

Химия и физика полимеров

Курс лекций

Мансурова Ирина Алексеевна,

к.т.н., доцент кафедры

“Химии и технологии переработки эластомеров”,

1-521 а, служ. 32-14-78

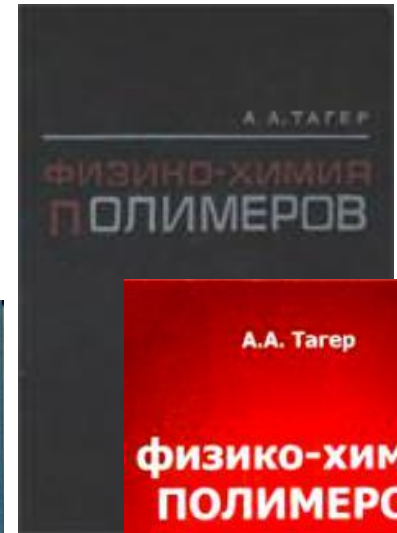
I.A.Mansurova@yandex.ru

irinamansurova@mail.ru



Литература (учебники):

1. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.:Химия, 1989.-432 с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.:Высш. шк., 1988.-312 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.:Химия, 1978.-514 с.
4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.:Высш. шк., 1992.-512 с.
5. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.:Издательский центр "Академия", 2005.-368 с.




Литература (учебные пособия):

1. Мансурова И.А. Химия и физика полимеров. Учебное пособие к лекционному курсу. ВятГУ, 2009.
2. Голицина Л.А. Химия и физика полимеров. Лабораторные работы и контрольные вопросы. ВятГУ, 2010.

Министерство образования и науки РФ
Вятский государственный университет
Химический факультет
Кафедра Химии и технологии переработки эластомеров

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ
Учебное пособие к лекционному курсу

Киров, 2009



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Вятский государственный университет»
Факультет химический
Кафедра химии и технологии переработки пластических масс и эластомеров

Химия и физика полимеров

Лабораторные работы и контрольные вопросы

Для спец. 25.06, 4 курс д/о, 5 курс з/о

Киров 2010

1 лекция

Структура лекционного курса

Лекционный курс состоит из следующих разделов:

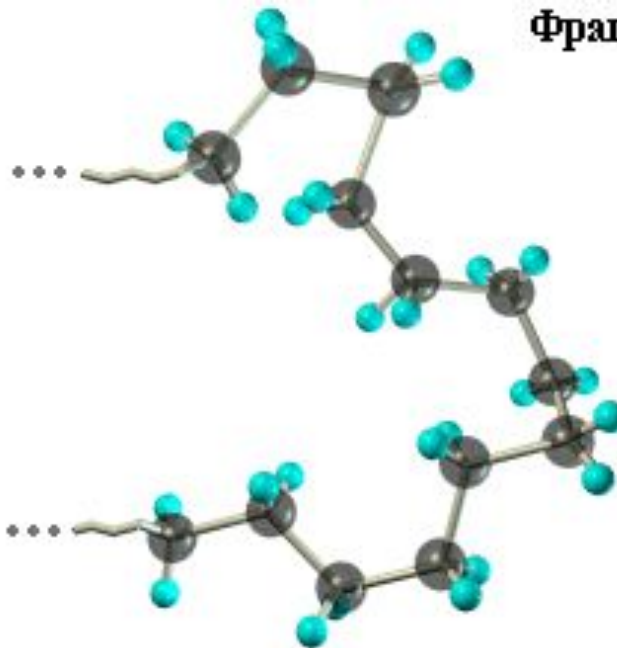
- **Введение**, где рассматриваются основные понятия и определения курса, классификация полимеров, структура полимеров (молекулярная и надмолекулярная), даётся характеристика основных групп полимеров;
- **Синтез полимеров**, где рассматриваются основные механизмы синтеза полимеров, технические примеры синтеза полимеров;
- **Физика полимеров**, где рассматриваются физические и фазовые состояния полимеров, деформационные свойства полимеров, растворы полимеров;
- **Химия полимеров**, где рассматриваются основные химические реакции, протекающие в основных и боковых цепях полимеров в процессах синтеза, переработки и эксплуатации полимерных материалов на основе полимеров.

Основные понятия и определения курса

Полимеры – это ВМС, молекулы которых построены из большого числа повторяющихся структурных единиц (мономерных звеньев) одинаковых или разных, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные цепи.



**молекула этилена,
мономер**

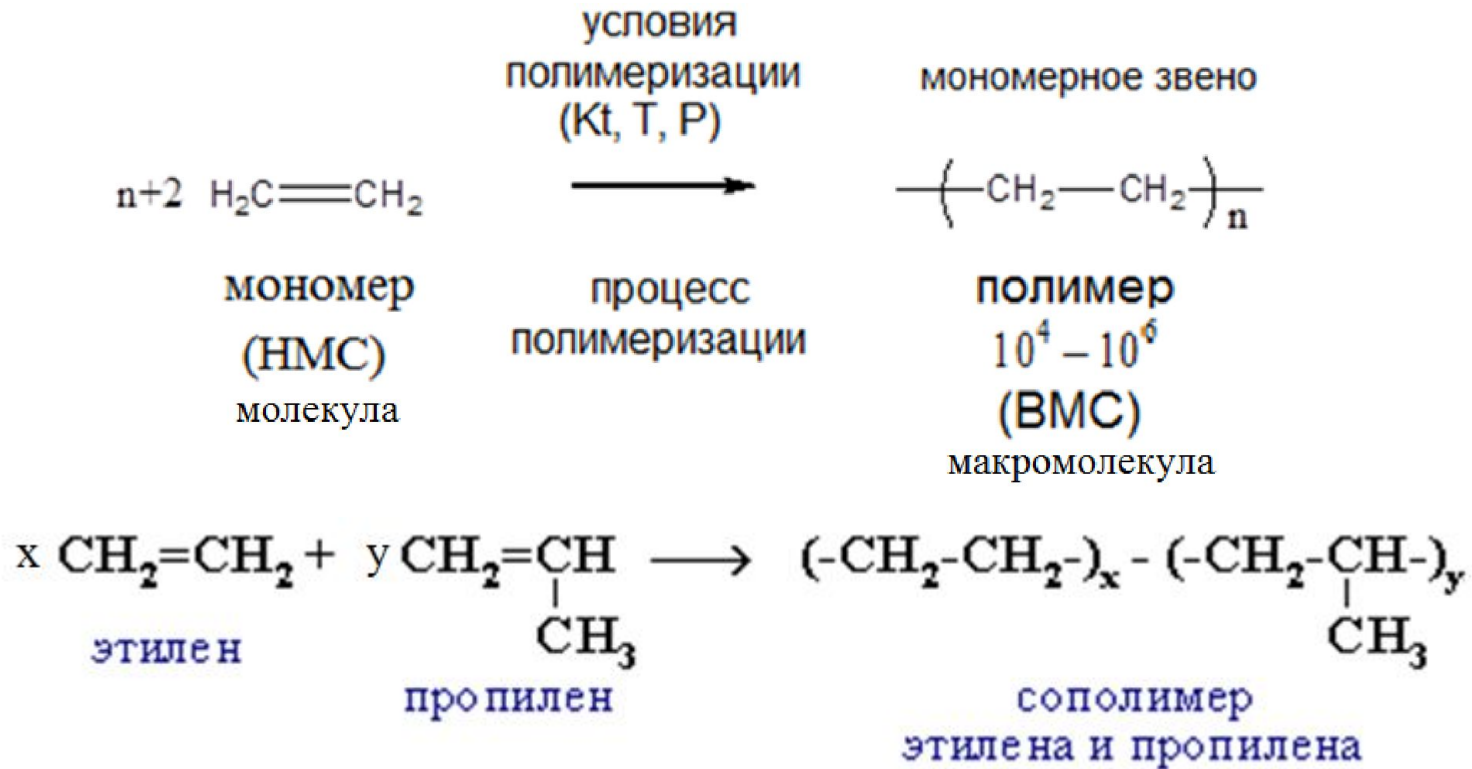


**Фрагмент макромолекулы
полиэтилена**

Исходные низкомолекулярные соединения (НМС), из которых получают полимеры в результате реакций полимеризации называются **мономерами** (*моно* – один). Если макромолекулы построены только из звеньев одного типа, то полимер называется гомополимером. Если из разных – сополимером.

(Со)Полимеризация - процесс образования макромолекул из мономеров (одинаковых или разных).

Степень полимеризации n (m , x , y) - число мономерных звеньев в макромолекуле; характеризует молекулярную массу полимера.



Уравнения реакций (со)полимеризации, записанные таким способом указывают только на исходные вещества и основной продукт реакции, но ничего не говорят о механизме реакций, т.е. о том каким образом из исходных соединений образуются макромолекулы (промежуточные соединения, активные центры, побочные вещества и т.д.).

Степень полимеризации n (m, x, y) - число мономерных звеньев в макромолекуле; характеризует молекулярную массу полимера, которая соответствует $10^4 - 10^6$.

Степень полимеризации n в полимерах может составлять сотни, тысячи.

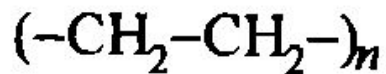
$$M_{пол} = nM_{зв}$$

где $M_{пол}$ – молекулярная масса полимера (ММ); $M_{зв}$ – молекулярная масса повторяющегося (мономерного) звена; n – число звеньев или степень полимеризации.

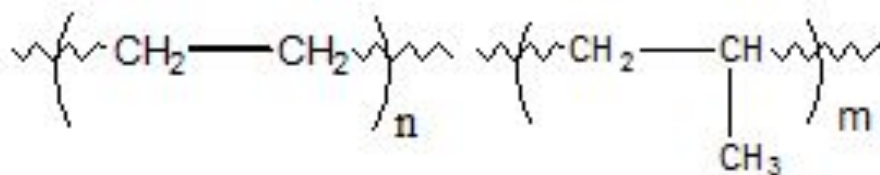
Свойства полимера (физические и химические) не изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких мономерных звеньев. Это отличает полимеры от олигомеров.

Олигомеры - соединения повышенной молекулярной массы $\sim 10^3$, построенные из повторяющихся мономерных единиц, при этом степень полимеризации невелика (*олигос* – немного). При добавлении или удалении одного или нескольких мономерных звеньев свойства олигомера изменяются.

Структурная формула (со)полимера - это строение мономерного звена, заключенное в скобки (круглые или квадратные) с указанием n .



полиэтилен гомополимер



этиленпропиленовый сополимер

Структурную формулу полимера еще изображают: $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$

Основные отличия ВМС от НМС

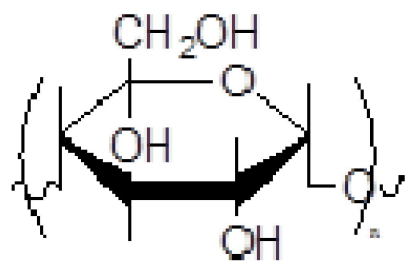
1. Способны существовать только в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. Это связано с тем, что температура кипения полимера всегда выше температуры разложения.
2. Растворы полимеров (даже разбавленные) имеют вязкость намного выше, чем более концентрированные растворы НМС.
3. Растворение полимеров даже в термодинамически хороших растворителях проходит через стадию набухания.
4. Полимеры способны к пленко- и волокнообразованию.
5. Полимеры способны к развитию высокоэластической деформации, большой по величине и обратимой по своему характеру (каучуки).
6. Химические реакции полимеров носят сложный характер; протекают неравномерно по длине макромолекулы.

Классификация полимеров

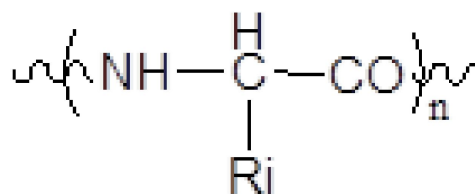
1. По происхождению

- **Природные (натуральные)** - выделенные из сырья животного, растительного, микробиологического, минерального происхождения; образуются в ходе фото-, биосинтеза из простейших соединений (вода, углекислый газ, аммиак и др.) под действием ферментов, света и других факторов;
- **Искусственные** - природные полимеры, подвергнутые химической (под действием кислот, щелочей, ангидридов кислот, солей и т.д.), физической (под действием механической, ультразвуковой, световой энергии) или биологической (под действием ферментов) модификации;
- **Синтетические** - полученные путем химического синтеза из молекул мономеров или путем полимераналогичных превращений в полимерах.

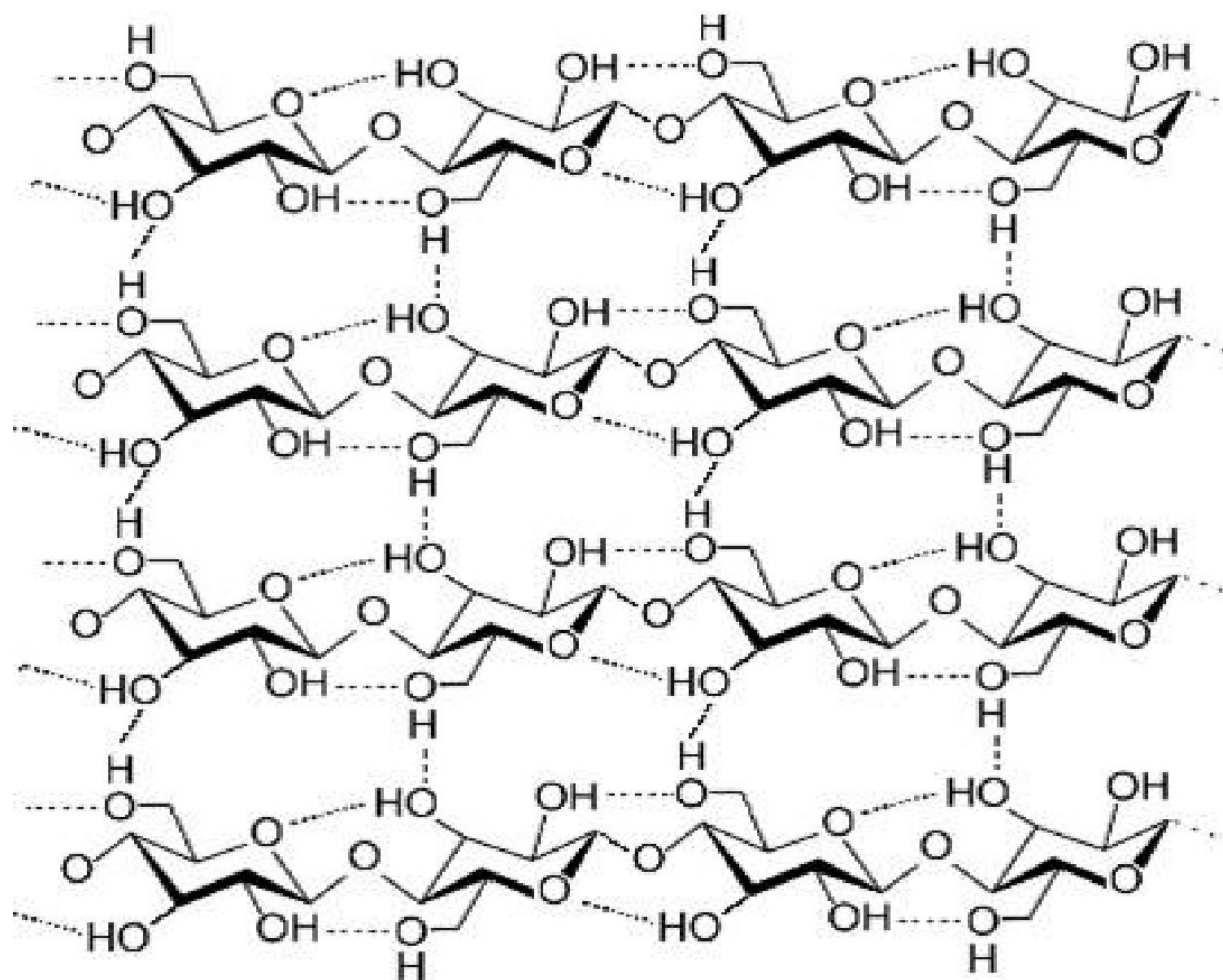
Природные



крахмал

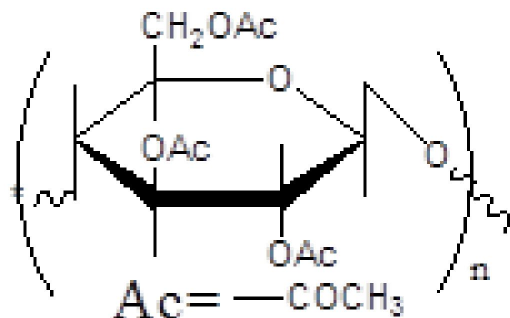


коллаген

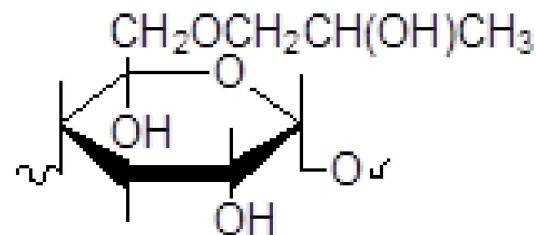


целлюлоза

Искусственные

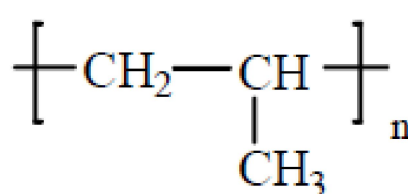


триацетилцеллюлоза

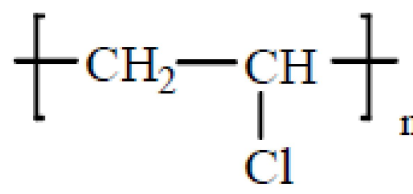


гидроксипропилкрахмал

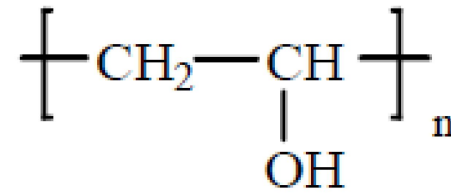
Синтетические



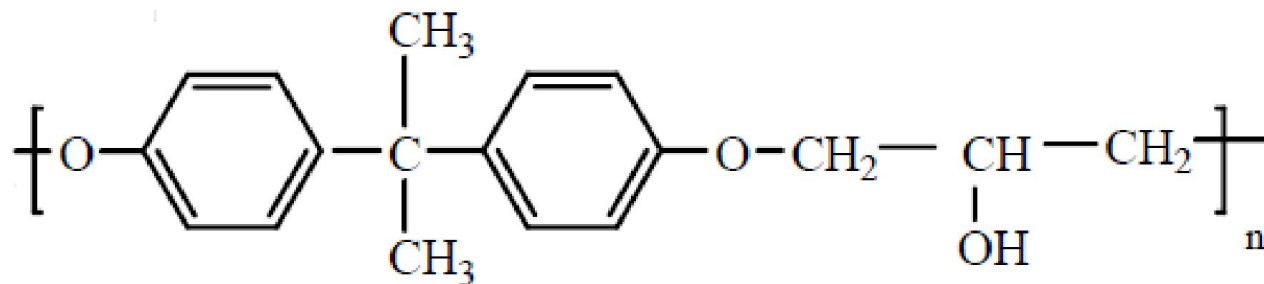
полипропилен



поливинилхлорид



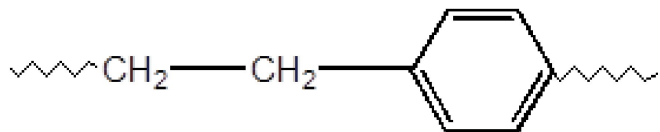
поливиниловый спирт



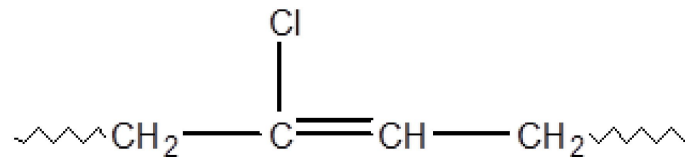
эпоксидный полимер на основе
бисфенола А и эпихлоргидрина

2. По химическому строению (по типу атомов в молекуле):

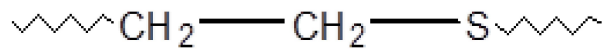
· **Органические** – это полиуглеводороды и их N, O, S, Hal-содержащие производные



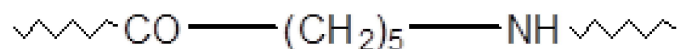
полиэтиленфенилен



полихлоропрен



полиэтиленсульфид



поликапроамид

· **Неорганические** – это полимеры, двух типов:

а) с неорганической (не содержащей атомов углерода) главной цепью и без органических радикалов в боковых цепях;

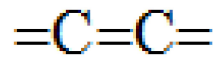
б) построенные из атомов углерода, но не содержащие связей C-H



полисилан



полидифторфосфазен

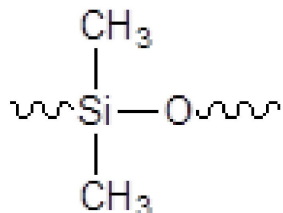


β карбин

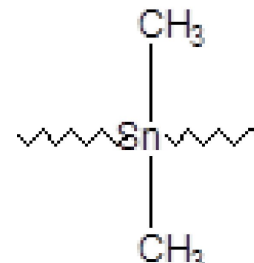


α карбин

· **Элементорганические** – это полимеры, содержащие как органические, так и не органические группы



ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН



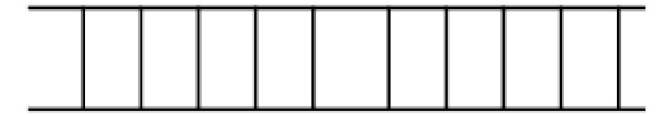
ПОЛИДИМЕТИЛСТАННАН

3. По пространственному строению (по геометрии основной цепи)

- **Линейные**



однотяжные

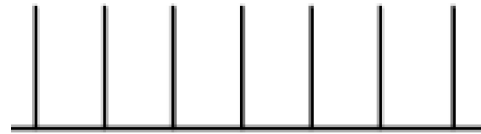


двухтяжные

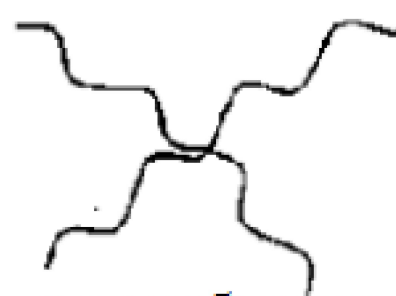
- **Разветвленные**



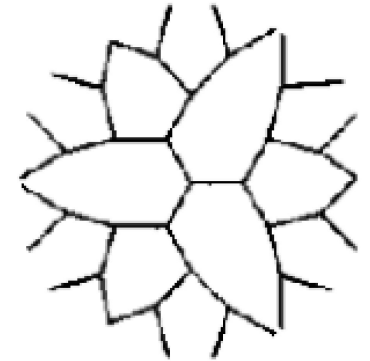
статистические



гребнеобразные

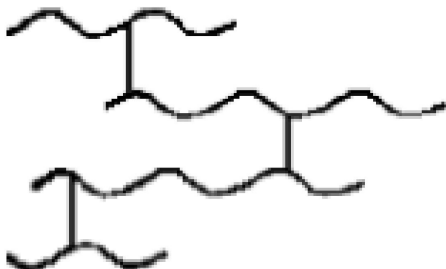


звездообразные



дендримеры

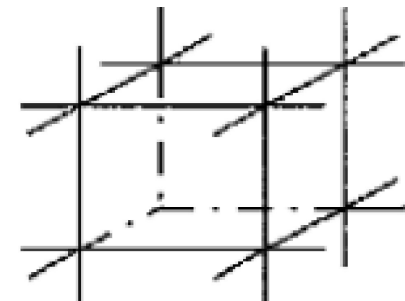
- **Сшитые**



редко сшитый



густо сшитый в плоскости

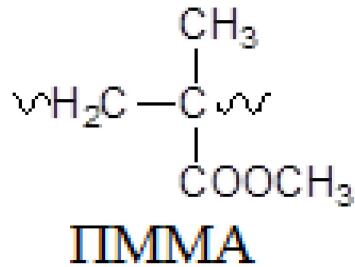
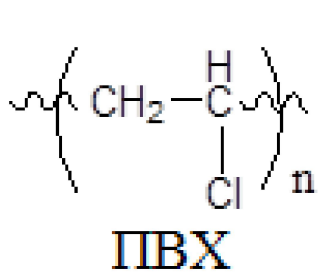


густо сшитый в пространстве

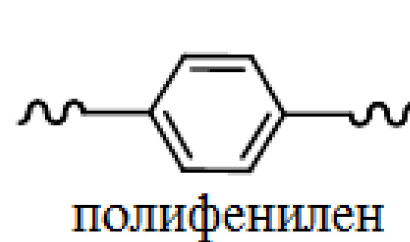
Примеры линейных однотяжных и двутяжных полимеров.

Линейные однотяжные - повторяющиеся звенья соединены последовательно:

а) виниловые полимеры

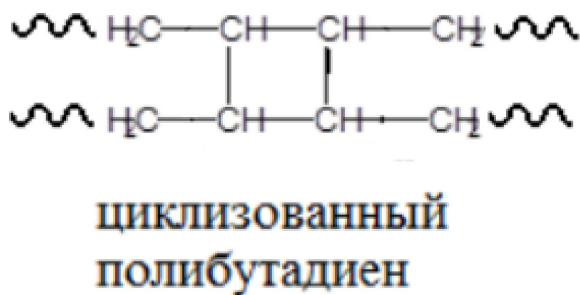


б) циклоцепные полимеры

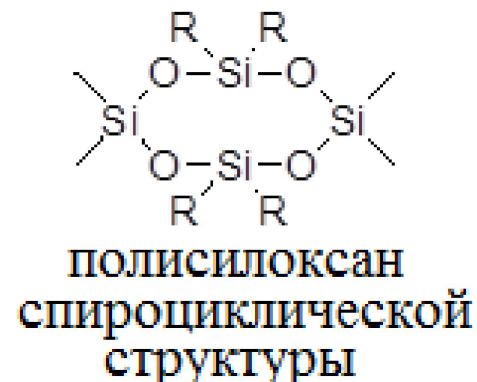


Линейные двутяжные - параллельные цепи соединены различным образом:

а) лестничные



б) спирополимеры



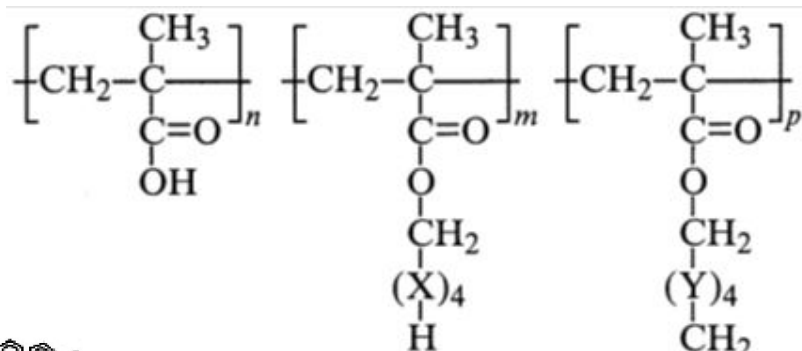
Примеры разветвленных полимеров

Статистический разветвленный ПЭНП, образуется в условиях свободно-радикальной полимеризации

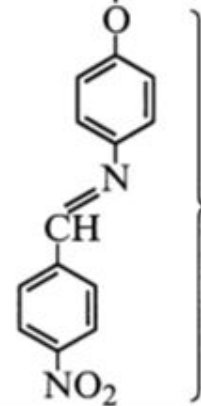
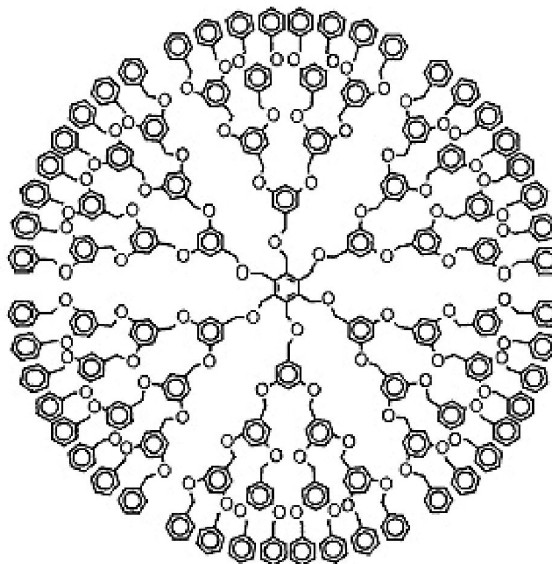


ПЭНП

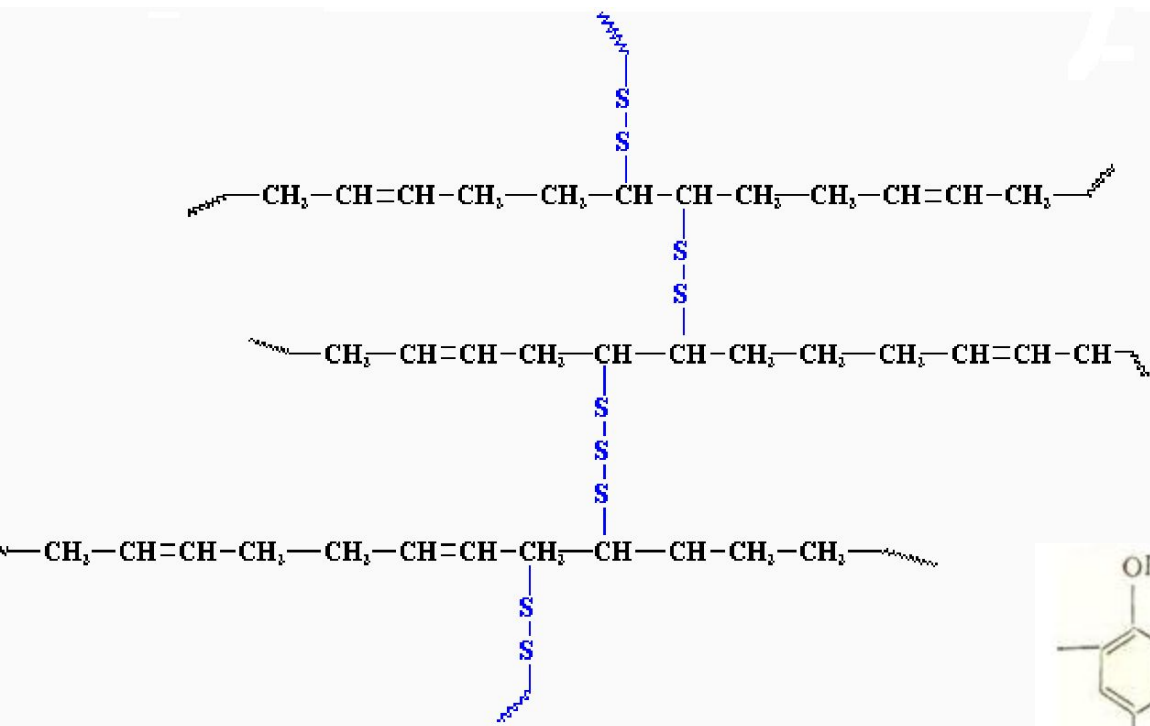
Гребнеобразный сополимер метакрилового ряда



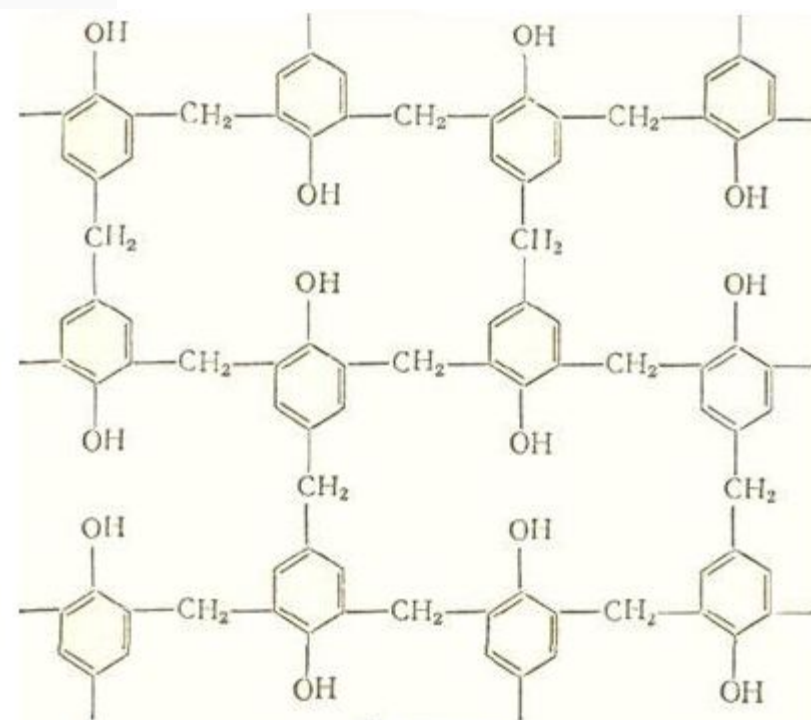
Ароматический полифениленовый дендример, образуется в условиях контролируемого многоступенчатого синтеза



Примеры сшитых полимеров



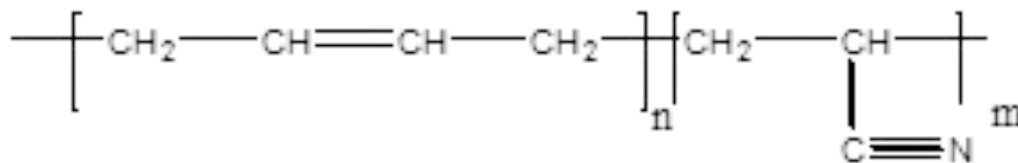
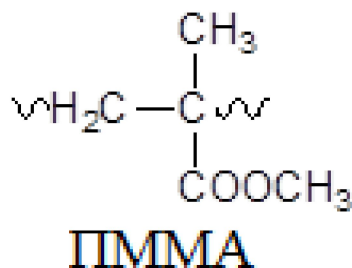
Вулканизованный полибутадиен



Отвержденная фенолформальдегидная смола

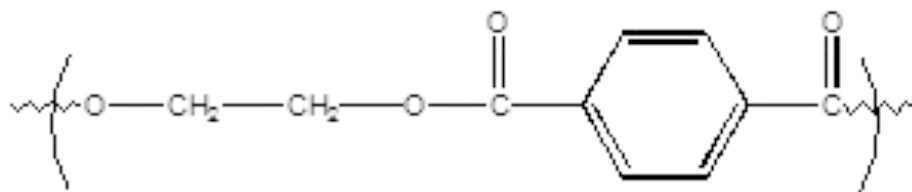
4. По природе атомов, входящих в основную цепь

- **Гомоцепные** – основная цепь построена только из атомов одного типа. Например, карбоцепные полимеры, где основная цепь построена только из атомов углерода:



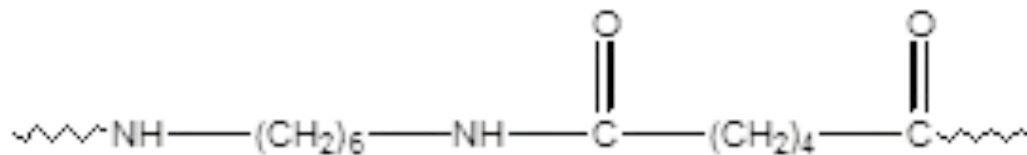
полибутадиен-нитрильный каучук

- **Гетероцепные** - основная цепь, кроме атомов углерода содержат другие атомы (кислорода, азота, серы и др.):



полиэтилентерефталат

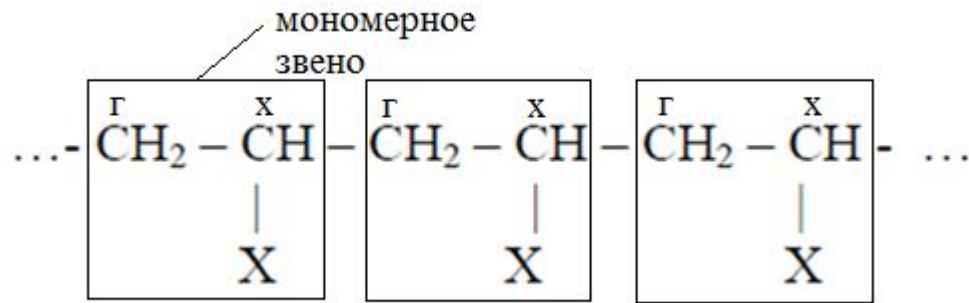
полигексаметиленадипамид



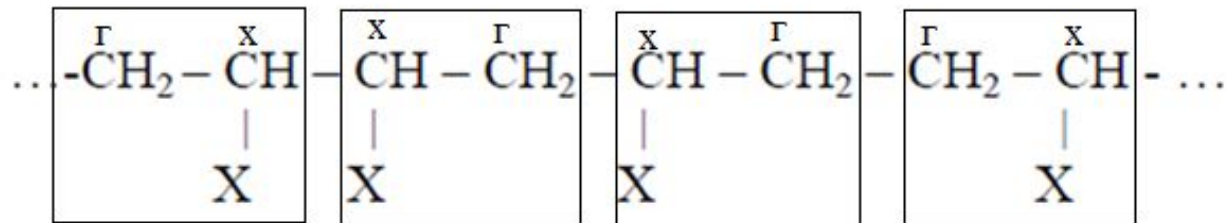
2 лекция

5. Классификация полимеров по характеру присоединения звеньев, определяющего порядок в основной цепи макромолекулы

- **Полимеры регулярного строения** - полимеры, где звенья присоединены преимущественно одним способом, например “голова к хвосту”:



- **Полимеры нерегулярного строения** – полимеры, где звенья присоединены различными способами: “голова к хвосту”, “хвост к хвосту”, “голова к голове”



6. Классификация полимеров регулярного строения по расположению заместителей

Регулярные полимеры по расположению заместителей в пространстве делятся на:

- стереорегулярные;
- стереоиррегулярные (не стереорегулярные).

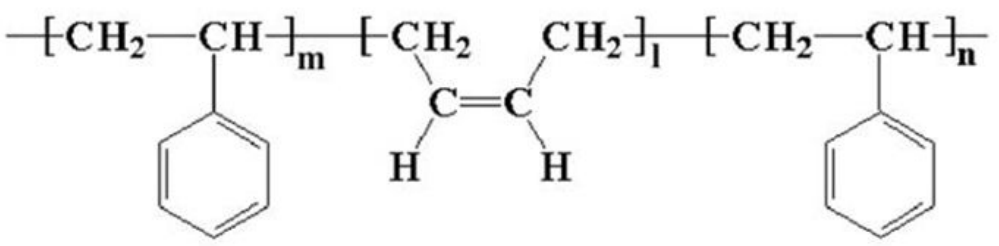
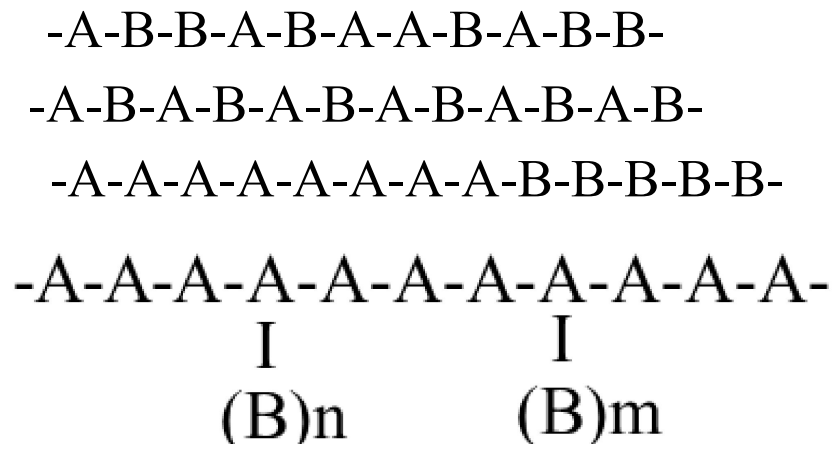
Это значит, что заместители могут располагаться в пространстве относительно основной цепи упорядоченно (тактические полимеры) или неупорядоченно (атактические полимеры).



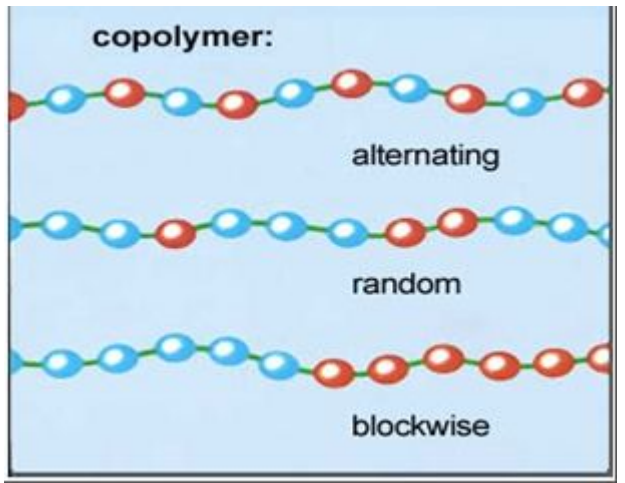
7. Классификация сополимеров по способу расположения звеньев различного строения

Типы сополимеров:

- Статистический
- Чередующийся
- Блочный
- Привитой



блок-сополимера типа СБС
 (стирол-бутадиен-стирол)



8. Классификация полимеров по назначению

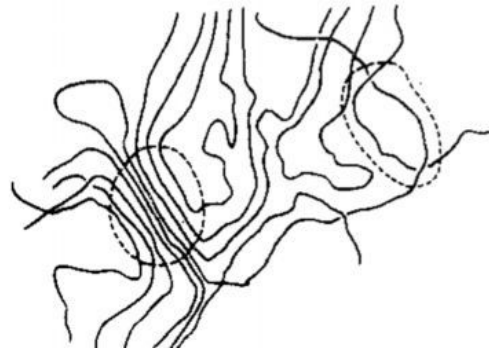
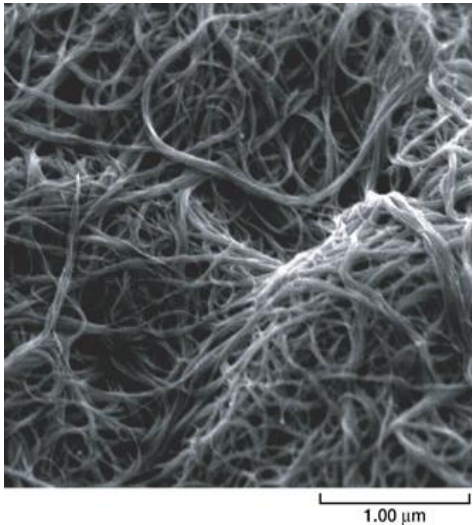
Область применения полимеров определяется способностью к обратимой высокоэластической деформации. В соответствии с этим различают:

- **Эластомеры** (до 1000 %) – изготовление резин для шин и РТИ, полимерных композиционных материалов;
- **Пластомеры** (~ 1%) – изготовление пластмасс (композитов) конструкционного и функционального назначения;
- **Волокнообразующие полимеры** (менее 1%) – изготовление волокон для текстильных, композиционных и иных материалов.

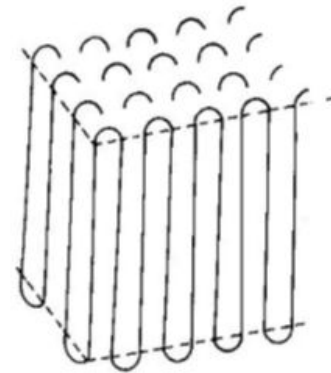
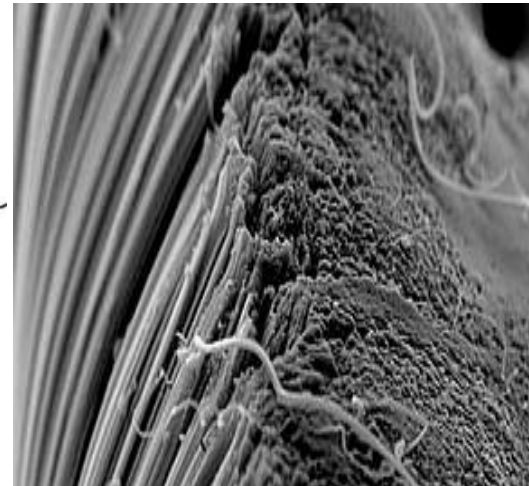


Свойства полимерных материалов на макроуровне (прочность, износостойкость, термостойкость и т.п.) зависят от **структуры полимеров**, а именно от:

- молекулярного строения полимера (*природа атомов, входящих мономерное звено, порядок связи атомов в звене, молекулярная масса и т.д.*), задающего фундаментальные характеристики материала (наноуровень);
- надмолекулярного строения полимера, определяющего характер упорядоченности составляющих полимер структурных единиц в результате внутри- и межмолекулярного взаимодействия (субмикро- и микроуровень).



Аморфный полимер
(условное изображение)



Кристаллический полимер
(условное изображение)

В соответствии с этим в структуре полимеров различают молекулярный и надмолекулярный уровень, которые характеризуют соответствующими параметрами.

Структура полимеров

Молекулярный уровень
(отдельных макромолекул)

Надмолекулярный уровень
(ассоциатов макромолекул)

Основные параметры, характеризующие структуру полимеров

химическое строение
макромолекул

надмолекулярная
структура

микроструктура
макромолекул

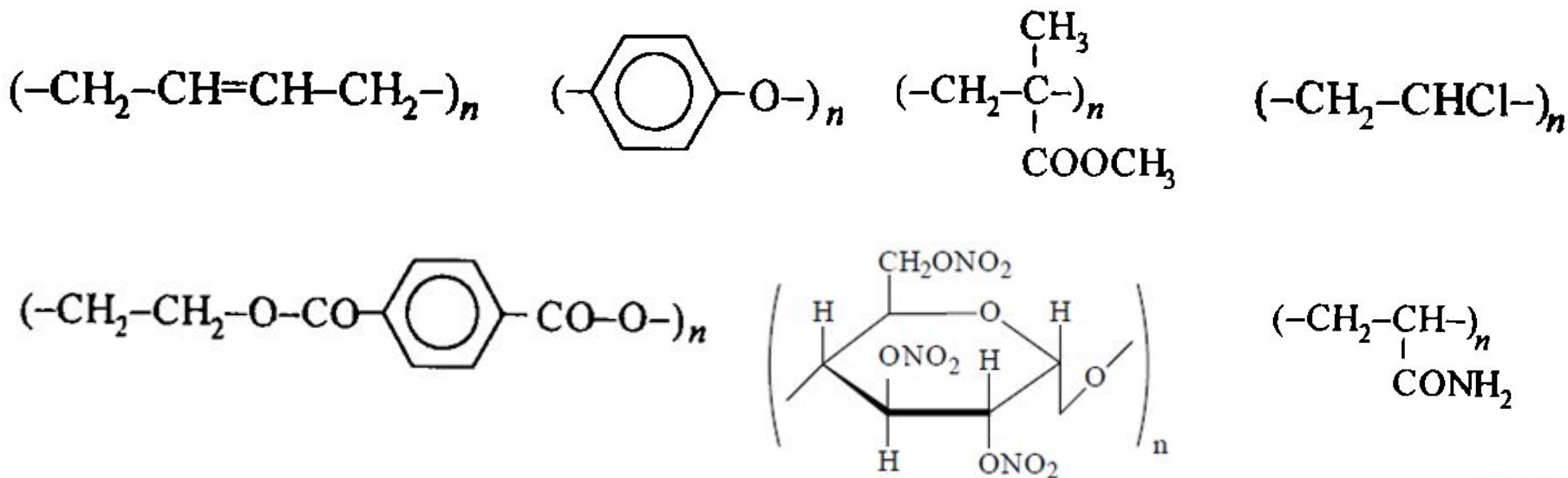
ММ и
полидисперсность
макромолекул

Молекулярная структура полимеров

Химическое строение макромолекул – определяется строением мономерных звеньев, его характеризуют по следующим признакам:

- органические, элементарорганические, неорганические;
- гомоцепные, гетероцепные;
- гомо- и сополимеры.

Например :



самостоятельно классифицировать полимеры по вышеуказанным признакам



Под микроструктурой макромолекул подразумевают пространственное расположение атомов и групп атомов, которое задается в процессе синтеза полимеров и может быть изменено только в результате разрыва химических связей, т.е. энергии теплового движения не достаточно для изменения так называемой **конфигурации.**

В макромолекулах различают:

конфигурацию звена

конфигурацию присоединения звеньев (ближний порядок)

конфигурацию присоединения больших блоков (дальний порядок)

конфигурацию цепи

Конфигурация звена определяется пространственной изомерией мономерных звеньев, которые могут входить в состав макромолекул в виде **геометрических** или **оптических** изомеров.

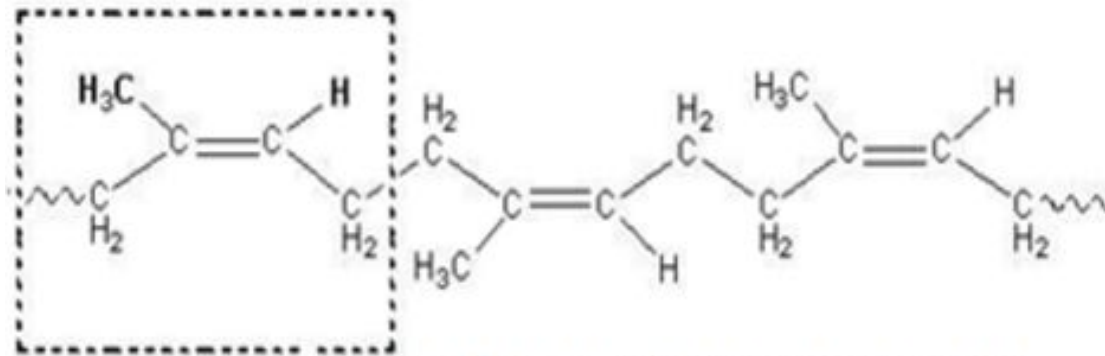
Существование геометрических изомеров связано с наличием двойной связи в мономерном звене, характерно для ненасыщенных полимеров: НК и его синтетический аналог полиизопрен, полибутадиен и его сополимеры в виде бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных каучуков и т.д.

В составе макромолекул звенья могут присутствовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

Полимер, построенный из $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ в зависимости от конфигурации кратной связи является каучуком (основа резин) или пластомером

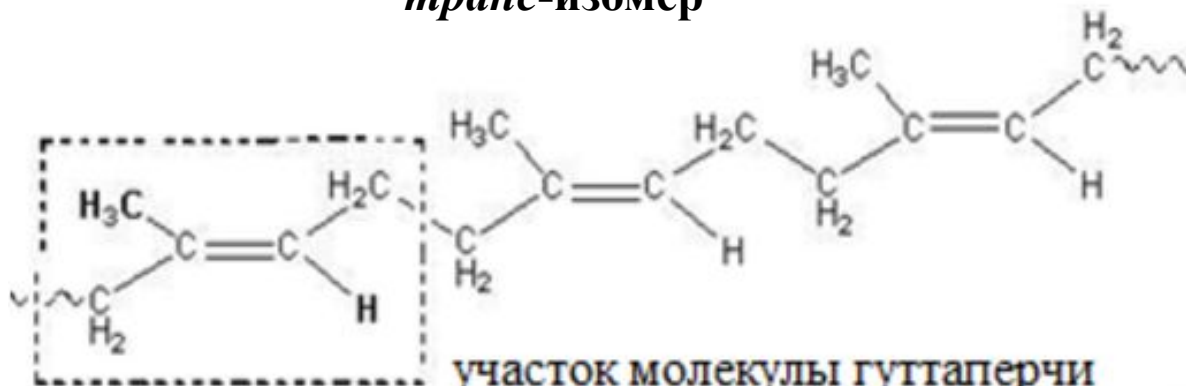


цис-изомер



участок молекулы полиизопрена
(натурального каучука)

транс-изомер



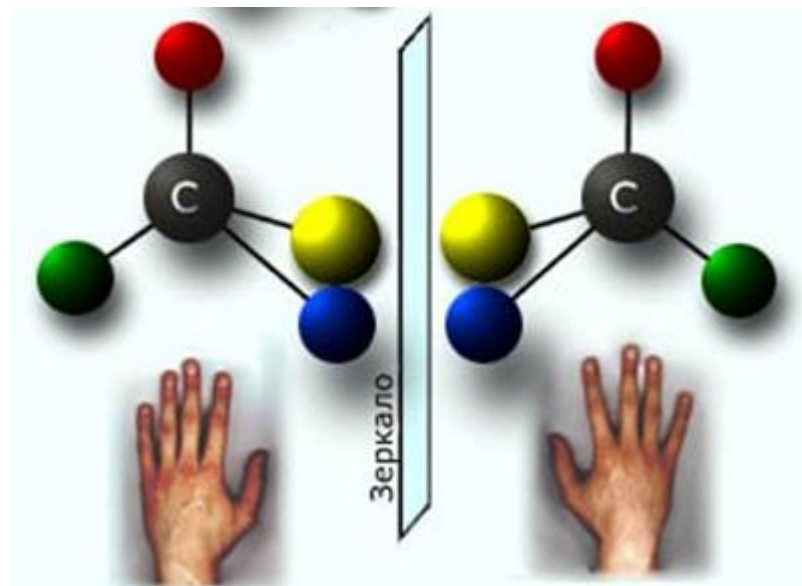
участок молекулы гуттаперчи
(пластомер)

Существование оптических изомеров характерно для замещенных виниловых полимеров и обусловлено наличием ассиметрического атома углерода, т.е. связанного с четырьмя различными заместителями.

Из органической химии известно, что

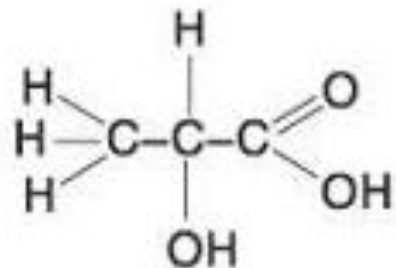
молекула с ассиметрическим атомом углерода:

- не идентична своему зеркальному отображению;
- существует в природе или может быть получена синтетическим путем в виде двух изомеров, различающихся расположением в пространстве атомов или функциональных групп;
- изомеры характеризуются одинаковыми физико-химическими свойствами, но различаются оптической и биологической активностью.



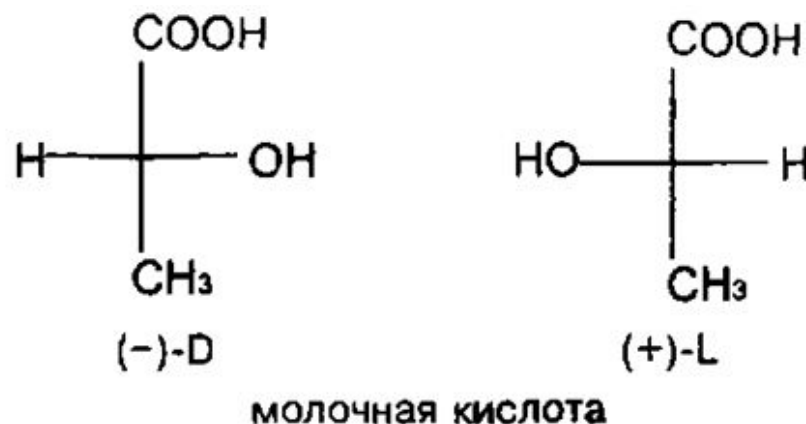
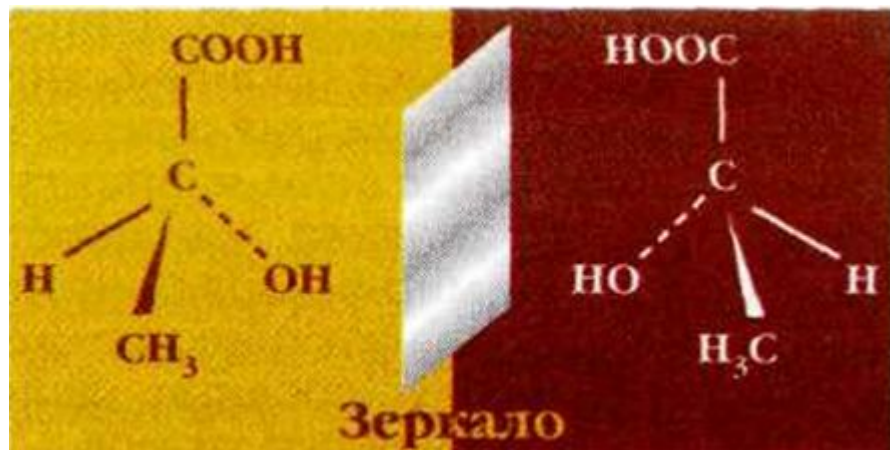
Оптические изомеры молочной кислоты (низкомолекулярная модель)

Молочная кислота (2-гидроксипропановая), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

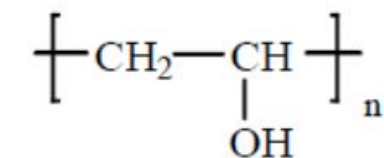
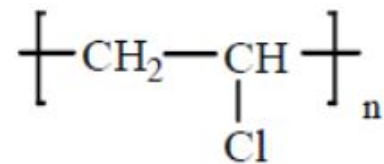
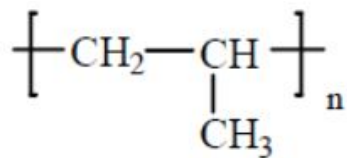


важный промежуточный продукт обмена веществ у животных, растений и микроорганизмов.

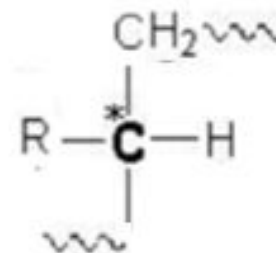
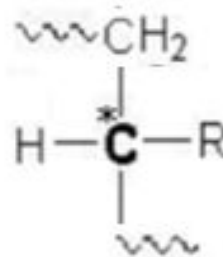
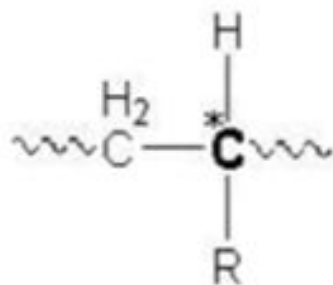
Представляет собой бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде; существует в двух оптически активных (-) и (+) форм с $T_{\text{пл}} 25^\circ\text{C}$ и в виде неактивной рацемической (\pm) формы с $T_{\text{пл}} 18^\circ\text{C}$.



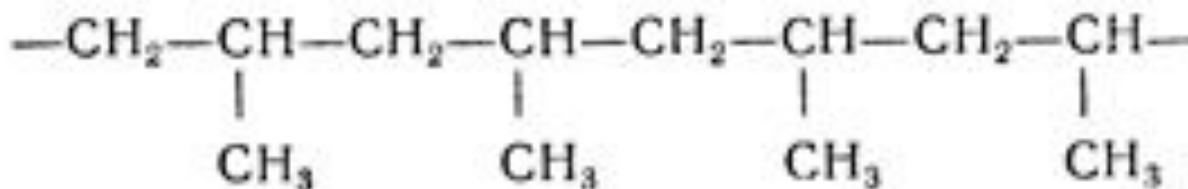
Рацемическая молочная кислота – это кислота, содержащая равные количества L и D изомера; оптически не активная, т.к. результат оптической активности изомеров взаимно уничтожается.



Оптические L и D изомеры (виниловые полимеры)

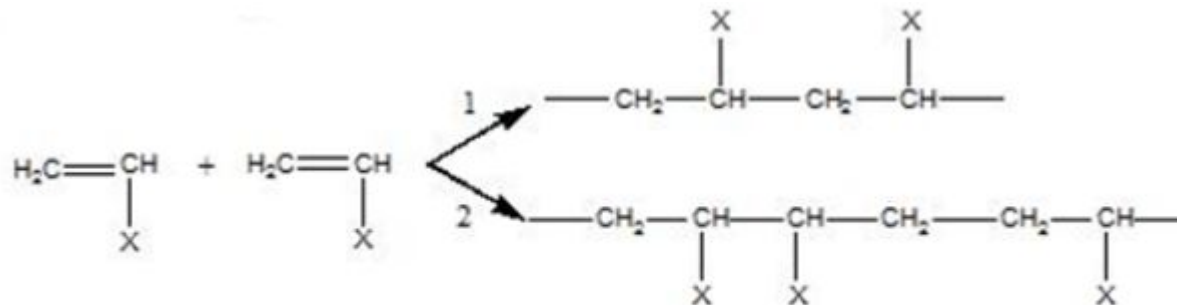


В состав макромолекул мономерные звенья могут быть в виде L или D конфигурации. Причем макромолекулы могут содержать только L звенья, только D звенья или L и D звенья. Именно это и определяет в итоге расположение заместителей в пространстве. Например,



последовательность из L или D

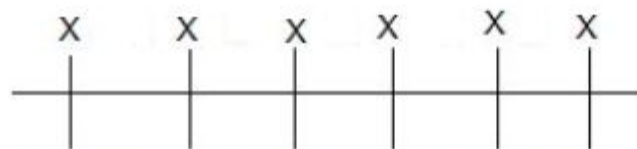
Конфигурация присоединения звеньев или ближний конфигурационный порядок определяется способом присоединения молекул мономеров друг другу и пространственным строением повторяющегося звена. В случае виниловых полимеров:



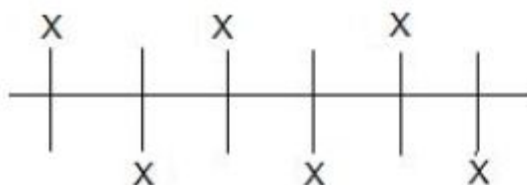
1 - соединение по типу голова-хвост (г-х)

2 - соединение по типу хвост-хвост (х-х), голова-голова (г-г)

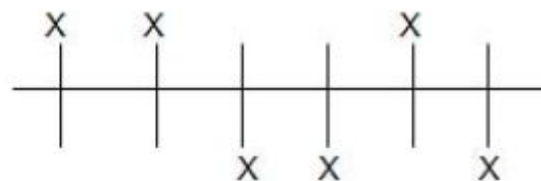
При присоединении способом голова к хвосту (регулярные последовательности) возможно образование изо-, синдио- или атактических последовательностей



присоединяются только I или d звенья

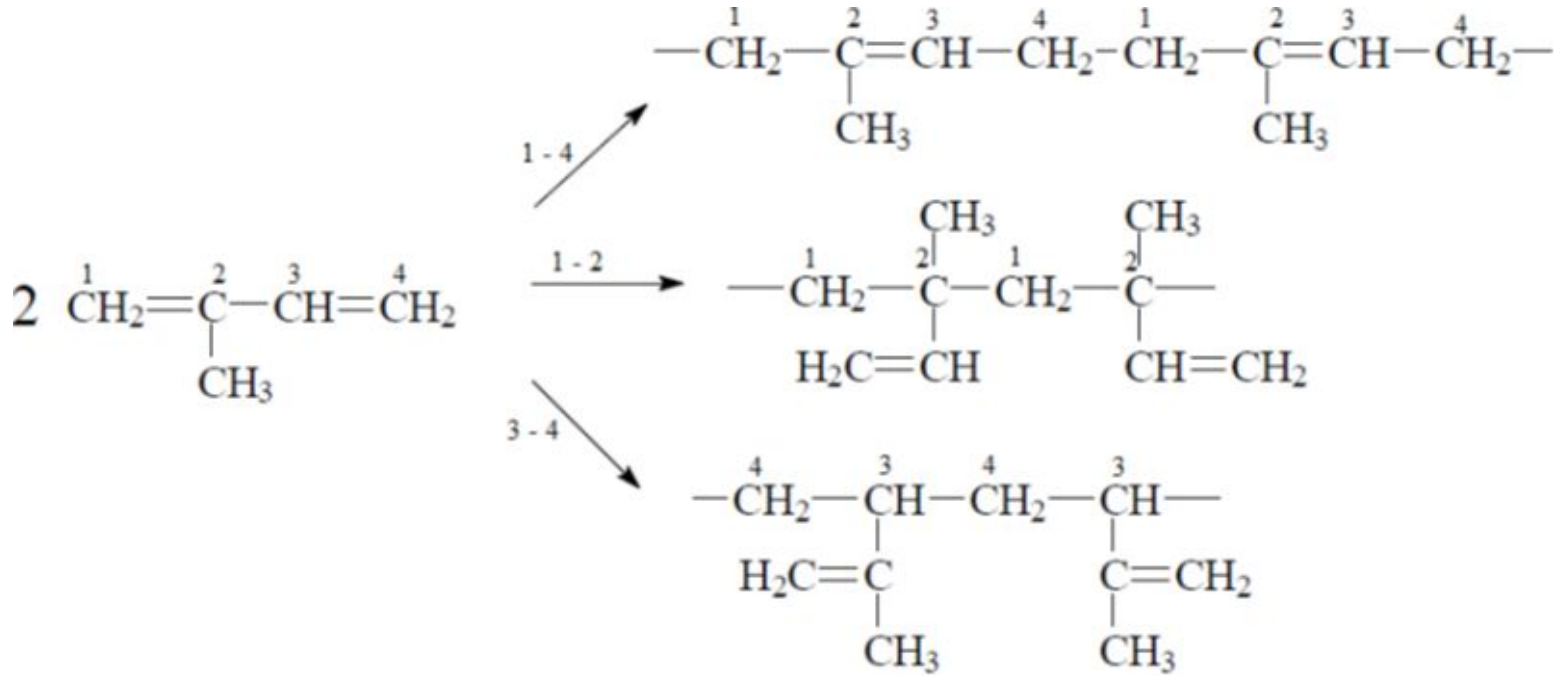


чередуются звенья I и d



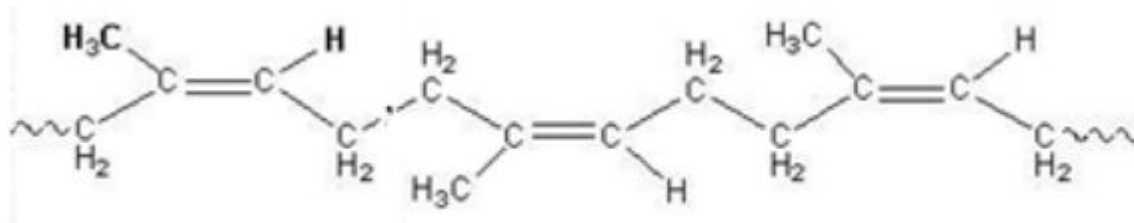
звенья I и d присоединяются не упорядоченно

В случае диеновых полимеров возможны способы присоединения: 1,4, 1,2 и 3,4:

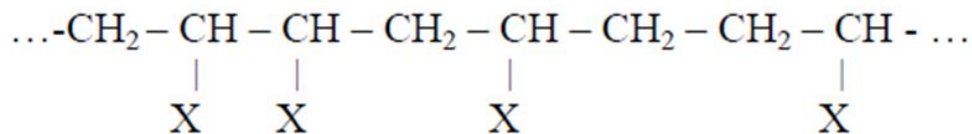


Способы присоединения мономерных звеньев в диеновых полимерах

При присоединении одним способом (например 1,4) также возможно образование стереорегулярных последовательностей, как, например, в синтетическом аналоге НК - полиизопрене



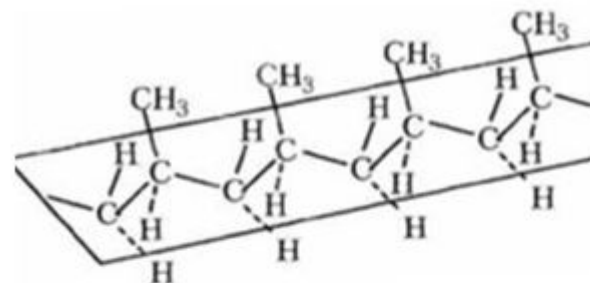
Конфигурация присоединения больших блоков для гомополимеров определяет регулярность цепи в целом при распространении ближнего конфигурационного порядка на всю макромолекулу. Различают:



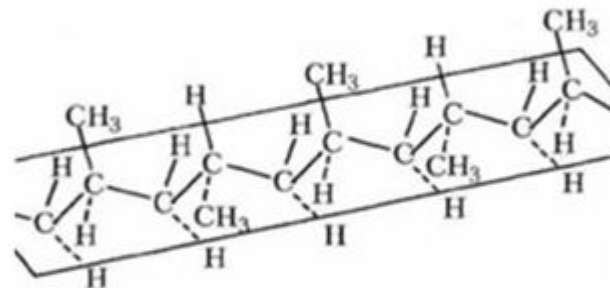
• нерегулярные

• регулярные, среди них:

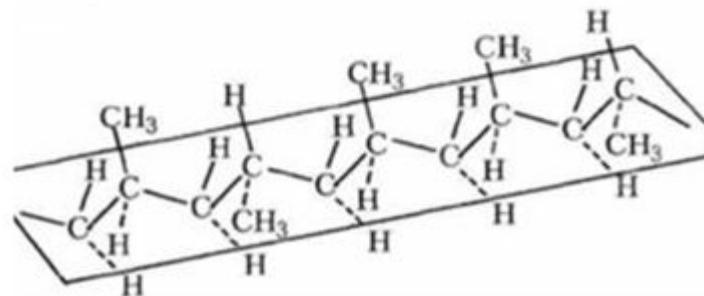
*Тактические (стереорегулярные)
изотактические*



синдиотактические



Атактические (стереонерегулярные)



Дальний конфигурационный порядок для сополимеров определяет порядок присоединения больших последовательностей, больших блоков, например при образовании блок- и привитых сополимеров.

Если соединяются достаточно длинные последовательности, состоящие из звеньев А или В, то могут образовываться блок-сополимеры типа А-В, А-В-А; привитые сополимеры могут присоединяться непосредственно или через НМС:



Конфигурация цепи определяет пространственное строение макромолекул: линейные, разветвленные, сшитые полимеры.

Молекулярная масса полимеров и полидисперсность

Для НМС молекулярная масса является константой для каждого вещества.

Молекулярная масса полимеров (М или ММ):

$$M_{\text{полимера}} = n M_{\text{мономерного звена}}$$

Но: в случае синтетических полимеров образец полимера состоит из макромолекул, имеющих разные значения n , разную длину и, соответственно разную ММ, что предопределяется статистическим характером реакций синтеза полимеров. Поэтому имеют в виду среднюю молекулярную массу полимера,

Наличие в образце полимера макромолекул разной длины называется *полидисперсностью (полимолекулярностью)*, т.е.

образец полимера представляет собой смесь полимергомологов. Биополимеры являются монодисперсными полимерами, т.е. все макромолекулы имеют строго одинаковую длину и ММ.

В зависимости от способа определения различают:

- Среднечисленную M_n , полученную методами, основанными на определении числа макромолекул: эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия, метод химического определение концевых групп

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i$$

где v_i - числовая доля макромолекул с молекулярной массой M_i , N - число фракций.

- Среднемассовую M_w , полученную методами, основанными на определении массы макромолекул в полимере: светорассеяние, диффузия, седиментация

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^N v_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N v_i M_i}$$

где w_i - массовая доля макромолекул с молекулярной массой M_i

• Средневязкостную M_η , полученную путем измерения вязкости разбавленных растворов полимеров

$$\bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum_{i=1}^N v_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_{i=1}^N v_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

где α - экспериментально определяемая константа в уравнении Марка-Хаувинка, зависящая от формы макромолекул в растворе.

Средневязкостная M_η может быть рассчитана по уравнению Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = K * M_\eta^\alpha \text{ или } \lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, равная $\lim (\eta_{уд}/c)_{c \rightarrow 0}$, см³/г, c – концентрация растворов полимеров, г/см³; K – константа, зависящая от природы растворителя и полимера; α - константа, характеризующая форму макромолекул (для большинства полимеров 0,6 – 0,8).

Количественно полидисперсность характеризуется кривыми молекулярно-массового распределения (ММР): интегральной и дифференциальной, которые дают представление о распределении макромолекул по длине (по массе). Получают кривые по результатам фракционирования образца полимера, т.е. разделения макромолекул по фракциям (макромолекулы близкой длины).

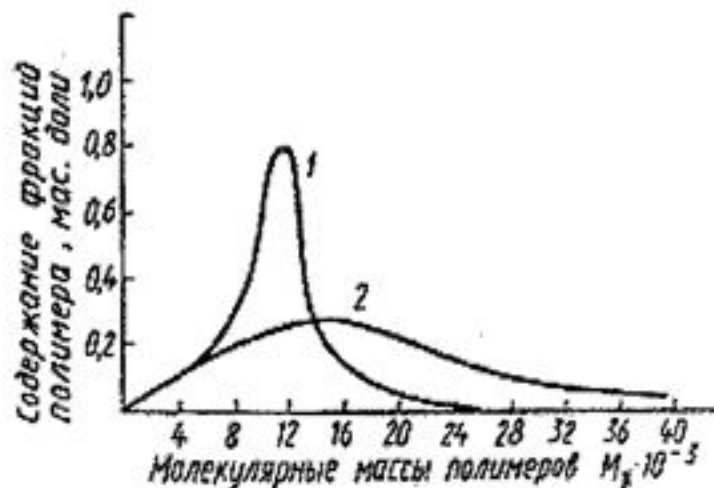
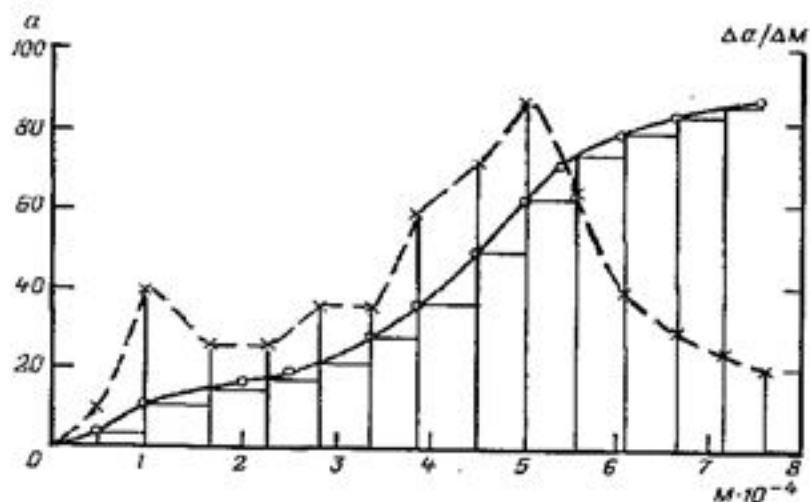


Рис. Интегральная (сплошная, построенная по экспериментальным точкам) и дифференциальная кривые ММР

Рис. Дифференциальные кривые ММР: 1 - полимера с узким ММР; 2 - с широким ММР

При узком ММР в полимере большая часть молекул имеет близкую ММ; при широком – невозможно выделить преобладающую фракцию с близким значением ММ.