Каргина именно к *химии* высокомолекулярных соединений: синтезу и химической модификации макромолекул как средствам направленного формирования надмолекулярной структуры полимерных тел. Та же концепция определила методологию и маршруты исследований школы Каргина в последующие годы.

Каргин первым в СССР стал активно пропагандировать высокомолекулярные соединения как самостоятельную область в науке, объединенную едиными законами поведения цепных молекул. «Ведь очень долгое время (иногда это можно встретить и сегодня) в отдельных сообществах химиков считалось, что полимеры — это всего лишь часть органической химии или материаловедения и здесь нет никакой особой науки. Неоспоримый вклад Каргина всегда — и при жизни, и после его кончины — высоко оценивался практически всеми ведущими полимерщиками мира» [21]. Каргина называют «полимерщиком № 1». Он сыграл огромную роль в становлении науки о высокомолекулярных соединениях как интегрированной области знания: органической химии (синтез полимеров), коллоидной химии (изучение растворов и дисперсий полимеров) и физики (изучение структуры и свойств полимерных тел). Подготовил 20 докторов и 100 кандидатов наук.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Раздел I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ .. 5	
Глава 1. ИСТОКИ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 6	
1.1. Идея о макромолекуле	6
1.2. Становление самостоятельной науки	16
1.3. Специфические свойства высокомолекулярных соединений	18
Глава 2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	21
2.1. Высокомолекулярные соединения	21
2.2. Олигомерные соединения	23
Раздел II. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 31	
Глава 3. КЛАССИФИКАЦИЯ	32
3.1. Происхождение высокомолекулярного соединения	32
3.2. Конфигурация цепи в целом	34
3.3. Химический состав цепи	38
3.4. Вид и взаимное расположение мономерных звеньев в цепи	41
Глава 4. НОМЕНКЛАТУРА	44
4.1. Номенклатура линейных высокомолекулярных соединений	45
4.2. Номенклатура нелинейных высокомолекулярных соединений	53
Раздел III. СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ	57
Глава 5. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	58
5.1. Неоднородность по молекулярной массе	58
5.2. Средние значения молекулярной массы	59
5.3. Характеристики неоднородности по молекулярной массе	62
5.4. Практическая значимость молекулярно-массовых характеристик	65
Глава 6. КОНФИГУРАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	69
6.1. Конфигурационные уровни макромолекул с центрами R, S-изомерии	69
6.2. Конфигурационные уровни макромолекул с центрами π -диастереомерии	77
6.3. Дитактичность	80
6.4. Влияние конфигурации макромолекул на структуру и свойства соединений ..	83
Глава 7. КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	86
7.1. Конформационные уровни макромолекул	86

Глава 8. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ	98
8.1. Модель свободносочлененной цепи	98
8.2. Модель с фиксированными валентными углами.	106
8.3. Модель заторможенного вращения	107
Глава 9. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ	110
9.1. Сегмент Куна	110
9.2. Факторы, определяющие термодинамическую гибкость.	112
Раздел IV. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ	123
Глава 10. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА	124
10.1. Структура аморфных тел	125
10.2. Условия кристаллизации	128
10.3. Структура кристаллических тел	132
10.4. Структурная неоднородность кристаллических тел	146
Глава 11. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ	150
11.1. Стеклообразное состояние	152
11.2. Высокоэластическое состояние	156
11.3. Вязкотекучее состояние	159
Глава 12. КИНЕТИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ	162
12.1. Определение молекулярной массы кинетического сегмента	162
12.2. Факторы, определяющие кинетическую гибкость	165
Глава 13. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ	169
13.1. Термодинамика высокоэластической деформации	169
13.2. Релаксационные свойства эластомеров.	171
13.3. Принцип температурно-временной суперпозиции.	177
Глава 14. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	180
14.1. Образование центров кристаллизации	180
14.2. Кинетические особенности кристаллизации	183
Глава 15. ВЫНУЖДЕННОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ	191
15.1. Вынужденноэластические деформации стеклообразных тел	191
15.2. Вынужденноэластические деформации кристаллических тел	197
15.3. Сравнение деформационных свойств стеклообразных и кристаллических тел	201
15.4. Практическая значимость вынужденной эластичности.	202
Раздел V. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ...	203
Глава 16. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ	204
16.1. Классификация жидкокристаллических соединений.	205
16.2. Молекулярная структура жидкокристаллических соединений.	205
16.3. Надмолекулярная структура жидкокристаллических соединений.	213
Глава 17. НАБУХАНИЕ	215
17.1. Классификация процессов набухания.	216
17.2. Факторы, определяющие тип, скорость и степень набухания.	218
17.3. Кинетика набухания	221
17.4. Практическая значимость набухания	223

Глава 18. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ	226
18.1. Термодинамическая устойчивость растворов	227
18.2. Ограниченная растворимость	228
18.3. Практическая значимость фазового разделения	231
Глава 19. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ	238
19.1. Модель регулярного раствора	238
19.2. Комбинаториальная энтропия смешения	239
19.3. Энтальпия смешения	241
19.4. Уравнение состояния высокомолекулярного соединения в растворе	242
19.5. θ -условия	245
Глава 20. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ	248
20.1. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах	248
20.2. Особенности гидродинамических свойств полиэлектролитов	253
Раздел VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	259
Глава 21. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	260
21.1. Исходные реагенты	260
21.2. Классификация процессов ступенчатой полимеризации	263
21.3. Кинетика ступенчатой полимеризации	272
Глава 22. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	282
22.1. Классификация процессов цепной полимеризации	283
22.2. Реакционная способность мономеров и радикалов	285
22.3. Элементарные стадии радикальной полимеризации	288
22.4. Кинетика радикальной полимеризации	305
Глава 23. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	309
23.1. Сравнение ионной и радикальной полимеризации	309
23.2. Мономеры катионной полимеризации	310
23.3. Катализаторы катионной полимеризации	310
23.4. Элементарные стадии катионной полимеризации	311
23.5. Кинетика катионной полимеризации	318
Глава 24. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	321
24.1. Сравнение катионной и анионной полимеризации	321
24.2. Мономеры анионной полимеризации	321
24.3. Катализаторы анионной полимеризации	322
24.4. Элементарные стадии анионной полимеризации	323
24.5. «Живая» полимеризация	328
24.6. Кинетика анионной полимеризации	332
Глава 25. КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	335
25.1. Анионно-координационная полимеризация диенов	335
25.2. Стереоспецифическая полимеризация на катализаторах Циглера — Натта	338
Раздел VII. РЕАКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	343
Глава 26. ОСОБЕННОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ	344
26.1. Надмолекулярные эффекты	344
26.2. Конформационные эффекты	350
26.3. Конфигурационные эффекты	352

Глава 27. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ	356
27.1. История	356
27.2. Реакции природных соединений	358
27.3. Реакции синтетических соединений	366
Глава 28. РЕАКЦИИ С УМЕНЬШЕНИЕМ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	378
28.1. Классификация реакций	378
28.2. Деструкция по закону случая	379
28.3. Деполимеризация	387
28.4. Решение экологических проблем	390
Глава 29. РЕАКЦИИ С УВЕЛИЧЕНИЕМ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	397
29.1. Сшивание	397
29.2. Привитая сополимеризация	409
Глава 30. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ	417
30.1. Кооперативный характер интерполимерных реакций	418
30.2. Классификация интерполимерных комплексов	422
30.3. Применение стехиометрических полиэлектролитных комплексов	430
30.4. Нестехиометрические полиэлектролитные комплексы	435
Раздел VIII. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	441
Глава 31. ЭЛАСТОМЕРЫ И ПЛАСТОМЕРЫ	442
31.1. Эластомеры	442
31.2. Пластомеры	451
Глава 32. ВОЛОКНА И ПЛЕНКИ	457
32.1. Волокна	457
32.2. Пленки	469
Глава 33. ПРИРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	478
33.1. Структура растительных композиционных материалов	478
33.2. Выделение целлюлозы из растительных композиционных материалов	485
33.3. Делигнификация растительного сырья, загрязненного радионуклидами	493
Глава 34. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ	496
34.1. Условия электропроводности	496
34.2. Синтез электропроводящих полимеров	498
34.3. Модификация электропроводящих полимеров	500
34.4. Применение электропроводящих полимеров	503
Глава 35. НАНОМАТЕРИАЛЫ	507
35.1. Наночастицы	507
35.2. Нанорулоны	510
35.3. Нанопирамиды	512
35.4. Нанослой	519
35.5. Нанопористые пленки	521
35.6. Наноккомпозиты	523

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПРИЛОЖЕНИЯ

ДОПОЛНЕНИЯ

Дополнение 1. ВЫВОД ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ КОНЦАМИ СВОБОДСОЧЛЕНЕННЫХ ЦЕПЕЙ

Дополнение 2. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

- Д2.1. Полиморфизм высокомолекулярных соединений
- Д2.2. Полиморфные превращения целлюлозы

Дополнение 3. ДЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

- Д3.1. Декристаллизация целлюлозы
- Д3.2. Декристаллизация крахмала

Дополнение 4. МОДИФИКАЦИЯ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

- Д4.1. Модификация фибриллярной структуры
- Д4.2. Модификация поверхности
- Д4.3. Выделение кристаллитов

Дополнение 5. ОРИЕНТАЦИЯ

- Д5.1. Структура ориентированных тел
- Д5.2. Регистрация ориентированного состояния
- Д5.3. Степень ориентации
- Д5.4. Задачи ориентации
- Д5.5. Ориентация в твердом состоянии
- Д5.6. Ориентация в жидком состоянии
- Д5.7. Ориентация в процессе синтеза

Дополнение 6. ПЛАСТИФИКАЦИЯ

- Д6.1. История
- Д6.2. Задачи пластификации
- Д6.3. Классификация процессов пластификации
- Д6.4. Физико-химическая сущность пластификации

Дополнение 7. АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ

- Д7.1. Структура и основные свойства
- Д7.2. История
- Д7.3. Применение
- Д7.4. Армирующие волокна
- Д7.5. Матрицы

Дополнение 8. «УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ

- Д8.1. Конформационные и фазовые переходы в «умных» материалах
- Д8.2. «Умные» материалы, управляемые тепловой энергией

- Д8.3. «Умные» материалы, управляемые химической энергией
- Д8.4. «Умные» материалы, управляемые электромагнитной энергией

Дополнение 9. МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

- Д9.1. Лекарственные высокомолекулярные соединения
- Д9.2. Полимеры для создания лекарственных форм
- Д9.3. Эндопротезы
- Д9.4. Сорбенты
- Д9.5. Полимеры медико-технического назначения

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. ПЕРЕЧЕНЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Приложение 2. УКАЗАТЕЛЬ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Приложение 3. УКАЗАТЕЛЬ ТАБЛИЦ

Приложение 4. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ

**Приложение 5. НАЗВАНИЯ И ФОРМУЛЫ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Приложение 6. СПИСОК ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ ХИМИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное издание

Шишенок Маргарита Валентиновна
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие
(с электронным приложением)

Редактор *Е.В. Савицкая*. Художественный редактор *В.А. Ярошевич*.
Корректоры *Е.В. Савицкая, Н.Г. Баранова*.

Подписано в печать 24.09.2012. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Гарнитура «Ньютон». Офсетная печать. Усл. печ. л. 43,55 + 0,49 цв. вкл.
Уч.-изд. л. 38,5 + 1,0 электрон. прилож. Тираж 500 экз. Заказ 284.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”».
ЛИ № 02330/0494062 от 03.02.2009. Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.
e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Открытое акционерное общество «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
ЛП № 02330/0150496 от 11.03.2009. Ул. Корженевского, 20, 220024, Минск.