

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1978

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОЮЗ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ (ИЮПАК)

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИССИЯ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ МАКРОМОЛЕКУЛ *

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИНОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ПОЛИМЕРАМ ** 1974

Введение

В интенсивно развивающейся науке о полимерах в последние десятилетия особое значение приобрели концепции, основанные на структурных подходах. Как следствие этого, возникла необходимость уточнения многих основных определений. Настоящий документ дополняет и приводит в соответствие с требованиями сегодняшнего дня часть документов 1952 года подкомиссии по номенклатуре при Макромолекулярной Комиссии ИЮПАК [1 а, б, в, г] и более поздних годов, в том числе документов настоящей Комиссии [2].

Несмотря на то, что фундаментальные и прикладные области полимерной науки существенным образом перекрываются, настоящий документ предназначен, в первую очередь, для работающих в ее фундаментальных областях. Определение терминов, касающихся пластмасс, можно найти в рекомендациях ИСО [3].

Для того чтобы сформулировать концепции ясным и четким образом, необходима определенная формализация основных определений. Вместе с тем нельзя не учитывать реальности науки о полимерах. Действительно, реальные полимеры в большей или меньшей степени отличаются от своих идеализированных моделей как на молекулярном уровне, так и на уровне свойств в блоке. В предлагаемых определениях указанные различия не учитываются. Тем не менее, данные определения могут быть использованы для описания большинства структурных особенностей реальных полимерных молекул.

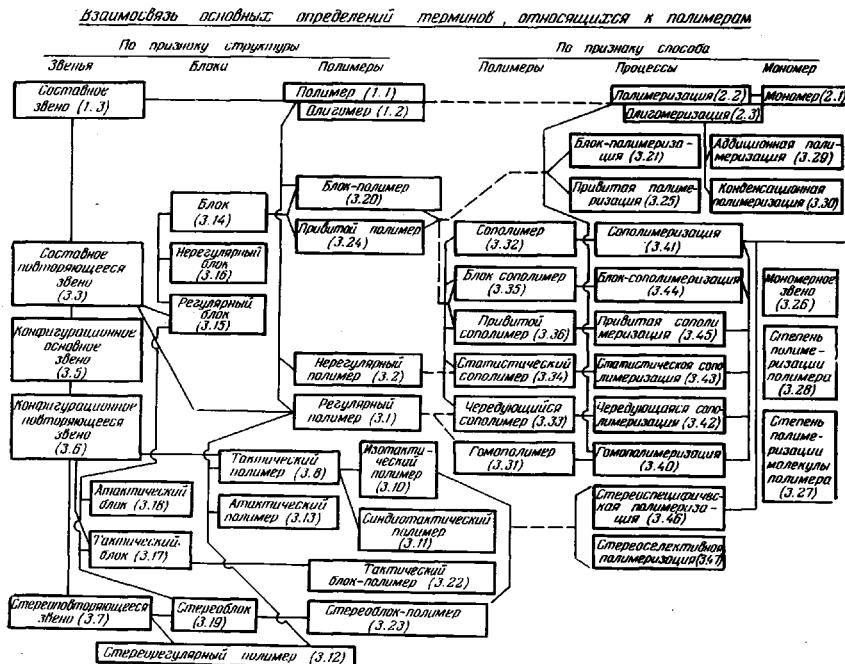
Все рассматриваемые определения разделены на две группы. Одна группа основана на структуре полимерных молекул, а другая — на типе процессов (способов) образования полимерных веществ. Первая группа определений называется «по признаку структуры», а вторая — «по признаку способа». Первичное определение термина «полимер» принадлежит к структурной группе определений. Вторая группа определений, объединенных по признаку «способ», связана с первичным определением «полимера» посредством терминов «полимеризация» и «мономер». Все остальные определения являются производными указанных выше.

* Состав комиссии, подготовившей настоящий документ: К. Л. Ленинг (председатель), П. Коррадини, Л. К. Кросс, Р. Б. Фокс, В. В. Коршак, Н. А. Плата, В. Ринг, Д. Сметс, К. Сур, Т. Цурута. В обсуждении принимали участие: Н. Байкелс, В. Н. Коун, Дж. Клайн, К. Либек, О. Вихтерле.

** Опубликовано в Pure and Applied Chemistry, 40, № 3, р. 479—491 (1974), перевод Р. В. Тальрозе, под ред. Н. А. Плата.

ЛИТЕРАТУРА

1. a. IUPAC, J. Polymer Sci., 8, 257, 1952.
б. M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, J. Polymer Sci., 56, 153, 1962.
в. M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, Macromol. Chem., 82, 1, 1965 or Pure Appl. Chem., 12, 645, 1966.
г. M. L. Huggins, P. Corradini, V. Desreux, O. Kratky, H. Mark, J. Polymer Sci., Part B, Polymer Letters, 6, 257, 1968.
2. IUPAC, Information Bulletin, Appendices of Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards, No. 13 (February 1971).
3. ISO Recomendation R 472, 1969.



Основные определения терминов, относящихся к полимерам

Термин

Определение

1. Первичные определения

1.1. Полимер

Вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев, см. определение 1.3), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев
(по признаку структуры)

1.2. Олигомер

Вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удале-

1.3. Составное звено

нии одного или нескольких составных звеньев из его молекул

(по признаку структуры)

Атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера.

(по признаку структуры)

2. Вторичные определения

2.1. Мономер

Вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько составных звеньев

(по признаку способа)

Процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер

(по признаку способа)

Процесс превращения мономера или смеси мономеров в олигомер

(по признаку способа)

3. Производные определения

3.1. Регулярный полимер

Полимер, строение молекул которого может быть описано единственной возможной последовательностью составных звеньев только одного типа

(по признаку структуры)

Полимер, строение молекул которого не может быть описано единственной возможной последовательностью составных звеньев только одного типа

(по признаку структуры)

Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера

(по признаку структуры)

Составное звено, содержащее один или более центров с определенной конкретной стереоконфигурацией

(по признаку структуры)

Составное повторяющееся звено, конфигурация которого определена и известна, по меньшей мере, хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи молекулы полимера
Примечание 1. В регулярном полимере конфигурационное основное звено соответствует составному повторяющемуся звену.

Примечание 2. Два конфигурационных основных звена называются энантиомерными, если одно является зеркальным отображением другого в плоскости, проходящей через связи, образующие основную цепь

(по признаку структуры)

Наименьшая последовательность одного, двух или более конфигурационных основных звеньев, определяющая повторение конфигурации в одном или нескольких центрах стереоизомерии основной цепи молекулы полимера

(по признаку структуры)

3.6. Конфигурационное повторяющееся звено

3.7. Стереоповторяющееся звено	Конфигурационное повторяющееся звено с определенной и известной конфигурацией во всех центрах стереоизомерии основной цепи молекулы полимера (по признаку структуры)
3.8. Тактический полимер	Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев только одного типа (по признаку структуры)
3.9. Микротактичность *	Порядок в последовательном расположении конфигурационных повторяющихся звеньев в основной цепи молекулы полимера (по признаку структуры)
3.10. Изотактический полимер	Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных основных звеньев (содержащих хиральные или прохиральные атомы в основной цепи) только одного вида Примечание. В макромолекуле изотактического полимера конфигурационное повторяющееся звено идентично конфигурационному основному звену (по признаку структуры)
3.11. Синдиотактический полимер	Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано чередующейся последовательностью конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерными друг по отношению к другу Примечание. В синдиотактическом полимере конфигурационное повторяющееся звено состоит из двух конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерными друг по отношению к другу (по признаку структуры)
3.12. Стереорегулярный полимер	Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано одной единственной последовательностью стереоповторяющихся звеньев только одного вида (по признаку структуры)
3.13. Атактический полимер	Регулярный полимер, молекулы которого содержат равные количества возможных конфигурационных звеньев, статистически распределенных вдоль цепи (по признаку структуры)
3.14. Блок	Участок полимерной цепи, содержащий большое количество составных звеньев и характеризующийся по меньшей мере хотя бы одним структурным или конфигурационным параметром (признаком), не присущим соседним фрагментам цепи. Примечание. Определения, касающиеся полимера, могут быть также отнесены и к блоку (по признаку структуры)

* В русском переводе термин «тактичность» заменен термином «микротактичность», поскольку первый имеет другой общеупотребительный смысл. (Прим. ред.)

3.15. Регулярный блок	Блок, строение которого может быть описано одной единственной последовательностью составных повторяющихся звеньев только одного вида
3.16. Нерегулярный блок	Блок, строение которого не может быть описано одной единственной последовательностью составных повторяющихся звеньев только одного вида
3.17. Тактический блок	(по признаку структуры) Регулярный блок, строение которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев только одного вида
3.18. Атактический блок	(по признаку структуры) Регулярный блок, содержащий равные количества возможных конфигурационных основных звеньев, статистически распределенных внутри блока
3.19. Стереоблок	(по признаку структуры) Регулярный блок, строение которого может быть описано одной единственной последовательностью стереоповторяющихся звеньев одного вида
3.20. Блок-полимер	(по признаку структуры) Полимер, молекулы которого состоят из линейно связанных друг с другом блоков. Блоки соединены либо непосредственно друг с другом, либо через составное звено, не являющееся частью блоков
3.21. Блок-полимеризация	(по признаку спосаба) Полимеризация, в ходе которой образуется блок-полимер
3.22. Тактический блок-полимер	(по признаку спосаба) Полимер, молекулы которого состоят из линейно связанных между собой тактических блоков
3.23. Стереоблок-полимер	(по признаку структуры) Полимер, молекулы которого состоят из линейно связанных между собой стереоблоков
3.24. Привитой полимер	(по признаку структуры) Полимер, молекулы которого содержат один или более видов блоков, присоединенных к основной цепи в виде боковых цепей. Последние по своим структурным или конфигурационным параметрам отличаются от составных звеньев основной цепи за исключением точек разветвления
3.25. Прививочная полимеризация	(по признаку структуры) Полимеризация, в ходе которой образуется привитой полимер
3.26. Мономерное звено («мер»)	(по признаку спосаба) Наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в процессе полимеризации
3.27. Степень полимеризации молекулы полимера	(по признаку спосаба) Число мономерных звеньев в молекуле полимера

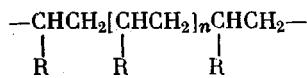
3.28. Степень полимеризации полимера	Среднее значение степени полимеризации молекул полимера (по признаку способа) Примечание. Должен быть указан способ усреднения, например среднечисловая степень полимеризации
3.29. Аддиционная полимеризация	Полимеризация с участием повторяющегося процесса присоединения (по признаку способа)
3.30. Конденсационная полимеризация. Поликонденсация	Процесс образования полимера путем многократно повторенной конденсации (т. е. с выделением низкомолекулярного продукта) (по признаку способа)
3.31. Гомополимер	Полимер, образованный исходя из мономера одного типа (по признаку способа)
3.32. Сополимер	Полимер, образованный исходя из мономера более чем одного типа (по признаку способа)
3.33. Чередующийся сополимер	Сополимер, в молекулах которого два типа мономерных звеньев распределены в виде чередующейся последовательности (по признаку способа)
3.34. Статистический сополимер	Сополимер, в молекулах которого два или более типов мономерных звеньев распределены случайным образом вдоль цепи (по признаку способа)
3.35. Блок-сополимер	Блок-полимер, образованный из мономеров более чем одного типа (по признаку способа)
3.36. Привитой сополимер	Привитой полимер, образованный из мономеров более чем одного типа (по признаку способа)
3.37. Биполимер	Полимер, образованный из мономеров двух типов (по признаку способа)
3.38. Терполимер	Полимер, образованный из мономеров трех типов (по признаку способа)
3.39. Тетраполимер	Полимер, образованный из мономеров четырех типов (по признаку способа)
3.40. Гомополимеризация	Полимеризация с образованием гомополимера (по признаку способа)
3.41. Сополимеризация	Полимеризация с образованием сополимера (по признаку способа)
3.42. Чередующаяся сополимеризация	Полимеризация с образованием чередующегося сополимера (по признаку способа)
3.43. Статистическая сополимеризация	Полимеризация с образованием статистического сополимера (по признаку способа)
3.44. Блок-сополимеризация	Полимеризация с образованием блок-сополимера (по признаку способа)

- 3.45. Прививочная сополимеризация**
- 3.46. Стереоспецифическая полимеризация**
- 3.47. Стереоселективная полимеризация**
- Полимеризация с образованием привитого сополимера**
(по признаку способа)
- Полимеризация с образованием тактического полимера**
(по признаку способа).
- Полимеризация смеси различных стереоизомерных молекул мономера, при которой образование полимерной молекулы происходит в результате включения в цепь только одного вида стереоизомеров**
(по признаку способа)

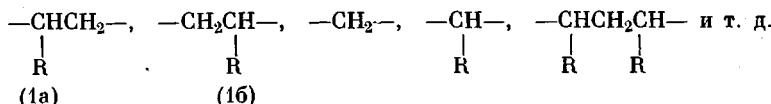
Примеры

Составное звено

В полимерной цепи (1)



можно выделить следующие составные звенья; *



Только два первых составных звена (1a и 1b) являются наименьшими, с помощью которых можно полностью описать полимерную цепь.

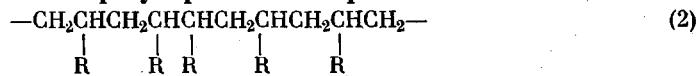
Составное повторяющееся звено

Регулярный полимер

Любое из двух составных звеньев (1a) или (1b) является *составным повторяющимся звеном*, и полимер, строение молекул которого можно описать цепью (1), представляет собой *регулярный полимер*.

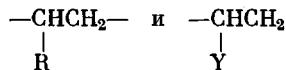
Фрагмент цепи (2)

Нерегулярный полимер

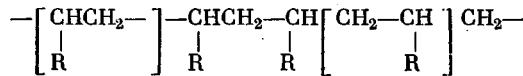


полимерной молекулы не может быть описан одной единственной последовательностью составных звеньев только одного типа, таких как (1a) или (1b). Полимер, в молекулах которого звенья (1a) и (1b) соединены случайным образом, как в цепи (2), является *нерегулярным полимером*.

Полимер, в молекулах которого звенья

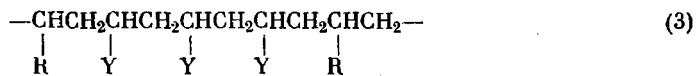


* В настоящих правилах принято обозначение полимерных структур (и соответствующих составных и конфигурационных звеньев) в направлении слева направо. Таким образом, заключенные в скобках составные звенья в формуле

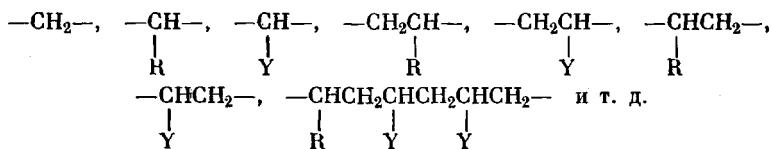


считываются разными, даже несмотря на то, что они образуют один и тот же регулярный полимер.

соединены случайным образом, можно представить следующим фрагментом цепи (3):



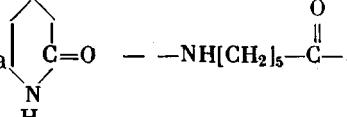
В этом фрагменте цепи находятся следующие составные звенья:



Цепь типа (3) не может быть описана каким-либо только одним из указанных составных звеньев. Поэтому полимер, молекулы которого представлены фрагментом цепи (3), также относится к нерегулярным полимерам.

Мономер

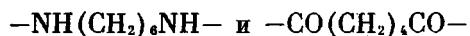
Из молекулы мономера $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ можно построить составные звенья двух типов $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ или $-\text{CHCH}_2-$

Молекула мономера CH_2N_2 может образовать составное звено $-\text{CH}_2-$, а молекула  — $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$.

Конденсацией молекул мономеров $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ можно получить молекулу регулярного полимера

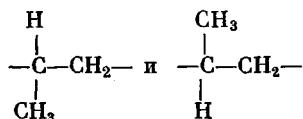


содержащую составные звенья двух типов:



Конфигурационное основное звено

В молекуле регулярного полимера $-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n-$ — полипропилен — составное повторяющееся звено $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, а конфигурационными основными звеньями являются *

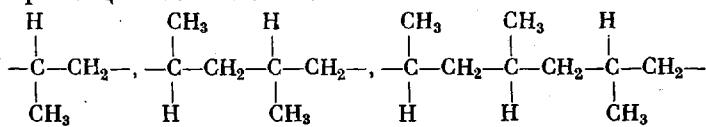


Эти два конфигурационных основных звена энантиомерны друг другу.

* При изображении конфигурационных изомеров принято, что горизонтальные связи лежат ниже плоскости листа, а вертикальные связи — над плоскостью (см. ИЮПАК. Правила фундаментальной стереохимии, J. Org. Chem., 35, 2849 (1970). Правило Е-7.1, Замечание 2). Основные цепи макромолекул изображают горизонтальными связями. Если не оговорено другое, то принято, что изображение конфигурационного основного звена, конфигурационного повторяющегося звена, стереоповторяющегося звена и т. д. дает информацию об относительных конфигурациях. Отсутствие в формуле любой вертикальной и (или) горизонтальной связи при асимметрическом или псевдоасимметрическом атоме углерода, либо при обозначении *цис*-*транс*-изомеров означает, что конфигурация соответствующего центра неизвестна.

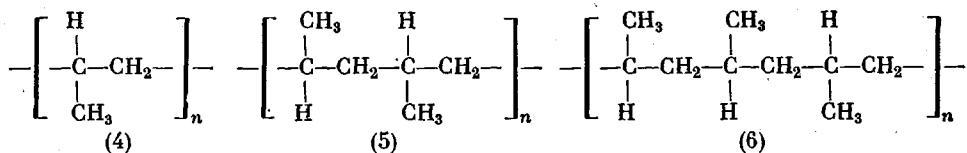
Стереоповторяющееся звено

В стереорегулярном полипропилене можно выделить следующие стереоповторяющиеся звенья



Стереорегулярный полимер

Соответствующими стереорегулярными полимерами являются:



изотактический
полимер

синдиотактический
полимер

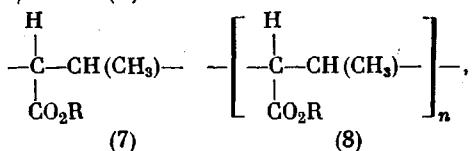
Конфигурационное повторяющееся звено

Тактический полимер

Изотактический полимер

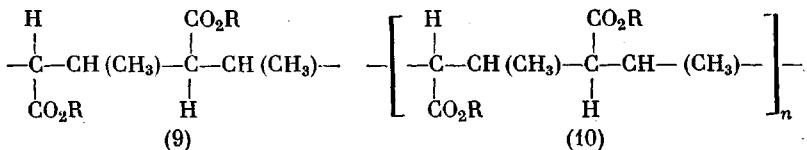
Синдиотактический полимер

Если в полимере $-[\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$ определена и известна конфигурация только одного центра основной цепи в каждом составном повторяющемся звене, как в (7)



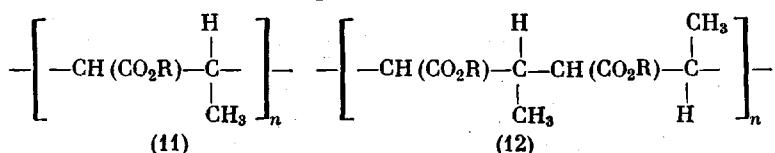
то (7) является конфигурационным повторяющимся звеном, а соответствующий полимер (8) — тактическим (изотактическим полимером).

Другой пример конфигурационного повторяющегося звена (9) представлен ниже:



Соответствующий звену (9) полимер является тактическим (синдиотактическим) полимером (10).

Полимеры, представленные формулами (8) и (10), не являются стереорегулярными, так как в них конфигурация асимметрического центра $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ не определена. Подобно этому примеры (11) и (12) не отвечают стереорегулярным образцам, так как отсутствуют сведения о конфигурации асимметрического центра $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})-$



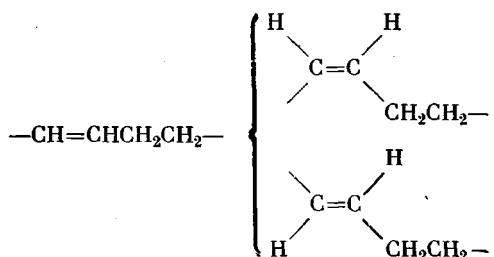
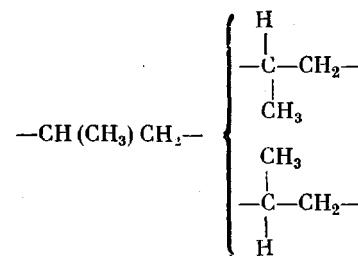
Примеры (4), (5), (6), (8), (10), (11) и (12) соответствуют *тактическим полимерам*. Стереорегулярный полимер всегда является тактическим, но тактический не всегда стереорегулярен, так как в тактическом полимере не требуется знание конфигурации всех центров стереоизомерии.

Атактический полимер

Регулярный полимер, являющийся *атактическим*, имеет статистическое распределение равного количества возможных конфигурационных основных звеньев, соответствующих составным повторяющимся звеньям.

Например,

составное повторяющееся конфигурационные основные звено



Блок

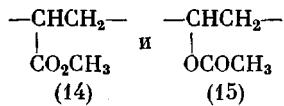
Регулярный блок

Блок-полимер

В молекуле полимера



A_k, B_l, A_m, B_n — блоки, и каждый блок является регулярием. В молекуле блок-полимера (13) А и В могут быть, например, следующего вида:

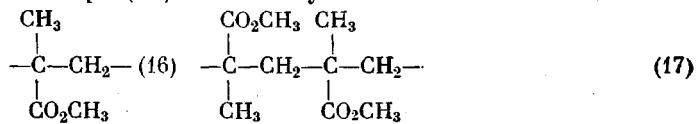


Блок-сополимер

Блок-полимер, молекулы которого состоят из (14) и (15), является *блок-сополимером*, так как (14) и (15) происходят от разных мономеров.

Тактический блок

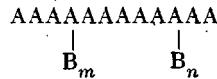
В молекуле блок-полимера (13) А и В могут быть



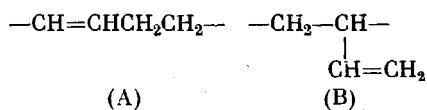
Блоки здесь являются *стереоблоками*. Блок-полимер, молекулы которого состоят из (16) и (17), не является блок-сополимером, так как (16) и (17) происходят от одного и того же мономера.

Привитой полимер
Привитой сополимер

В молекуле *привитого полимера*



A – цепь, B_m и B_n – регулярные блоки, где A – основная цепь, а B_m и B_n – привитые боковые цепи. Звенья A – являются точками разветвления и считаются частью основной цепи. Если A и B происходят из одного и того же мономера как в



то полимер является привитым полимером.

Если молекулы привитого полимера состоят из A -(14) и B -(15), то такой полимер является *привитым сополимером*.