

Химия и физика полимеров

курс лекций

Мансурова Ирина Алексеевна,

к.т.н., доцент кафедры

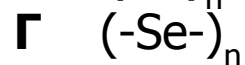
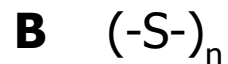
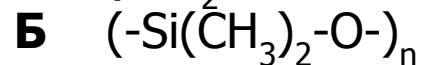
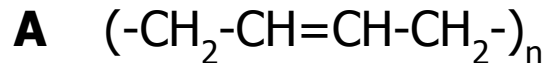
“Химии и технологии переработки эластомеров”,

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

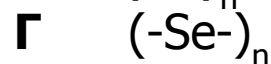
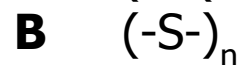
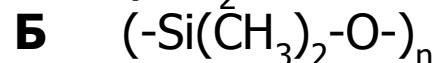
I.A.Mansurova@yandex.ru

irinamansurova@mail.ru

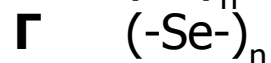
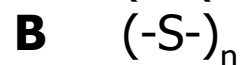
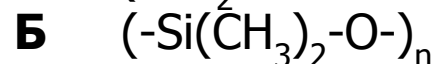
1. Среди предложенных полимеров органическими являются...



2. Среди предложенных полимеров неорганическими являются...

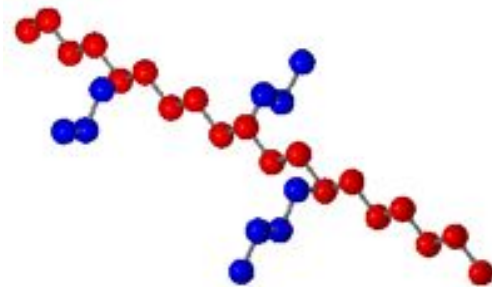


3. Среди предложенных полимеров гомоцепными являются...



4. На рисунке схематически показана структура ...

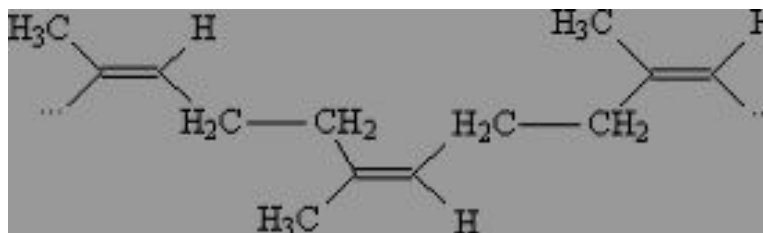
- А статистического сополимера
- Б блоксополимера
- В альтернатного сополимера
- Г привитого сополимера



5. Молекулярная структура полимера характеризуется...

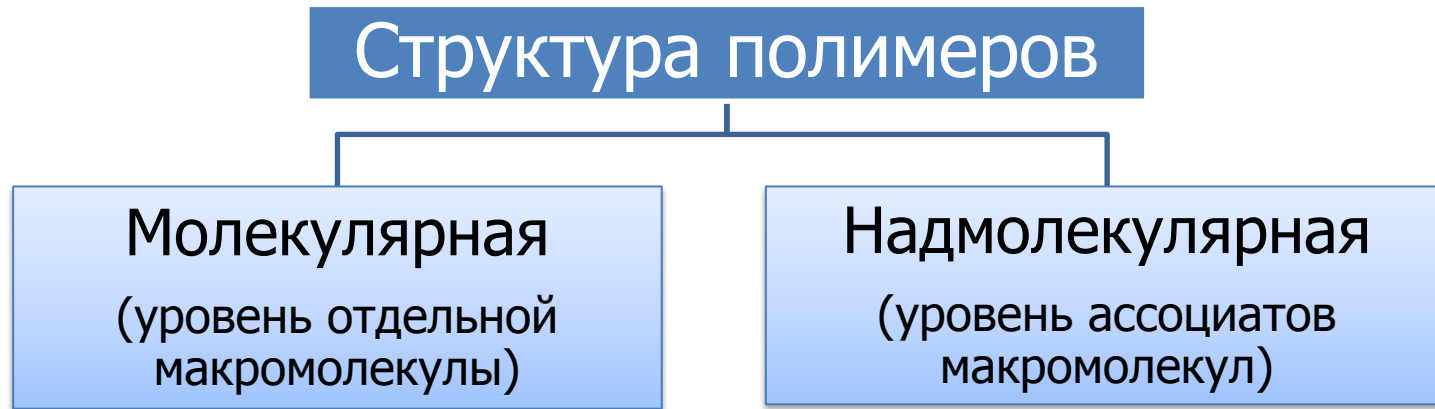
- А способом получения полимера или сополимера
- Б химическим строением повторяющихся звеньев
- В молекулярной массой и характером ММР
- Г расположением макромолекул в пространстве

6. На рисунке приведено строение участка макромолекулы известного полимера



Какую конфигурацию имеют звенья? _____

R (repeat)



ХАРАКТЕРИЗУЕТСЯ:

Параметры молекулярной структуры

строением повторяющихся звеньев

микроструктурой макромолекул

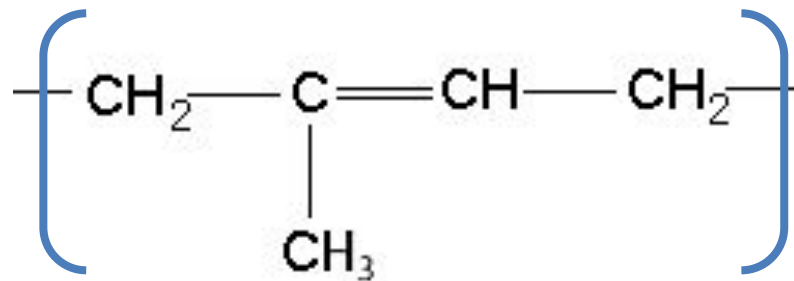
средней ММ полимера, характером ММР

характером укладки макромолекул в пространстве

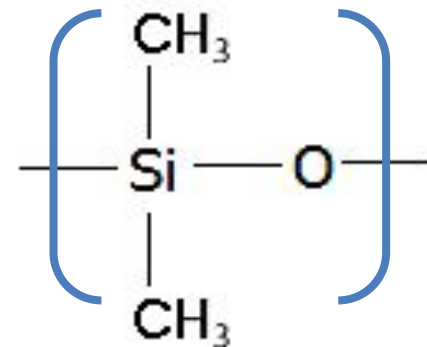
Параметр над-молекулярной структуры

R

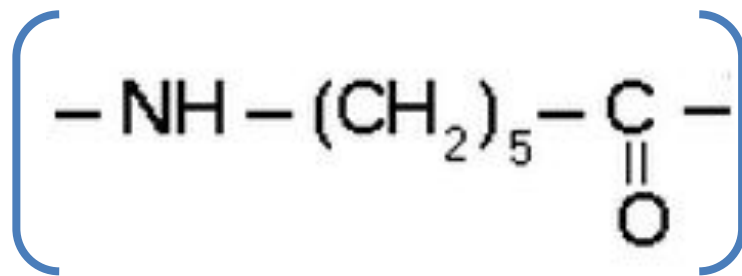
Параметр: строение повторяющихся звеньев



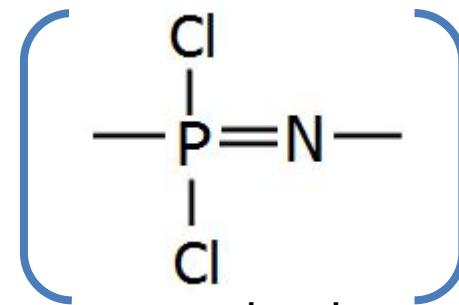
натуральный каучук
органический,
гомоцепной (карбоцепной),
гомополимер



полидиметилсилоксановый каучук
элементарноорганический,
гетероцепной, гомополимер



поли-ε-капроамид,
органический,
гетероцепной, гомополимер



дихлорфосфазен
неорганический,
гетероцепной, гомополимер

R

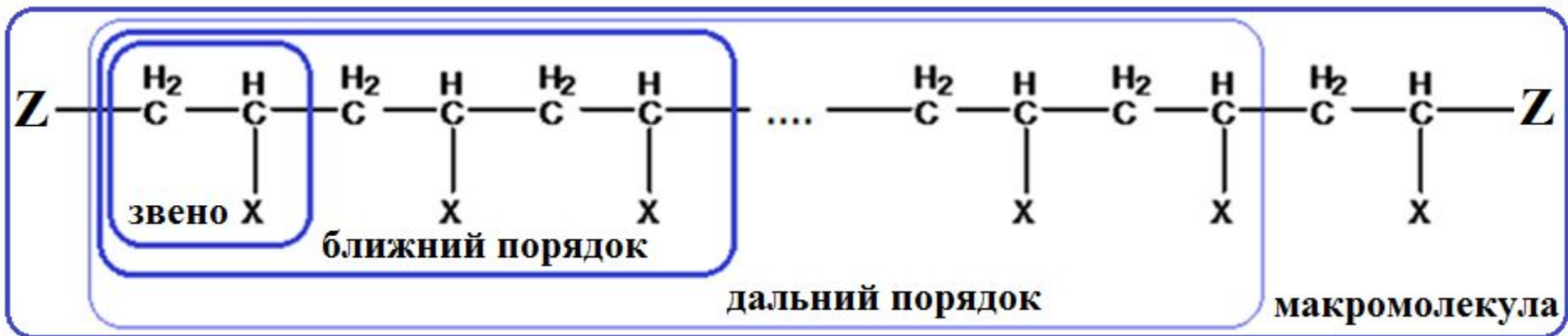
Параметр: микроструктура макромолекул

конфигурация звена – изомерная форма звена;

конфигурация ближнего порядка – способ присоединения звеньев и их изомерная форма на небольшом участке цепи;

конфигурация дальнего порядка – способ присоединения звеньев и их изомерная форма на протяженной последовательности звеньев (вдоль всей цепи в случае гомополимеров);

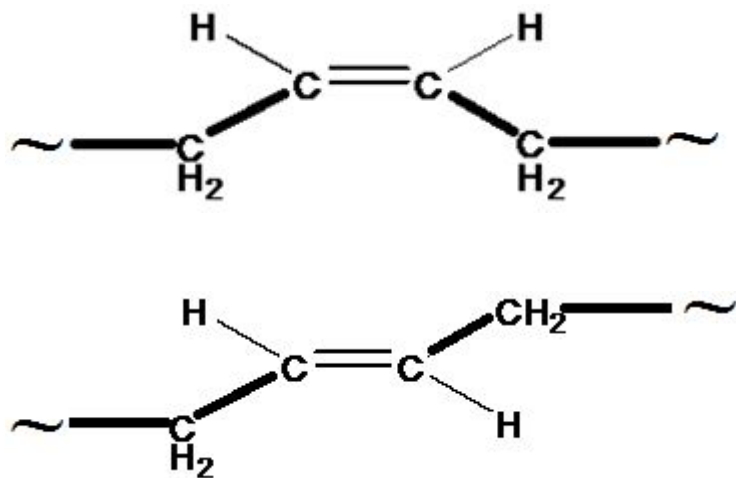
конфигурация цепи – пространственное строение макромолекулы в целом.



R

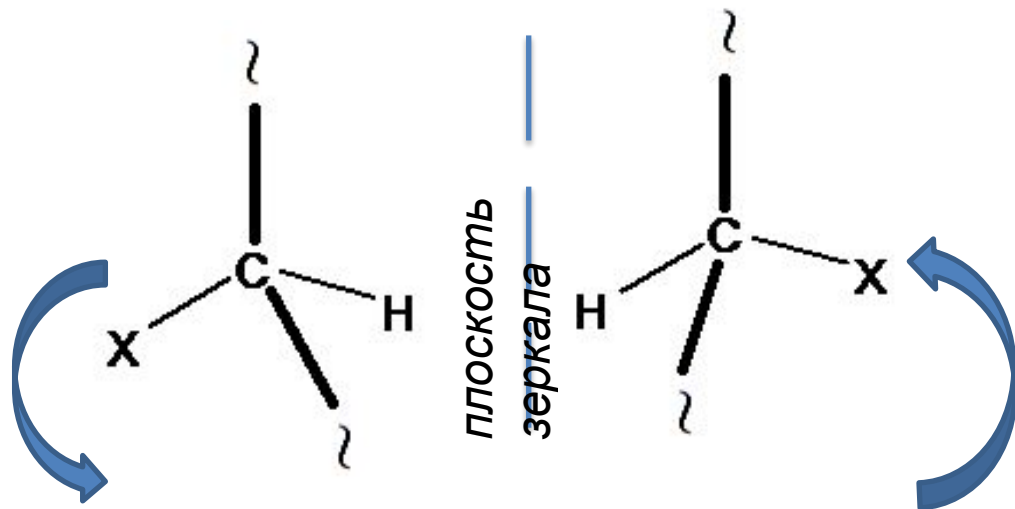
Конфигурация звеньев

в ненасыщенных полимерах



цис- и *транс-* изомеры

в насыщенных полимерах



L- и *D-* изомеры

*В макромолекулах могут содержаться:
цис-, транс-, цис/транс, L-, D-, L/D*

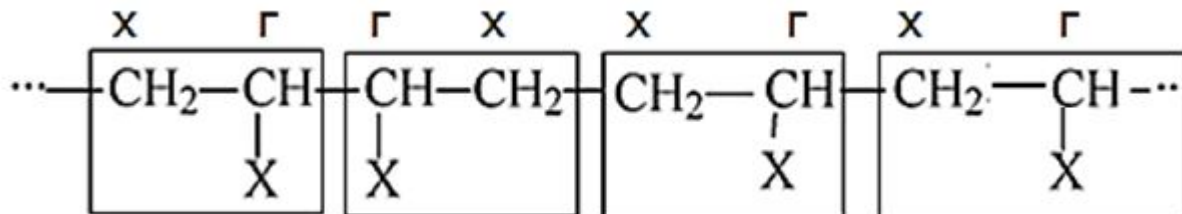
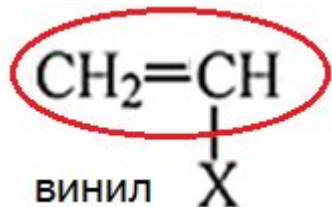
Ближний конфигурационный порядок:

- способы присоединения звеньев друг к другу
- пространственная конфигурация звеньев

Виниловые
полимеры



- "голова к хвосту"
- "хвост к хвосту"
- "голова к голове"

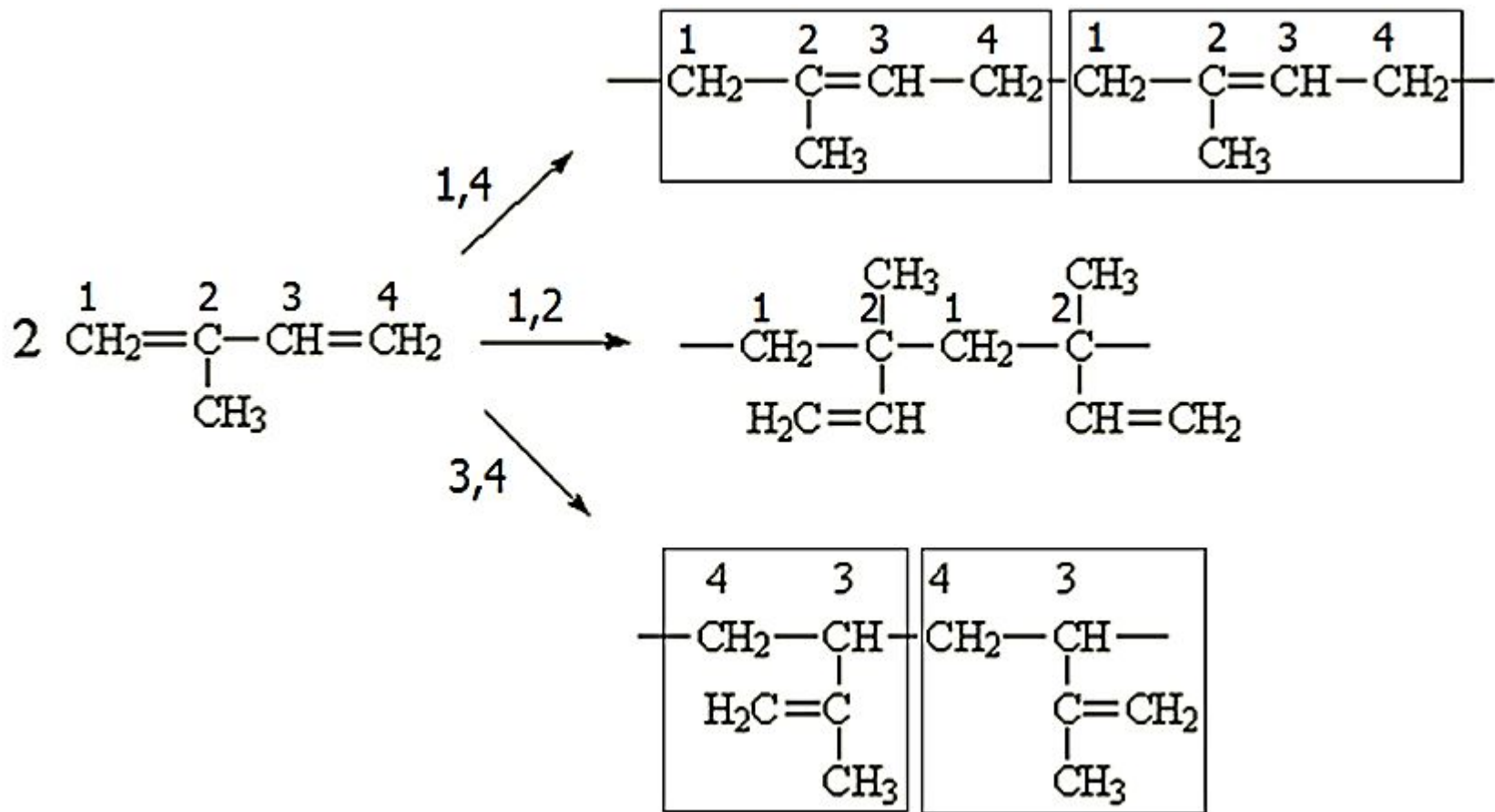


участок цепи, где звенья соединены различными способами

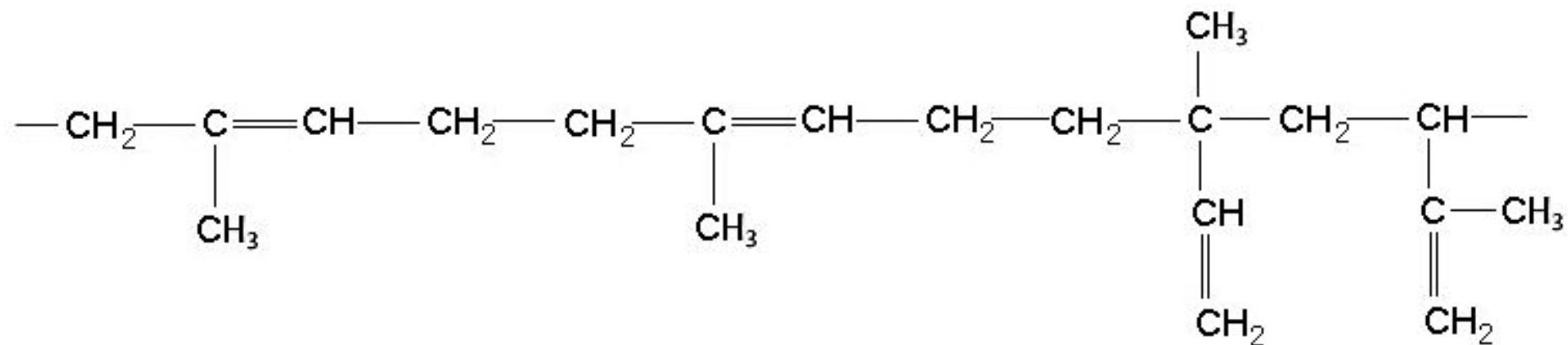
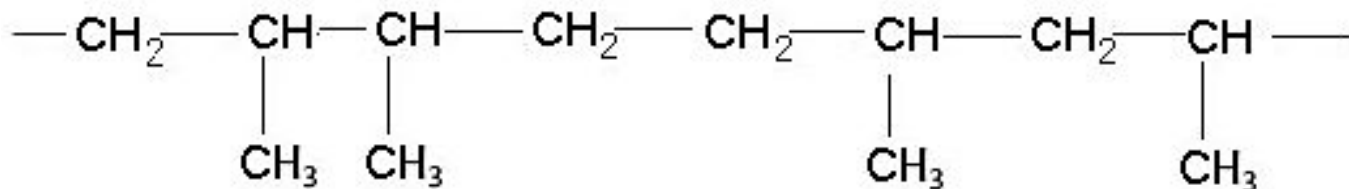
Молекулярная структура полимеров

Диеновые
полимеры

- 1,4 –
- 1,2 –
- 3,4 - (при наличии заместителя)



Способ присоединения звеньев друг к другу определяет порядок в основной цепи :

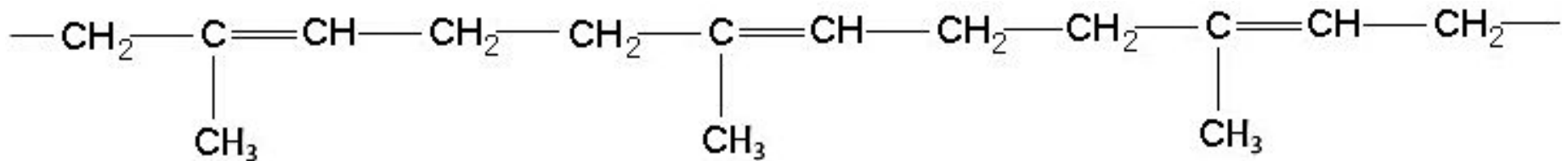
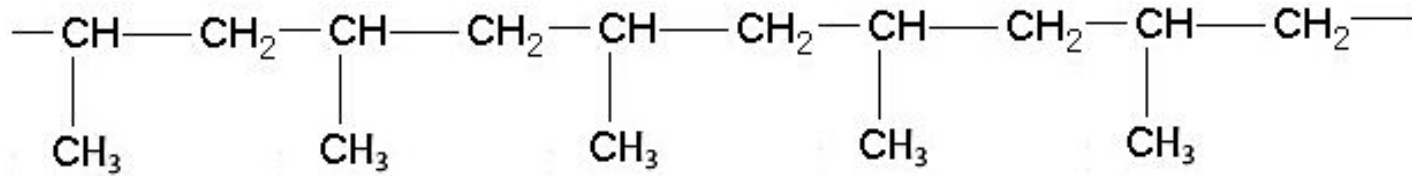


разные способы присоединения звеньев друг к другу



последовательности нерегулярного строения

Молекулярная структура полимеров

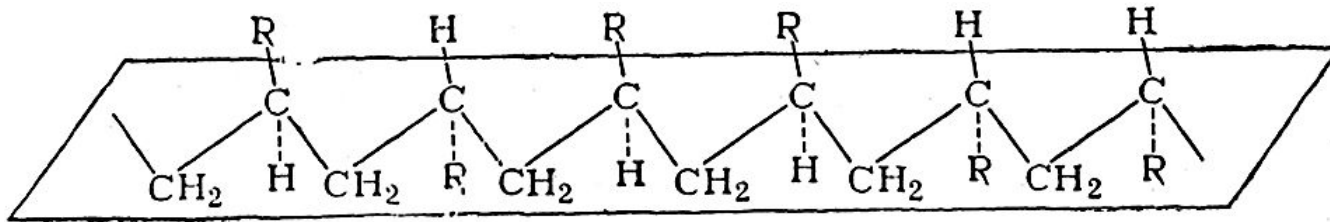


один способ присоединения звеньев друг к другу



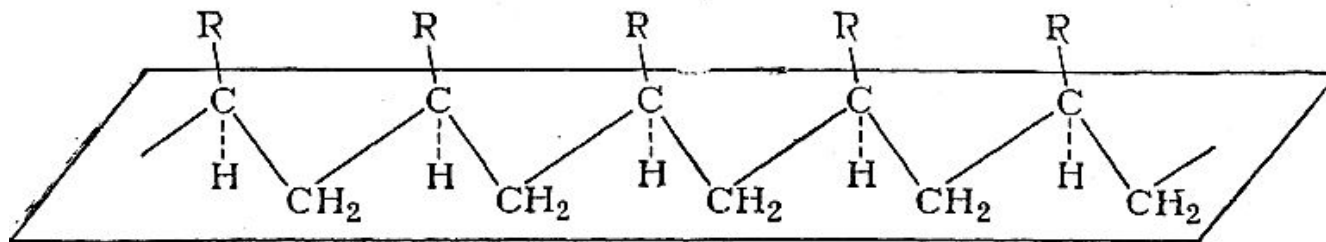
последовательности регулярного строения

Изомерная форма звеньев определяет порядок в расположении заместителей в пространстве

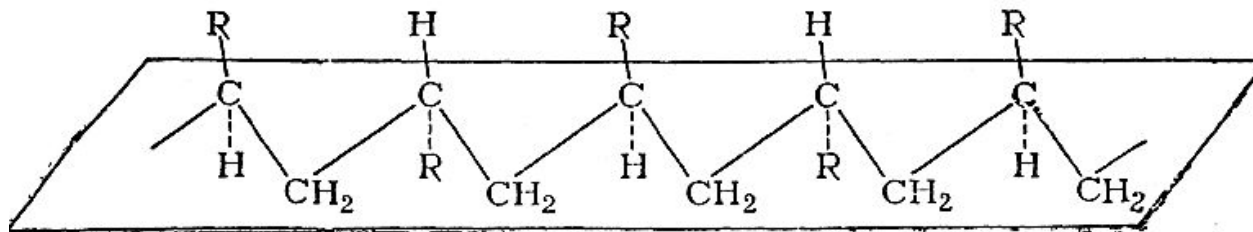


вдоль цепи
L- и *D*- изомеры
располагаются
неупорядоченно

Нестереорегулярная последовательность



вдоль цепи
располагаются
только *L*- или только
D- изомеры



вдоль цепи
L- и *D*- изомеры
строго чередуются

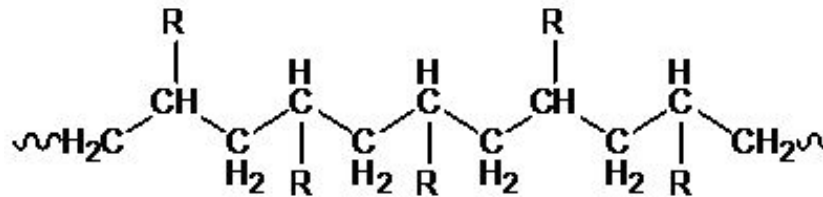
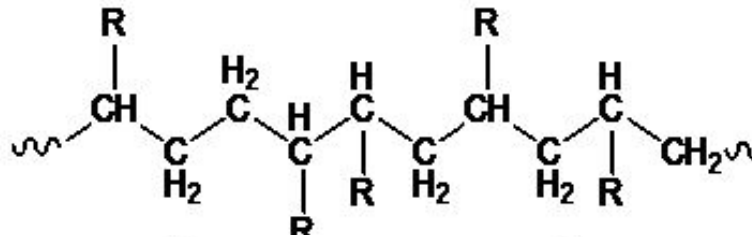
Стереорегулярная последовательность

Дальний конфигурационный порядок

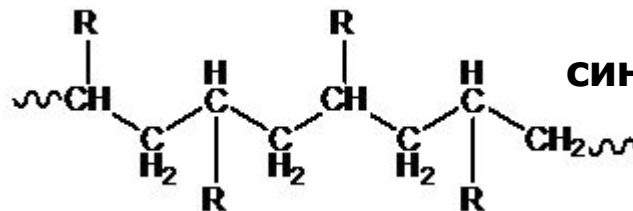
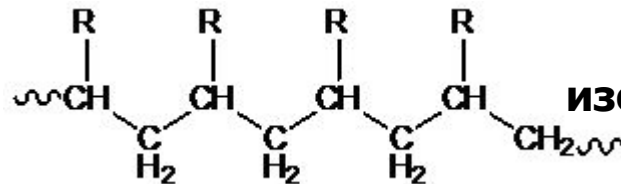
(для гомополимеров – ближний порядок, распространяющийся на всю макромолекулу)

нерегулярного строения

регулярного строения
(атактические)



стереорегулярного строения (тактические)



Не способны
к кристаллизации

Способны
к кристаллизации

Дальний конфигурационный порядок

(для сополимеров отражает характер присоединения последовательностей)

блок-сополимеры,

если соединяются в основной цепи достаточно длинные последовательности, состоящие из звеньев А, В

привитые сополимеры,

если последовательности одного типа звеньев формируют основную цепь, а последовательности другого типа звеньев – боковые цепи



Конфигурация цепи

отражает геометрию макромолекулы

- линейные
- разветвленные
- сшитые

Разветвленные полимеры - наряду с основной цепью имеют боковые цепи, связанные с ней химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава.

Сшитые (сетчатые) полимеры – цепи макромолекул соединены между собой химическими связями в единую сетку.

Параметр: средняя ММ и характер ММР

**Полидисперсность (полимолекулярность) -
наличие в образце полимера макромолекул
разной длины**

Количественные характеристики полидисперсности:

Кривые ММР

интегральные

дифференциальные

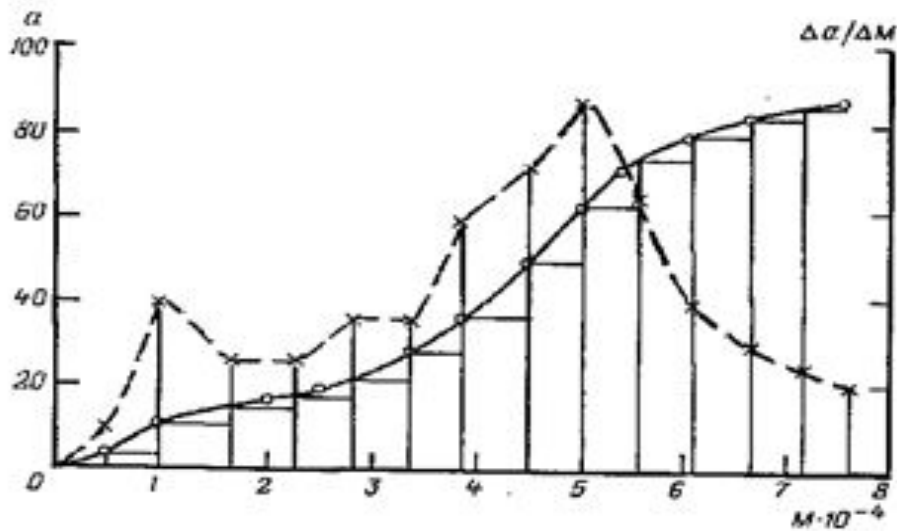
наиболее наглядное
представление

**Индекс
полидисперсности К**

$$K = M_w / M_n$$

M_w среднemasсовая ММ

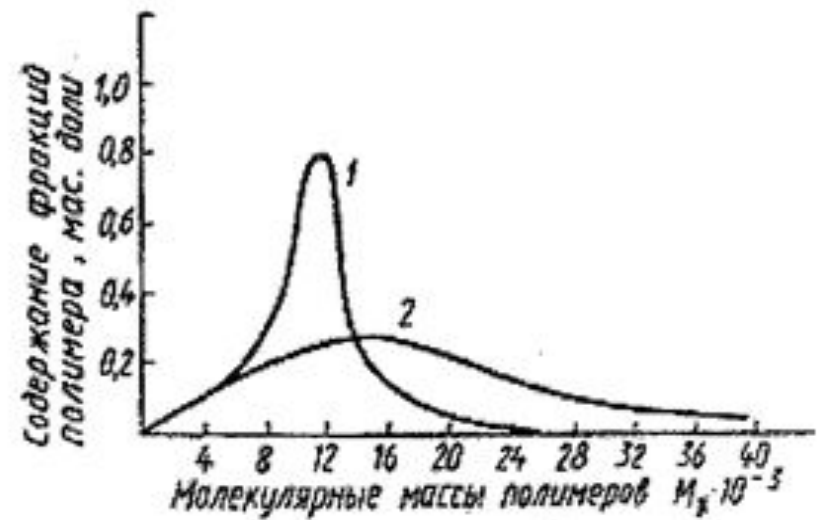
M_n среднечисленная ММ



интегральная (сплошная);
дифференциальная (пунктирная)

Дают представление о распределении макромолекул по длине (по массе).

Получают кривые по результатам разделения образца полимера на фракции (группы макромолекул близкой длины)



Узкое ММР (кривая 1) - большая часть молекул имеет близкую ММ;

Широкое ММР (кривая 2) — невозможно выделить преобладающую фракцию макромолекул с близким значением ММ.

Виды молекулярных масс:

- среднечисленная M_n ,
- среднемассовая M_w ,
- средневязкостная M_η

M_n определяется методами, основанными на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров:

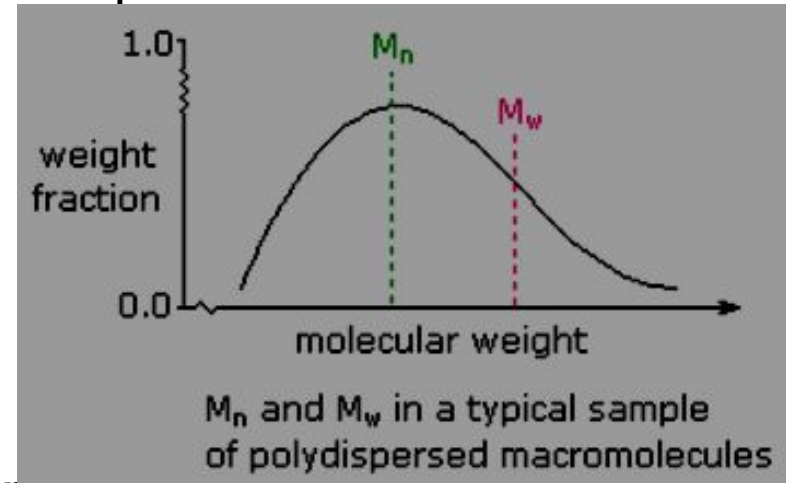
- **криоскопия** (определение понижения температуры замерзания раствора полимера по сравнению с чистым растворителем),
- **эбулиоскопия** (определение повышения температуры кипения раствора полимера по сравнению с чистым растворителем),
- **осмометрия** (измерение осмотического давления растворов полимера).

Молекулярная структура полимеров

M_w определяется методами, основанными на определении массы отдельных макромолекул:

- измерение скорости седиментации макромолекул,
- скорости диффузии макромолекул,
- светорассеяния в разбавленных растворах полимеров.

M_n определяется путем измерения вязкости разбавленных растворов полимеров.



Индекс полидисперсности $K = M_w/M_n$

Монодисперсные полимеры (биополимеры) имеют строго определенную длину $M_n = M_w$, отношение $M_w/M_n = 1$.

Синтетические полимеры $M_w > M_n$, отношение $M_w/M_n > 1$ и тем больше это значение, чем выше полидисперсность полимера.

Надмолекулярная структура полимеров –

характер укладки большого количества макромолекул в пространстве в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий

Аморфные полимеры

(нерегулярного, регулярного строения)

Флуктуационная сетка

в виде связанных между собой узлов (доменов) ближнего порядка (10 – 15 А)

Кристаллические полимеры

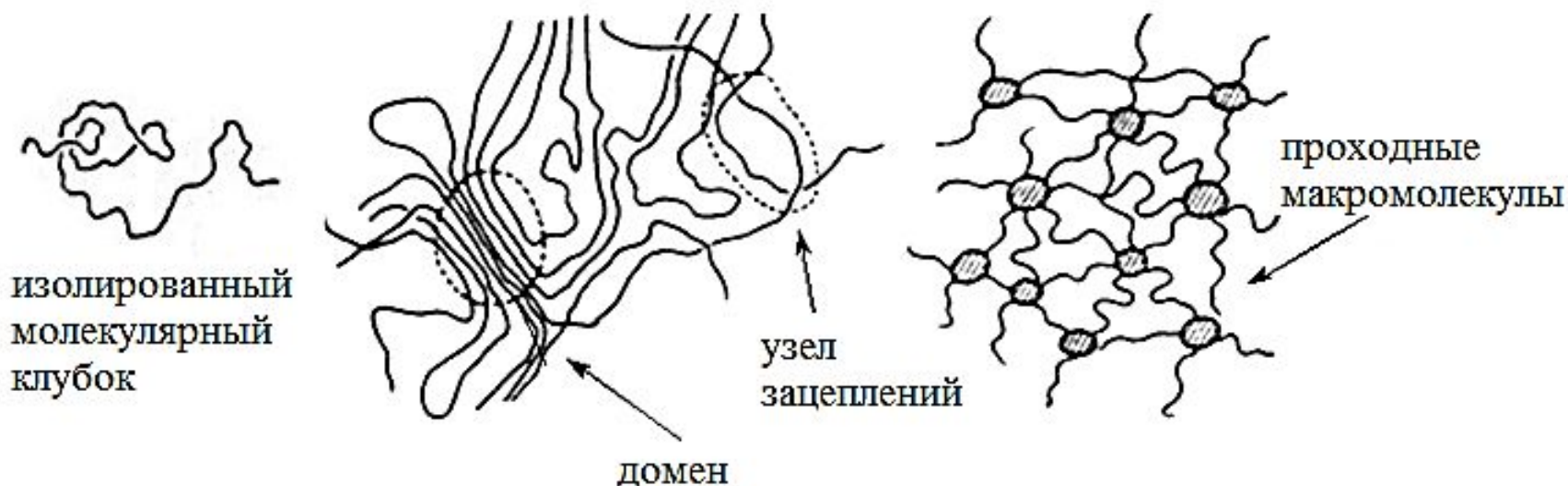
(стереорегулярного строения)

Кристаллиты и кристаллы

на их основе в виде строго упорядоченных структур дальнего порядка (до 1000 А)

Элементы флуктуационной сетки:

- макромолекулы в виде молекулярных клубков,
- узлы флуктуационной сетки (домены),
- проходные макромолекулы.



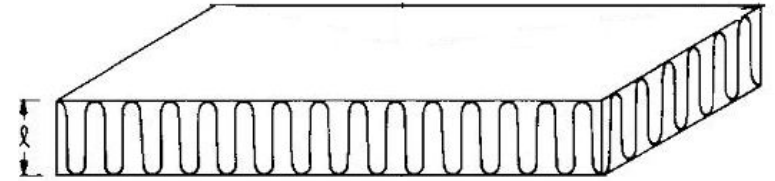
Строение флуктуационной сетки по Йеху

Особенность доменов (узлов флуктуационной сетки) – тепловая лабильность, малое время жизни

Надмолекулярная структура полимеров

Ламель (кристаллит со сложенными цепями) –

первичная надмолекулярная структура кристаллических полимеров

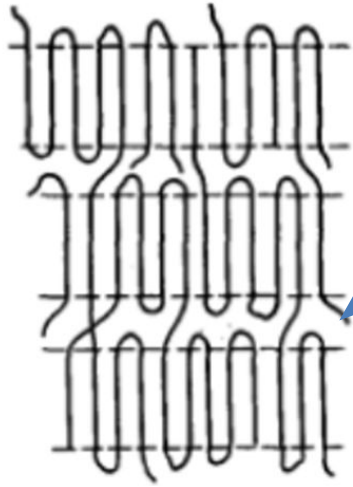


Толщина ламелей (толщина складки) составляет 10 – 30 нм, длина и ширина могут колебаться в широких пределах.

В местах поворотов упорядоченность может нарушаться; различают ламели с упорядоченным и неупорядоченным граничным слоем.



Структура ламелей

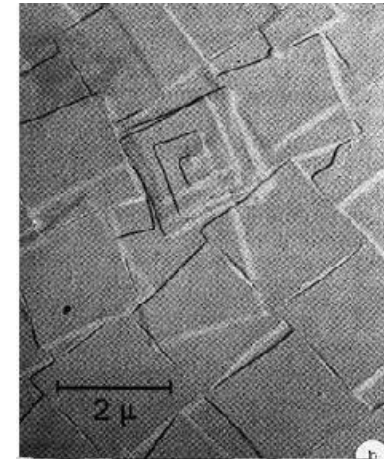
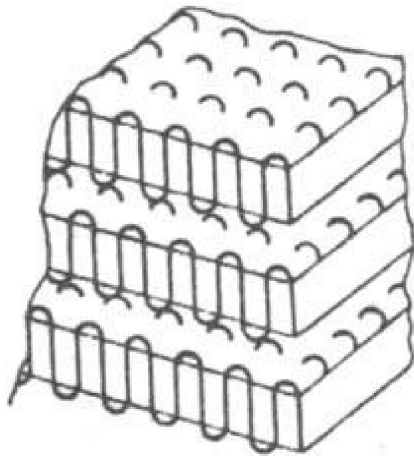


Аморфная прослойка:

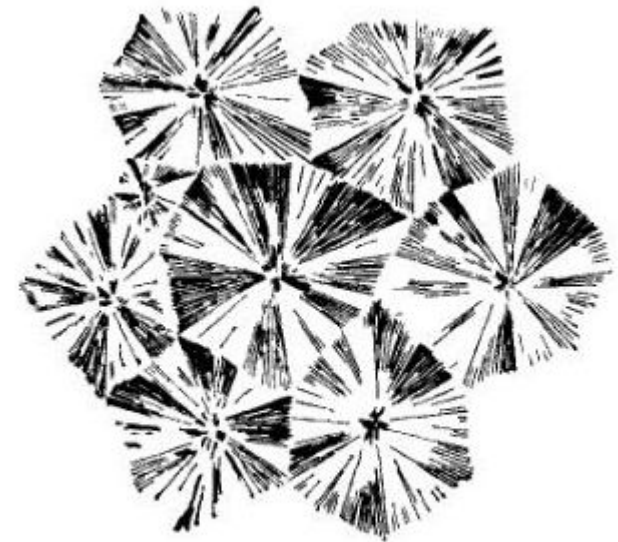
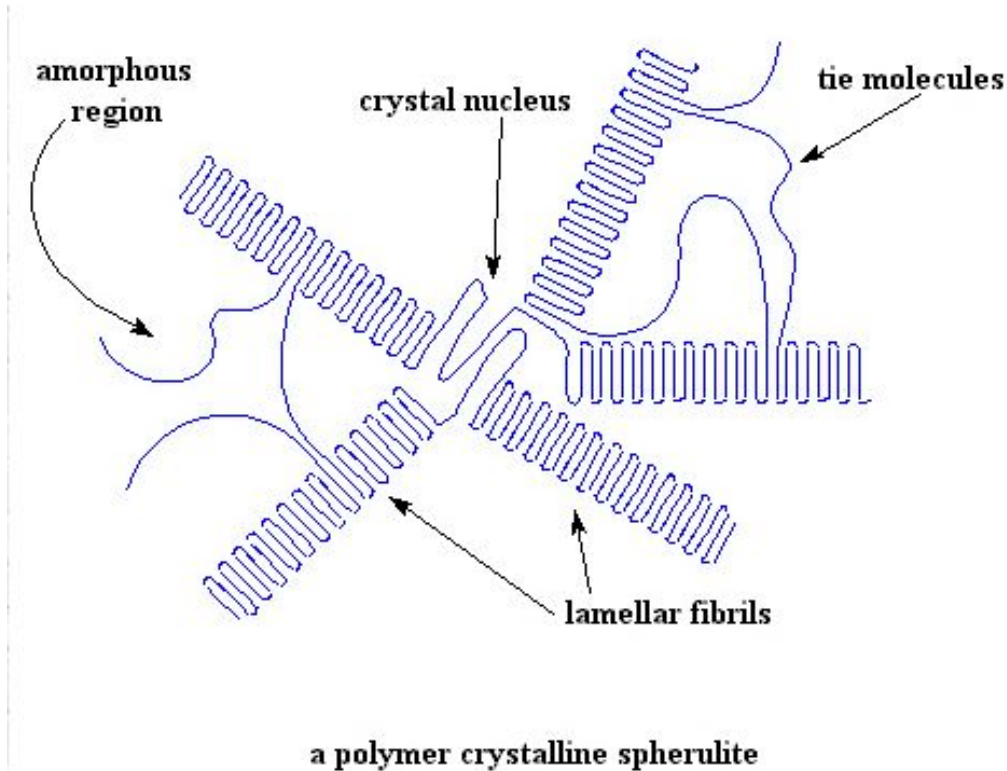
проходные цепи, петли, концы макромолекул.

Проходные цепи участвуют в образовании нескольких ламелей, прочно связывают их между собой

На основе ламелей строятся более сложные надмолекулярные структуры (пластинчатые, глобулярные, кристаллы типа шиш-кебаб).

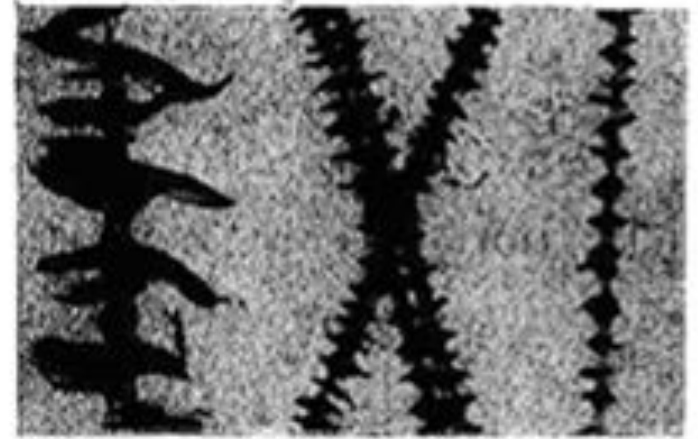
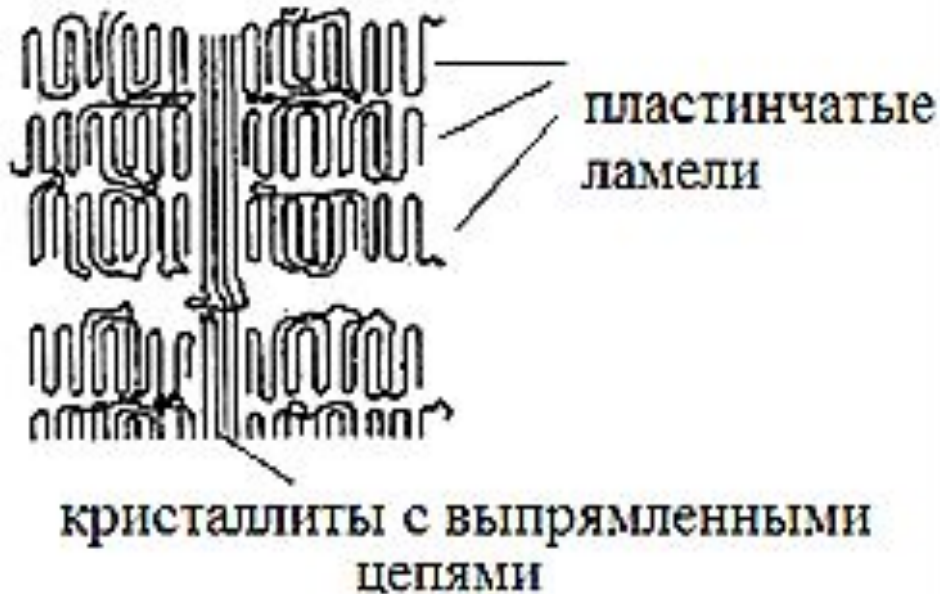


Сферолит - трехмерное кристаллическое образование со сферической симметрией, состоит из фибриллярных кристаллитов, растущих из единого центра - зародыша кристаллизации.



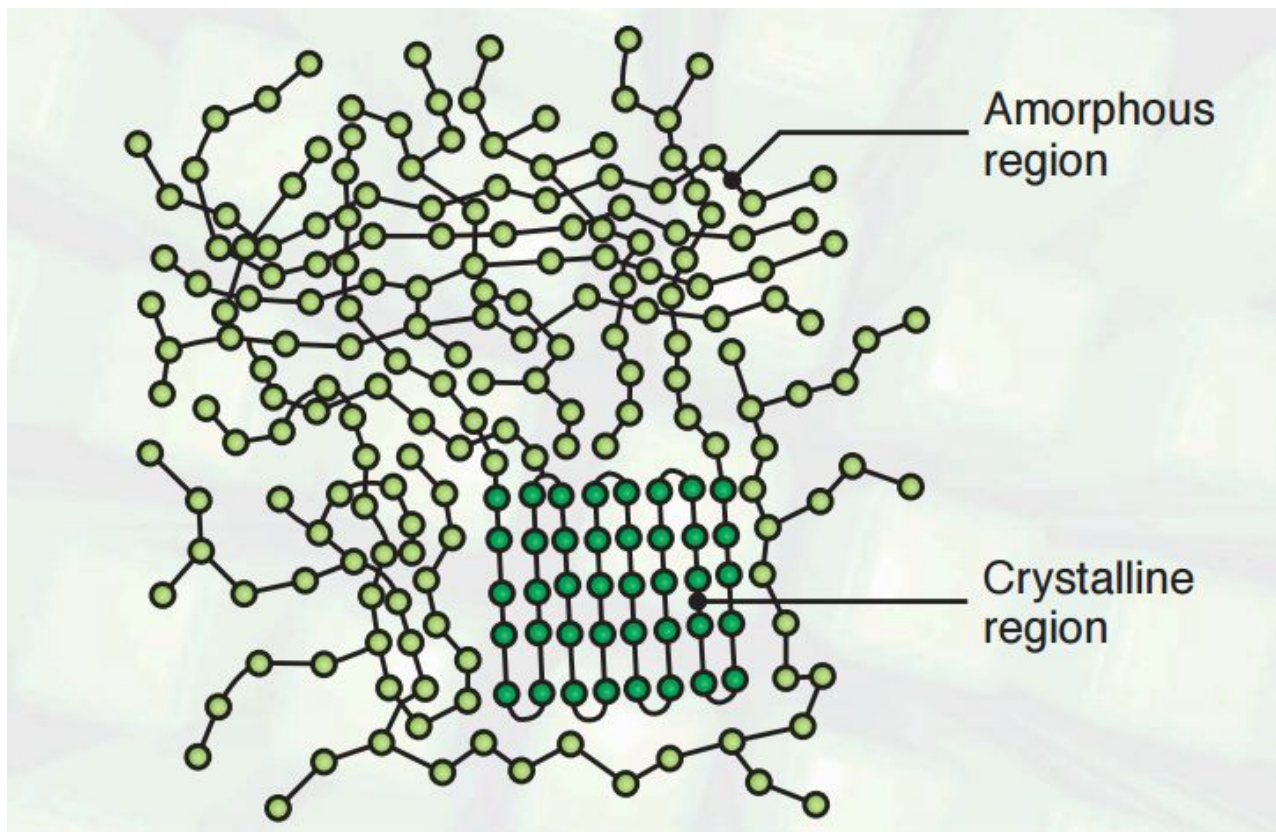
Фрагмент сферолитной структуры кристаллического термопласта (полипропилена)

Размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах - от десятков микрон до нескольких миллиметров.



кристаллы типа "шиш-кебаб"

Степень кристалличности полимеров (отношение объема кристаллической фазы к общему объему полимера) составляет **от 20 до 80 %**



"Amorphous and crystalline regions in a polymer. Note that the crystalline region (crystallite) has an orderly arrangement of molecules. The higher the crystallinity, the harder, stiffer, and less ductile is the polymer..."

"аморфный и кристаллические области в полимере. Следует отметить, что кристаллическая область (кристаллитов) имеет упорядоченное расположение молекул. Чем выше степень кристалличности, тем тверже, жестче, и менее пластичным является полимер ... "

www.sima-land.ru

Все что можно
представить
можно
осуществить
Клемент Стоун

Большинство людей
намного сильнее,
чем они думают,
они просто забывают
иногда в это верить.