

# 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*

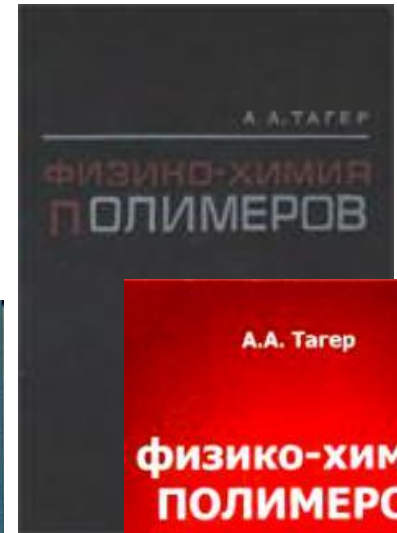
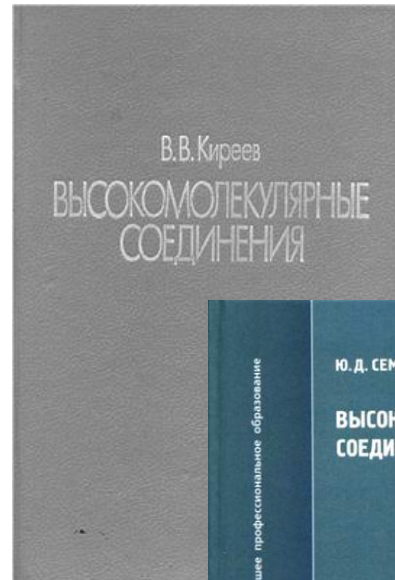
[I.A.Mansurova@yandex.ru](mailto:I.A.Mansurova@yandex.ru)

[irinamansurova@mail.ru](mailto: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:

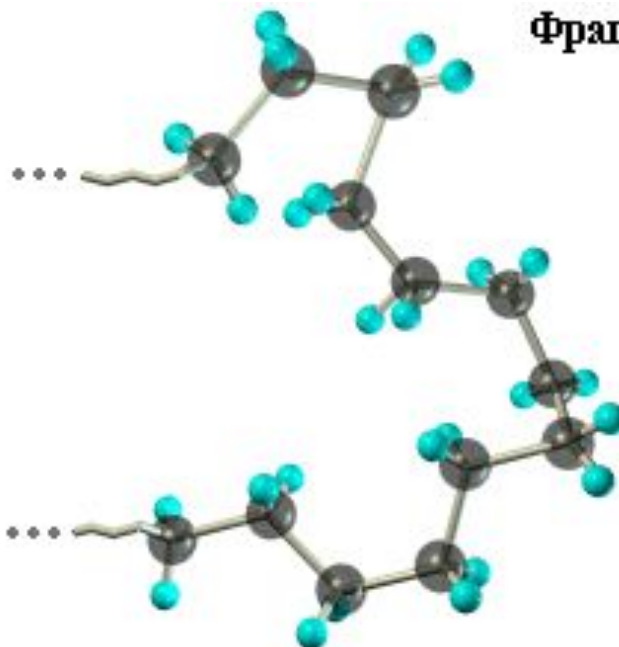
- **Введение**, где рассматриваются основные понятия и определения курса, классификация полимеров, структура полимеров (молекулярная и надмолекулярная), даётся характеристика основных групп полимеров;
- **Синтез полимеров**, где рассматриваются основные механизмы синтеза полимеров, технические примеры 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**

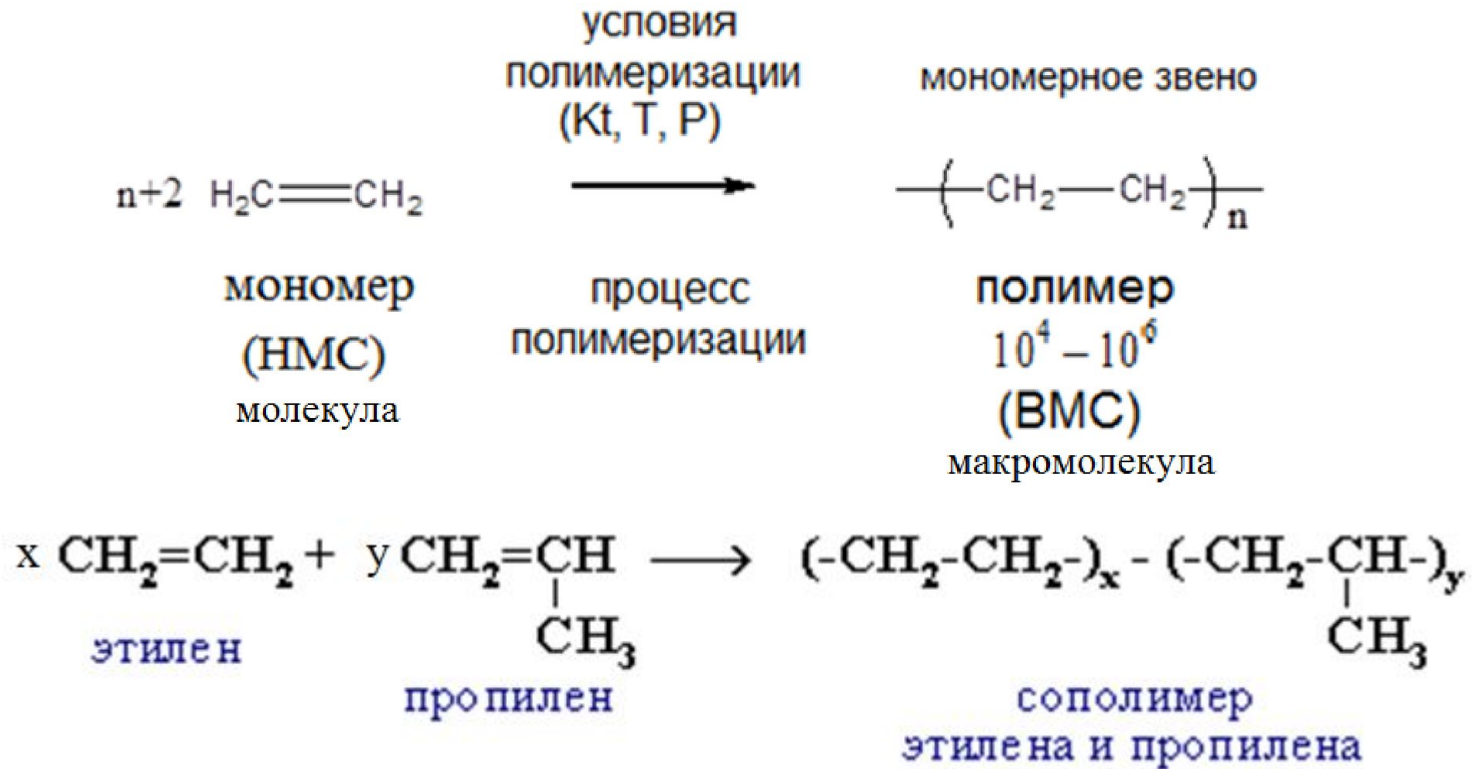


**Фрагмент макромолекулы  
полиэтилена**

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.

$$M_{пол} = nM_{зв}$$

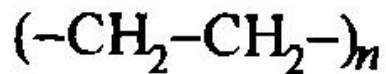
где  $M_{пол}$  – молекулярная масса полимера (ММ);  $M_{зв}$  – молекулярная масса повторяющегося (мономерного) звена;  $n$  – число звеньев или степень полимеризации.

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

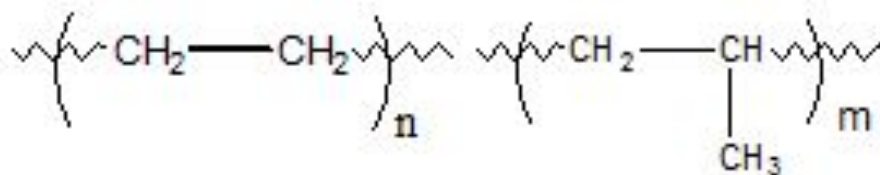
**Олигомеры** - соединения повышенной молекулярной массы  $\sim 10^3$ , построенные из повторяющихся мономерных единиц, при этом степень полимеризации невелика (*олигос* – немного). При добавлении или удалении одного или нескольких мономерных звеньев свойства олигомера изменяются.



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.

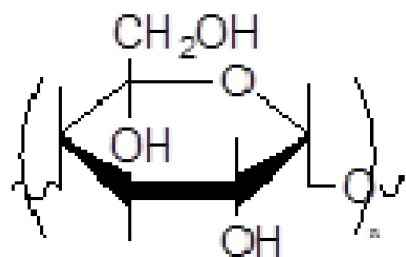


# Классификация полимеров

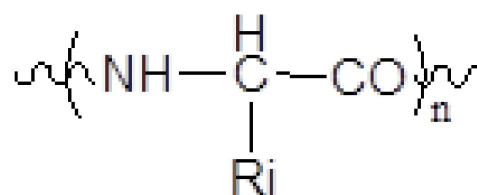
## *1. По происхождению*

- 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.

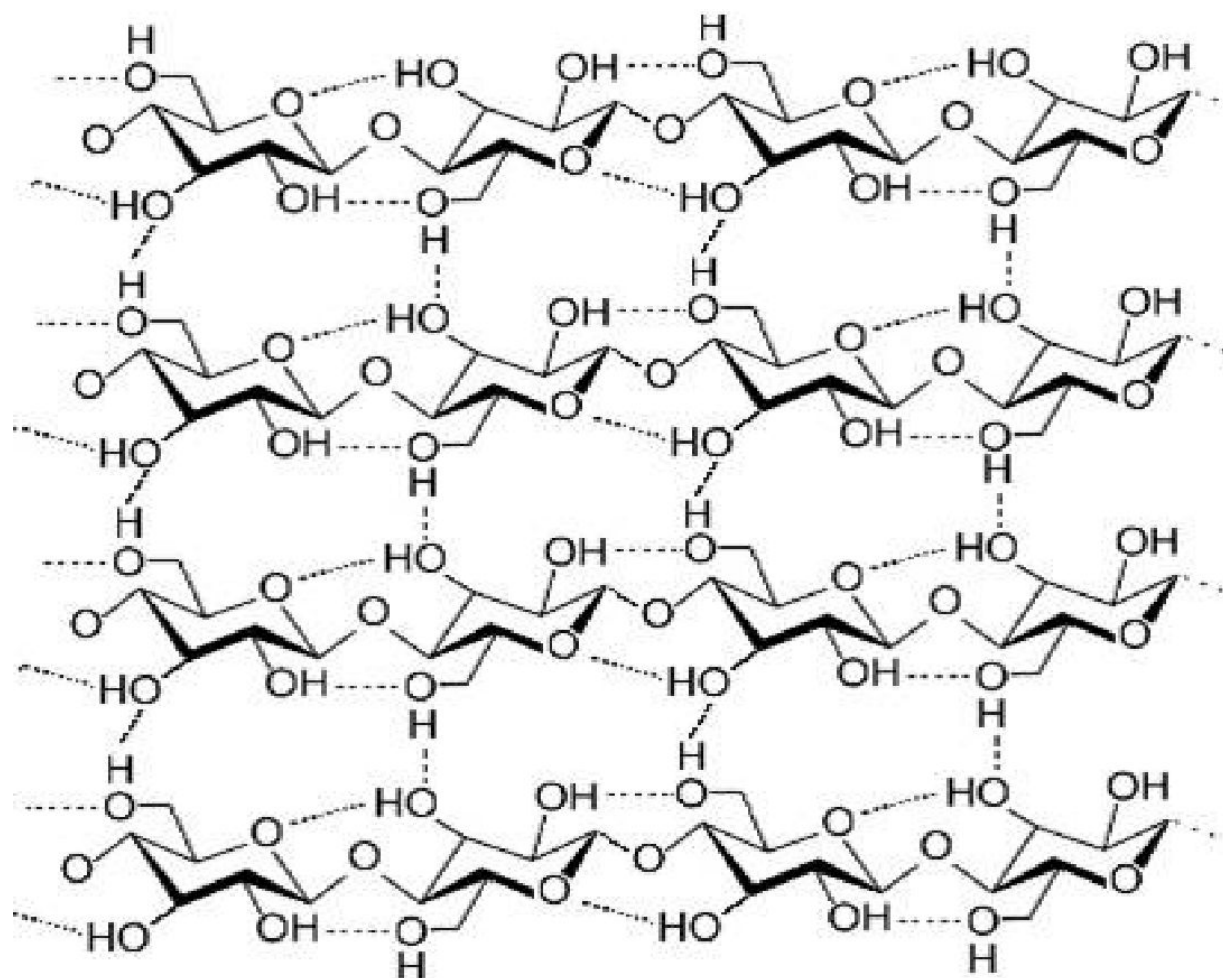
# Природные



крахмал

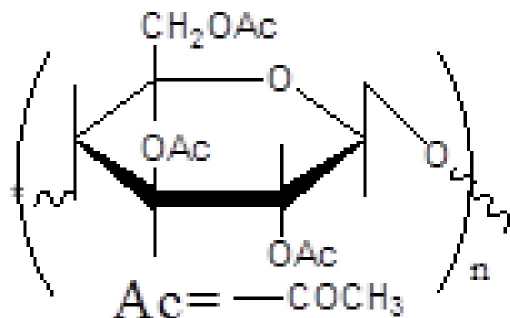


коллаген

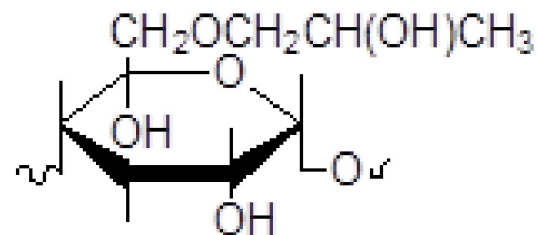


целлюлоза

## Искусственные

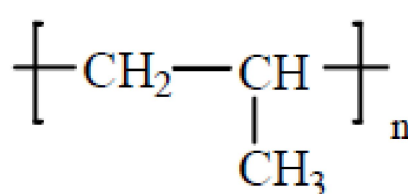


триацетилцеллюлоза

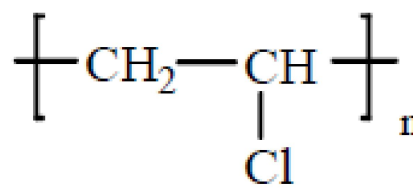


гидроксипропилкрахмал

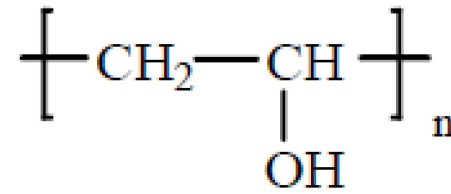
## Синтетические



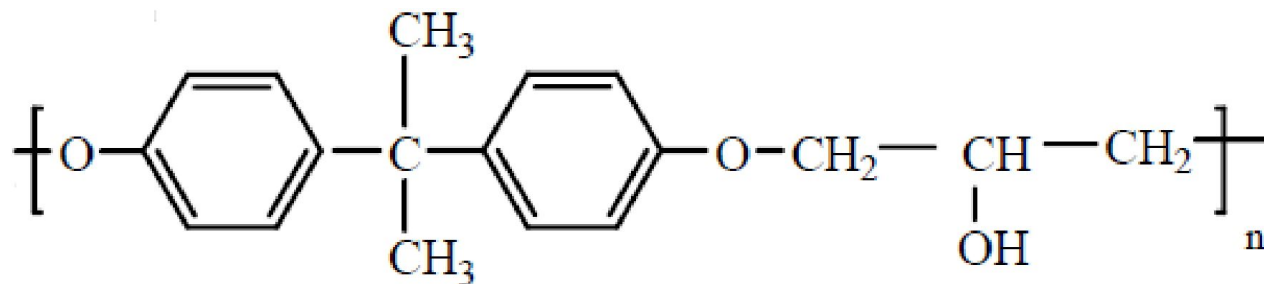
полипропилен



поливинилхлорид



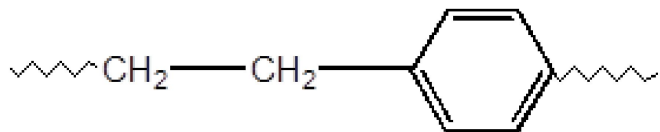
поливиниловый спирт



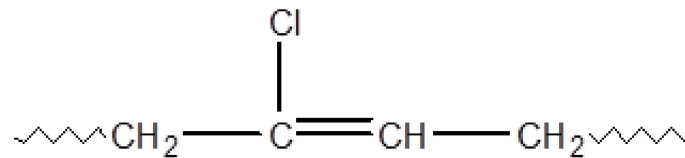
эпоксидный полимер на основе  
бисфенола А и эпихлоргидрина

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

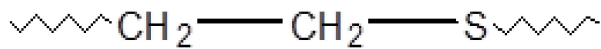
· **Органические** – это полиуглеводороды и их N, O, S, Hal-содержащие производные



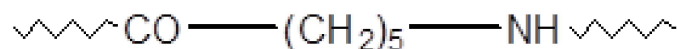
полиэтиленфенилен



полихлоропрен



полиэтиленсульфид



поликапроамид

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

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

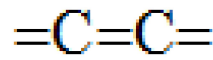
б) построенные из атомов углерода, но не содержащие связей C-H



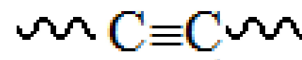
полисилан



полидифторфосфазен

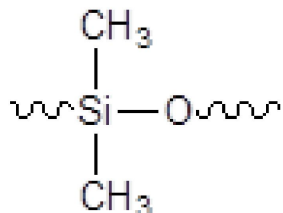


β карбин

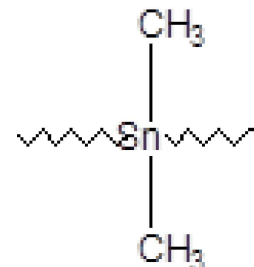


α карбин

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



ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН



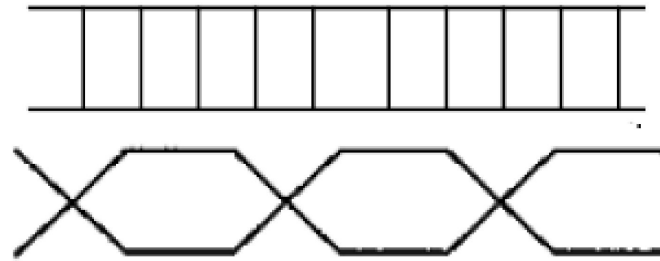
ПОЛИДИМЕТИЛСТАННАН

### 3. По пространственному строению (по геометрии основной цепи)

- **Линейные**



однотяжные

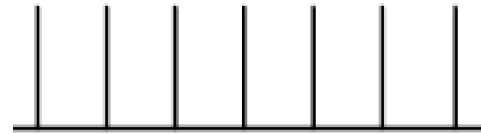


двухтяжные

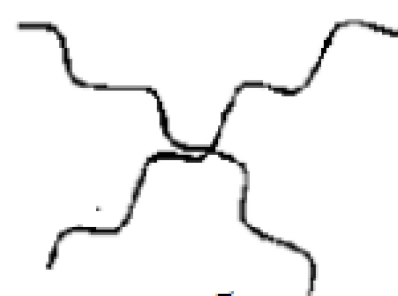
- **Разветвленные**



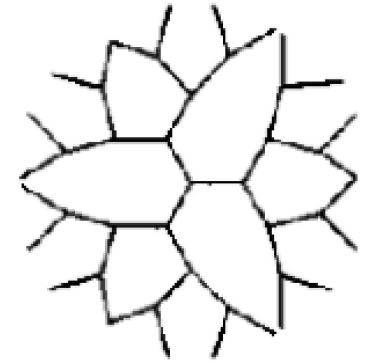
статистические



гребнеобразные

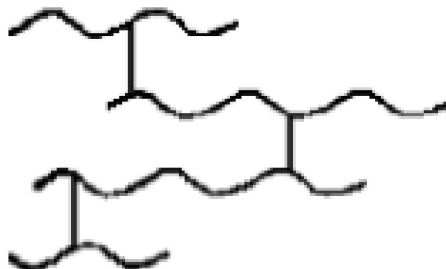


звездообразные



дендримеры

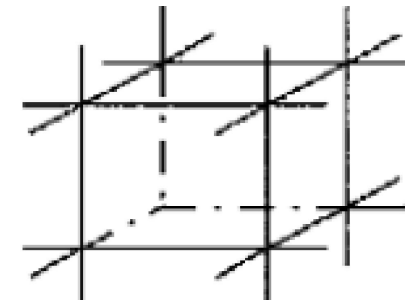
- **Сшитые**



редко сшитый



густо сшитый в плоскости

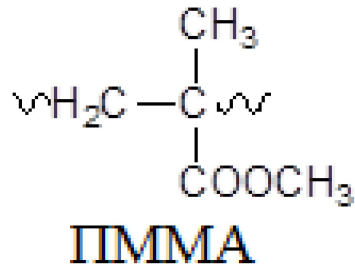
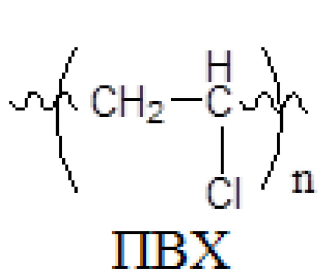


густо сшитый в пространстве

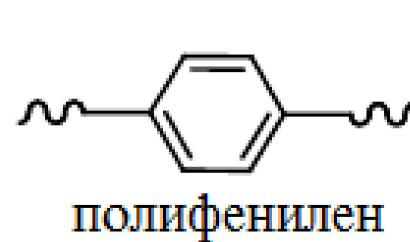
Примеры линейных однотожсных и двутяжсных полимеров.

**Линейные однотожсные** - повторяющиеся звенья соединены последовательно:

а) виниловые полимеры

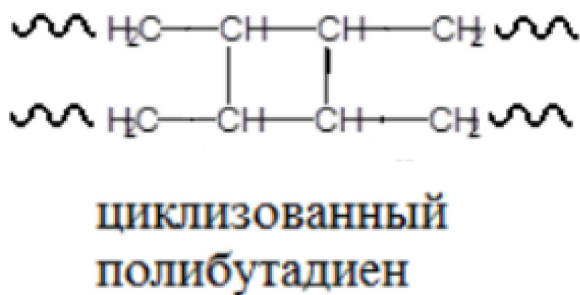


б) циклоцеленные полимеры

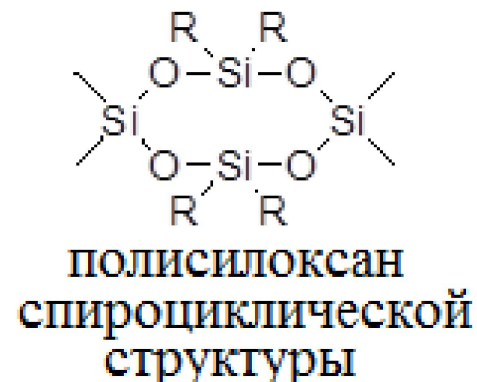


**Линейные двутяжсные** - параллельные цепи соединены различным образом:

а) лестничные



б) спирополимеры



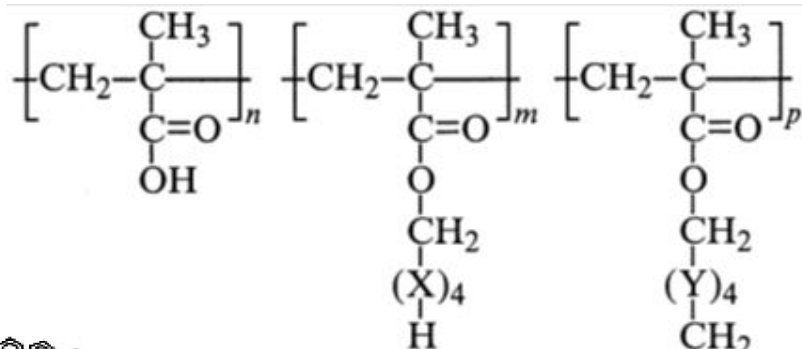
## Примеры разветвленных полимеров

Статистический разветвленный ПЭНП, образуется в условиях свободно-радикальной полимеризации

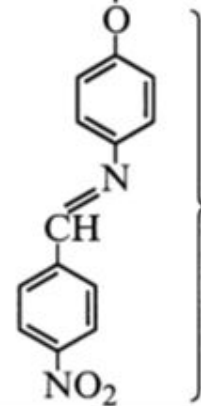
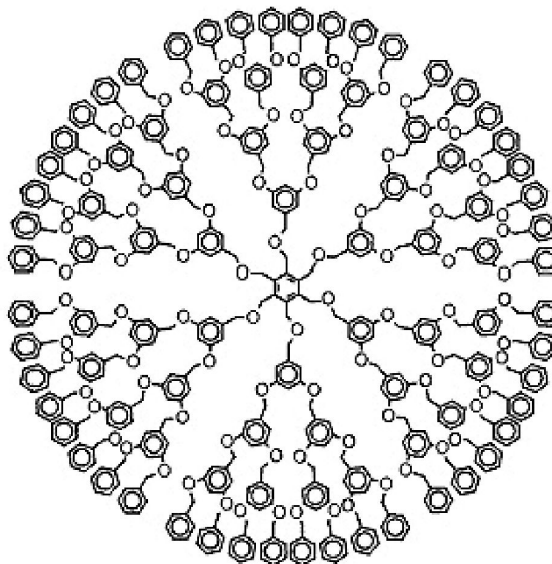


ПЭНП

Гребнеобразный сополимер метакрилового ряда

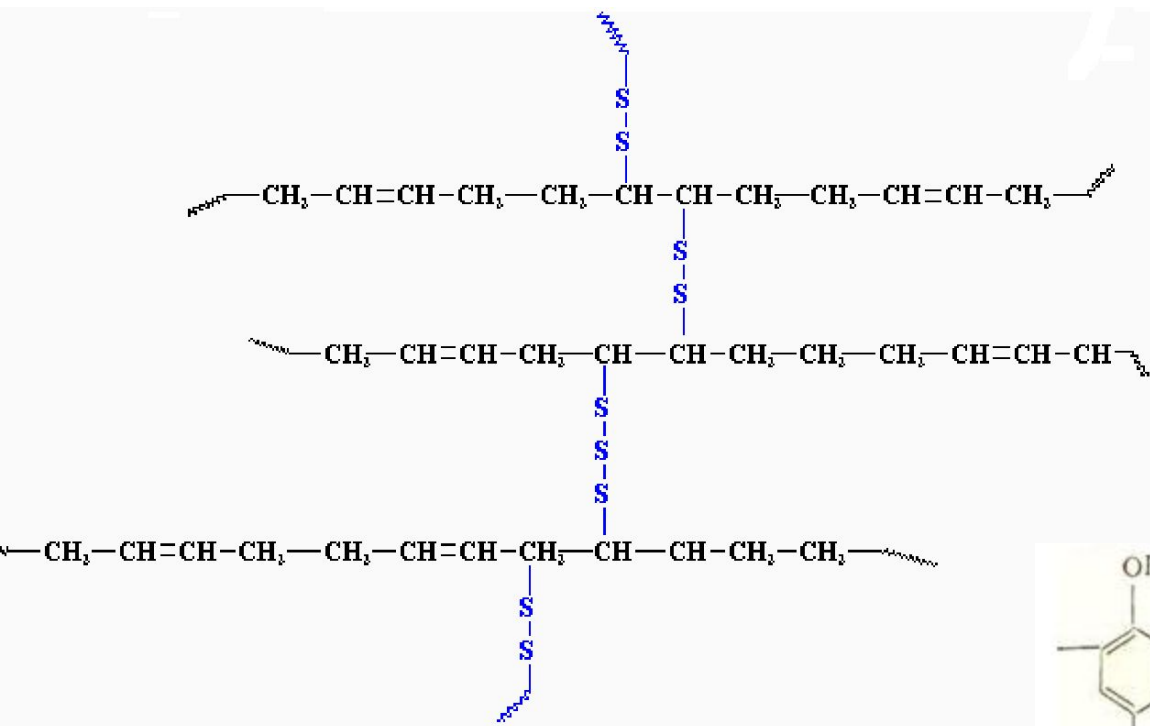


Ароматический полифениленовый дендример, образуется в условиях контролируемого многоступенчатого синтеза

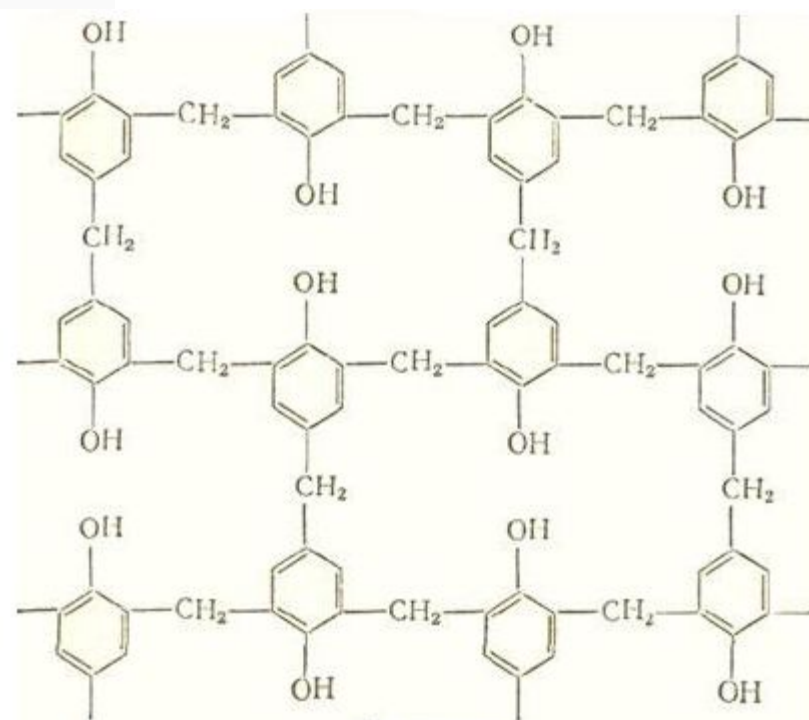




# Примеры сшитых полимеров



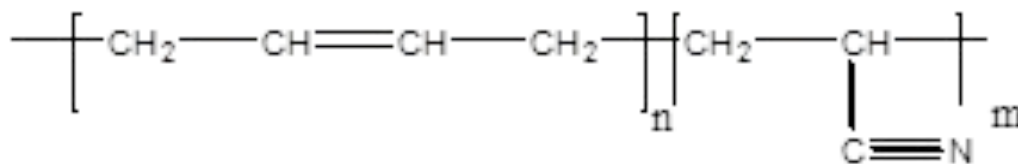
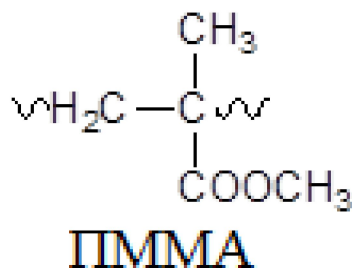
Вулканизованный полибутадиен



Отвержденная фенолформальдегидная смола

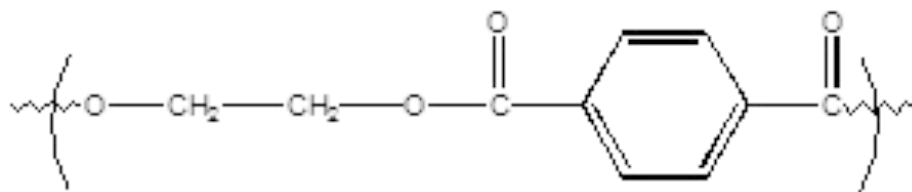
#### 4. По природе атомов, входящих в основную цепь

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



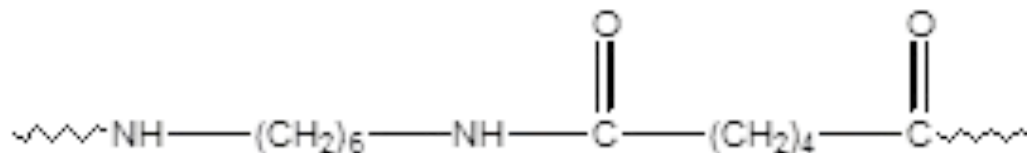
полибутадиен-нитрильный каучук

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



полиэтилентерефталат

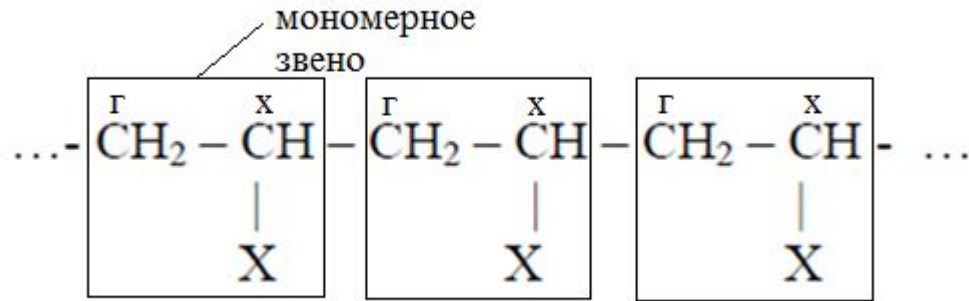
полигексаметиленадипамид



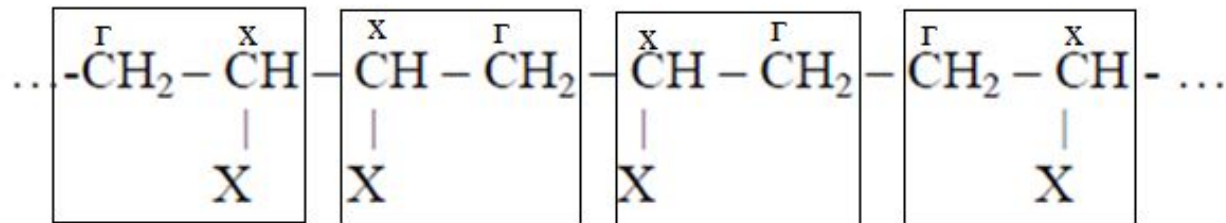
## 2 лекция

### 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”

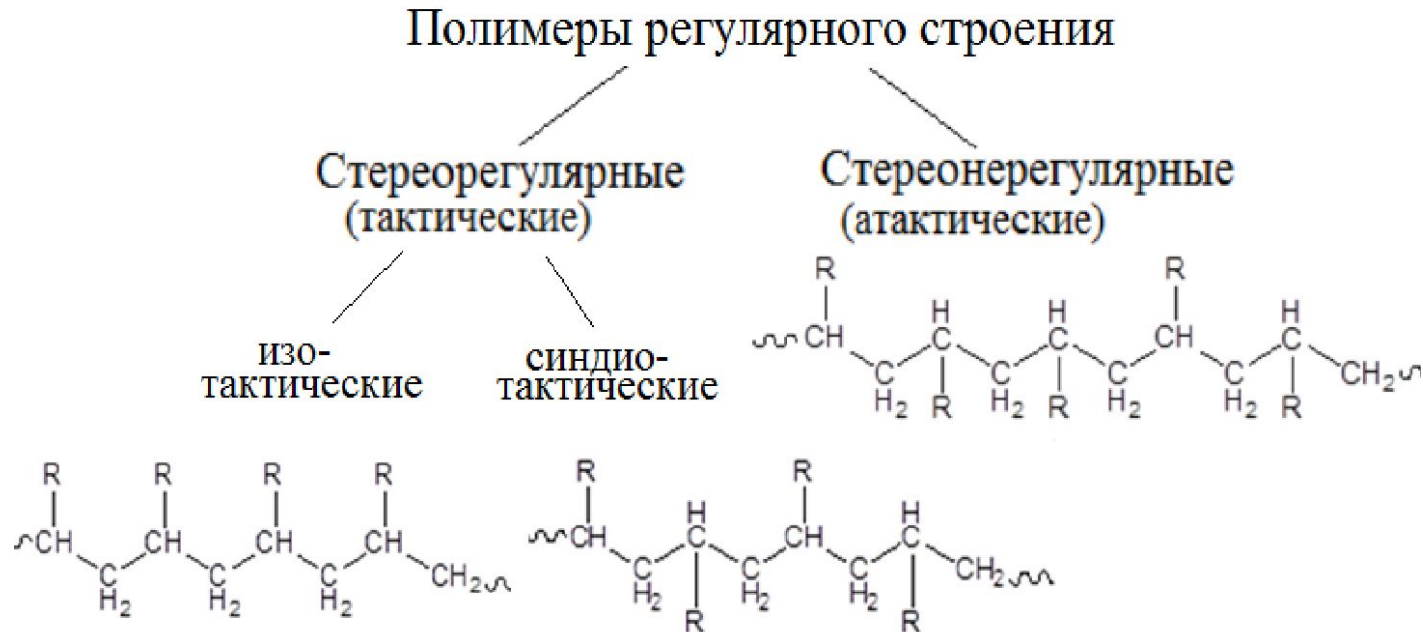


## 6. Классификация полимеров регулярного строения по расположению заместителей

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).



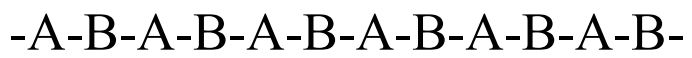
7. Классификация сополимеров по способу расположения звеньев различного строения

Типы сополимеров:

**Статистический**



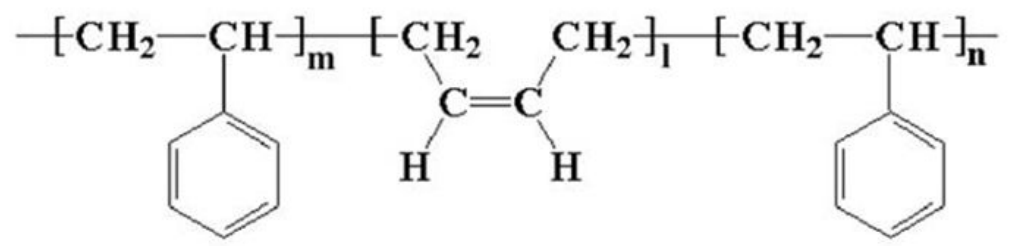
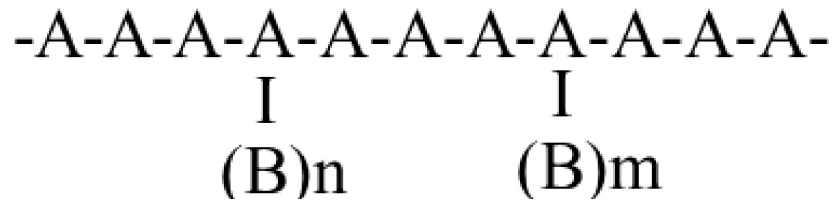
**Чередующийся**



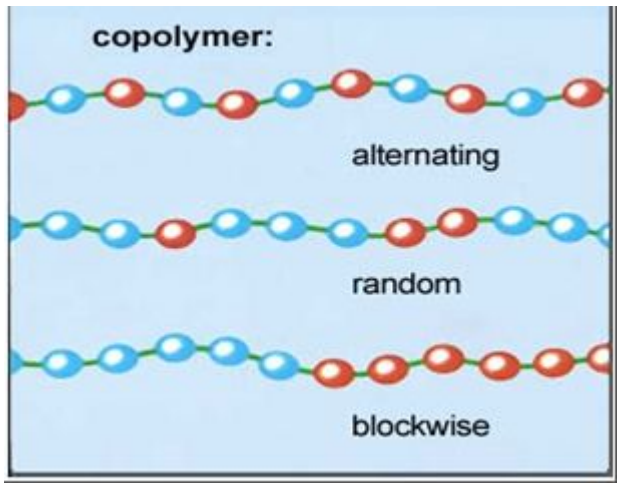
**Блочный**



**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:

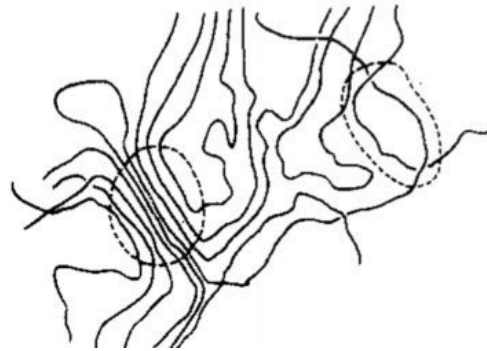
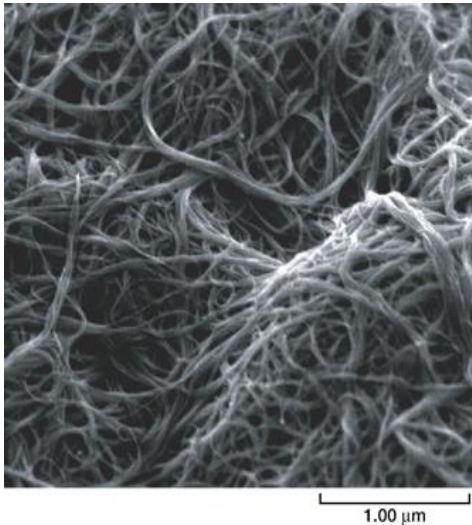
- **Эластомеры** (до 1000 %) – изготовление резин для шин и РТИ, полимерных композиционных материалов;
- **Пластомеры** (~ 1%) – изготовление пластмасс (композитов) конструкционного и функционального назначения;
- **Волокнообразующие полимеры** (менее 1%) – изготовление волокон для текстильных, композиционных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



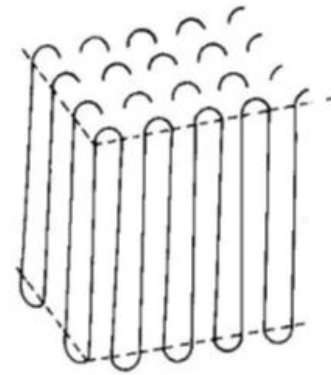
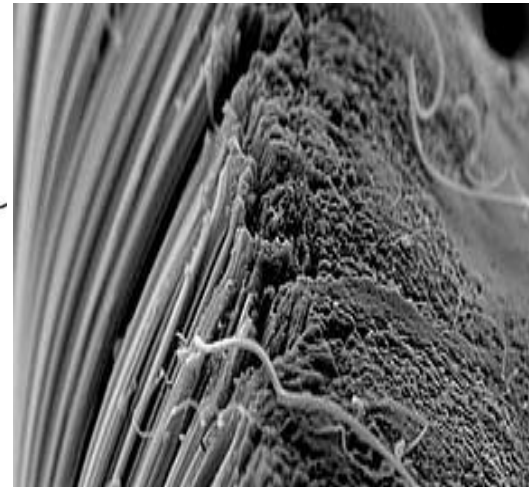


**Свойства полимерных материалов** на макроуровне (прочность, износостойкость, термостойкость и т.п.) зависят от **структуры полимеров**, а именно от:

- 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

микроструктура  
макромолекул

ММ и  
полидисперсность  
макромолекул

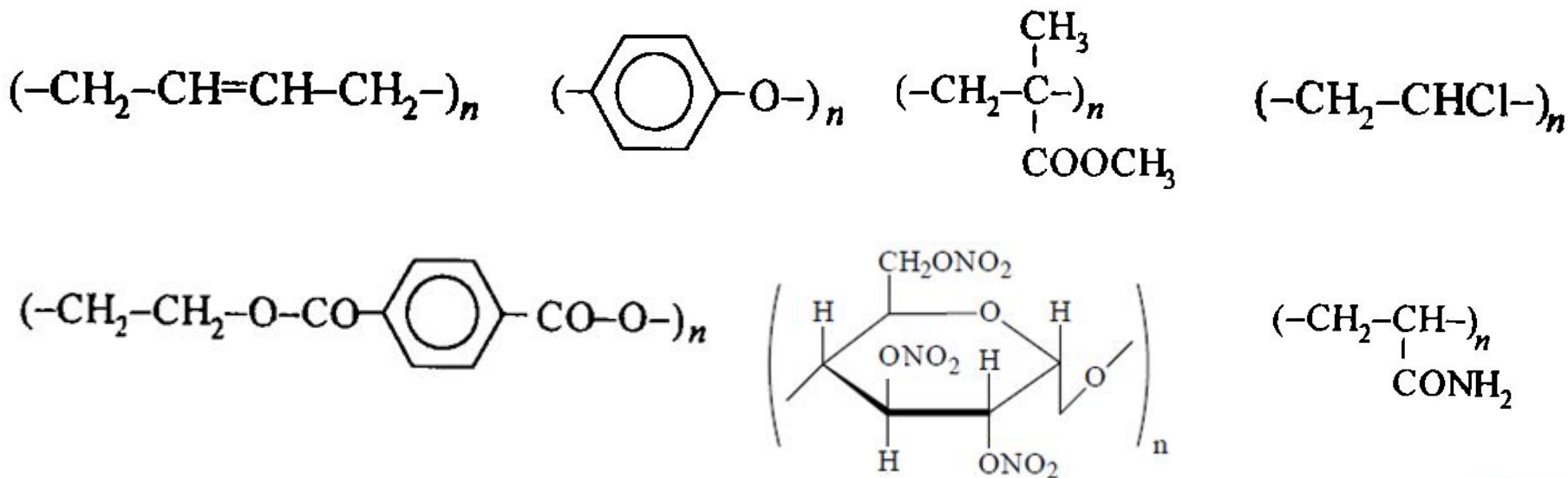
надмолекулярная  
структура

## 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.

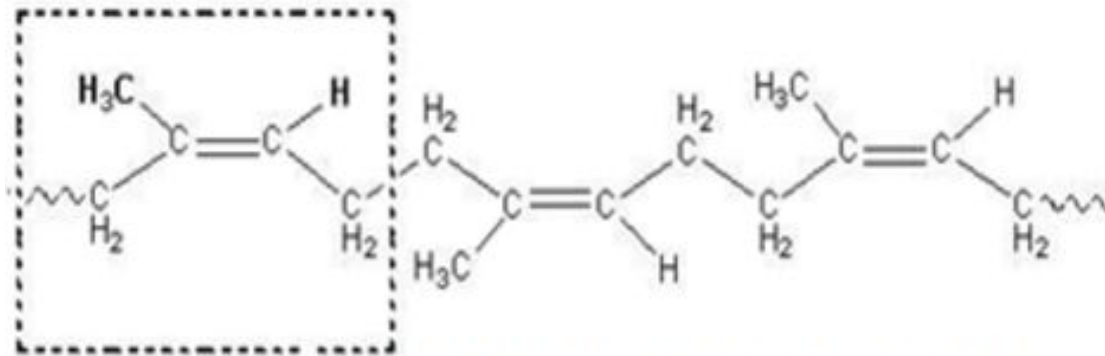
Существование геометрических изомеров связано с наличием двойной связи в мономерном звене, характерно для ненасыщенных полимеров: НК и его синтетический аналог полиизопрен, полибутадиен и его сополимеры в виде бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных каучуков и т.д.

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**



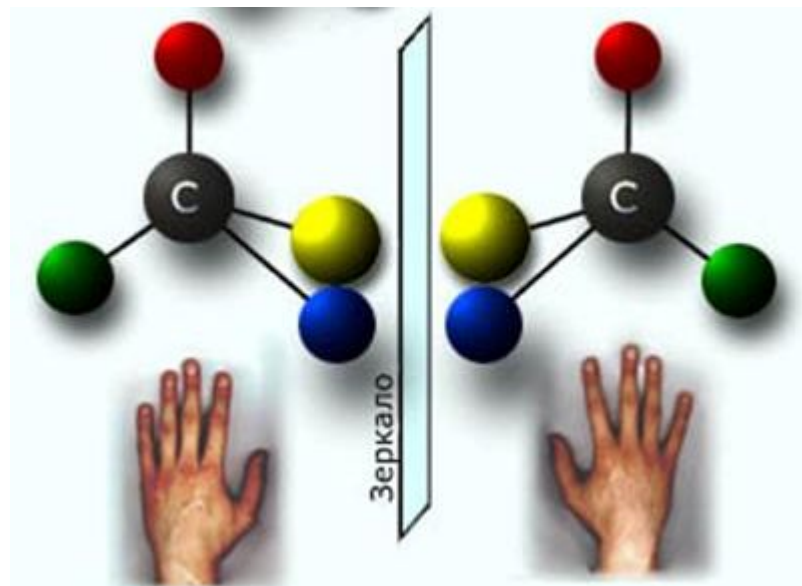
участок молекулы гуттаперчи  
(пластомер)

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*

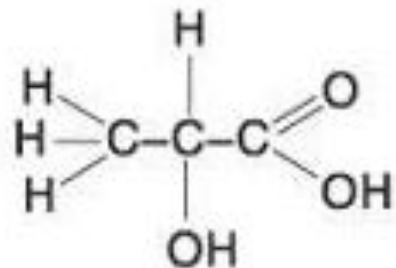
молекула с ассиметрическим атомом углерода:

- 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.



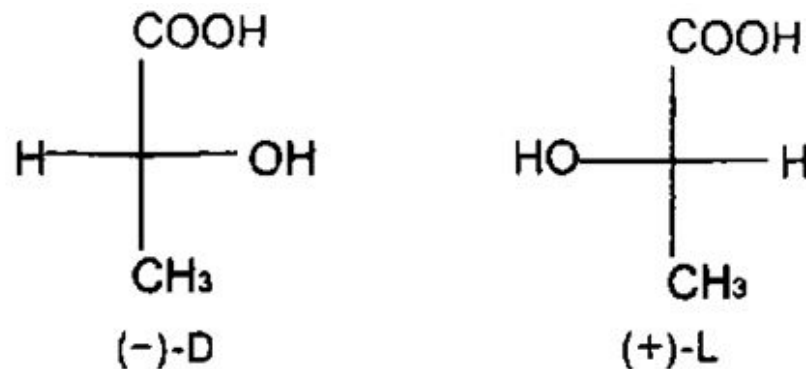
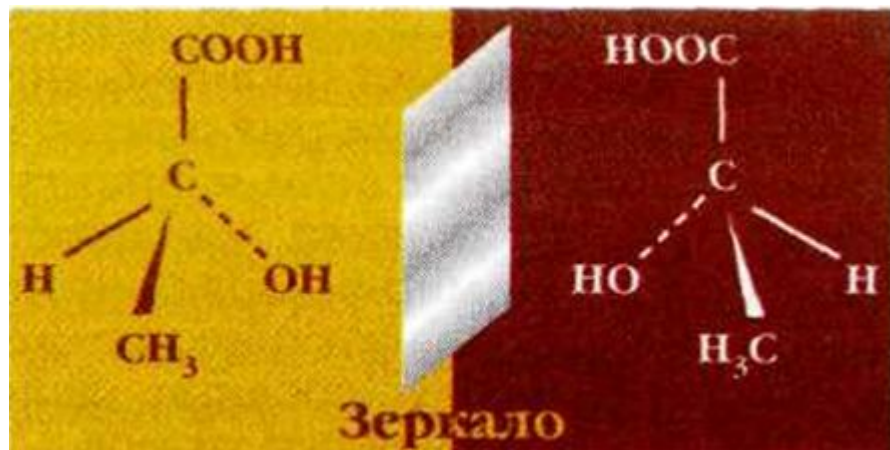
# Оптические изомеры молочной кислоты (низкомолекулярная модель)

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



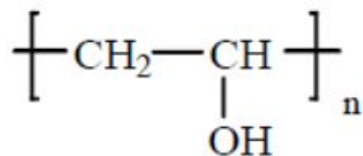
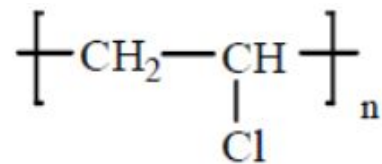
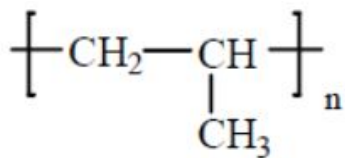
важный промежуточный продукт обмена веществ у животных, растений и микроорганизмов.

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  $T_{\text{пл}} 18^\circ\text{C}$ .

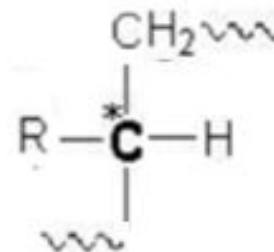
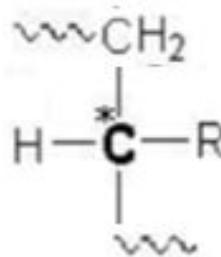
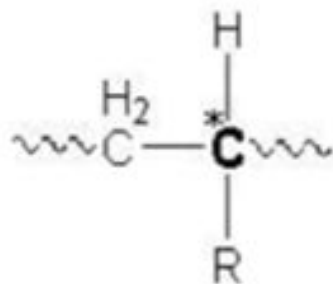


молочная кислота

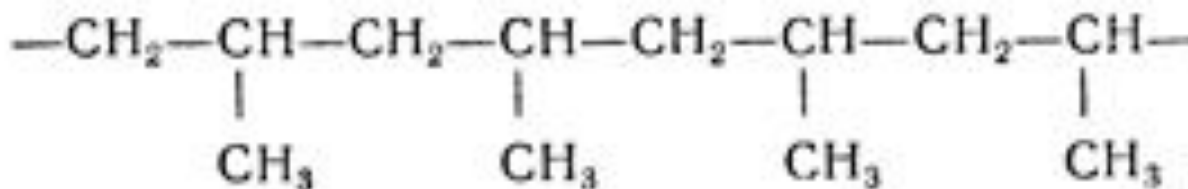
Рацемическая молочная кислота – это кислота, содержащая равные количества L и D изомера; оптически не активная, т.к. результат оптической активности изомеров взаимно уничтожается.



## Оптические L и D изомеры (виниловые полимеры)



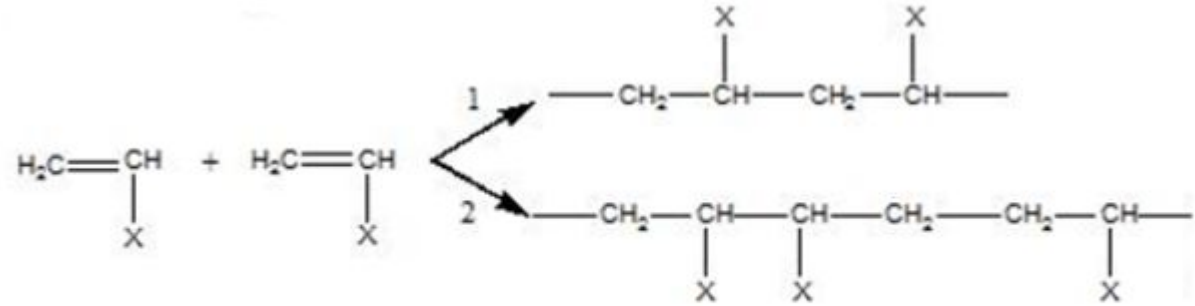
В состав макромолекул мономерные звенья могут быть в виде L или D конфигурации. Причем макромолекулы могут содержать только L звенья, только D звенья или L и D звенья. Именно это и определяет в итоге расположение заместителей в пространстве. Например,



последовательность из L или D



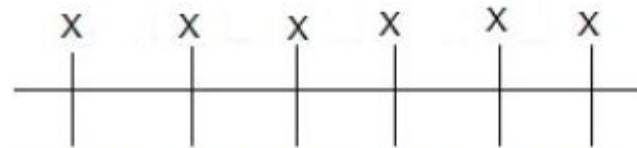
Конфигурация присоединения звеньев или ближний конфигурационный порядок определяется способом присоединения молекул мономеров друг другу и пространственным строением повторяющегося звена. В случае виниловых полимеров:



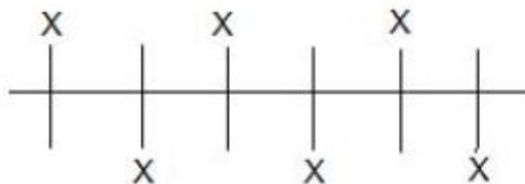
1 - соединение по типу голова-хвост (г-х)

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

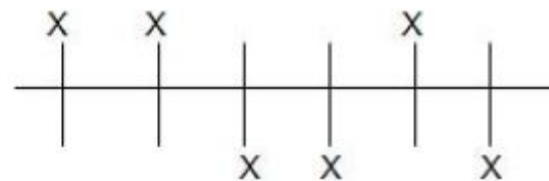
При присоединении способом голова к хвосту (регулярные последовательности) возможно образование изо-, синдио- или атактических последовательностей



присоединяются только l или d звенья

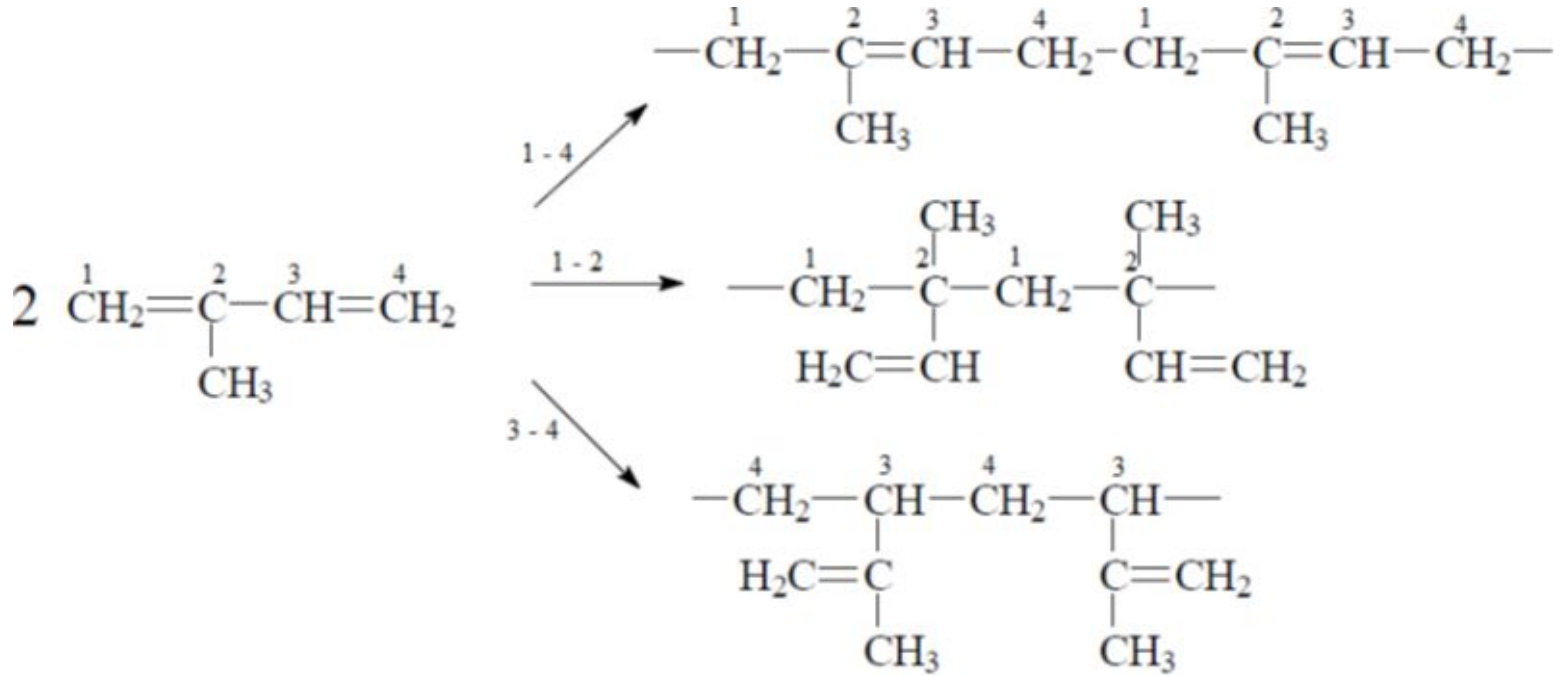


чередуются звенья l и d



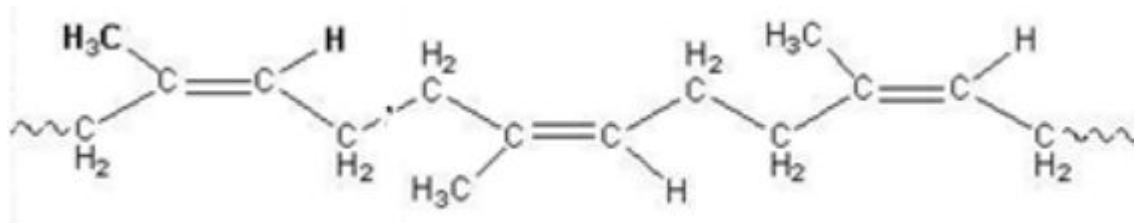
звенья l и d присоединяются не упорядоченно

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

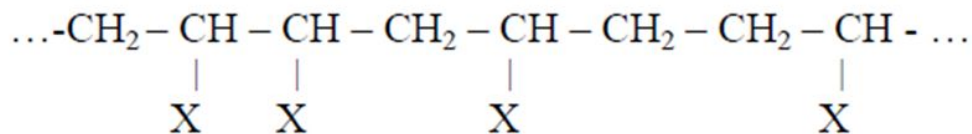


Способы присоединения мономерных звеньев в диеновых полимерах

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



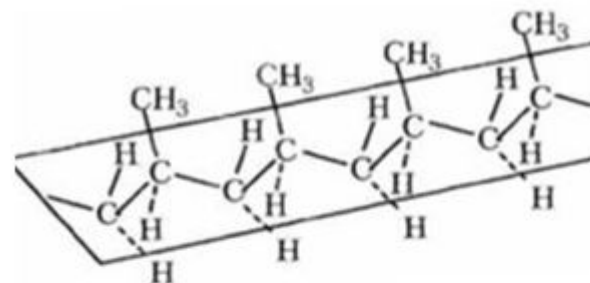
Конфигурация присоединения больших блоков для гомополимеров определяет регулярность цепи в целом при распространении ближнего конфигурационного порядка на всю макромолекулу. Различают:



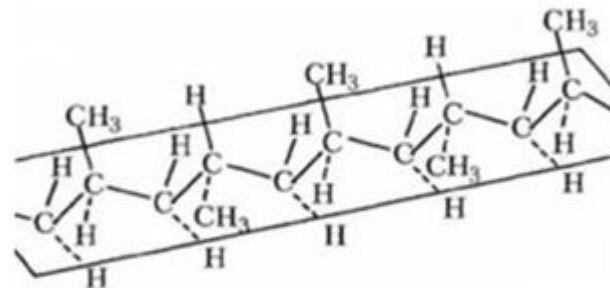
• нерегулярные

• регулярные, среди них:

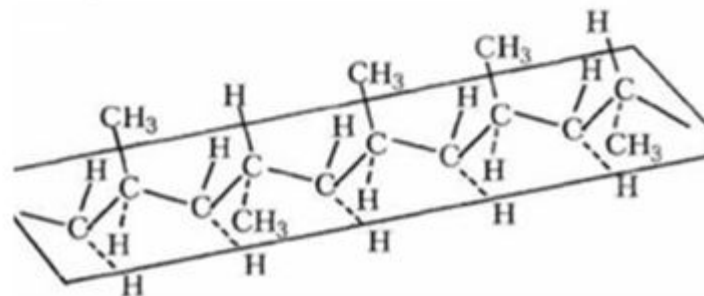
*Тактические (стереорегулярные)  
изотактические*



*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  $M_\eta$ , 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  $\alpha$  - экспериментально определяемая константа в уравнении Марка-Хаувинка, зависящая от формы макромолекул в растворе.

Средневязкостная  $M_\eta$  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  $\lim (\eta_{уд}/c)_{c \rightarrow 0}$ , см<sup>3</sup>/г,  $c$  – концентрация растворов полимеров, г/см<sup>3</sup>;  $K$  – константа, зависящая от природы растворителя и полимера;  $\alpha$  - 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).

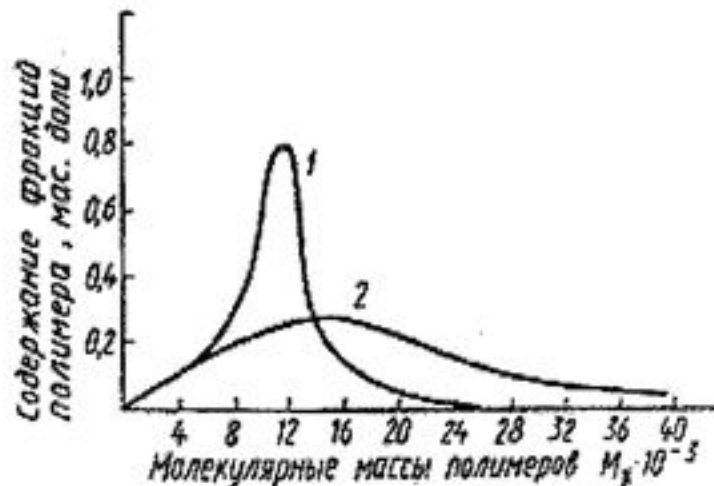
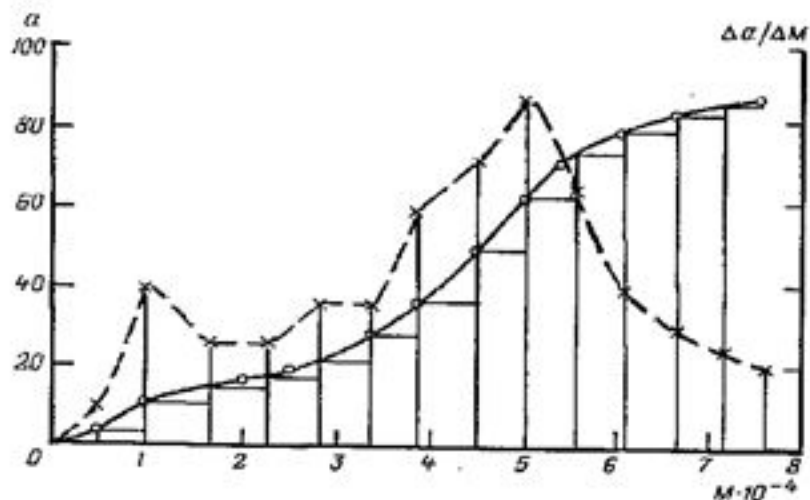


Рис. Интегральная (сплошная, построенная по экспериментальным точкам) и дифференциальная кривые ММР

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.