

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки
полимерных материалов**

**Методические указания, программы и Контрольные вопросы
по ХИМИИ И ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ для студентов
специальности 1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 02 06 «Технология переработки
пластмасс»
заочной формы обучения**

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Курс «Химия и физика полимеров» является составной частью теоретической подготовки инженеров-химиков-технологов. В структуре учебного плана дисциплина «Химия и физика полимеров» является первоочередной для подготовки студентов и предшествует некоторым дисциплинам специализации, которые базируются на данной дисциплине или используют ее отдельные разделы. В свою очередь, изучение данной дисциплины базируется на общеинженерной подготовке студентов по органической химии, физической химии и физике.

Главной целью дисциплины является углубление и расширение теоретической подготовки студентов, необходимой для дальнейшего изучения специальных дисциплин.

Основная задача данной дисциплины – приобретение студентами теоретических знаний и практических навыков по физико-химическим основам получения полимеров, а также по особенностям их химического и физического поведения в процессах переработки.

В результате изучения курса студент должен знать закономерности синтеза и модификации полимеров различных классов; особенности физического и химического поведения полимеров, определяемые гибкостью цепи и большой молекулярной массой макромолекул; особенности фазовых состояний полимеров и поведения полимеров в аморфном, кристаллическом и ориентированном состояниях. Кроме того, студент должен уметь провести химический и физико-химический анализ полимеров; оценить связь химической природы и структуры полимерного вещества с его свойствами; учесть специфику полимерного состояния веществ различных классов при выборе методов переработки.

Программа курса

Введение

Задачи, которые стоят перед отраслью синтеза и переработки полимерных материалов Республики Беларусь в современных условиях. Производство пластических масс, эластомерных композиций, синтетических волокон и перспективы его развития.

Основные понятия химии высокомолекулярных соединений

Мономеры и полимеры. Требования, предъявляемые к мономерам, типы химических реакций образования полимеров из мономеров, цепочная структура макромолекул, гомополимеры и сополимеры, степень полимеризации, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, типы сополимеров.

Строение макромолекул и его влияние на свойства вещества. Конфигурация и конформация макромолекулы. Регулярные и нерегулярные полимеры, линейные, разветвленные и сетчатые полимеры. Изомерия полимерных цепей: изо-, а-, и синдиотактические полимеры.

Номенклатура и классификация полимеров. Классификация по происхождению (природные, искусственные и синтетические), химическому составу (гомоцепные, гетероцепные, элементарноорганические), способу получения, полярности цепи, поведению при переработке (термопластичные и терморезистивные).

Молекулярная масса полимеров. Полидисперсность полимеров. Средняя молекулярная масса и способы ее определения. Молекулярно-массовое распределение и его влияние на свойства полимера. Интегральные и дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения в полимерах.

Межмолекулярное взаимодействие в полимерах. Взаимодействие близкого и дальнего порядка. Силы Ван-дер-Ваальса и водородная связь. Энергия когезии.

Синтез полимеров

Радикальная полимеризация. Полимеризация как цепной процесс. Мономеры, механизм процесса. Последовательность элементарных актов: образование активного центра, рост цепи, обрыв цепи. Типы инициирования. Рост цепи и роль реакции передачи цепи в формировании макромолекулы. Механизм действия регуляторов роста цепи и ингибиторов. Кинетика процесса при малых степенях превращения мономеров. Особенности радикальной полимеризации при высоких степенях превращения, «гель-эффект». Влияние на скорость процесса и молекулярную массу полимера температуры, концентрации инициаторов и мономеров, давления.

Катионная полимеризация. Мономеры и катализаторы. Механизмы инициирования катионной полимеризации. Инициирование протонными кислотами и кислотами Льюиса. Сокатализатор и его функции. Рост и обрыв кинетической цепи. Влияние среды и добавок на скорость процесса и молекулярную массу полимера.

Анионная полимеризация. Типы и механизм инициирования. Характеристика мономеров и катализаторов. Рост и обрыв цепи при анионной полимеризации («живая полимеризация»).

Анионно-координационная полимеризация. Стереоспецифические эффекты в реакциях координационной полимеризации. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров: на катализаторах Циглера – Натта, в присутствии π -аллильных комплексов переходных металлов, а также на катализаторах оксидов металлов. Особенности ионной полимеризации циклических мономеров.

Сополимеризация как способ модификации полимеризации. Радикальная и ионная полимеризация и получение статистических сополимеров. Кинетика процесса. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации. Получение блок- и привитых сополимеров.

Технические приемы проведения процесса полимеризации. Полимеризация в массе мономеров (блочная полимеризация). Полимеризация в органических растворителях и в водной фазе. Суспензионная и эмульсионная полимеризация. Особенности процессов. Полимеризация в твердой фазе. Преимущества и недостатки различных технических приемов проведения полимеризации и их влияние на свойства образующихся продуктов.

Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Различия между полимеризацией и поликонденсацией. Характеристика мономеров для поликонденсации. Равновесная поликонденсация, поликонденсационное равновесие. Связь между константой равновесия и молекулярной массой образующегося полимера. Влияние стехиометрии, монофункциональных веществ и побочных реакций на молекулярную массу полимера. Возможность получения сетчатых полимеров. Кинетика равновесной поликонденсации. Технические приемы проведения равновесной поликонденсации: в расплаве, в растворе, в твердой фазе. Неравновесная поликонденсация. Поликонденсация на границе раздела фаз: жидкость – жидкость, жидкость – газ. Эмульсионная поликонденсация. Особенности этих процессов. Трехмерная поликонденсация. Реакции полиприсоединения, их особенности и применяемые мономеры.

Химические превращения полимеров

Полимераналогичные превращения. Особенности химического поведения макромолекул. Влияние локального окружения функциональной группы, конфигурационных характеристик и конформации цепи, надмолекулярной организации полимеров на реакционную способность макромолекул. Реакция внутримолекулярного отщепления и циклизации.

Реакции сшивки. Вулканизация каучуков. Роль реакции сшивки полимерных цепей при формовании изделий из реакционноспособных олигомеров (отверждение). Сшивающие агенты и их участие в образовании поперечных связей между макромолекулами.

Реакции деструкции. Физическая, химическая и биологическая деструкция полимеров. Превращения полимеров при нагревании, окислении, воздействии излучений и механических нагрузок. Старение и стабилизация полимеров. Механизм действия антиоксидантов, антиозонантов, фото- и термостабилизаторов, антирадов. Эффект синергизма при использовании смеси антиоксидантов. Полимеры с регулируемым сроком службы.

Физика полимеров

Гибкость макромолекул. Проявление специфики полимерного состояния вещества в гибкости макромолекул. Гибкость термодинамическая и кинетическая. Конформация цепи. Тепловое движение в полимерах. Представление о сегменте макромолекулы. Гибкоцепные и жесткоцепные полимеры. Факторы, характеризующие гибкость макромолекул: химическая природа полимера, молекулярная масса, присутствие поперечных химических связей, температура.

Агрегатные и фазовые состояния полимеров. Аморфные и кристаллические полимеры, их надмолекулярная структура. Особенности полимерных кристаллов. Степень кристалличности. Типы кристаллов.

Деформация полимеров. Упругая деформация, закон Гука. Пластическая деформация, закон Ньютона. Вязкоупругие полимерные тела, уравнение Максвелла. Высокоэластическая деформация полимеров, термодинамика высокоэластичности. Физические состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее. Их связь с деформацией полимеров.

Релаксационные явления в полимерах. Релаксация деформации и напряжения. Упругий гистерезис. Деформация под влиянием циклических нагрузок. Спектр времен релаксации.

Термомеханические кривые аморфного, кристаллического и отверждающегося полимеров. Температура стеклования и температура текучести. Методы определения физических состояний полимеров.

Стеклообразное состояние полимеров. Структурное и механическое стеклование. Кривая растяжения стеклообразных полимеров, вынужденная высокоэластичность. Температура хрупкости. Связь между температурой стеклования и химической природой полимеров.

Вязкотекучее состояние полимеров. Влияние молекулярной массы и температуры на вязкость расплава полимера. Маскировка вязкого течения высокоэластической деформацией. Рост вязкости расплава полимера при его течении в изотермических условиях. Механизм течения полимеров. Механодеструкция полимеров при их течении.

Кристаллические полимеры. Условия кристаллизации. Жидкокристаллическое состояние полимеров. Особенности механических свойств кристаллических полимеров.

Ориентированные полимеры. Получение ориентированных полимеров при синтезе. Холодная вытяжка аморфных, стеклообразных и кристаллических полимеров. Ориентация в условиях течения полимеров. Особенности механических свойств ориентированных полимеров. Термоусаживаемые полимерные пленки.

Растворение полимеров. Набухание – предшествующая растворению стадия. Ограниченное и неограниченное набухание. Факторы, влияющие

на растворимость полимеров: химическая природа макромолекулы, гибкость цепи, фазовое состояние, поперечные межмолекулярные связи, температура. Свойства растворов полимеров. Истинные растворы и полимерные дисперсии.

Пластификация полимеров. Фазовые равновесия в системе полимер-пластификатор. Влияние пластификатора на температуру стеклования и температуру течения полимеров. Пластификаторы и мягчители – требования, предъявляемые к ним. Типы пластификаторов. Олигомерные пластификаторы. Пластификация как метод физической модификации полимеров и способы ее реализации в условиях производства.

Контрольные вопросы

1. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений. Мономеры, олигомеры и полимеры. Понятия элементарного звена и степени полимеризации. Гомополимеры и сополимеры. Типы сополимеров. Строение макромолекул и его влияние на свойства полимера.

2. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений. Полимеры полярные и неполярные. Нерегулярные, регулярные и стереорегулярные полимеры.

3. Номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений.

4. Молекулярная масса полимеров. Олигомеры. Плейномеры. Высокополимеры. Полимергомологи. Фракционирование полимеров.

5. Методы усреднения молекулярной массы полимеров. Среднечисловая, среднемассовая и среднегидродинамическая молекулярная масса.

6. Полидисперсность полимеров, ее влияние на свойства высокомолекулярных соединений и принципы определения. Кривые молекулярномассового распределения полимеров.

7. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимерах и их влияние на свойства полимеров. Взаимодействия ионное, ориентационное, деформационное, дисперсионное. Водородная связь. Когезия и адгезия (общие представления).

8. Полимеризация. Мономеры. Элементарные стадии процесса радикальной полимеризации. Инициирование радикальной полимеризации.

9. Ингибирование радикальной полимеризации, механизм действия ингибиторов. Типичные ингибиторы.

10. Рост цепи при радикальной полимеризации. Факторы, влияющие на активность мономера и радикала в процессе полимеризации. Влияние

температуры и давления на процесс радикальной полимеризации и величину молекулярной массы образующегося полимера.

11. Реакция обрыва и передачи цепи при радикальной полимеризации. Теломеризация. Регулирование молекулярной массы полимеров в процессе полимеризации.

12. Кинетика радикальной полимеризации. Скорости элементарных актов процесса. Скорость полимеризации. Степень полимеризации.

13. Катионная полимеризация. Мономеры. Инициирование катионной полимеризации.

14. Механизм катионной полимеризации. Кинетика процесса. Особенности катионной полимеризации. Роль среды и добавок.

15. Анионная полимеризация. Катализаторы. Мономеры. Инициирование анионной полимеризации.

16. Обрыв цепи при анионной полимеризации. «Живущие полимеры». Возможные варианты обрыва и передачи цепи. Роль среды и добавок при анионной полимеризации. Чистота мономера.

17. Катализаторы стереоспецифического действия. Механизм стереоспецифической полимеризации. Растворимые катализаторы.

18. Ионная и ионно-координационная полимеризация с раскрытием циклов.

19. Технические приемы проведения полимеризации. Газофазная полимеризация. Блочная полимеризация. Полимеризация в растворе. Особенности этих процессов.

20. Технические приемы проведения полимеризации. Полимеризация в эмульсии (латексная и суспензионная). Полимеризация в твердой фазе. Особенности этих процессов.

21. Сополимеризация. Общая теория сополимеризации. Кинетика сополимеризации. Уравнение состава сополимера. Константы сополимеризации.

22. Блоксополимеры. Способы их получения. Свойства и применение.

23. Привитые сополимеры. Способы их получения. Свойства и применение.

24. Поликонденсация, мономеры. Разновидности реакций поликонденсации (гомо- и сополиконденсация, линейная и трехмерная, обратимая и необратимая). Особенности реакции поликонденсации. Элементарные стадии поликонденсации.

25. Поликонденсационное равновесие. Факторы, влияющие на поликонденсационное равновесие. Кинетика равновесной поликонденсации.

26. Побочные процессы при поликонденсации. Реакции деструкции, циклизации, сшивания.

27. Методы проведения равновесной поликонденсации. Поликонденсация в расплаве, в растворе, в твердой фазе. Преимущества и недостатки каждого метода.

28. Неравновесная поликонденсация. Поликонденсация на границе раздела фаз: жидкость – жидкость, жидкость – газ. Поликонденсация в эмульсии.

29. Полиприсоединение (миграционная и ступенчатая полимеризация). Гидролитическая полимеризация. Особенности процессов.

30. Написать механизм радикальной полимеризации винилхлорида в присутствии пероксида бензоила.

31. Написать механизм радикальной полимеризации винилацетата в присутствии пероксида бензоила.

32. Написать механизм радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила.

33. Написать механизм радикальной полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила.

34. Написать механизм катионной полимеризации стирола в присутствии комплекса $\text{VF}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

35. Написать механизм получения полибутадиена в присутствии металлического натрия.

36. Написать механизм полимеризации полипропилена в присутствии комплекса $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

37. Написать механизм анионной полимеризации стирола в присутствии амида калия KNH_2 .

38. Написать механизм анионной полимеризации стирола в присутствии бутиллития.

39. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации: а) бензонитрила $\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}\equiv\text{N}$; б) α -метилстирола $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

40. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации: а) 3-метилбутена-1 $\text{CH}_2=\text{CH--CH}(\text{CH}_3)_2$; б) тетрагидрофурана.

41. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации: а) метакрилонитрила $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{--C}\equiv\text{N}$; б) ϵ -капролактама

42. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации акролеина $\text{CH}_2=\text{CH--CH=O}$: а) по типу 1,2-присоединения; б) по типу 3,4-присоединения.

43. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации: а) 4-метилпентана-1 $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$; б) метакрилоамида $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{--NH}_2$.

44. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации: а) изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$; б) пропониитрила $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{N}$.

45. Написать элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации: а) трифторацетонитрила $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{N}$; б) винилацетата $\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$.

46. Особенности химических реакций полимеров в сравнении с низкомолекулярными аналогами. Классификация химических реакций полимеров.

47. Проявление специфики полимерного состояния вещества в химических реакциях.

48. Основные реакции, протекающие при термическом воздействии на полимеры. Характеристика реакций, приводящих к снижению механических свойств полимеров (процессы «старения» полимеров)

49. Действие света и ионизирующих излучений на полимеры.

50. Механохимия полимеров.

51. Деструктивное действие химических агентов и агрессивных сред на полимеры.

52. Характеристика процесса окисления полимеров. Механизм и кинетические закономерности. Ускорители и ингибиторы окисления полимеров. Стабилизация полимеров для защиты от старения.

53. Галогенирование полимеров.

54. Примеры реакций присоединения у ненасыщенных полимеров.

55. Изомерные превращения при химических реакциях полимеров.

56. Межмакромолекулярные реакции полимеров. Формирование сетчатых структур. Общие сведения и классификация.

57. Основные параметры и характеристики сетчатых структур в полимерах.

58. Химические реакции синтеза сетчатых структур полимеров (реакции функциональных групп макромолекул, реакции макромолекул с низкомолекулярными реагентами).

59. Химические реакции синтеза сетчатых структур полимеров (реакции свивания полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий).

60. Химические реакции синтеза сетчатых структур полимеров (процессы вулканизации эластомеров).

61. Взаимопроникающие сетки. Механизм формирования.

62. Конфигурация и конформация полимерной цепи.

63. Природа гибкости полимерных молекул. Гибкость термодинамическая и кинетическая.

64. Тепловое движение в полимерах. Понятие сегмента.

65. Факторы, определяющие гибкость макромолекул.

66. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.

67. Упругая и пластическая деформация полимеров.
68. Высокэластическая деформация полимеров. Изменение термодинамических параметров при деформации.
69. Статистическая термодинамика гибких макромолекул.
70. Равновесный модуль эластичности.
71. Релаксационные свойства полимеров. Общие закономерности релаксации. Релаксация напряжения в полимерах.
72. Ползучесть полимеров.
73. Механический гистерезис полимеров.
74. Релаксационные явления при многократных циклических деформациях.
75. Температурно-временная аномалия в полимерах.
76. Спектр времен релаксации полимеров.
77. Надмолекулярная структура аморфных полимеров.
78. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров.
79. Процесс стеклования полимеров.
80. Механические свойства стеклообразных полимеров.
81. Явление хрупкости полимерных стекол.
82. Типы реологического поведения полимеров.
83. Закон течения полимеров. Механизм течения полимеров.
84. Аномалия вязкости расплавов полимеров.
85. Температурная зависимость вязкости.
86. Температура текучести и интервал $T_f - T_c$.
87. Влияние эластичности на течение полимеров.
88. Типы кристаллических структур в полимерах.
89. Кинетика кристаллизации полимеров. Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию.
90. Кристаллизация полимеров при растяжении.
91. Механические свойства кристаллических и кристаллизующихся полимеров.
92. Ориентация макромолекул и ориентированные полимеры.
93. Общая характеристика прочности полимеров.
94. Механизм разрушения полимеров. Теория Гриффита.
95. Разрушение полимеров длительно действующей постоянной нагрузкой. Кинетическая теория прочности.
96. Влияние структуры полимера и условий испытания на прочность.
97. Термомеханический метод исследования полимеров. Термомеханические кривые аморфных, кристаллических и отверждающихся полимеров.
98. Особенности растворения полимеров. Ограниченное и неограниченное набухание.

99. Факторы, определяющие растворимость полимеров (природа полимера и растворителя, молекулярная масса, гибкость цепи, фазовое состояние, наличие поперечных химических связей, температура).

100. Свойства растворов полимеров (свойства, общие с растворами низкомолекулярных веществ и специфические).

101. Концентрированные растворы полимеров. Явление пластификации.

102. Пластификация полимеров (правило мольных и объемных долей).

103. Физико-химические основы подбора пластификатора.

104. Смеси полимеров. Термодинамическая и эксплуатационная совместимость полимеров.

105. Свойства смесей полимеров.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.

2. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострикина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

3. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.

4. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1979. – 352 с.

5. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Ф. Куренкова – М.: Химия, 1990. – 153 с.

6. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 368 с.

Дополнительная

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович. – Минск: БГТУ, 2010. – 98 с.

2. Бартнев, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартнев, З. Я. Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.

3. Перепечко, И. И. Введение в физику полимеров / И. И. Перепечко. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

4. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, В. Н. Кашаева. – М.: Высшая школа, 1988. – 151 с.

5. Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Советская энциклопедия,

1972–1977. – 3 т.

6. Химия и физика высокомолекулярных соединений / Н. И. Дувакина [и др.] – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. – 283 с.

7. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А. А. Стрепихеев, В. А. Деревницкая. – М.: Химия, 1976. – 437 с.

8. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 461 с.

9. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.: Химия, 1979. – 235 с.

10. Липатов, Ю. С. Взаимопроникающие полимерные сетки / Ю. С. Липатов, Л. В. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1979. – 159 с.

11. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 283 с.