

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Л.Ю. Закирова, Ю.Н. Хакимуллин

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Часть 1. Химия

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 678.7 (075.8)
ББК 24.7я7

Закирова Л.Ю.

Химия и физика полимеров. Ч. 1. Химия : учебное пособие / Л.Ю. Закирова, Ю.Н. Хакимуллин; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 156 с.

ISBN 978-5-7882-1372-9

Изложены современные представления о строении полимеров и особенностях их свойств, рассмотрены различные методы синтеза и химических превращений полимеров.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240500 «Химия и технология высокомолекулярных соединений и полимерных материалов» на основании учебных планов по специальности 240502.65 – «Технология переработки пластических масс и эластомеров» (специализация 240502.65-02 «Технология переработки эластомеров») очной и заочной форм обучения. Может использоваться студентами, обучающимися по направлению 240100.62 «Химическая технология и биотехнология».

Подготовлено на кафедре химии и технологии переработки эластомеров.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: канд. техн. наук, проф. КГАСУ *А.В. Мурафа*
канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ОАО «КазХимНИИ»
Э.Н. Пухачева

ISBN 978-5-7882-1372-9

© Закирова Л.Ю., Хакимуллин Ю.Н., 2012

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования студенты бакалавриата, обучающиеся по направлению 240100 «Химическая технология», очной и заочной форм обучения изучают дисциплину «Химия и физика полимеров».

Основной задачей дисциплины «Химия и физика полимеров» является формирование у студентов знаний о современных методах синтеза полимеров; возможностях проведения (или подавления) реакций в полимерах; особенностях полимерного состояния вещества.

Это позволит студентам, изучившим дисциплину:

- выбрать оптимальный тип полимера по известным условиям эксплуатации изделия;
- представить пути синтеза полимера нужного химического строения и определенных молекулярно-массовых характеристик;
- предложить рациональный путь переработки полимера в изделия, описать протекающие при этом физические процессы и химические реакции;
- предвидеть поведение полимера в условиях эксплуатации и пути повышения их долговечности.

Для студентов бакалавриата, обучающихся по профилю «Технология переработки эластомеров», важной задачей является создание резин с оптимальными техническими свойствами, усложняющееся тем, что нужно учитывать технологические свойства резиновых смесей. При этом имеют место противоречивые требования. Так, лучшими прочностными характеристиками обладают резины на основе каучуков с более высокими молекулярными массами, в то же время с ростом длины полимерных цепей повышается жесткость и ухудшаются технологические свойства каучуков и резиновых смесей на их основе. Знание этих особенностей затрудняет освоение материала студентами, обучающимися по специальности «Технология переработки эластомеров». Представленное учебное пособие предназначено для облегчения самостоятельной работы студентов, так как в сжатой форме освещает все вопросы, предусмотренные программой дисциплины.

В первой части учебного пособия рассматриваются вопросы химии и физикохимии полимеров. Химия полимеров исследует реакции синтеза полимеров из низкомолекулярных веществ (реакции полимеризации и поликонденсации), а также различные химические реакции, которые могут протекать в полимерах как химических соединениях. Главной проблемой химии полимеров является управляемый синтез, т.е. возможность получения полимеров с заранее заданными химическим строением, молекулярно-массовыми характеристиками и, следовательно, определённым комплексом свойств.

Физикохимия полимеров, изучает свойства, прежде всего индивидуальных макромолекул – их размеры, форму, гибкость, различного рода взаимодействия и т.д. Чаще всего исследуют разбавленные растворы полимеров, поэтому для производства такие работы интереса не представляют. Но именно эти исследования привели к созданию основополагающих теорий и современных представлений о природе полимерного состояния вещества. Кроме того, к физикохимии можно отнести исследования поверхностных явлений в дисперсных системах. И если учесть, что фактически все резины содержат наполнитель, это направление представляет наибольший практический интерес.

Вопросы физики полимеров будут освещены во второй части пособия. Физика полимеров изучает полимеры как материалы, и, в свою очередь, развивается в нескольких направлениях. Весьма важными и интересными являются исследования физической структуры полимеров, во многом определяющей свойства этих материалов в различных условиях. Наибольший прикладной интерес представляет механика полимеров, исследующая поведение полимерных материалов при переработке и эксплуатации. Важнейшей задачей физики полимеров является установление количественных зависимостей свойств полимерных материалов от их химического строения, физической структуры, состава композиции и т.д., что позволяет прогнозировать их поведение и выбирать необходимые характеристики полимера для конкретных условий его использования.

Авторы выражают глубокую признательность Ю.О.Аверко-Антонович за помощь в написании пособия.

ГЛАВА 1 ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерами, или высокомолекулярными соединениями называют вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие очень больших значений молекулярных масс (до нескольких миллионов) и значительного превышения длины над поперечными размерами молекулы высокомолекулярных соединений называют макромолекулами или полимерными цепями. В общем виде такую молекулу можно представить как $\sim\text{M}-\text{M}-\text{M}\sim$. Здесь и далее волнистой линией обозначена полимерная цепь неопределённой длины, построенная из звеньев М. Более информативным является изображение макромолекулы в виде $(-\text{M}-)_n$, где n показывает число повторяющихся звеньев и называется степенью полимеризации (независимо от того, каким методом был получен полимер). Полимеры, построенные из одинаковых звеньев, но различающиеся степенью полимеризации n , называют полимергомологами (например, полиэтилены, полиизопрены и т.п.).

В ряду полимергомологов свойства веществ существенно зависят от величины n . При низких значениях n вещества представляют собой индивидуальные низкомолекулярные соединения (например, этан, бутан, гексан и т.д.), и их свойства меняются пропорционально молекулярной массе. С увеличением значений n пропорциональность нарушается, вещество уже становится смесью соединений с различными длинами цепей, однако, поскольку такие полимеры обладают ещё невысокой молекулярной массой, их обычно называют олигомерами (*олигос* – в переводе с греческого означает немного, несколько). При ещё более высоких значениях n свойства веществ почти не зависят от молекулярной массы, и их следовало бы называть высокополимерами. Однако в дальнейшем высокомолекулярные полимергомологи мы будем называть просто полимерами, а сравнительно низкомолекулярные – олигомерами.

Из олигомеров наибольший практический интерес представляют соединения с концевыми функциональными группами, поскольку на их основе можно получать высококачественные конструкционные материалы по оригинальной технологии (отверждение олигомеров).

1.1 Типы макромолекул и возможности изомерии

Очень большое число полимеров состоит из линейных макромолекул (линейные полимеры). Конечно, в пространстве полимерная цепь может принимать очень изогнутые формы, и линейность означает только то, что цепь имеет два конца. Если концов более чем два – полимерная цепь является разветвлённой, но всё равно остаётся отдельной макромолекулой. Линейные и разветвлённые полимеры довольно близки по свойствам, во всяком случае они способны растворяться в определённых растворителях, при нагревании становятся текучими, что свидетельствует об отсутствии между макромолекулами химических связей. Отдельную группу составляют полимеры сетчатого строения (полимерные сетки), в которых большая часть макромолекул связана химически, вследствие чего полимер не может растворяться или плавиться. Такие полимеры иногда называют или структурированными, или пространственно-сшитыми, или трёхмерными.

Если макромолекулы состоят из звеньев только одного типа, полимер называют гомополимером (например, полистирол, поливинилхлорид и т.п.). Однако часто в состав цепи входят два типа звеньев, реже – три, ещё реже – более трёх. В таких случаях полимер является сополимером, и в зависимости от характера чередования звеньев сополимеры бывают 4 типов: статистические, чередующиеся, блочные и привитые.

В статистических сополимерах чередование звеньев происходит случайно, без какой-либо закономерности; например, для полимерной цепи, состоящей из двух типов звеньев, можно написать: $\sim\sim M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_2 \sim\sim$. Если звенья различного типа регулярно чередуются, сополимер называют чередующимся: $\sim\sim M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2 \sim\sim$. В блоксополимерах отдельные участки макромолекул (блоки) состоят из звеньев одного типа: $(\sim\sim M_1-M_1 \sim\sim)-(\sim\sim M_2-M_2 \sim\sim)$; размеры и количество блоков могут быть различными. Привитые сополимеры всегда состоят из разветвлённых макромолекул, при этом основная цепь построена из звеньев одного типа, а ответвления – из звеньев другого типа.

Полимеры, основная цепь которых содержит только атомы углерода, называют карбоцепными (такими являются большинство крупнотоннажных полимеров, в том числе и каучуков). Если в основной цепи, кроме углерода, присутствуют ещё атомы кислорода,

азота или серы, полимеры называют гетероцепными. Некоторые полимеры, такие как полиэфиры, могут быть карбоцепными (например, полиметилметакрилат) или гетероцепными (например, полиэтиленадипинат) в зависимости от того, находится сложноэфирная группа в боковом заместителе или в основной цепи. Полимеры, содержащие любые другие элементы, называют элементсодержащими. Так, кремнийсодержащим полимером является силоксановый каучук СКТ – полидиметилсилоксан.

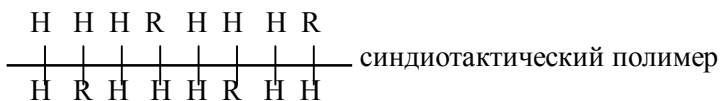
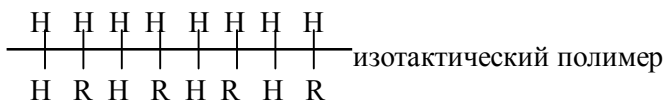
Порядок соединения атомов в макромолекуле любого полимера подчиняется всем законам органической химии (длина связей, валентные углы и т.п.). Ниже рассмотрены особенности химического строения только карбоцепных полимеров, как наиболее распространённых.

В полимерных цепях простейшего полимера полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ звено симметрично, поэтому никакая изомерия невозможна, и отдельные марки полиэтиленов различаются по молекулярно-массовым характеристикам, разветвлённости, наличию звеньев иного строения и т.п.

$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$	При наличии в молекуле мономера
	одного заместителя звено несимметрично, и
R	часть звена без заместителя называют
	"головой", а содержащую заместитель –
	"хвостом".

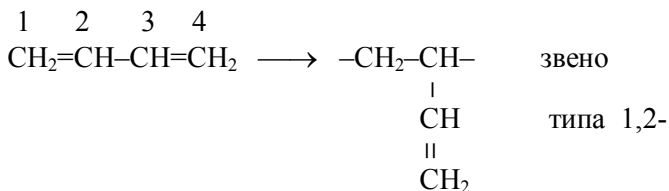
Поэтому можно ожидать различных вариантов присоединения – "голова к голове", "голова к хвосту" и "хвост к хвосту", однако в большинстве случаев соединение звеньев идёт по типу "голова к хвосту".

При таком строении полимерная цепь довольно регулярна, но не в отношении пространственного расположения заместителей. Атомы углерода, содержащие заместители, являются асимметричными, и, следовательно, в звеньях возможна стереоизомерия. В зависимости от расположения заместителей звенья могут иметь левовращающую (l-) или правовращающую (d-) формы. Если все звенья цепи имеют одинаковую пространственную форму (l- или d-), полимер называют изотактическим. Звенья разной пространственной конфигурации могут регулярно чередоваться, и такой полимер называют синдиотактическим. Изотактический и синдиотактический полимеры являются стереорегулярными.

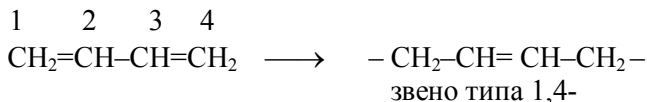


Кроме того, возможно беспорядочное чередование звеньев, в таком случае полимер не является стереорегулярным, и его называют атактическим. По сравнению с атактическими стереорегулярные полимеры обладают значительно более высокими механическими свойствами, поэтому их синтез является важной практической задачей химии полимеров.

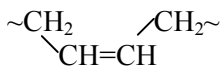
При наличии в молекуле мономера двух двойных связей возможности изомерии расширяются. Рассмотрим эти возможности на примере полимеров бутадиена – простейшего диенового мономера. Полимеризация этого мономера может протекать с участием одной двойной связи (1-2 или 3-4, в данном случае это равноценно, так как молекула мономера симметрична):



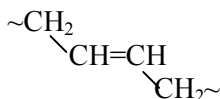
В других условиях полимеризация может протекать с участием обеих двойных связей, при этом образуются звенья иного строения (1,4-):



В звеньях последнего типа двойная связь расположена в основной цепи, поэтому становится возможной *цис-транс*-изомерия:



звено 1,4-*цис*



звено 1,4-*транс*

Полимеры бутадиена, построенные из звеньев типа 1,2-, могут быть изотактическими и синдиотактическими. Если в цепи полибутадиена содержится более 90% звеньев типа 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-, полимер тоже можно считать стереорегулярным. Таким образом, полибутадиен может иметь 4 типа стереорегулярных структур и, конечно, может быть нерегулярным, т.е. содержащим звенья различного строения.

В случае диенового мономера несимметричного строения (например, изопрена) возможностей изомерии ещё больше, так как двойные связи 1-2 и 3-4 неравноценны и образующиеся звенья типа 1,2- или 3,4- неодинаковы. Поэтому возможны ещё два типа стереорегулярных полиизопренов – 3,4-изотактический и 3,4-синдиотактический.

Натуральный каучук представляет собой полиизопрен, более 90% звеньев которого имеют форму 1,4-*цис*, поэтому его можно отнести к стереорегулярным полимерам. Как каучук общего назначения НК пока остаётся наилучшим, поэтому при синтезе каучуков на основе диеновых мономеров стремятся также получить как можно больше звеньев такого типа.

1.2 Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Все полимеры являются веществами полидисперсными, т.е. состоят из макромолекул с различными степенями полимеризации (различной длиной цепи). Поэтому определённая любым экспериментальным методом молекулярная масса полимера всегда представляет собой усреднённую величину. Эта характеристика полимера является важной, часто используемой, но недостаточной, так как ничего не говорит о том, какие макромолекулы и в каком количестве содержатся в полимере. Более полную информацию о полимере даёт функция молекулярно-массового распределения (ММР), зная которую, можно рассчитать и среднюю молекулярную массу полимера.

Допустим, что в навеске полимера массой G содержится N_i макромолекул с молекулярной массой M_i . Численная доля этих макромолекул $n_i = N_i / \sum N_i$, а их масса $G_i = M_i \cdot N_i$. Возможны несколько способов усреднения молекулярной массы полимеров. В простейшем случае усреднение ведут по числу молекул каждого типа, и при этом получают среднечисленную молекулярную массу \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = \Sigma(M_i \cdot N_i) / \Sigma N_i = \Sigma(M_i \cdot n_i) \quad (1)$$

При усреднении по массе макромолекул каждого типа получают среднемассовую молекулярную массу \overline{M}_w :

$$\overline{M}_w = \Sigma(M_i \cdot G_i) / \Sigma G_i = \Sigma(M_i^2 \cdot N_i) / \Sigma(M_i \cdot N_i) = \Sigma(M_i^2 \cdot n_i) / \Sigma(M_i \cdot n_i) \quad (2)$$

Существует так называемая z-средняя молекулярная масса \overline{M}_z :

$$\overline{M}_z = \Sigma(M_i^3 \cdot n_i) / \Sigma(M_i^2 \cdot n_i). \quad (3)$$

При определении молекулярной массы по вязкости раствора полимера получают средневязкостную величину \overline{M}_η .

Вследствие полидисперсности полимеров величины различных средних молекулярных масс оказываются неодинаковыми, и обычно имеет место следующее их соотношение:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z. \quad (4)$$

При этом, чем сильнее различаются макромолекулы по величине (чем более полидисперсен полимер), тем больше различие между этими средними молекулярными массами. В этой связи отношение $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ называют коэффициентом полидисперсности. Для монодисперсного вещества, когда все молекулы имеют одинаковую молекулярную массу, этот коэффициент равен единице, но такие полимеры пока не известны. Если при получении полимера все реакции протекают по закону случая, распределение называют наиболее вероятным и $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2$.

Для определения функции молекулярно-массового распределения полимер разделяют на фракции. Фракционирование основано на ухудшении растворимости полимеров с повышением молекулярной массы, поэтому удаётся выделить ряд фракций с различными средними молекулярными массами. Конечно, фракции не являются монодисперсными, но их полидисперсность существенно меньше, чем у исходного полимера. На основании данных фракционирования сначала строят интегральную кривую ММР (рис. 1).

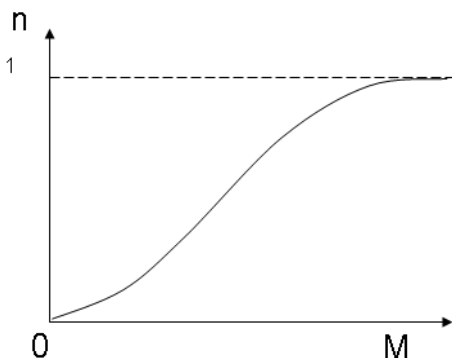


Рисунок 1 - Типичная интегральная кривая ММР: n – интегральная доля фракции; M – её средняя молекулярная масса

При построении кривой от нуля откладывают только долю 1-й фракции, а все остальные доли – от предыдущей цифры ($\sum n_i = 1$).

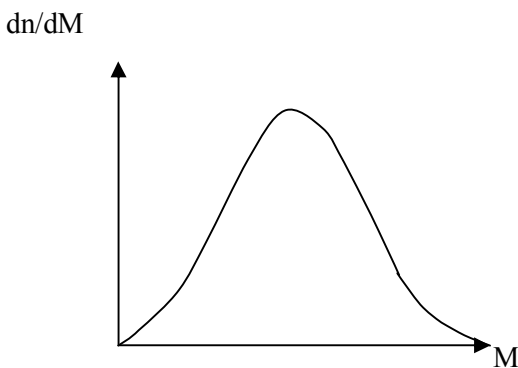


Рисунок 2 - Типичная дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения полимера

Более наглядно результаты фракционирования выглядят на дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения, для построения которой интегральную кривую дифференцируют любым методом (рис.2). При этом по оси абсцисс также откладывают молекулярную массу фракций, а по оси ординат – производную dn/dM .

По форме дифференциальной кривой ММР легко судить о ширине распределения и его характере, а также о том, полимерные цепи какой молекулярной массы преобладают в исследуемом полимере. Больше всего в нём макромолекул с молекулярной массой, соответствующей максимуму на кривой ММР.

Величина dM представляет собой приращение молекулярной массы макромолекулы при увеличении её длины на одно звено (равна молекулярной массе мономера), а dn – интегральную долю таких макромолекул. Если dn/dM обозначить как какую-то функцию $\rho(M)$, то $dn = \rho(M)dM$.

С помощью этих обозначений формулы (1) – (3) можно преобразовать, заменяя суммы на интегралы, а величины M_i – на M и n_i – на $dn = \rho(M)dM$:

$$\overline{M}_n = \int M \cdot \rho(M)dM, \quad (5)$$

$$\overline{M}_w = \int M^2 \cdot \rho(M)dM / \int M \cdot \rho(M)dM, \quad (6)$$

$$\overline{M}_z = \int M^3 \cdot \rho(M)dM / \int M^2 \cdot \rho(M)dM. \quad (7)$$

Как видно, все эти формулы имеют одинаковый вид, поэтому их можно представить одной обобщённой формулой

$$\overline{M}_q = \int M^q \cdot \rho(M)dM / \int M^{(q-1)} \cdot \rho(M)dM \quad (8)$$

При $q = 1$ получаем формулу (5), т.е. рассчитываем среднечисленную молекулярную массу, при $q = 2$ – формулу (6) для расчёта среднемассовой молекулярной массы, при $q = 3$ – формулу (7) для расчёта z-средней молекулярной массы. В принципе, можно рассчитать и средневязкостную молекулярную массу, при этом q должно иметь дробное значение в интервале $1 \div 2$, но эту величину нужно подбирать экспериментально.

Таким образом, функция ММР является наиболее полной молекулярно-массовой характеристикой полимера, показывающей его полидисперсность и позволяющей рассчитать его среднюю молекулярную массу (любую).

Всё сказанное относится к любым растворимым полимерам, и для линейных полимеров этих молекулярно-массовых характеристик достаточно. Для разветвлённых полимеров или олигомеров с концевыми функциональными группами необходимы дополнительные характеристики.

Разветвлённые полимеры. Среди различных видов разветвлённости полимеров чаще других встречается так называемая длинноцепочечная, когда ответвлений сравнительно немного, но они по величине сравнимы с длиной главной цепи. Именно такая разветвлённость часто встречается в синтетических каучуках и оказывает существенное влияние на их поведение при переработке. Поэтому её необходимо количественно оценивать.

Звенья, в которых происходит разветвление макромолекул, называют узлами ветвления, и для них важной характеристикой является функциональность f , показывающая, сколько цепей исходит из данного узла. Величина f зависит от причин, приводящих к разветвлению цепи, и обычно $f = 3$ (или 4). Число узлов ветвления в макромолекуле обозначают n_v , однако эта величина не очень показательна, так как не учитывает молекулярную массу цепи, содержащей это количество узлов ветвления. Удобнее использовать относительную величину – плотность разветвления $\rho = n_v / n$ (n – общее число звеньев в цепи).

Для оценки величины ρ сравнивают характеристические вязкости $[\eta]$ растворов линейного и разветвлённого полимеров, имеющих одинаковую молекулярную массу. Вследствие большей протяжённости линейной цепи она занимает в растворе немного больший гидродинамический объём, поэтому $[\eta]^l > [\eta]^p$ (индекс l – означает линейный полимер, p – разветвлённый). Размеры макромолекул в разбавленных растворах пропорциональны произведению $([\eta] \cdot M_n)^{2/3}$, что позволяет по значениям $[\eta]^l$ и $[\eta]^p$ рассчитать фактор разветвлённости g , равный отношению размеров разветвлённой и линейной полимерных цепей:

$$g = ([\eta]^p \cdot \overline{M}_n^p)^{2/3} / ([\eta]^n \cdot \overline{M}_n^n)^{2/3} = ([\eta]^p / [\eta]^n)^{2/3}. \quad (9)$$

Плотность разветвления ρ является функцией фактора разветвлённости g , причём зависимости $\rho = \varphi(g)$ неодинаковы для узлов ветвления с различной функциональностью f .

Для разветвлённых полимеров ρ и f являются важными дополнительными молекулярными характеристиками.

Олигомеры с концевыми функциональными группами

Такие олигомеры могут состоять из молекул, имеющих различное количество функциональных групп (от безфункциональных до полифункциональных). Поэтому одной из дополнительных характеристик такого олигомера является средне-численная функциональность f_n . Её довольно легко вычислить, если любым количественным методом анализа определить в олигомере содержание функциональных групп (C_ϕ , % мас.). По данным анализа рассчитывают эквивалентную молекулярную массу (т.е. на сколько единиц молекулярной массы полимерной цепи приходится одна функциональная группа):

$$M_3 = 100 \cdot M_\phi / C_\phi, \quad (10)$$

где M_ϕ – молекулярная масса функциональной группы.

Среднечисленная функциональность:

$$\overline{f}_n = \overline{M}_n / M_3 \quad (11)$$

Однако знания среднечисленной функциональности олигомера недостаточно для оценки его качества. Необходимой характеристикой является распределение по типам функциональности (РТФ), для определения которой используют довольно сложную процедуру, включающую отверждение олигомера и исследование получаемого сетчатого полимера. В результате находят относительное содержание в олигомере (долю) молекул с различным количеством функциональных групп.

Полимеры в зависимости от природы мономера, его полярности, характера межмолекулярных взаимодействий могут иметь мол.массу от 50 тыс. до 1-2 млн. Изменение физических свойств таких полимеров происходит в соответствии с мол. массой согласно рис.3.

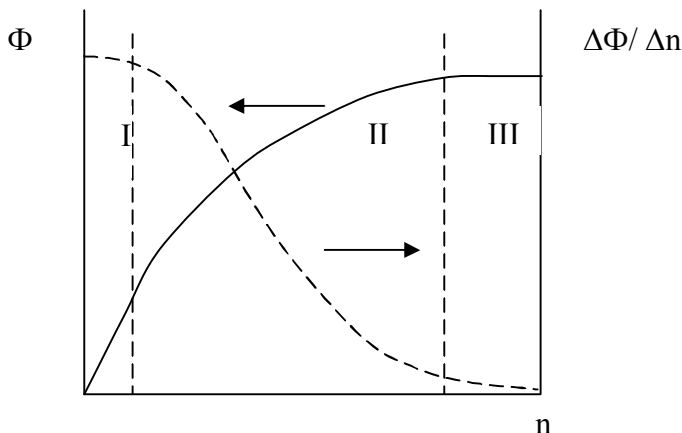


Рисунок 3 - Влияние молекулярной массы полимера на физические свойства: Φ – физический параметр, n - степень полимеризации

Значение физического параметра $\Phi = f(n)$ - сплошная линия и приращение значения $\Delta\Phi/\Delta n$ (штриховая) в гомологическом ряду.

Можно выделить три характерные области: I- область низкой молекулярной массы $\Phi = f(n)$ $\Delta\Phi/\Delta n = \text{const}$ – свойства меняются пропорционально мол. массе. III - $\Delta\Phi/\Delta n = 0$ – область высокомолекулярных соединений. В этом случае увеличение мол. массы не влияет на свойства. II – переходная область $\Delta\Phi/\Delta n \neq \text{const}$, в которой происходит постепенное нелинейное уменьшение влияния мол. массы на свойства.

Полимергомологи переходной области – олигомеры – не проявляют еще свойств характерных для полимеров, но уже не могут быть разделены на индивидуальные соединения и проявляют свои характерные для олигомеров свойства.

В зависимости от природы мономера к олигомерам можно отнести соединения с мол. массой от 200 до 50000 ед. К олигомерам можно отнести полиэфиры, или более правильно, олигоэфиры различной природы заготовки для получения всего спектра уретановых систем, а также ППУ, ненасыщенные олигоэфиры – для получения полиэтиленовых пластиков (олигоэфиракрилаты,