

Химия и физика полимеров

курс лекций

Мансурова Ирина Алексеевна,

к.т.н., доцент кафедры

“Химии и технологии переработки эластомеров”,

1-521 а, служ. 742-715, 8-961-566-25-26

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, 2016 (обновленный).
2. Голицина Л.А. Химия и физика полимеров. Лабораторные работы и контрольные вопросы. ВятГУ, 2010 (электронный ресурс).

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

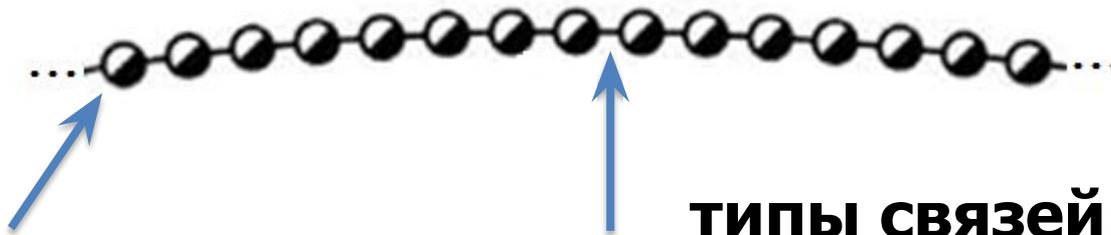
Для спец. 25.06, 4 курс д/о, 5 курс з/о

Киров 2010

Содержание лекционного курса

- **«Введение» (модуль 1).** Основные понятия и определения курса, классификация полимеров, структура полимеров, краткая характеристика основных групп полимеров.
- **«Синтез полимеров» (модуль 2).** Способы получения полимеров. Классификация реакций полимеризации, основные механизмы синтеза полимеров, технические приемы синтеза полимеров.
- **«Физика полимеров» (модуль 3).** Физические и фазовые состояния полимеров, деформационные свойства полимеров, растворы полимеров.
- **«Химия полимеров» (модуль 4).** Основные химические реакции, протекающие в процессах синтеза, переработки и эксплуатации полимерных материалов.

Полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых построены из большого числа повторяющихся структурных единиц (одинаковых или разных), соединенных между собой в длинные цепи.



структурные единицы

одинаковые – **гомополимер**
разные – **сополимер**

типы связей:

химические
физические
координационные

Полимеры образуются в результате:

- Реакций (со)полимеризации мономеров;
- Полимераналогичных превращений в полимерах.

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



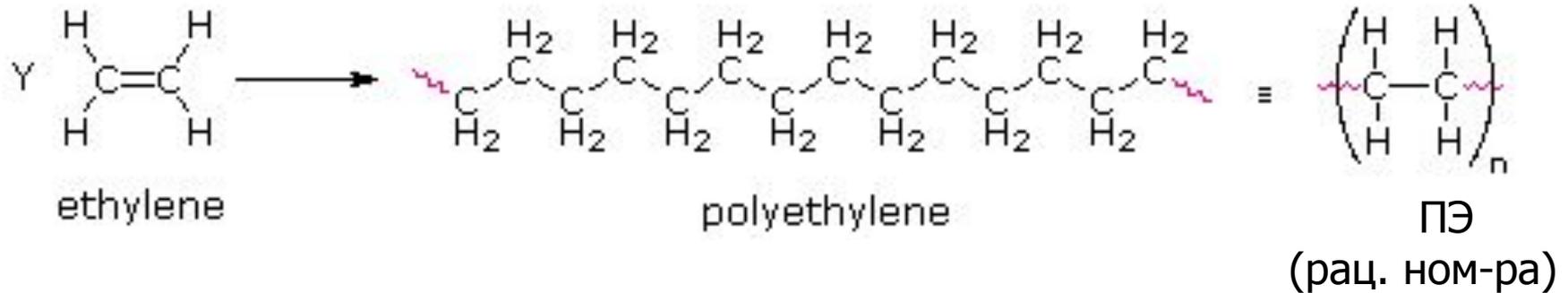
Исходные НМС, из которых образуются полимеры в результате реакций полимеризации называются **мономерами** (*моно* – один).

Полимераналогичные превращения - процесс химической модификации полимеров, протекающий без изменения длины макромолекул



Структурная формула полимера –

строение повторяющегося звена, заключенное в скобки (круглые, квадратные) с указанием n , где n – степень полимеризации

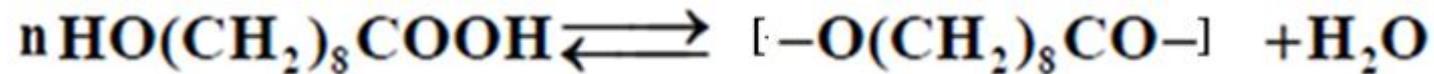
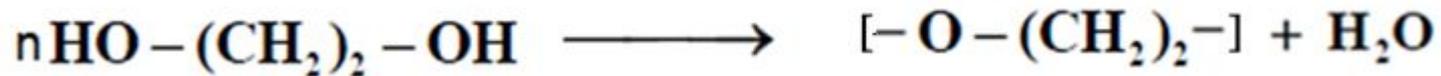


Если строение повторяющегося звена совпадает

- по природе атомов,
- по количеству атомов,
- порядку связи атомов

со строением мономера, то повторяющееся звено называется **мономерным**.

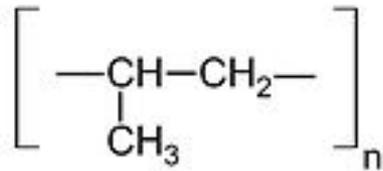
**Полимеры, полученные ступенчатой
полимеризацией:
повторяющееся звено СПЗ или МЗ?**



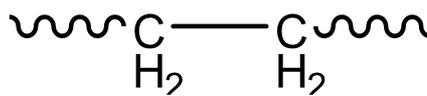
**СПЗ \neq
МЗ**

Варианты изображения структурных формул

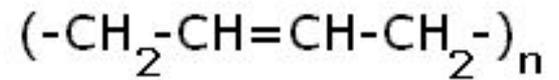
гомополимеров:



Полипропилен (ПП)

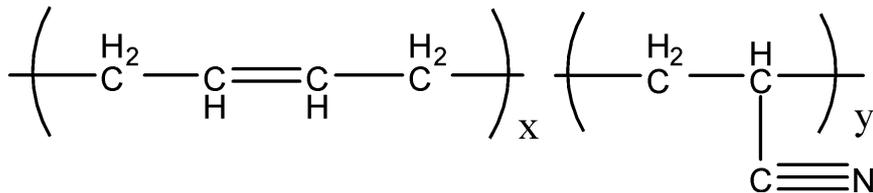


Полиэтилен (ПЭ)

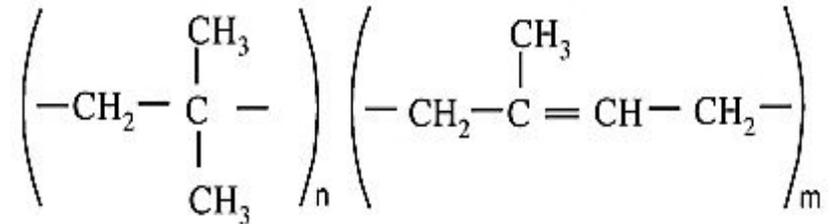


Полибутадиен (СКД)

сополимеров:

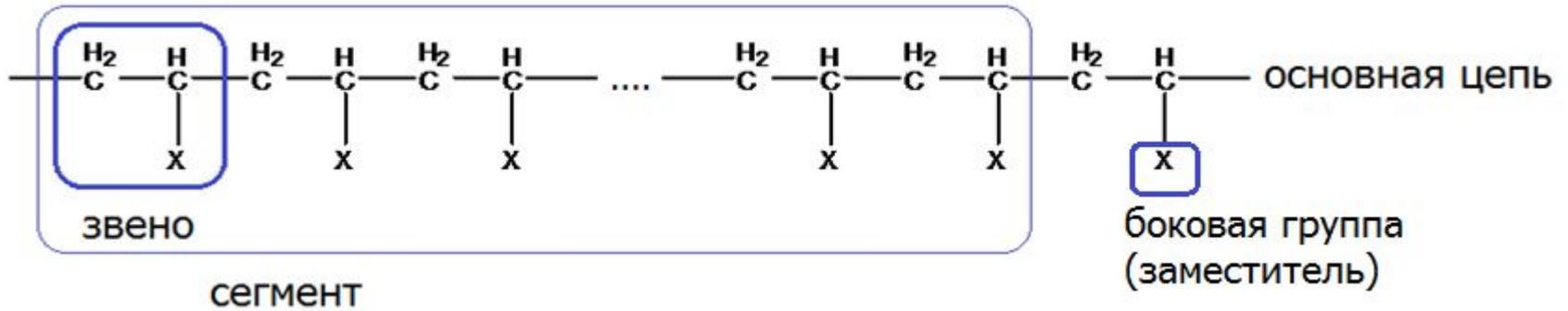


Бутадиен-нитрильный каучук (БНКС)

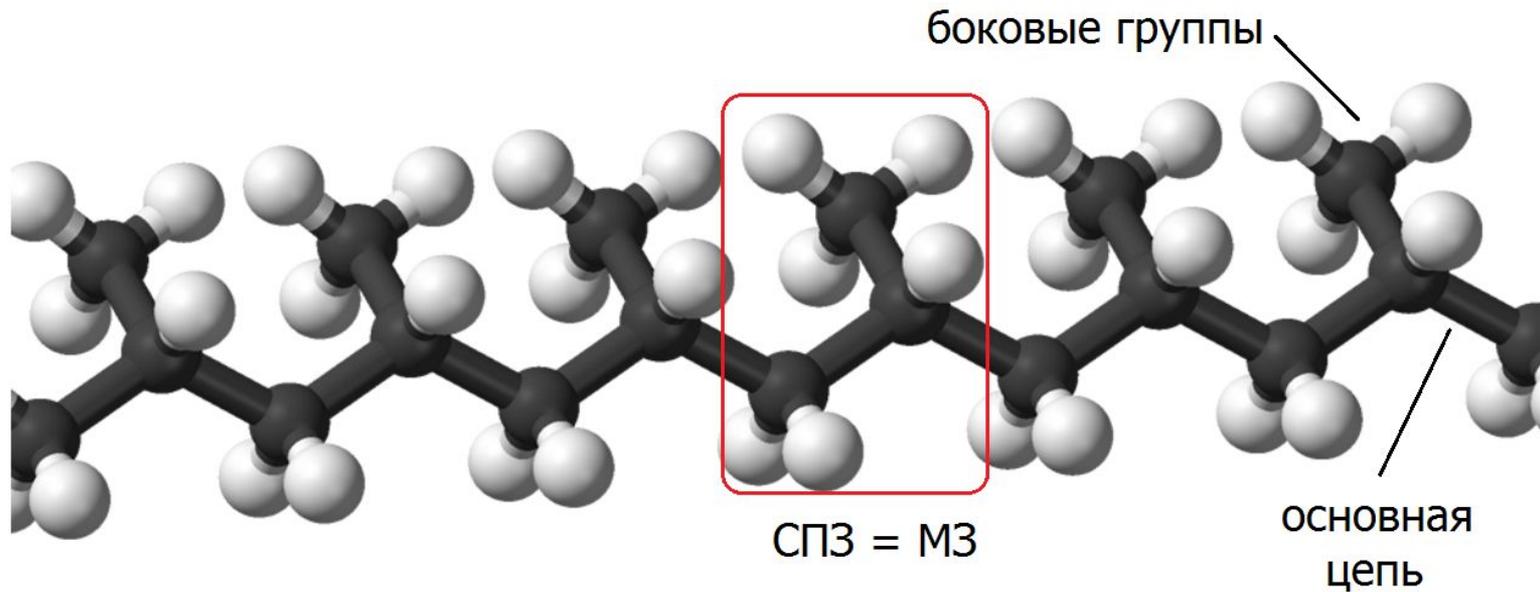


Бутилкаучук (БК)

Основные понятия и определения курса

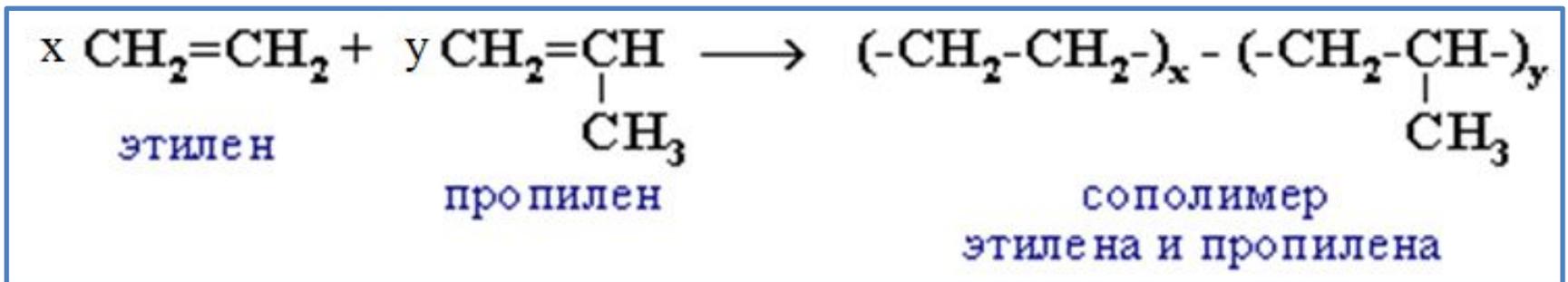
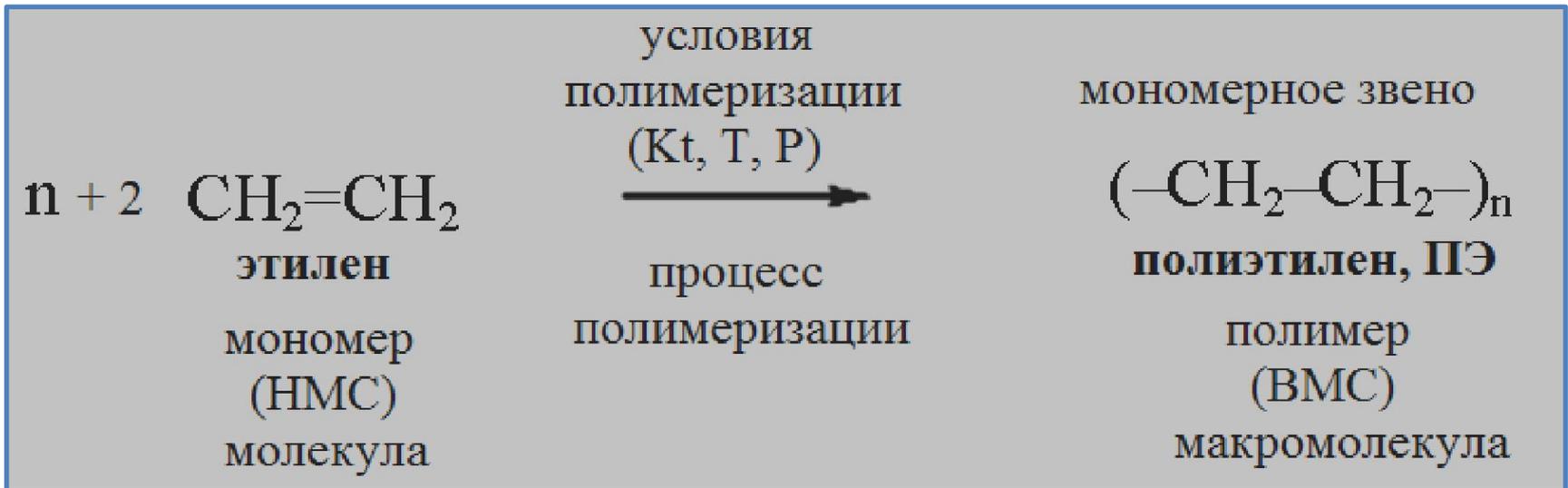


Структурные элементы макромолекул



Структурные элементы макромолекулы ПП

Основные понятия и определения курса



Степень полимеризации n (m, x, y в случае сополимеров) отражает количество структурных единиц в молекулах, может достигать сотни, тысячи единиц.

Молекулы полимеров имеют большую молекулярную массу $10^4 - 10^6$, чаще называются макромолекулами.

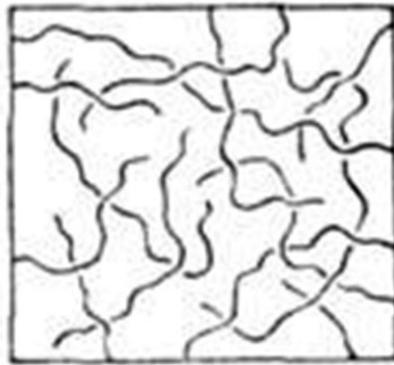
$$MM_{\text{пол}} = nM_{\text{зв}} \quad n = MM_{\text{пол}} / M_{\text{зв}}$$

где $MM_{\text{пол}}$ - молекулярная масса полимера

$M_{\text{зв}}$ - молекулярная масса повторяющегося звена

Свойства полимера (физические и химические) **не изменяются** при добавлении или удалении одного или нескольких повторяющихся (мономерных) звеньев.

Традиционные синтетические полимеры **полидисперсны**, т.е. представляют собой смесь полимергомологов – молекул одинакового химического строения, но разной степени полимеризации n (разной длины, разной ММ).



Фракционирование

(методом дробного осаждения)



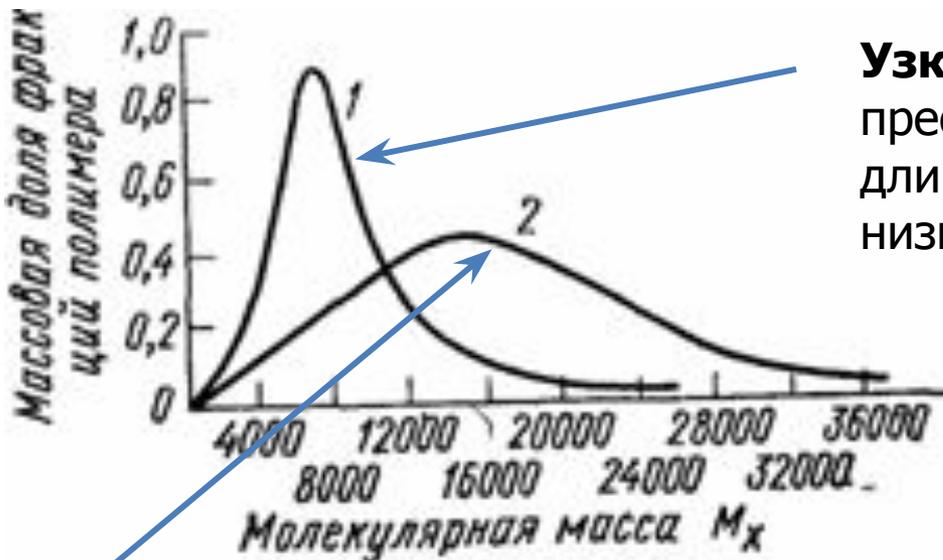
- Высокомолекулярная фракция
-
- Низкомолекулярная фракция

до 10 -15 фракций



Определив содержание отдельных фракций в общей массе полимера можно построить кривые молекулярно-массового распределения (кривые ММР). Кривые ММР количественно характеризуют полидисперсность.

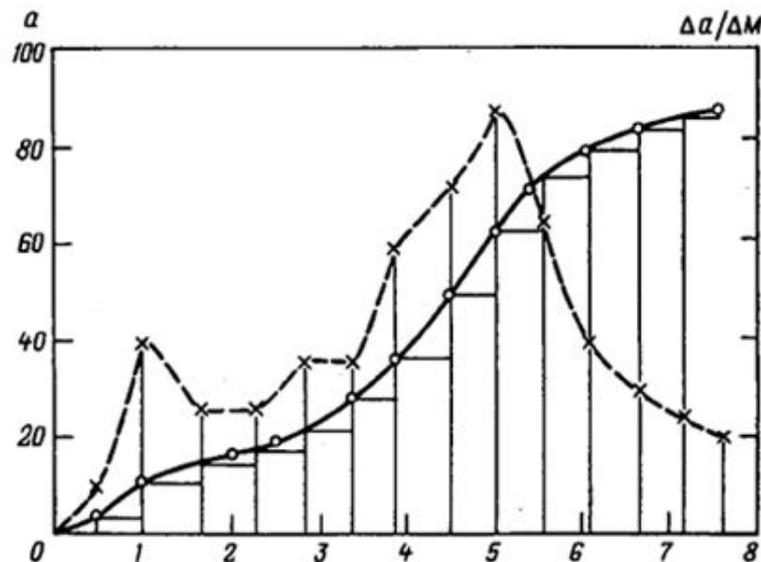
Кривые молекулярно-массового распределения полимеров (ММР)



Узкое ММР (1) – в полимере преобладают макромолекулы близкой длины (на рис. в полимере преобладает низкомолекулярная фракция);

Широкое ММР (2) – в полимере не возможно выделить преобладающую фракцию (много молекул небольшой, средней, большой длины).

Бимодальное распределение: наличие двух преобладающих фракций, одна из которых обеспечивает хорошие технологические свойства, а другая – эксплуатационные.



Кривые ММР (бимодальное распределение):
интегральная (сплошная) и дифференциальная (пунктирная)

Олигомеры - соединения, построенные из повторяющихся мономерных единиц, при этом степень полимеризации невелика (*олигос* – немного), $MM \sim 10^3$.

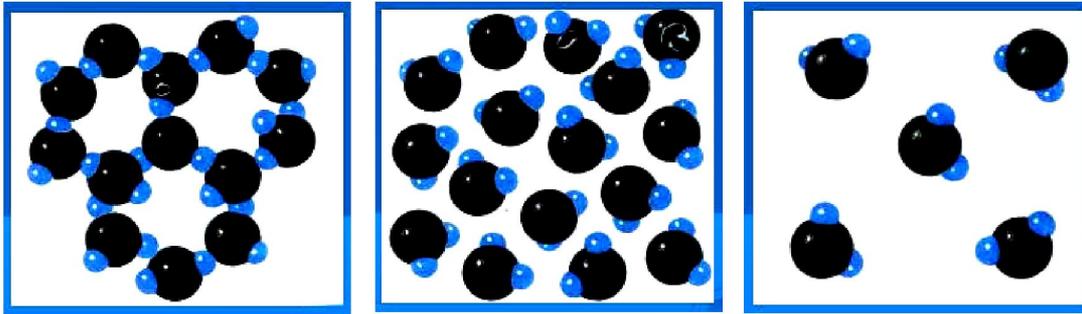
Сходство с полимерами:

- состоят из повторяющихся структурных единиц

Отличия от полимеров:

- имеют меньшую ММ
- при добавлении или удалении одного или нескольких мономерных звеньев свойства олигомера **изменяются**

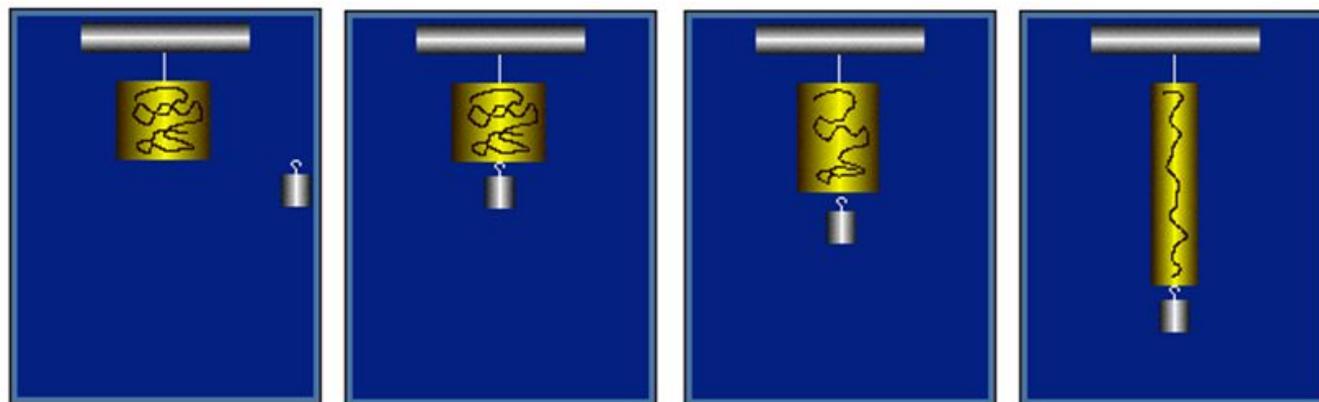
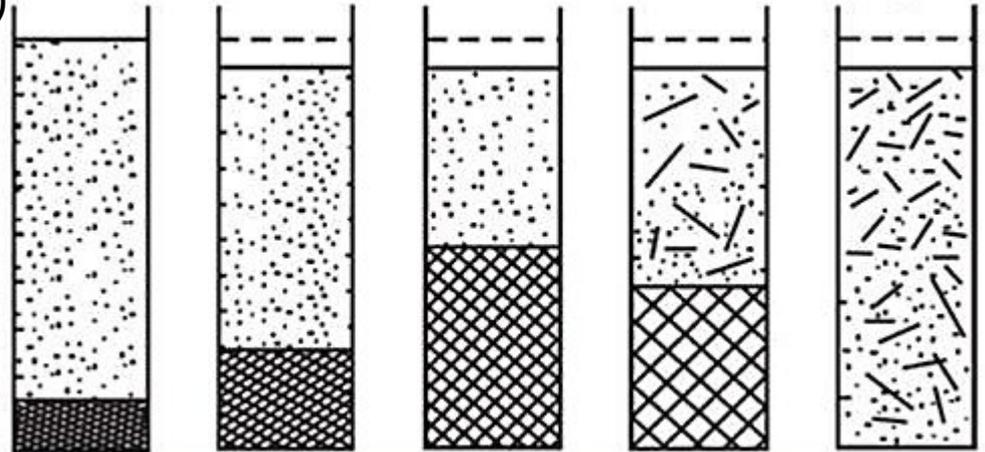
- Способны существовать только в конденсированном (твердом или жидком) состоянии.
- Растворы полимеров (даже разбавленные) имеют вязкость намного выше, чем более концентрированные растворы НМС.
- Растворение полимеров даже в термодинамически хороших растворителях проходит через стадию набухания.
- Полимеры способны к пленко- и волокнообразованию.
- Полимеры способны к развитию высокоэластической деформации, большой по величине и обратимой по своему характеру (каучуки).
- Химические реакции полимеров носят сложный характер; протекают неравномерно по длине макромолекулы.



Полимеры существуют только в твердом и жидком агрегатном состоянии

Агрегатные состояния НМС (отличаются плотностью упаковки и характером движения молекул)

Процесс растворения полимера даже в «хорошем» растворителе через стадию набухания



Сущность высокоэластической деформации полимеров

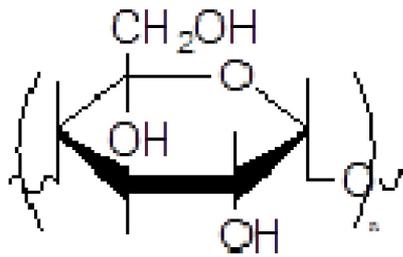
1. По происхождению

Природные (натуральные) – полимеры, выделенные из сырья животного, растительного, микробиологического, минерального происхождения. Образуются в ходе фото-, биосинтеза из простейших соединений под действием ферментов, света и других факторов;

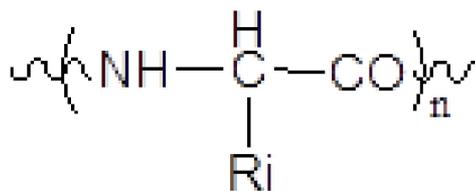
Искусственные - природные полимеры, подвергнутые химической, физической или биологической модификации;

Синтетические – полимеры, полученные путем химического синтеза из молекул мономеров или путем полимераналогичных превращений в полимерах.

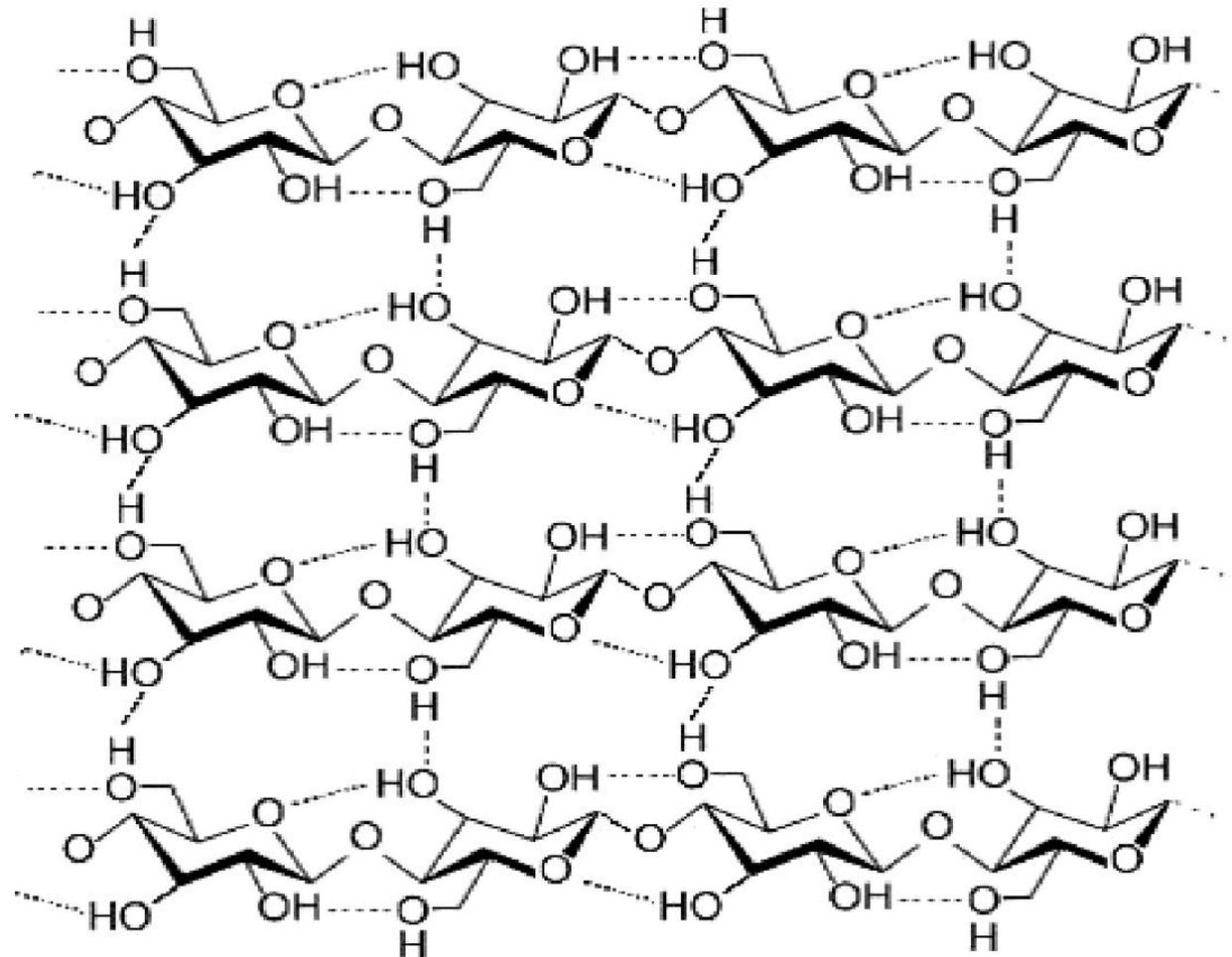
Природные



крахмал

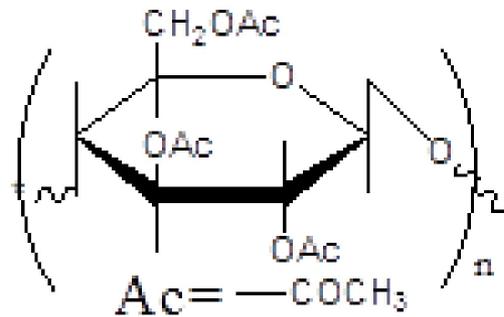


коллаген

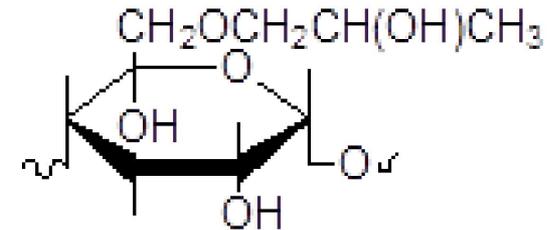


целлюлоза

Искусственные

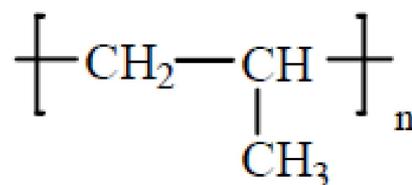


триацетилцеллюлоза

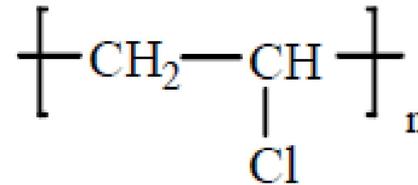


гидроксипропилкрахмал

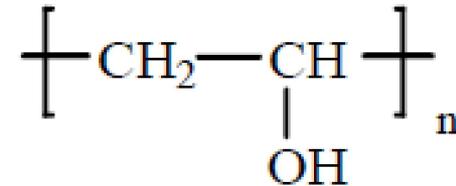
Синтетические



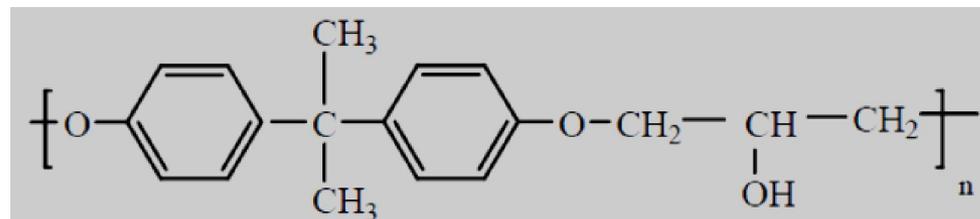
полипропилен



поливинилхлорид



поливиниловый спирт



эпоксидный полимер на основе
бисфенола А и эпихлоргидрина