

Тема 3. Поликонденсационные смолы и пластмассы на их основе

Поликонденсация - это реакция образования макромолекул при соединении мономеров между собой, сопровождающаяся отщеплением простых веществ - воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.п.

Механизм реакции

- В процессе поликонденсации могут участвовать как однородные, так и разнородные молекулы. В общем виде эти реакции изображены следующими схемами:
- $x\text{a-A-b} \rightarrow \text{a-(A)}_x\text{-b} + (x - 1)\text{ab}$;
- $x\text{a-A-a} + x\text{b-B-b} \rightarrow \text{a-(A-B)}_x\text{-b} + (2x - 1)\text{ab}$,
- где a и b - функциональные группы.

Особенности реакции поликонденсации:

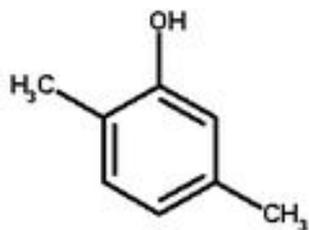
- элементарный состав звена полимера отличается от состава исходного мономера;
- в состав мономерных звеньев должны входить функциональные группы, которые могут взаимодействовать между собой;
- из мономеров с функциональностью более двух образуются полимеры разветвленной или сетчатой структуры;
- поликонденсация - ступенчатый процесс.
- в результате реакции образуются полимерные цепи различной длины, т.е. продукт полидисперсен;

Фенолформальдегидные смолы

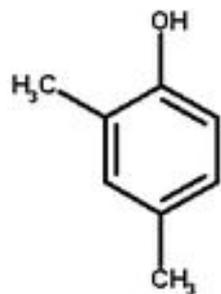
- - первые синтетические полимеры, которые в начале XX в. начали получать методом поликонденсации *фенолов с альдегидами*.
- В качестве *фенольного* сырья применяют **фенол, крезол (метилфенол), ксиленол и резорцин**.
- *альдегидного* - **формальдегид, фурфурол, уротропин и лигнин**.
- Пластмассы на основе фенолформальдегидных смол называют фенопластами.
- В зависимости от условий проведения реакции получают два типа смол: *новолачные и резольные*.



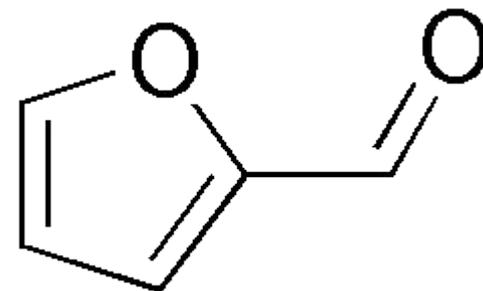
2,6-диметилфенол



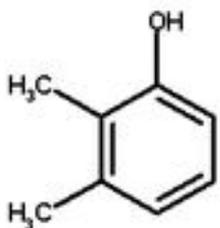
2,5-диметилфенол



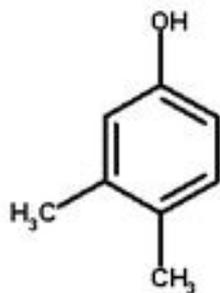
2,4-диметилфенол



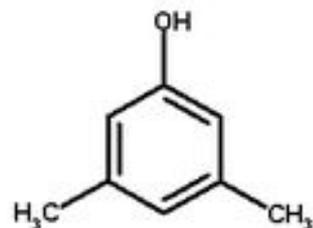
фурфурол



2,3-диметилфенол

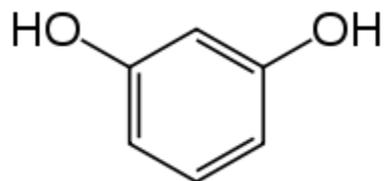


3,4-диметилфенол

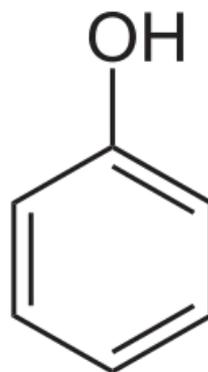


3,5-диметилфенол

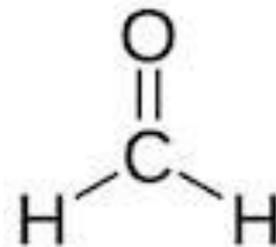
ксиленол



резорцин

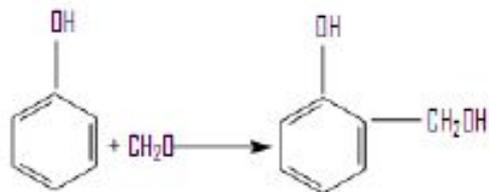


фенол

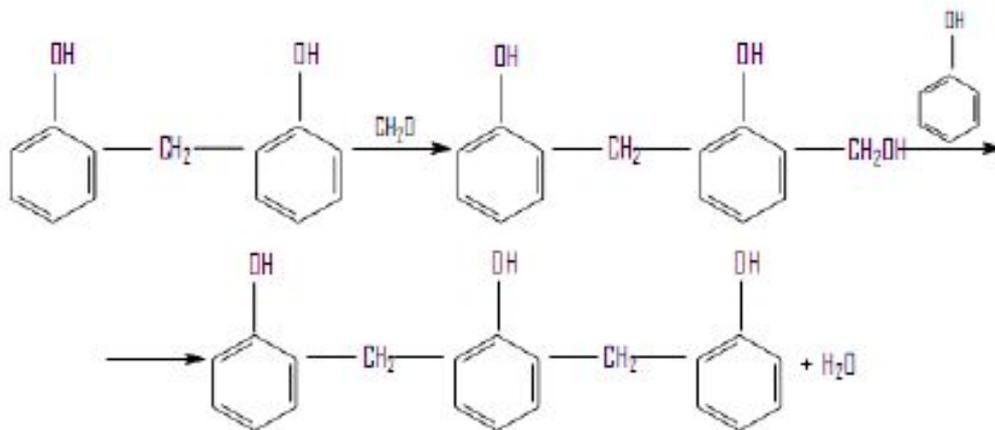
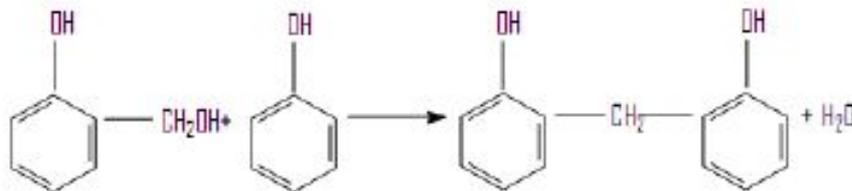


формальдегид

Получение новолачных смол



гидрооксиметилфенол

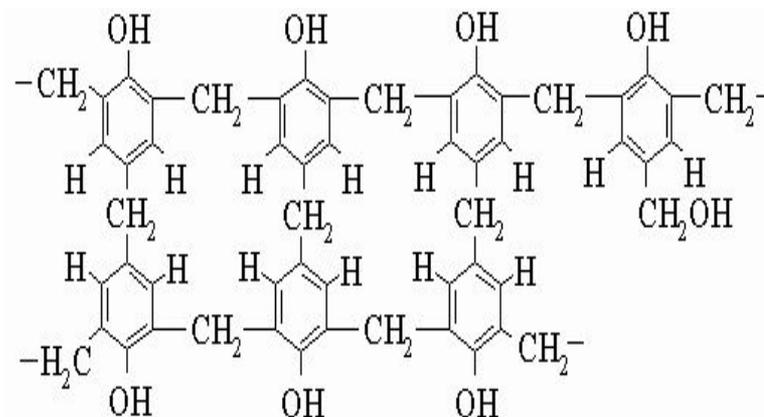
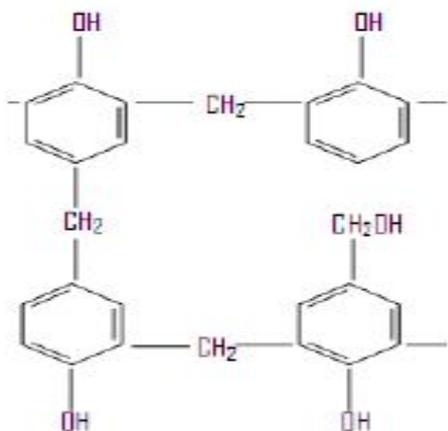
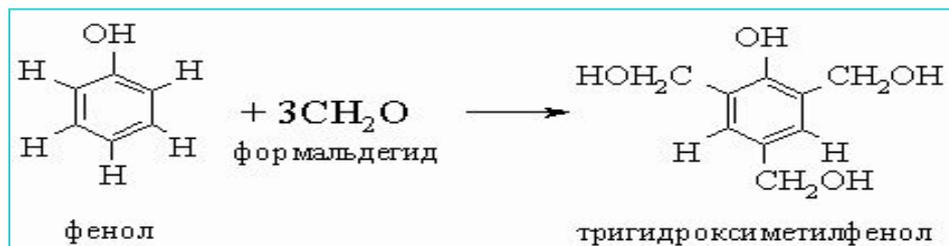


Новолачные смолы получают при избытке фенола в кислой среде.

Новолачная смола – линейный олигомер, термопластичный, твердый, хрупкий, растворимый в спирте, ацетоне.

Получение резольных смол

При избытке формальдегида в щелочной среде образуются резольные смолы.



Резитол имеет сшитую структуру с редкими сшивками, **терморезистентный**: при нагревании размягчается, но не плавится, растворяется в сильнополярных растворителях.

Резит – терморезистентный с частыми сшивками, не разлагается при нагревании и не растворяется в растворителях.

Фенопласты

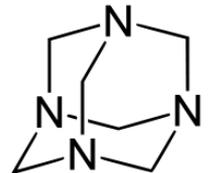
- пластические массы на основе *фенолоальдегидных смол*.

Главные компоненты:

- смола (новолачного или резольного типа), выполняющая роль связующего,
- наполнитель, по виду которого обычно определяют композицию:
порошкообразные наполнители - **пресспорошки**,
волокнистые – **волокниты, стекловолокниты, асбоволокниты**;
листовые – слоистые пластики (**текстолиты, стеклотекстолиты, асботекстолиты**),
бумага – **гетинакс**, древесный шпон – **древеснослоистый пластик**.
порообразователь (пенообразователь) - **фенопенопласты** и ячеистые конструкции, т. н. **сотопласты**.

*В состав фенопластов могут входить также отвердители – главным образом **уротропин** (обязательный компонент в композициях на основе новолачной смолы), ускорители отверждения (СаО или MgO), смазки (жирные кислоты, их соли, парафин), красители, инертные добавки и др.*

уротропин



- По типу наполнителя фенопласты подразделяются на **дисперсно-наполненные (пресспорошки) и армированные.**
- **Фенолформальдегидные смолы** сочетаются с любым порошковым наполнителем.
- В качестве наполнителей в изделиях общетехнического назначения применяют древесную муку.
- Для получения изделий, обладающих высокой термостойкостью, применяют асбестовую муку.
- Повышение водостойкости и диэлектрических свойств достигается кварцевой мукой.
- Для снижения хрупкости изделий на основе фенолформальдегидной смолы ее смешивают с полиамидами или с синтетическим каучуком.

Терморезактивные и термопластичные прессматериалы

- **Прессматериалы**, содержащие смолы, которые отверждаются в процессе прессования изделий, называют **терморезактивными**.
- В результате отверждения связующего вещества изделие приобретает механическую прочность уже в прессформе при температуре прессования и теряет способность размягчаться при повторном нагревании: смола в отвержденном изделии неспособна плавиться и растворяться. Такой процесс отверждения необратим.
- К терморезактивным относятся прессматериалы типа фенопластов, аминопластов содержащие главным образом **поликонденсационные** смолы.
- Прессматериалы, называемые **термопластичными** или **термопластами**, содержат, связующие вещества не отверждающиеся в процессе прессования или литья изделий. В этом случае изделия приобретают механическую прочность только после некоторого охлаждения в прессформе.

Производство фенопластов

- Прессматериалы типа фенопластов изготавливают "сухими" и "мокрыми" методами. При "сухих" методах смола применяется в сухом виде, а при "мокрых" в виде спиртового лака (лаковый способ) или водной эмульсии (эмульсионный способ).
- Переработка фенопластов в изделие производится различными способами. Самым старым и самым распространенным промышленным способом является прямое прессование (называемое также горячим или компрессионным прессованием) применим ко всем видам прессматериалов.
- Способ непрерывного выдавливания применяется для изготовления различных профильных изделий из пресспорошков (трубки, стержни, уголки).
- Армированные фенопласты получают главным образом путем пропитки связующим волокнистых наполнителей.

Свойства пластмасс на основе резольных

СМОЛ

- *Пластмассы имеют высокую теплостойкость, длительно выдерживают 125°C, кратковременно – 170°C.*
- *Выпускаются в основном в виде наполненных пластмасс.*
- *Имеют хорошие физико-механические свойства, но обладают некоторой хрупкостью.*
- *Хорошая химическая устойчивость к воде, кислотам средней концентрации, масло- и бензостойкие, но не устойчивы к щелочам.*
- *Обладают микробиологической стойкостью, т.к. фенол и формальдегид обладают фунгицидными свойствами.*
- *Стойкие к старению, но не обладают светостойкостью.*
- *Окрашиваются в темные цвета, поскольку фенол при окислении приобретает некрасивую рыжую окраску.*
- *Имеют высокие диэлектрические свойства, но не стойкие к электрической дуге, поэтому эти пластмассы ограничено используют для электроустановочных изделий.*
- *Фенол и формальдегид токсичны: фенол имеет специфический запах, поэтому эти пластмассы не используют для изготовления посуды и других изделий, которые контактируют с продуктами.*

Свойства фенопластов

Свойства	Фенопласты с наполнителем				
	порош- ковым	воло- книстым	слоистым		
	фенопласты (карболиты)	волокнит	гетинакс	текстолит	ДСП
Плотность, г/см ³	1,4	1,35...1,45	1,3...1,45	1,3...1,4	1,3...1,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120...128	127...153	150...160	120...125	180
$\sigma_{в}$, МПа	30...60	30...35	60...160	65...100	130...300
$\sigma_{сж}$, МПа	150...190	80...150	160...290	120...250	100...180
$\sigma_{изг}$, МПа	5...7,27	5...8	6...10	12...16	14...28
Модуль упругости E	7000...9000	8500	10800...18000	6500...10000	30000
Ударная вязкость, Дж/см ²	40...60	90...104	80...200	350	170...180

Механические свойства. Фенопласты, обладают хорошими механическими свойствами.

В зависимости от состава и наполнителя могут быть получены твёрдые и прочные материалы или же гибкие высокоэластичные плёнки и волокна.

Если взять так называемую **весовую прочность**, которая представляет собой отношение предела прочности к удельному весу, то для конструкционной стали она будет составлять примерно 1600кг, а для фенопластов – 1650кг.

Антифрикционные свойства.

Многие фенопласты обладают высокими антифрикционными свойствами. Имеются фенопласты, которые могут работать без смазки в течении длительного периода времени.

Теплоизоляционные свойства. Все фенопласты, как правило, плохо проводят тепло. Их коэффициент теплопроводности равен 0,3– 0,4 ккал/м·час °С.

Применение фенолформальдегидных смол

- Применяют их для склеивания столярно-строительных изделий и конструкций; для изготовления древесно-стружечных, твердых и сверхтвердых древесно-волокнистых плит, а также бакелизированной фанеры, древесно-слоистых и бумажно-слоистых пластиков и других слоистых материалов (**фенопластов**).
- Методом литья из этих смол изготавливают различные изделия: фурнитуру для мебели, электротехнические детали и многие другие изделия (**фенолиты**).
- *Фенолформальдегидные смолы содержат свободный фенол, поэтому на организм человека они оказывают вредное влияние.*

Фенопласты относятся к термореактивным пластикам, не горят, не размягчаются в пламени, обугливаются, выделяя запах фенола. Изделия из фенопластов характеризуются высокой тепло-, водо- и кислотостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами и механической прочностью, которая в зависимости от типа наполнителя изменяется в широких пределах.

- **Фаолитом** называется кислотостойкая, пластическая масса, получаемая на основе феноло-формальдегидной резольной смолы и кислотостойкого наполнителя *асбеста, графита и кварцевого песка*.
- Фаолитовая масса, в которой частички наполнителя связаны между собой вязкой растворимой смолой, при термообработке отверждается, становится неплавкой и нерастворимой.
- Большое количество фаолита выпускается в виде полуфабриката неотвержденных листов из которых заводы потребители изготавливают различные изделия и арматуру.
- **Фаолит** нашел широкое применение во многих отраслях промышленности как конструкционный материал. В ряде случаев он заменяет цветные металлы, особенно свинец. Легкость фаолита ($\rho=1.5-1.7 \text{ г/см}^3$), химическая стойкость к кислым агрессивным средам позволяет из него изготавливать стойкую аппаратуру весом в несколько раз меньше металлической.
- **Фаолит** можно применять при более высокой температуре, чем многие другие кислотостойкие пластические массы.

Изделия из фенопластов



Фенолиты

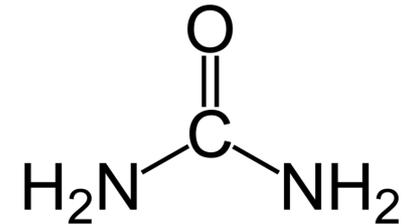
К литым фенопластам относятся резит и неoleyкорит.

Резит - полупрозрачный пластик, окрашенный в красный (под рубин) или желтый (под янтарь) цвет, неoleyкорит - непрозрачный пластик белого (кремового) цвета (под слоновую кость), со временем темнеет. Эти пластики применяют для изготовления пуговиц, пряжек, мундштуков, бус, браслетов, брошей.

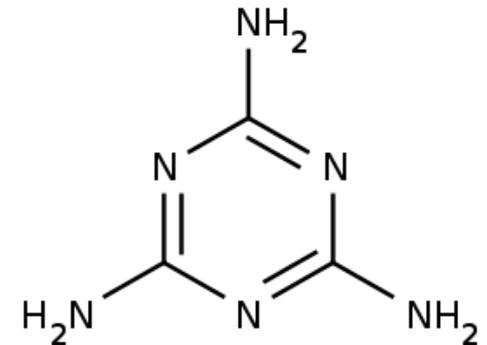


Карбамидные смолы

- продукты поликонденсации **формальдегида с мочевиной (карбамидом)** и её производными: *тиомочевиной, дициандиамидом, меламином и др.*
- Из **карбамидных** смол техническое значение для производства термореактивных пластмасс и клеев получили **мочевиноформальдегидные** смолы и **меламиноформальдегидные** смолы.



Мочевина (карбамид) — химическое соединение, диамид угольной кислоты

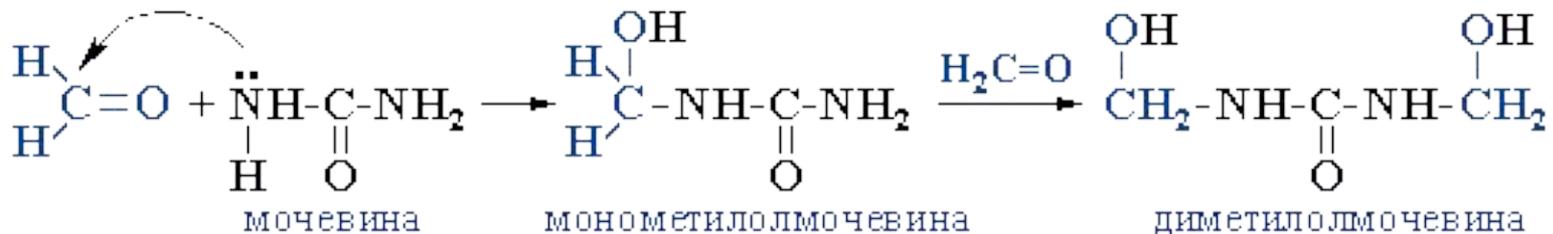


Меламин — триамид циурановой кислоты

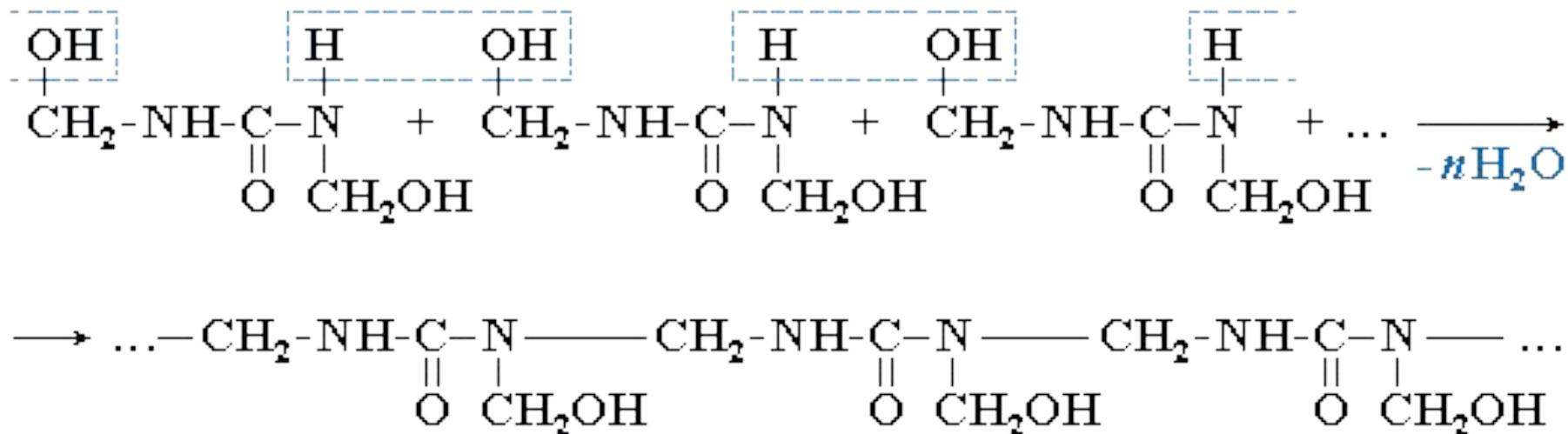
Мочевиноформальдегидные смолы

Взаимодействие мочевины с формальдегидом протекает в несколько стадий, на каждой из которых в зависимости от соотношения реагентов и условий реакции (рН реакционной смеси и температура) могут образовываться продукты, способные к дальнейшим превращениям (метилолмочевины).

- **Первая стадия процесса:** формальдегид взаимодействует с мочевиной по типу нуклеофильного присоединения.
- Нуклеофил – молекула мочевины, содержащая две группы $-\text{NH}_2$ с неподеленной парой электронов на атоме азота.
- В избытке формальдегида реагируют обе эти группы с образованием диметилолмочевины (*метилол* – группа $-\text{CH}_2\text{OH}$).



- *Вторая стадия:* поликонденсация диметилолмочевины с образованием линейного полимера.

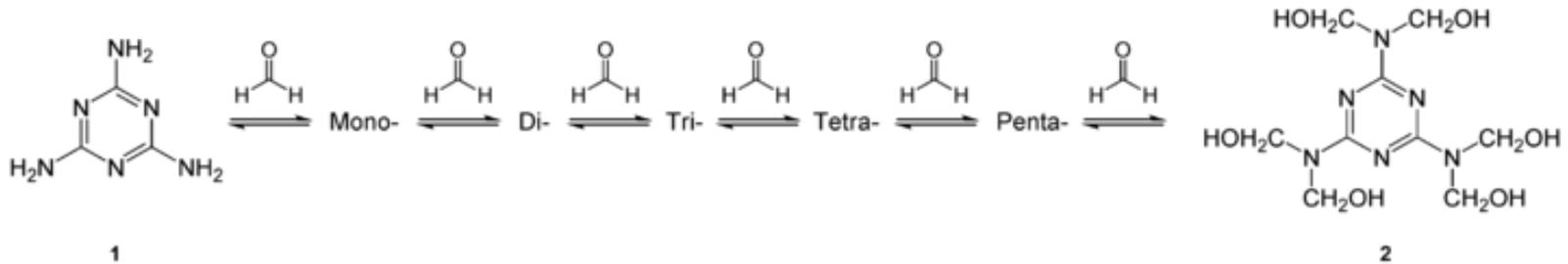


На этой стадии получаемые смолы растворимы в воде и образуют сиропообразные растворы.

При нагревании или в присутствии специальных катализаторов эти смолы постепенно приобретают трехмерную структуру. После этого они становятся неплавкими и нерастворимыми продуктами.

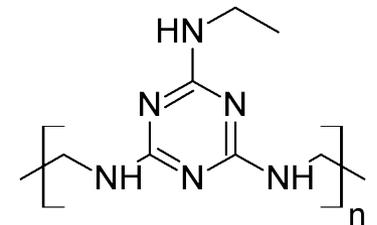
Меламиноформальдегидные смолы

Меламиноформальдегидные смолы образуются при реакции поликонденсации меламина с формальдегидом.



Гидроксиметилированные производные далее реагируют со свободными аминогруппами меламина и метилолмеламинов с образованием метиленовых мостиков. В результате образуются терморезистивные олигомеры при нагревании либо в присутствии каталитических количеств кислот.

Структурная формула меламин-формальдегидной смолы



Свойства карбамидных смол

1. Бесцветны или имеют светлую окраску, светостойки, не имеют запаха, что выгодно отличает их от фенолформальдегидных смол, но последним они уступают по водостойкости: затвердевшие карбамидные смолы от горячей воды несколько размягчаются.
2. Карбамидные смолы не обладают длительной жизнеспособностью: при более или менее продолжительном хранении даже при температуре не выше 18°C в них продолжается реакция поликонденсации, отчего они становятся более вязкими и могут перейти в сшитое состояние. Чтобы повысить жизнеспособность этих смол, их высушивают и хранят в порошкообразном виде.

Применение карбамидных смол

Карбамидные смолы применяют для склеивания древесины, для изготовления клеевых пленок, а также твердых и сверхтвердых древесно-волокнистых, древесно-стружечных плит, пластиков, пенопластов и других материалов. Карбамидные смолы часто называют **аминосмолами**, а пластические материалы на их основе — **аминопластами**.



АМИНОПЛАСТЫ

- — *термореактивные пластические массы на основе мочевино- или меламиноформальдегидных олигомеров, в состав которых входят разнообразные наполнители, отвердители, красители и другие добавки.*

Твердые, жесткие, полупрозрачные и непрозрачные пластики, обладающие хорошей теплостойкостью.

- Поскольку они более светостойки, чем фенопласты, их окрашивают в разнообразные светлые и яркие цвета.
- **Аминопласты** не горят и не плавятся, в пламени обугливаются, выделяя запах аммиака или рыбы. Характерным отличительным признаком этих пластмасс является побеление их в пламени вследствие выгорания красителя.
- Аминопласты бывают двух разновидностей **мочевиноформальдегидные (карбамид)** и **меламиноформальдегидные (мелалит)**.
- **Мелалит** обладает большей твердостью, прочностью, водо- и теплостойкостью, чем карбамид. Он имеет более высокие гигиенические свойства, просвечивает в тонком слое.

Аминопласты

- выпускаются в виде пресс-материалов (порошкообразных, волокнистых), слоистых пластиков, пористых и гранулированных материалов.
- Марочный ассортимент включает 2 типа пресс-материалов — общего назначения и электротехнического назначения каждый из которых состоит из ряда марок.
- **Аминопласты** применяются для изготовления изделий бытового и электроизоляционного назначения — разнообразной посуды и детских игрушек, электробытовых и электротехнических изделий, деталей электродвигателей, переключателей, шахтного оборудования и дугогасящих камер.



Посуда из **меламиноформальдегидных пластмасс** белого цвета; лёгкая; небьющаяся; легко отмываемая; издающая глухой звук при ударе о дерево; может иметь штамп "**melamin**" на обратной стороне.

Меламиновая посуда представляет серьёзную опасность для здоровья и жизни человека в результате того, **формальдегид** способен выделяться в пищу.

Конечно, для его выделения нужны особые условия. Формальдегид активно действует, когда Вы наливаете горячую жидкость в посуду и когда на тарелках имеются механические повреждения от вилок и ножей.

Другую опасность представляет необыкновенно яркий, красочный рисунок на меламиновой посуде. На меламиновом пластике не держатся безвредные красители, которые применяют при росписи фарфора и фаянса. Для украшения посуды из меламинна используются краски с высокой концентрацией тяжёлых металлов: свинца, марганца, кадмия.

Формально меламиновая посуда не запрещена в России, так как считается, что при соблюдении технологии производства и использовании такой **посуды для декоративных целей и непищевых продуктов** она безопасна.

Меламин не входит в перечень материалов, разрешённых Минздравом России для контакта с пищей. Органы Роспотребнадзора если и выдают фирмам санитарно-эпидемиологические заключения на меламиновые изделия (в основном декоративные - вазочки, подставки, подсвечники и т.п.), то в них обязательно пишут: "*Не предназначено для контакта с пищевыми продуктами*".



Существует требование, согласно которому любая посуда и столовые принадлежности из меламинки должны маркироваться штампом «melamine».

Мипора

- жёсткий **пенопласт**, получаемый на основе **мочевиноформальдегидной смолы**.
- Изготавливают механическим взбиванием в аппарате с многолопастной мешалкой водной эмульсии смолы, модифицированной глицерином для снижения хрупкости.
- В качестве пенообразователя применяют нефтяные сульфокислоты, катализатором отверждения служат органические кислоты.
- Полученную пену разливают в металлические формы, где отверждают первоначально при комнатной температуре, а затем в сушильных камерах при 30—50 °С. По другой технологии пену заливают непосредственно в заполняемый объём, где и отверждают при комнатной температуре.
- Готовая продукция — блоки, плиты, крошка.

Свойства мипоры

- Почти в 10 раз легче пробки (*средняя плотность не более 20 кг/м³*);
- Коэффициент теплопроводности *0,03 Вт/(м× К)*.
- Обугливается, но не горит в открытом пламени при 500 °С, а при введении в композицию *антипиренов* не воспламеняется в среде кислорода.
- Обладает значительным водопоглощением и чувствительностью к воздействию агрессивных химических реагентов. При хранении и эксплуатации её защищают целлофаном или полиэтиленовой плёнкой.
- Применяют в качестве *тепло- и звукоизоляционного материала* в строительстве, при изготовлении холодильных установок, хранилищ и сосудов для перевозки жидкого кислорода, как заполнитель пустотелых конструкций в транспортном машиностроении.

Карбамидный клей

- клей на основе **мочевиноформальдегидных** смол и **меламиноформальдегидных** смол (так называемых карбамидных смол), а также их смесей.
- в больших количествах применяют в деревообрабатывающей промышленности при изготовлении фанеры, мебели и др.; используют для склеивания фосфора и металла.
- представляет собой водный раствор карбамидной смолы. Часто в состав клея входит **отвердитель** (щавелевая, фталевая, соляная кислоты или некоторые соли) и **наполнитель** (мука бобовых или злаков, крахмал, древесная мука, гипс и т.п.).
- *Например, клей К-17 состоит из 100 частей (по массе) смолы МФ-17, 7 — 22 частей 10%-ного водного раствора щавелевой кислоты, 6—8 частей древесной муки.*
- может отверждаться как при нагревании, так и при нормальной температуре (только в присутствии отвердителя).

Полиамиды

- твердые полупрозрачные и непрозрачные пластики, размягчающиеся при температуре 150-180°C. Отличаются высокими химической стойкостью, прочностью, устойчивостью к трению, упругостью. Полиамиды плохо воспламеняются, горят синеватым пламенем, издавая запах жженой кости.

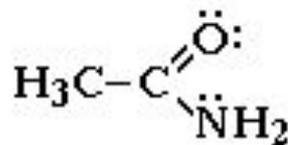


Протеины (белки), такие как шелк, на смену которым пришел нейлон, также являются полиамидами.

Строение полиамидов

- Отличительной чертой полиамидов является наличие в основной молекулярной цепи повторяющейся амидной группы $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$. Различают алифатические и ароматические полиамиды. Известны полиамиды, содержащие в основной цепи как алифатические, так и ароматические фрагменты.

Макромолекулы полиамидов состоят из гибких метиленовых цепочек и регулярно расположенных вдоль цепи полярных амидных групп.

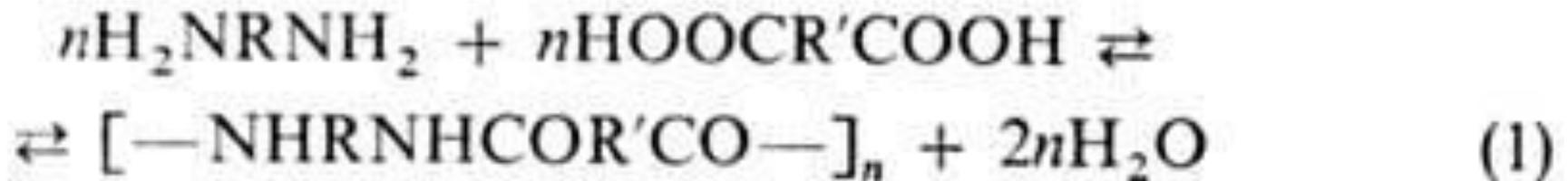


амид уксусной кислоты (ацетамид)

Амиды – функциональные производные карбоновых кислот, в которых гидроксил $-\text{OH}$ в карбоксильной группе $-\text{COOH}$ замещен на аминогруппу $-\text{NH}_2$.

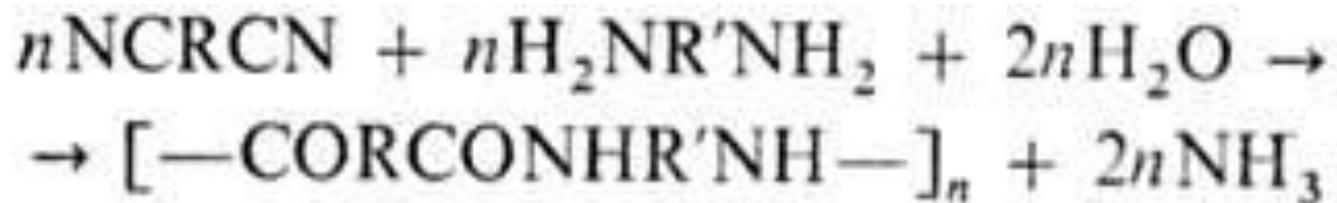
Способы получения полиамидов

1. поликонденсация (эта реакция, называется **полиамидированием**) дикарбоновых кислот (или их диэфиров) и диаминов.



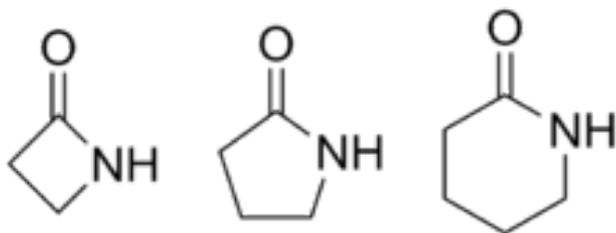
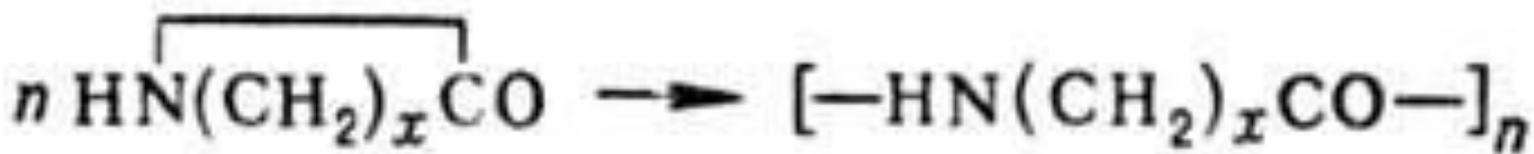
- Поликонденсацию проводят преимущественно в расплаве, реже в растворе высококипящего растворителя или в твердой фазе.
- Для получения полиамидов высокой молекулярной массы из дикарбоновых кислот и диаминов полиамидирование проводят при эквимольных соотношениях исходных веществ.
- Таким образом получают полиамиды идущие на производство волокон типа **анид** (**НАЙЛОН**).

2. Поликонденсация диаминов, динитрилов и воды в присутствии катализаторов. Например кислородных соединений фосфора и бора, в частности смеси фосфористой и борной кислот.
- Процесс проводят при 260-300 °С. Вначале под давлением, периодически выпуская из зоны реакции выделяющийся аммиак. Заканчивают при атмосферном давлении.



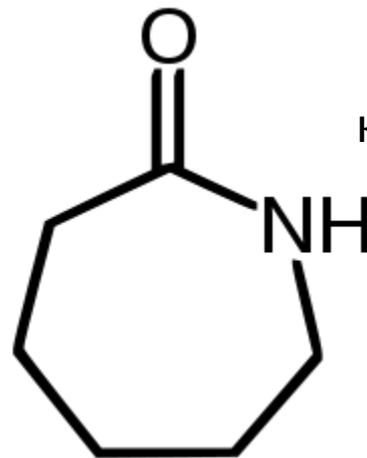
Нитрилы — органические соединения общей формулы $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, формально являющиеся производными синильной кислоты $\text{HC}\equiv\text{N}$.

3. **Полимеризация аминокислот лактамов.** Главным образом, капролактама. Процесс проводят в присутствии воды, спиртов, кислот, оснований и других веществ, способствующих раскрытию цикла, или в присутствии катализаторов, в растворе или расплаве при высокой температуре.



Лактам — циклический амид

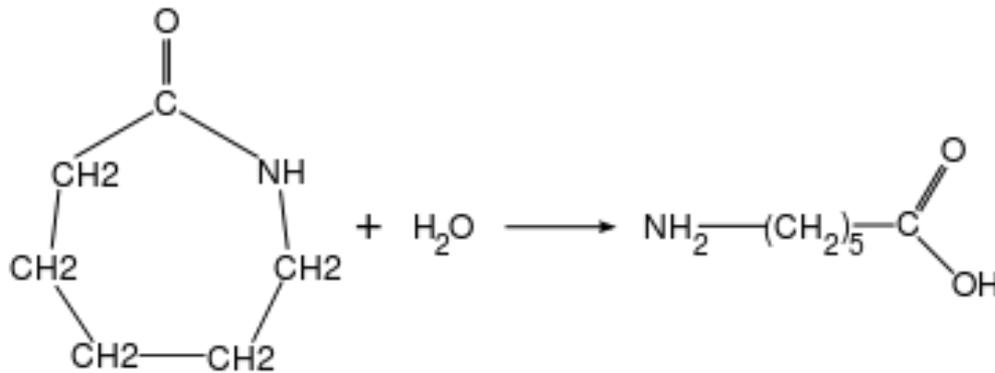
Таким образом получают **капрон** и **энант**.



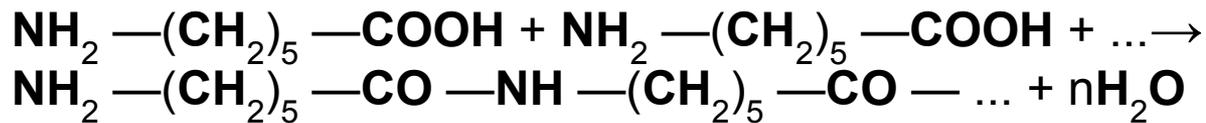
капролактама

Получение капрона

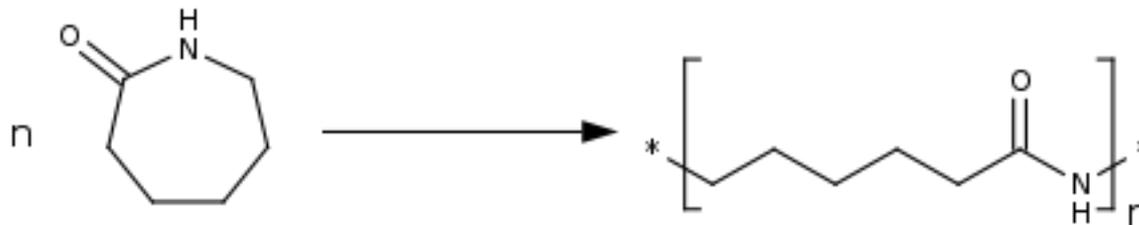
Гидролиз капролактама



Поликонденсация



Упрощенная схема

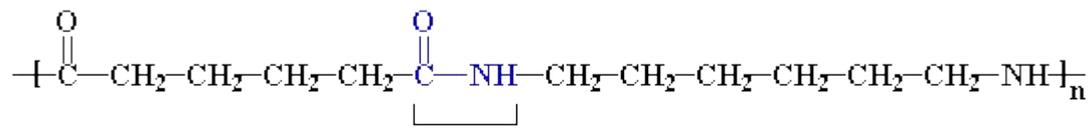


В промышленности его получают из капролактама. Процесс ведется в присутствии воды, играющей роль активатора, при температуре 240-270° С и давлении 15-20 кгс/см² в атмосфере азота.

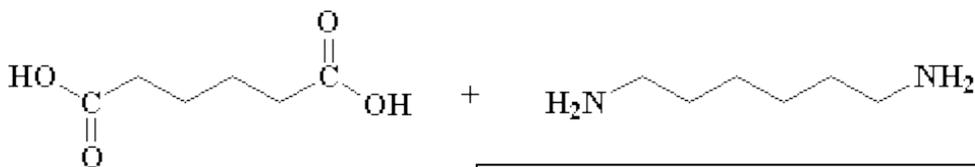
- Полимер образуется благодаря взаимодействию **амино-** и **карбоксильных** групп молекул исходных веществ или благодаря соединению разомкнувшихся молекул **лактама**.
- Для производства стабильных по свойствам полиамидов и регулирования их молекулярной массы процессы ведут часто в присутствии регуляторов молекулярной массы – чаще всего уксусной кислоты.
Они присоединяются к реакционноспособным концевым группам растущей цепи и блокируют их, прекращая дальнейший рост молекул.

Анид (наилон)

- Амидные группы очень полярны и могут образовывать друг с другом водородные связи. Благодаря этому, а также потому, что основные цепи молекул найлона так регулярны и симметричны, найлоны часто обладают кристаллической структурой, поэтому они образуют очень качественные волокна.



Амидная группа



адипиновая кислота

гексаметилендиамид

Получение найлона

Наилон 6,6

- Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию, обусловленному водородными связями между группами –**CO-NH-**, полиамиды представляют собой труднорастворимые высокоплавкие полимеры с температурой плавления 180-250°C.
- Полиамиды применяются прежде всего для получения синтетического волокна. Вследствие нерастворимости в обычных растворителях прядение ведется сухим методом из расплава с последующей вытяжкой.
- Хотя полиамидные волокна прочнее натурального шелка, трикотаж и ткани, изготовленные из них, значительно уступают по гигиеническим свойствам из-за недостаточной гигроскопичности полимера.
- Полиамиды используются для производства технических тканей, канатов, рыболовных сетей. Шины с каркасом из полиамидного корда более долговечны. Полиамиды перерабатываются в очень прочные конструкционные изделия методами литья под давлением, прессования, штамповки и выдувания.

Капрон, анид, энант

Полиамидные волокна отличаются высоким относительным разрывным усилием при растяжении, они стойки к истиранию, многократному изгибу, обладают высокой химической стойкостью, морозостойкостью, устойчивостью к действию микроорганизмов.

Основными их недостатками являются низкие гигроскопичность (3,5—5%) и светостойкость, высокая электризуемость и малая термостойкость. При нагревании до 160°C их прочность снижается почти на 50%.

В результате быстрого «старения» они желтеют на свету, становятся ломкими и жесткими.



Используется **капрон** для изготовления тканей, трикотажа - женских колготок, тонких кружев и других изделий, широко используется в виде объемной пряжи, текстурированных и профилированных нитей. **Анид** вырабатывается в ограниченном количестве, применяется главным образом для технических целей, частично в производстве искусственного меха и тканей. **Энант** - разновидность синтетического волокна из полиамидов; используется для производства корда, электроизоляционных материалов, текстильных изделий

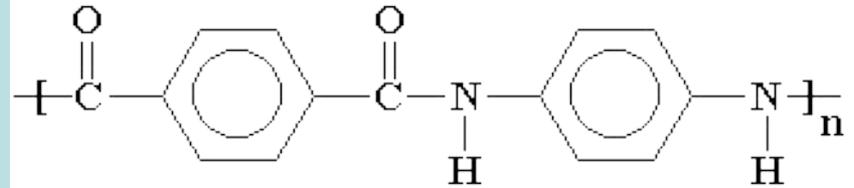
Арамиды

- Ароматические полиамиды, образующие синтетическое волокно высокой механической и термической прочности.
- Состоят из бензольных колец, соединённых друг с другом через группу **-NH-CO-** прочными химическими связями, обеспечивающими высокую механическую прочность всего волокна.
- Между водородными и кислородными атомами молекул соседних цепей образуются слабые водородные связи, не играющие особой роли.

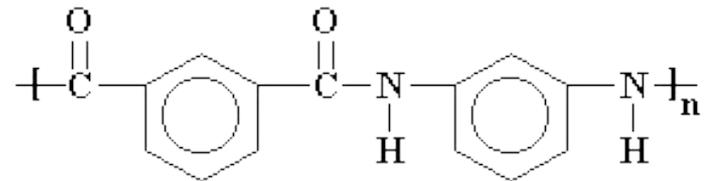
Арамиды

ЭТО СЕМЕЙСТВО ПОЛИАМИДОВ, ВКЛЮЧАЮЩЕЕ *Номекс* и *Кевлар*.

- *Кевлар* является полиамидом, в котором все амидные группы разделены *пара-***фениленовыми** группами, то есть амидные группы присоединяются к фенильным кольцам друг напротив друга.
- *Номекс*, содержит *мета-***фениленовые** группы, то есть амидные группы присоединены к фенильному кольцу в позициях 1 и 3.



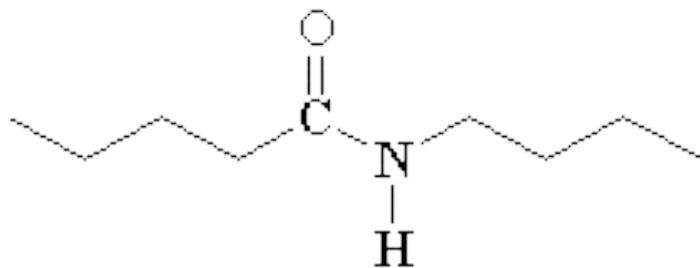
Кевлар



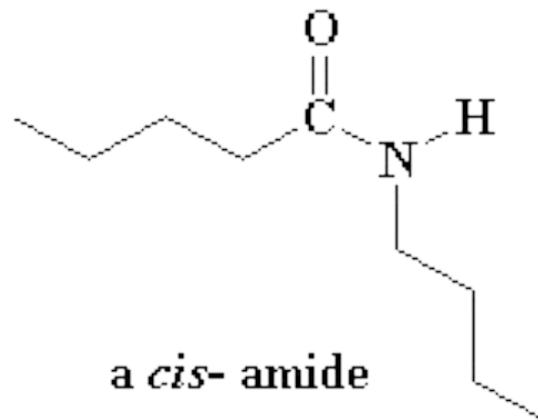
Номекс

Когда все амидные группы в полиамиде (как например, в нейлоне 6,6) находятся в **транс состоянии**, то полимер полностью вытянут в прямую линию. Это как раз то, что нужно для волокон, поскольку длинные прямые, полностью вытянутые макромолекулы более плотно упаковываются в кристаллическую форму, которая и образует волокно.

Но всегда хотя бы некоторая часть амидных связей находится в **цис-состоянии**. Поэтому макромолекулы **нейлона 6,6** никогда не становятся полностью вытянутыми.



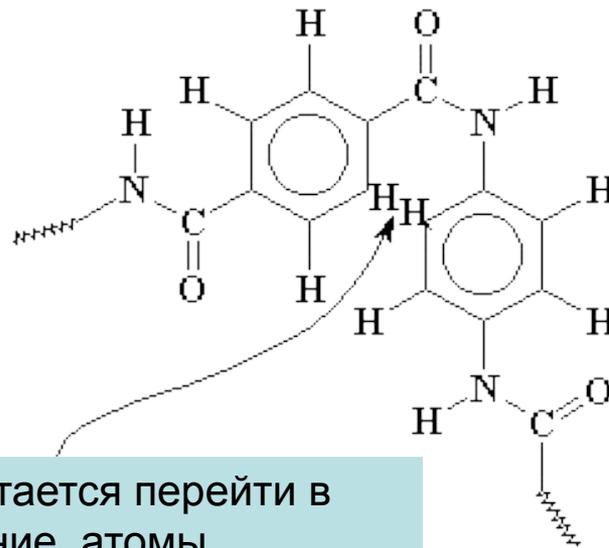
a *trans*- amide



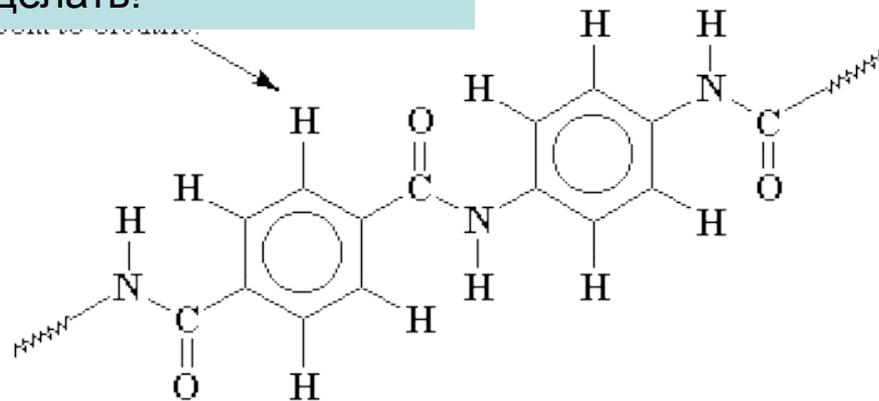
a *cis*- amide

- Кевлар остается почти полностью в *транс*-состоянии,
- так что он может полностью вытягиваться и образовывать замечательные волокна.

Кевлар обладает высокой прочностью (в пять раз прочнее стали, предел прочности $\sigma_0 = 3620$ МПа). Такая высокая прочность сочетается с относительно малой плотностью — 1400—1500 кг/м³. При нагреве **кевлар** не плавится, а разлагается при сравнительно высоких температурах (430—480 °С).



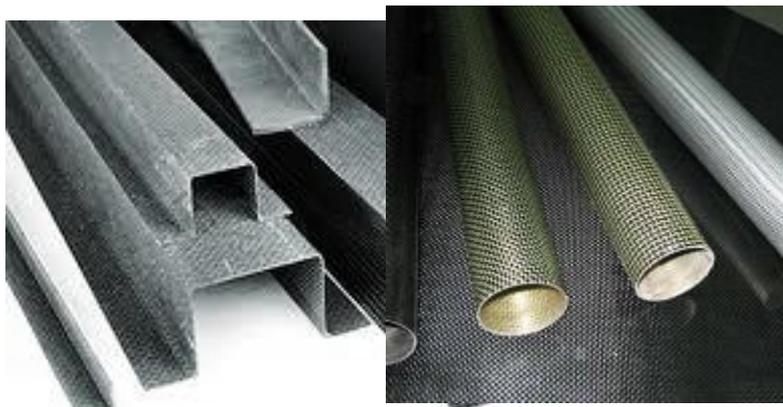
Когда он пытается перейти в *цис*- состояние, атомы водорода в больших ароматических группах мешают ему это сделать!



Применение кевлара

- Изначально материал разрабатывался для **армирования автомобильных шин**.
- Кевлар используют как **армирующее волокно в композитных материалах**, которые получаются прочными и лёгкими.
- Кевлар используется для **армирования медных и волоконно-оптических кабелей** (нитка по всей длине кабеля, предотвращающая растяжение и разрыв кабеля).
- Кевларовое волокно также используется в качестве **армирующего компонента в смешанных тканях**, придающего изделиям из них стойкость по отношению к абразивным и режущим воздействиям, из таких тканей изготавливаются, в частности, защитные перчатки и защитные вставки в спортивную одежду (для *мотоспорта, сноубординга* и т. п.).
- Механические свойства материала делают его пригодным для изготовления **средств индивидуальной бронезащиты (СИБ)** — бронежилетов и бронешлемов, одежды для пожарных.

Изделия из кевлара



Труба ИЗОПЭКС-К (армированная РЕХ-труба) в отличие от обычной **трубы ИЗОПЭКС** покрыта специальным армирующим слоем (*Кевларом*), что позволило увеличить максимальное давление в трубе до 10 атм. при $t = + 95^{\circ}$ и срок эксплуатации до 50 лет

конструкций трубы и соединительные узлы

Капролон



- - электроизоляционный, и конструкционный материал класса полиамидов, заменитель цветных металлов и их сплавов.
- Хорошо обрабатывается фрезерованием, точением, сверлением и шлифованием. Имеет низкий коэффициент трения, может работать без смазки в узлах трения, диэлектрик.
- Из капролона после обработки с помощью станков изготавливают большой перечень деталей, как в новом оборудовании, так и при ремонте различных узлов и механизмов. Капролон отлично заменяет бронзу в узлах вращения подшипников скольжения, а также в других узлах с повышенным трением. Из капролона производят: шкивы и втулки для грузоподъемных механизмов, колеса и ролики для гидравлических тележек, транспортеров, конвейерных линий.
- Капролон обладает очень низким коэффициентом трения по металлу. А высокая устойчивость к износу, в том числе и при работе в среде, имеющей абразивные частицы, позволяет эффективно использовать его в агрессивных условиях.
- Детали из капролона почти на порядок легче стальных и бронзовых изделий, вместо которых они устанавливаются, это позволяет увеличить срок межремонтного пробега в 2 раза. Капролон не корродирует, его применение разрешено при производстве пищевых продуктов и при контакте с питьевой водой.

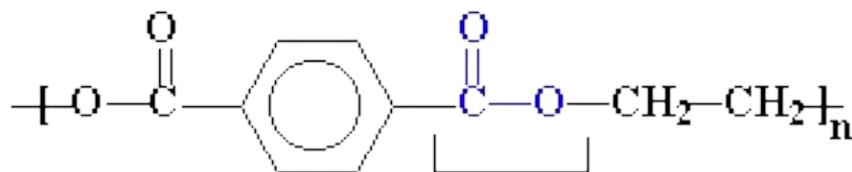
Полиэфирьы

- **Полиэфирьы** или **полиэстерьы** — высокомолекулярные соединения, получаемые поликонденсацией многоосновных кислот или их альдегидов с многоатомными спиртами. Известны природные (янтарь) и искусственные полиэфирьы.
- Они обладают прочностью, стойкостью к действию воды, кислот, бензина, теплостойкостью (до 110°C).
- Материал может быть прозрачным и непрозрачным, бесцветным и окрашенным в различные цвета, с перламутровым эффектом.
- Полиэфирьы могут быть как пластиками, так и волокнами.



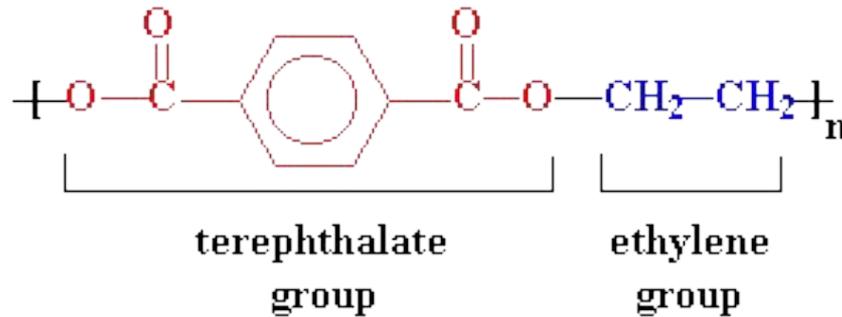
Строение полиэфиров

- Углеводородные основные цепи молекул полиэфиров содержат эфирные связи, отсюда и происходит название полиэфиры.
- Эфирные группы в цепочке полиэфира полярны, причем входящий в состав карбонильной группы атом кислорода несет на себе частичный отрицательный заряд, а связанный с ним карбонильный атом углерода обладает частичным положительным зарядом.
- Положительные и отрицательные заряды различных эфирных групп притягиваются друг к другу. Это позволяет эфирным группам соседних цепочек выстраиваться, образуя при этом кристаллическую структуру. Вот почему полиэфиры могут образовывать прочные волокна.



Эфирная группа

Полиэтилентерефталат

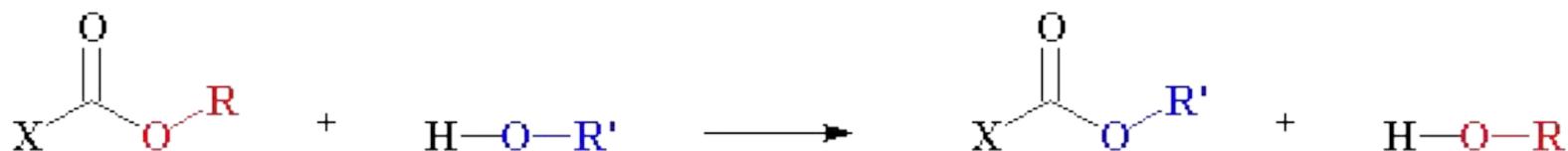


Структура, показанная на рисунке, называется полиэтилентерефталат, сокращенно ПЭТ, поскольку она состоит из этиленовых групп и групп терефталата.

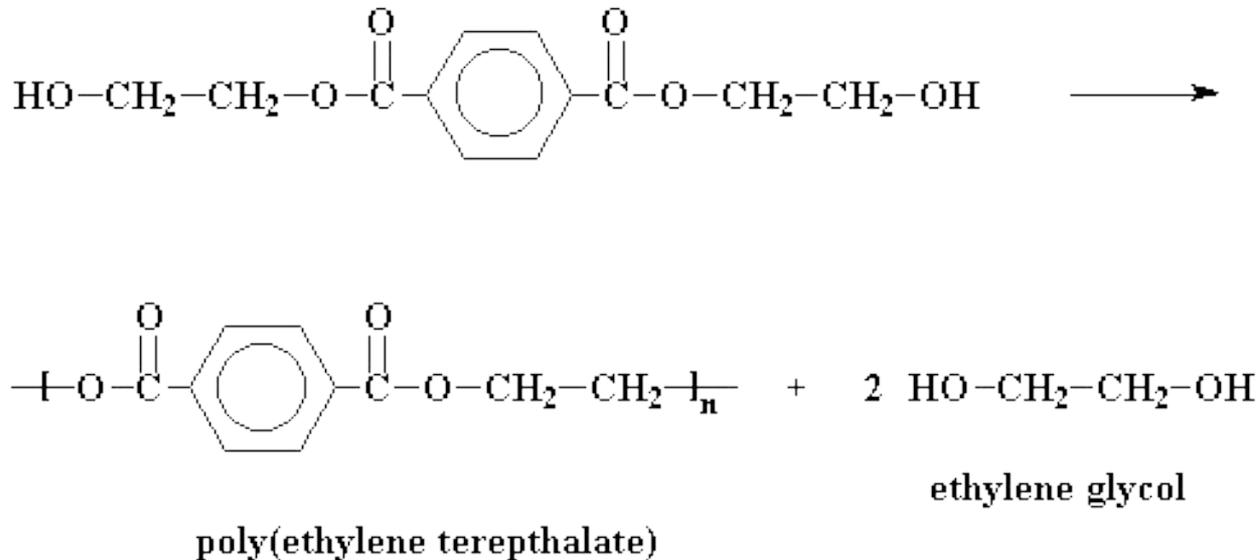
- Молекулярная масса полиэтилентерефталата 20000-40000.
- Фениленовая группа C_6H_4 в основной цепи придает жесткость скелету молекулы полиэтилентерефталата и повышает температуру стеклования и температуру плавления полимерного материала.
- Регулярность строения полимерной цепи повышает способность к кристаллизации полиэтилентерефталата, которая в значительной степени определяет механические свойства готового изделия.
- Степень кристалличности полиэтилентерефталата зависит от способа его получения и обработки.

Переэтерификация

реакция между сложным эфиром и спиртом, в которой группа **-OR** сложного эфира меняется местами с группой **-OR'** спирта, как показано на рисунке внизу.



- Потом **ди-(2-гидроксиэтил)терефталат** нагревается до температуры 270 °С, и вступает в реакцию с образованием полиэтилентерефталата и этиленгликоля в качестве побочного продукта.



Другой способ получения полиэтилентетрафталата: терефталевая кислота и этиленгликоль могут полимеризоваться с образованием полиэтилентерефталата, если их нагреть в присутствии кислотного катализатора.

Свойства ПЭТ

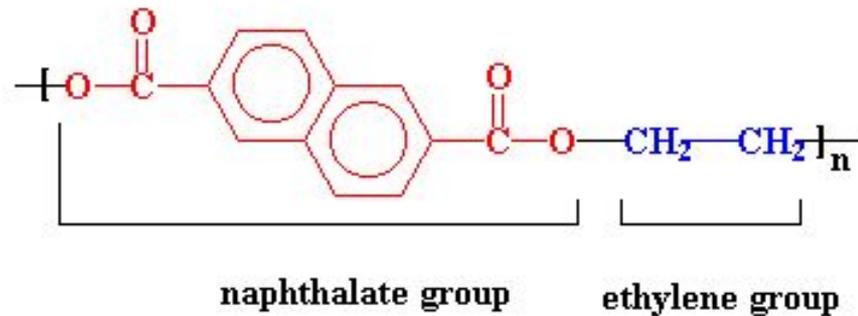
- **Полиэтилентерефталат** обладает высокой **механической прочностью** и **ударостойкостью**, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе и сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ПЭТ отличается низким коэффициентом трения и низкой гигроскопичностью. Разлагается под действием УФ-излучения. Общий диапазон рабочих температур изделий из полиэтилентерефталата от -60 до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- По внешнему виду и по светопропусканию (90%) листы из ПЭТ аналогичны прозрачному оргстеклу (акрилу) и поликарбонату. Однако по сравнению с оргстеклом у полиэтилентерефталата ударная прочность в 10 раз больше.
- ПЭТ – **хороший диэлектрик**, электрические свойства полиэтилентерефталата при температурах до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ даже в присутствии влаги изменяются незначительно.
- ПЭТ обладает **высокой химической стойкостью** к кислотам, щелочам, солям, спиртам, парафинам, минеральным маслам, бензину, жирам, эфиру. Имеет повышенную устойчивость к действию водяного пара. Растворим в ацетоне, бензоле, толуоле, этилацетате, четыреххлористом углероде, хлороформе, метиленхлориде, метилэтилкетоне и, следовательно, листы ПЭТ могут так же хорошо склеиваться, как оргстекло, полистирол и поликарбонат.

Полиэфирное волокно

- — синтетическое волокно, формируемое из расплава полиэтилентерефталата или его производных.
- Достоинства — незначительная сминаемость, отличная свето- и атмосферостойкость, высокая прочность, хорошая стойкость к истиранию и к органическим растворителям;
- недостатки — трудность крашения, сильная электризуемость, жесткость — устраняется химическим модифицированием.
- Применяется, например, в производстве различных тканей, искусственного меха, канатов, для армирования шин, в качестве утеплительного материала.
- Основные торговые названия: лавсан Основные торговые названия: лавсан, терилен Основные торговые названия: лавсан, терилен, дакрон Основные торговые названия: лавсан, терилен, дакрон, тетерон Основные торговые названия: лавсан, терилен, дакрон, тетерон.

Полиэтиленнафталат

- ПЭН обладает более высокой температурой стеклования, чем ПЭТ. Достаточно примешать немного полиэтиленафталата к полиэтилентерефталату, чтобы получить бутылку, которая будет выдерживать высокие температуры намного лучше, чем простой ПЭТ.



Poly(ethylene naphthalate), the polymer that bestows upon us the plastic jelly jar.

- Существует еще два полиэфира, родственных полиэтилентерефталату и выпускаемых в промышленных масштабах. Это **полибулентерефталат (ПБТ)** и **политриметилентерефталат**. Они обычно используются точно так же, как и полиэтилентерефталат, но в некоторых случаях они ведут себя лучше.



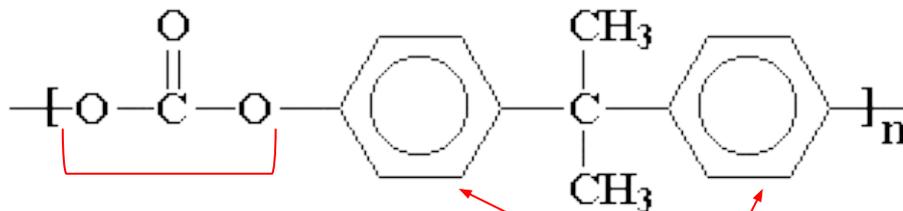
Смола полиэфирная BRE-320K - это специальная разработка для использования в литьевом формовании. Эта полиэфирная смола прекрасно проявляет колор и обладает высоким поглощением используемого наполнителя.

Поликарбонат

Поликарбонат – линейный полиэфир угольной кислоты H_2CO_3 и **ароматического спирта**. Элементарное звено макромолекулы поликарбоната представляет собой два бензольных кольца, соединенных между собой атомом углерода с двумя боковыми метильными группами.

Связь бензольных колец в макромолекулу с одной стороны осуществляется через атом кислорода, с другой стороны через атом углерода в группе OCO , где один из атомов кислорода связывает бензольное кольцо и атом углерода, а второй атом кислорода образует двойную связь с атомом углерода.

Поликарбонат бисфенола А

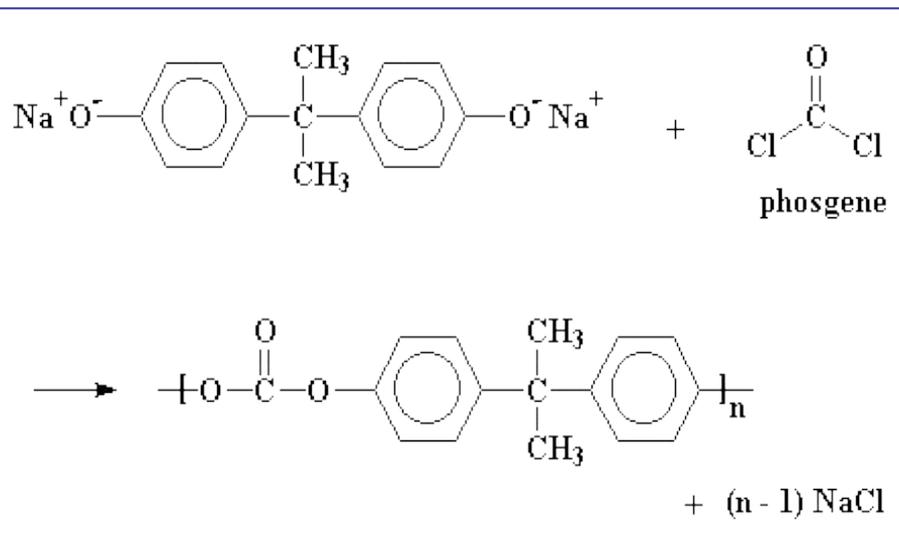
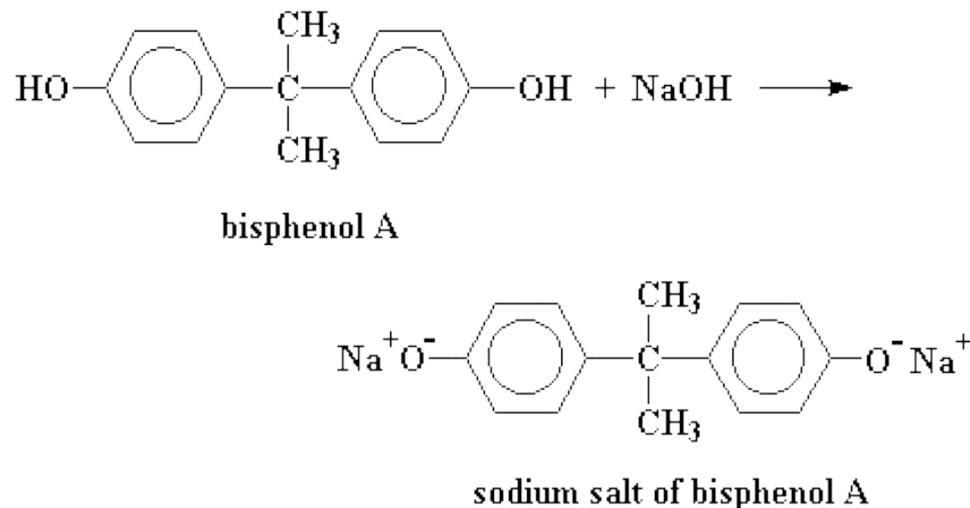


Карбонатная группа

Ароматические звенья

Получение поликарбоната

- В промышленном масштабе поликарбонаты получают при взаимодействии диоксидифенилпропана (**бисфенол А**) и **фосгена**.
- Полимеризация начинается с того, что бисфенол А взаимодействует с гидроксидом натрия, образуя натриевую соль бисфенола А.
- Затем натриевая соль бисфенола А взаимодействует с фосгеном. При этой реакции образуется поликарбонат.



Но к этому методу очень большие претензии у экологов.

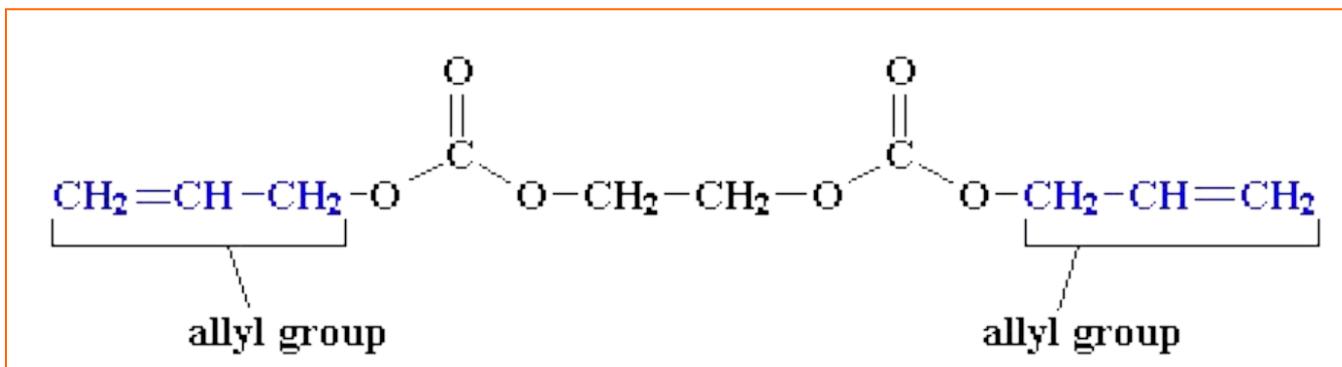
Свойства поликарбоната

- Ароматические звенья создают сильное межмолекулярное взаимодействие, что обуславливает высокую механическую прочность, термическую и химическую стойкость.
- Поликарбонат относится к группе аморфных термопластов, общим внешним признаком которых является высокая прозрачность. При литье под давлением материал остается аморфным. Кристаллическая фаза в поликарбонате присутствует в незначительном количестве.
- Изделия из поликарбоната сохраняют стабильность свойств и размеров в широком интервале температур: от -100 до +135 °С.

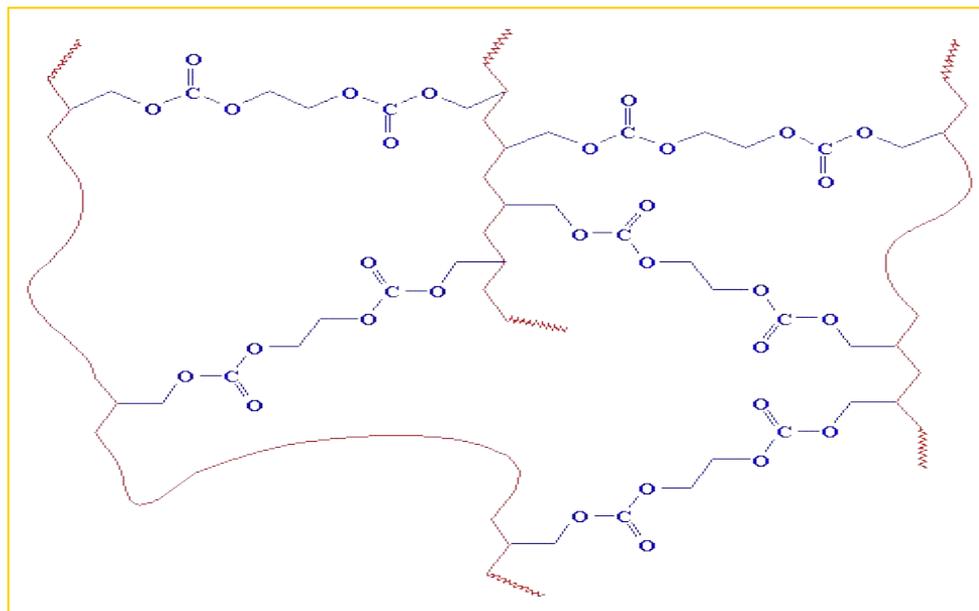
Применение поликарбоната

- **конструкционный термопластичный полимерный материал** - заменитель цветных металлов, сплавов и силикатного стекла.
- Поликарбонат перерабатывают всеми известными для термопластов способами, однако, главным образом – экструзией и литьем под давлением при 230-310 °С.
- *Популярный строительный материал. Используется для создания арочных и купольных конструкций, офисных перегородок, остекления теплиц и т.п.*

- Поликарбонат, полученный из следующего мономера получают методом радикальной полимеризации. Вы видите, что у него на концах молекулы есть две аллильные группы. Эти аллильные группы содержат двойные углерод-углеродные связи.



Эти две аллильные группы становятся частями разных цепей полимера. Таким образом, все цепочки полимера будут связаны между собой, образуя при этом **сшитый** материал, то есть материал с трехмерной структурой.



Этот поликарбонат не только намного легче стекла, но и обладает более высоким *коэффициентом преломления*. Поэтому он используется для изготовления сверхлегких линз для очков. Сшивание делает этот материал очень прочным, так что он не сломается с такой же легкостью, как стекло.

- Существует фундаментальное различие между двумя типами поликарбоната. Поликарбонат, изготовленный из *бисфенола А* является термопластом. Это означает, что в горячем виде он может быть отлит в нужную форму.
- Но поликарбонат, используемый в очках, является термореактивным материалом. Термореактивные материалы не плавятся, и они не могут быть заново отлиты. Они используются для изготовления предметов, которые должны быть действительно прочными и теплостойкими.

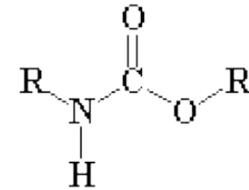
Полиуретаны

- - твердые, механически прочные и химически стойкие полимеры.
- При 180°C они плавятся, горят голубоватым пламенем, издавая резкий запах, и вытягиваются в нити.

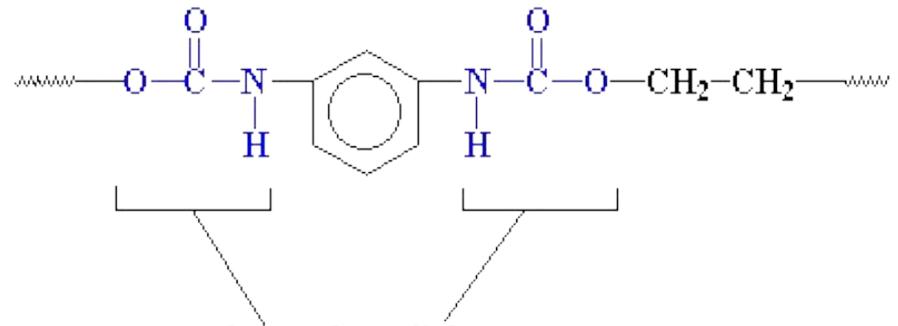


Строение полиуретанов

- Полиуретаны, полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы уретановые группировки
—NH—CO—O—



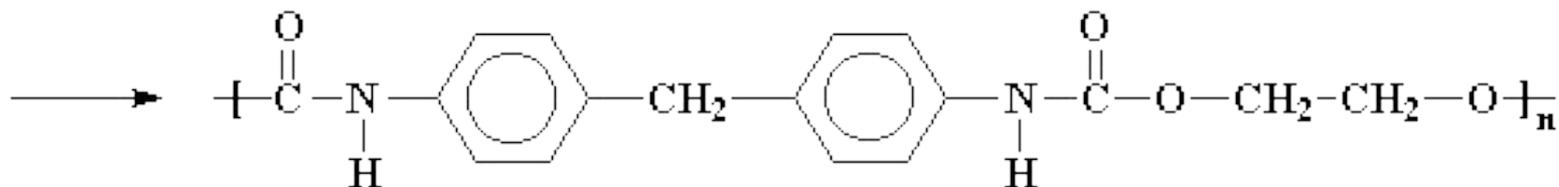
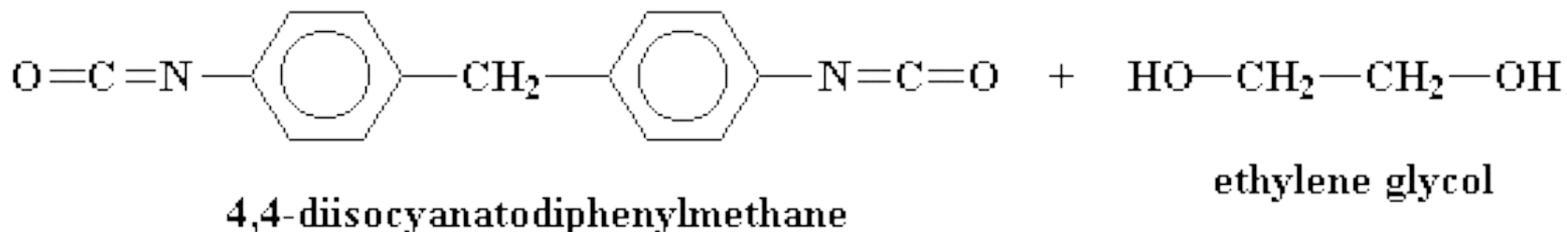
Уретан - эфир кабаминовой кислоты



Уретановые связи в полиуретане

Получение полиуретанов

Полиуретаны можно получать реакциями полиприсоединения и поликонденсации, из которых практическое применение получила реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии диизоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп в молекуле.



Таким образом получают линейные полиуретаны. Реакция идет без выделения побочных продуктов

Реакции полиприсоединения

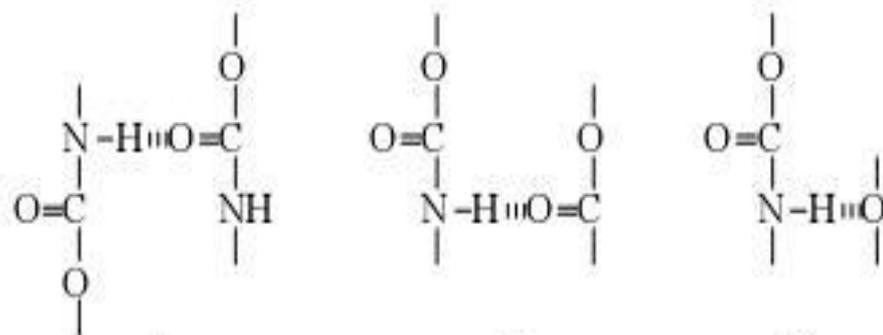
- **Полиприсоединение** – это объединение различных основных молекул в высокомолекулярные продукты *без отщепления третьего вещества*.
- *Реакции полиприсоединения*, как и реакции поликонденсации, протекают по ступенчатому механизму, и многие общие закономерности их синтеза очень схожи.
- Как и при поликонденсации, при реакциях полиприсоединения, *когда применяются в процессах мономеры с функциональностью, равной двум, образуются полимеры линейной структуры, а из мономеров с функциональностью более двух образуются полимеры разветвленной или сетчатой структуры*.

Синтез полиуретанов трехмерного строения

- Для синтеза полиуретанов трехмерного строения используют три-, тетра- и полифункциональные соединения, содержащие несколько **гидрокси-** и **аминогрупп** (например, глицерин, диэтаноламин), или полиизоцианаты. Эти соединения одновременно выполняют роль **удлинителей цепи** и **сшивающих агентов**.
- Кроме того, возможно использование полифункциональных соединений, в структуре которых наряду с реакционно-способными группами присутствуют, например, амидные и мочевиные группы. Таким образом, полиуретаны являются соединениями, в цепи которых имеются не только уретановые, но и другие функциональные группы. Это придает полиуретанам комплекс новых ценных свойств.

- полиуретаны в зависимости от химического строения исходных компонентов могут содержать различные группы. углеводородную ($-\text{CH}-$), простую эфирную ($-\text{O}-$), сложно-эфирную ($-\text{COO}-$), ароматическую ($-\text{C}_6\text{H}_5-$), амидную ($-\text{CONH}-$), уретановую ($-\text{OCONH}-$), которые отличаются степенью полярности, а следовательно, и прочностью образованных ими связей. Прочность этих связей определяется **энергией когезии**, величина которой для перечисленных групп приведена в таблице.
- сильные межмолекулярные связи могут возникать при наличии в полимерах **уретановых** и **амидных** групп.

Группа	Энергия когезии, кДж/моль
$-\text{CH}-$	2,85
$-\text{O}-$	4,19
$-\text{COO}-$	12,15
$-\text{C}_6\text{H}_5-$	16,34
$-\text{CONH}-$	35,61
$-\text{OCONH}-$	36,62



Участие водорода уретановых групп в образовании водородных связей

Свойства полиуретанов

- Наличие межмолекулярных взаимодействий определяет и особенности релаксационного поведения полиуретанов.
- С одной стороны, это существенное снижение механических показателей при многократных воздействиях нагрузок из-за частичного разрушения "физических" связей,
- С другой стороны способность "физических" связей к восстановлению после снятия нагрузки и периода "отдыха";
- Этим объясняется регенерация свойств полиуретанов.

- **Достоинства полиуретанов, определившие быстрое развитие их производства (особенно во вспененной форме):**
- полимеры этого класса обладают уникальным комплексом свойств: высокой прочностью и твердостью в ненаполненном состоянии в сочетании с эластичностью, масло- и бензостойкостью, хорошей адгезией к широкому кругу материалов, радиационной стойкостью и исключительно **высоким сопротивлением истиранию**, по величине которого полиуретаны превосходят большинство известных полимеров.
- **Недостатки полиуретанов:** невысокая стойкость при повышенных температурах и к действию щелочей, накопление остаточных деформаций под действием длительных нагрузок, резкая зависимость физико-механических свойств от перепадов температуры.

Полиуретановые эластомеры

- высокая эластичность
- высокая износостойкость;
- высокие параметры на раздир и разрыв;
- хорошее воспроизведение формы после деформации;
- высокая стойкость к динамическим нагрузкам;
- высокие характеристики поглощения ударов и вибраций;
- высокие масло-бензостойкость и атмосферостойкость;

Эластомеры - полиуретановые эластомеры представляют собой каучукоподобный материал. Высокая прочность, износостойкость, эластичность, абразивостойкость и ряд других качеств позволяют с большим эффектом использовать этот материал практически во всех отраслях промышленности и сельского хозяйства взамен резины, традиционных пластмасс, а в ряде случаев, и металлов.

- Варьирование природы исходных компонентов и простое изменение их соотношения позволяет относительно легко получать широкий ассортимент материалов - **пластиков, эластомеров, волокон, пенопластов**.
- Можно варьировать и способы переработки полиуретанов:
- **реакционным формованием** (производят литьевые материалы, пенопласты и эластомеры);
- **литьем под давлением** (термоэластопласты, волокна).
- Технически ценные **вспененные полиуретаны** получают, как правило, не путем введения порофоров или применения газов, а в результате взаимодействия изоцианатных компонентов с водой или карбоксилсодержащими полиэфирами при этом создаются благоприятные условия для формирования макроструктуры пеноматериала одновременно с химическими реакциями его образования.

Применение полиуретана

- *Пенополиуретан* – мягкий (поролон) и жесткий.

Поролон применяют в мебельном производстве, в игрушках, упаковке, однако он быстро стареет.

- Жесткий пенополиуретан используют в качестве *теплоизоляции* для холодильников, а также применяют в строительстве, в производстве мебели.
- Производство эластановых волокон: *лайкра (спандекс), эластан (дорластан)*. Эти волокна стали применять в производстве одежды в начале 80-х гг. XX века вместо резиновых жилок. Материалы, которые содержат эти волокна, называют «стрейч», они хорошо облегают фигуру, создают эффект «второй кожи», позволяют создавать новые силуэты. Однако недостатки эластановых волокон – это низкая гигроскопичность, недостаточная прочность, вследствие чего их никогда не используют как самостоятельные;
- Покрытие искусственных кож;
- Клеи, лаки, каучуки
- Сетчатые твердые полимеры используют для изготовления деталей (*втулки, муфты, рули и т.д.*).

Изделия из полиуретанов

Втулки полиуретановые

(целлюлозно-бумажная, картонная промышленности)



**Колеса транспортные
технологического оборудования**



Транспортный ролик

Прутки из полиуретана

Используются в качестве заготовок для изготовления деталей методом токарной обработки.



Прокладки из полиуретана
Используются для трубопроводов водоснабжения

Пенополиуретан - ППУ

- Пенополиуретан (ППУ). Теплоизоляция трубопроводов
- - Плотность - $60-80 \text{ кг/м}^3$
- - Водопоглощение не менее $1,3\%$
- - Прочность на сжатие при 10% линейной деформации не менее $0,3 \text{ МПа}$
- - Предел прочности при изгибе не менее $0,5 \text{ МПа}$
- - Теплопроводность не более $0,030 \text{ Вт/м}^*\text{К}$

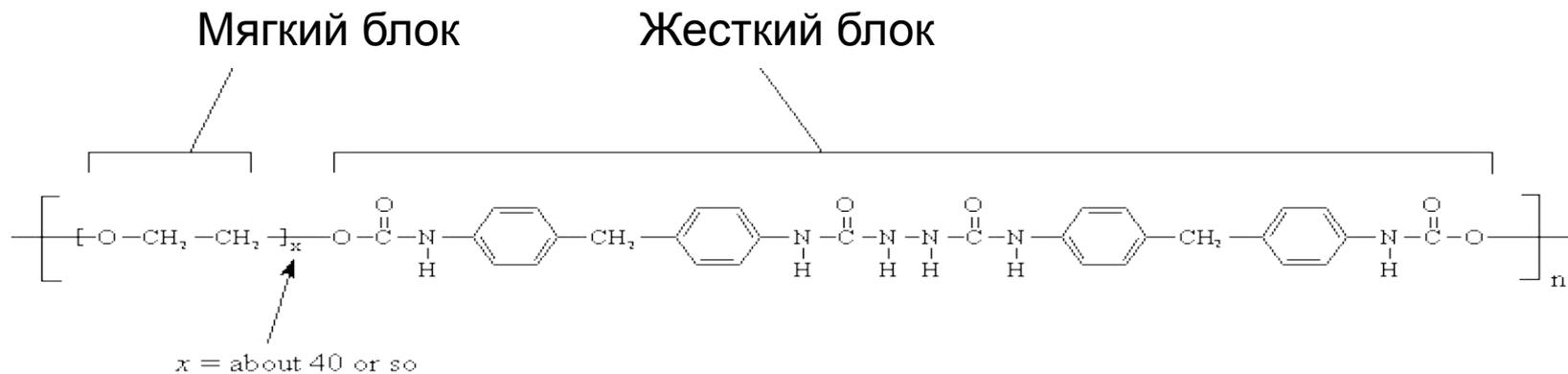


Пенополиуретан - ППУ - жесткий пенополиуретан - в настоящее время все чаще применяется в качестве **теплоизоляции**, позволяющей экономить до 25% тепла. Существует несколько способов такой изоляции:

- 1) напыление пенополиуретана на смонтированные трубопроводы;
- 2) монтаж теплоизоляционных скорлуп
- 3) предизоляция труб (т. н. «труба в трубе»).

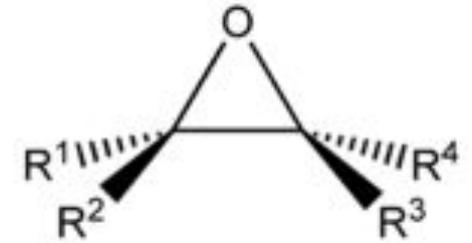
Спандекс

- Одним из необычных полиуретановых термопластичных эластомеров является **спандекс**, который фирма ДюПонт (DuPont) продает под торговой маркой **Лайкра** (Lycra).
- В основной цепи этого полимера содержатся как *уретановые*, так и *мочевинные* связи. Что сообщает спандексу его особые свойства, так это то, что в его структуре чередуются жесткие и мягкие блоки. Короткие полимерные цепочки полигликоля, обычно состоящие из сорока элементарных звеньев или около того, являются мягкими и эластичными. Остальная часть повторяющегося звена спандекса состоящая из уретановых связей, мочевинных связей и ароматических групп, исключительно жесткая. Этот участок обладает такой жесткостью, что жесткие участки различных макромолекул соединяются между собой и образуют волокно.
- Волокнистые участки образованные жесткими блоками макромолекул соединены между собой мягкими участками. В результате мы получаем волокно, которое ведет себя как **эластомер**! Это позволяет делать упругую ткань, которую можно использовать для изготовления спортивной одежды и тому подобных вещей.

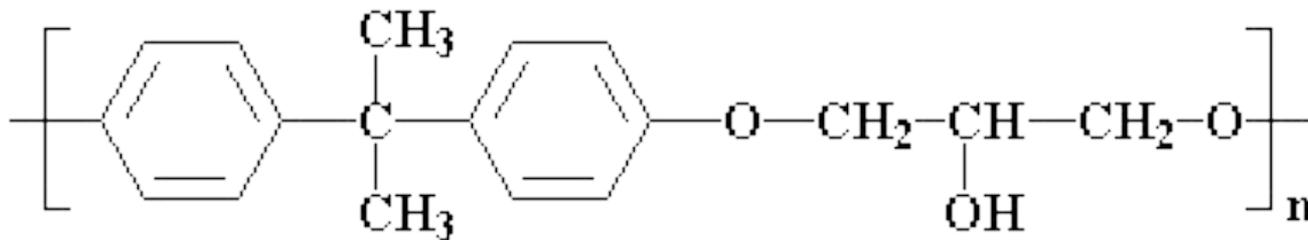


Эпоксидные смолы

- **Эпоксидная смола** — олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры.

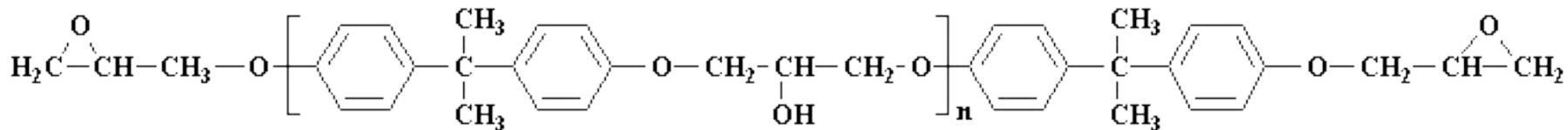
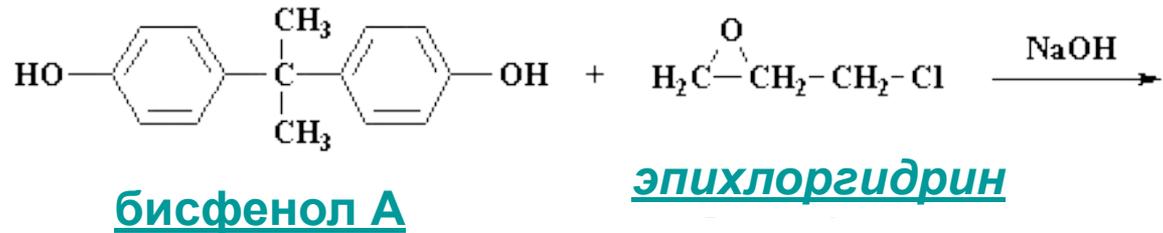


Эпоксиды являются циклическими простыми эфирами, однако вследствие напряженности трехчленного цикла обладают высокой реакционной способностью в реакциях раскрытия цикла.



Получение эпоксидных смол

- При взаимодействии соединений, содержащих **эпоксигруппы** с многоатомными фенолами, в щелочной среде образуется полиэпоксидная смола, имеющая линейное строение.
- Наиболее распространенные эпоксидные смолы — продукты поликонденсации *эпихлоргидрина* с фенолами, чаще всего — с *бисфенолом А*.



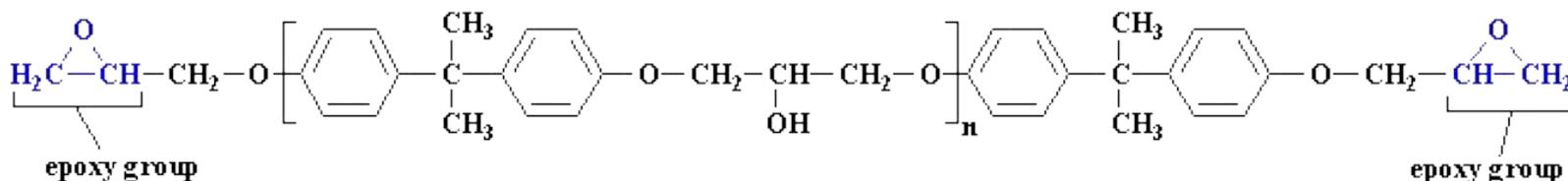
Модификация эпоксидных смол

- Эпоксидные смолы поддаются модификации. Различают **химическую и физическую модификацию**.
- **Химическая модификация** заключается в изменении строения сетки полимера, путём добавления соединений, встраивающихся ее состав. Как пример - добавление **лапроксидов** (простых полиэфиров спиртов), придаёт отверждённой смоле эластичность, за счёт увеличения молекулярной массы межузлового фрагмента, но понижает её водостойкость. Добавление **галоген- и фосфорорганических** соединений придаёт смоле большую негорючесть. Добавление **фенолформальдегидных смол** позволяет отверждать эпоксидную смолу прямым нагревом без отвердителя, придаёт большую жёсткость, улучшает антифрикционные свойства, но понижает ударную вязкость.
- **Физическая модификация** достигается добавлением в смолу веществ, не вступающих в химическую связь со связующим. Как пример - добавление **каучука** позволяет увеличить ударную вязкость отверждённой смолы. Добавление **коллоидного диоксида титана** увеличивает её коэффициент преломления и придаёт свойство непрозрачности к ультрафиолетовому излучению.

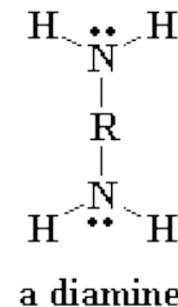
Отверждение эпоксидных смол

- Для практического применения смолы нужен *отвердитель*. Отвердителем может быть полифункциональный амин или ангидрид, иногда кислоты. После смешения с отвердителем эпоксидная смола может быть *отверждена* — переведена в твердое неплавкое и нерастворимое состояние.

Первая часть двухкомпонентной эпоксидной смолы - это полимер с маленькой молекулярной массой и *эпоксидными* группами на концах.

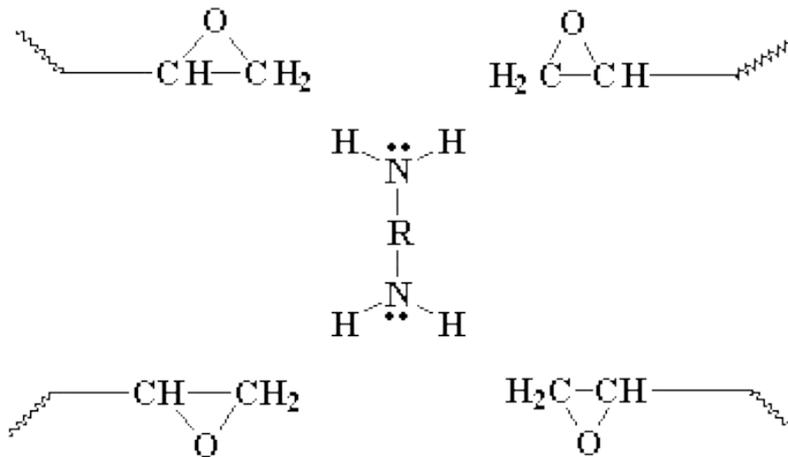


Вторая часть является диамином



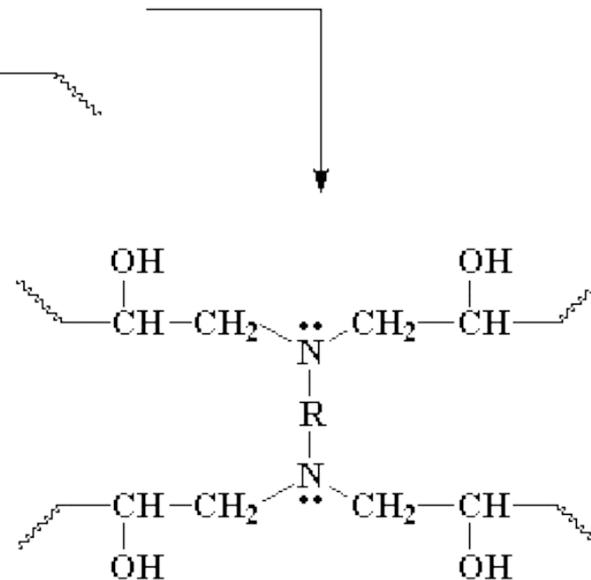
Отверждение эпоксидных смол

- Когда вы смешиваете две части вместе, диэпоксид с диамином, они взаимодействуют и соединяются вместе, так что все молекулы диаминна и диэпоксидна связаны друг с другом, вот так:



Образуется полимер, обладающий сетчатой трехмерной структурой.

Все диаминовые и диэпоксидные молекулы образовали одну большую молекулу. В результате образуется твердое вещество, которое может быть очень прочным, но совершенно не поддающимся обработке.

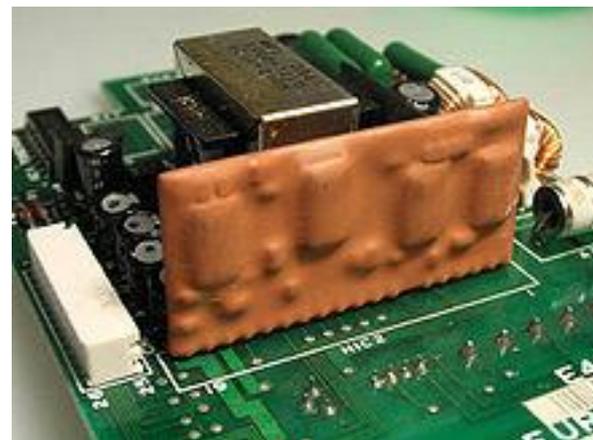


Применение эпоксидных смол (ЭС)

- Эпоксидные смолы допускают высокую степень наполнения (до 50%) различными наполнителями (кварц, стекло, стекловолокно, тальк, асбест и т. п.) с сохранением высоких механических и химических свойств.
- На основе эпоксидных смол производятся различные материалы, применяемые в различных областях промышленности.
- Углеволокно и ЭС образуют углепластик (используется как конструктивный материал в различных областях: от авиастроения до автостроения).
- Композит на основе ЭС используются в крепёжных болтах ракет класса земля-космос.
- ЭС с кевларовым волокном — материал для создания бронежилетов.

Применение эпоксидных смол (ЭС)

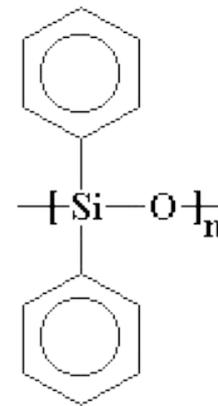
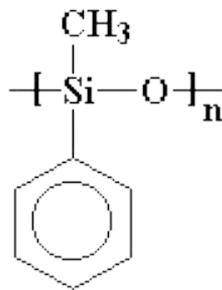
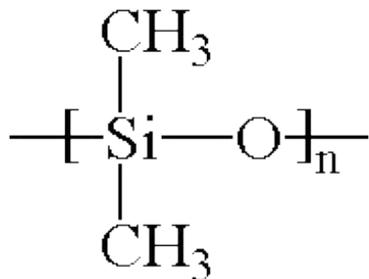
- ЭС используют в качестве эпоксидного клея или пропиточного материала — вместе со стеклотканью для изготовления и ремонта различных корпусов или выполнения гидроизоляции помещений, а также как самый доступный способ в быту изготовить продукт из стекловолокнита. Из стеклоткани с ЭС делают корпуса плавсредств, выдерживающие очень сильные удары, различные детали для автомобилей и других транспортных средств.
- В качестве заливки (герметика) для различных плат, устройств и приборов.
- Также эпоксидные смолы используются в строительстве.



Кремнийорганические полимеры (силиконы) полисилоксаны

- Силиконы являются неорганическими полимерами, это означает, что в основных цепях молекул этих полимеров отсутствуют атомы углерода.
- Их основная цепь представляет собой цепочку чередующихся атомов кремния и кислорода. К каждому атому кремния присоединены две группы атомов, и это могут быть любые органические группы.

Полидиметилсилоксан -
простейший
представитель силиконов



Полиметилфенилсилоксан **полидифенилсилоксан**

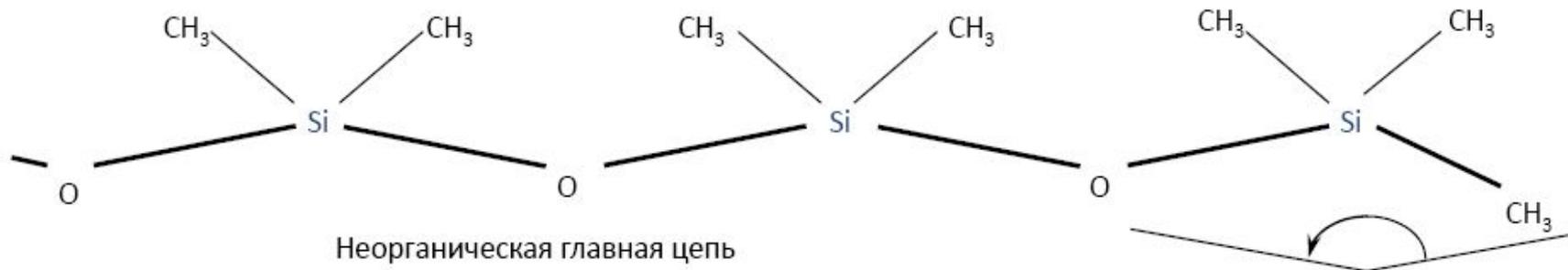
Номенклатура силиконов

Si	Атом кремния или чистый кремний	
силан	Обычно небольшие молекулы с одним или несколькими атомами Si	
силоксан	Обычно полимер с главной цепью из повторяющихся Si-O-Si	
силанол	любая функциональная группа Si-OH	
силикон	общий термин для материалов на основе Si	

Гибкая главная цепь



- Молекулы силиконов похожи на спагетти:
- Длинные и прочные
 - Могут свободно двигаться
 - Не запутываются
 - Не слипаются



Связь Si-O максимально плоская и длинная *

Вращение относительно связей

C-C	3,3 ккал/моль
Si-O	0,2 ккал/моль

Связь Si-O имеет очень большую свободу движения

Связь Прочность

C-C	85 ккал/моль
C-O	81 ккал/моль
Si-O	117 ккал/моль

Связь Si-O более стабильна

Связь	Угол	Длина
C-C	112 °	0,154 нм
C-O	111 °	0,142 нм
Si-O	130 °	0,163 нм

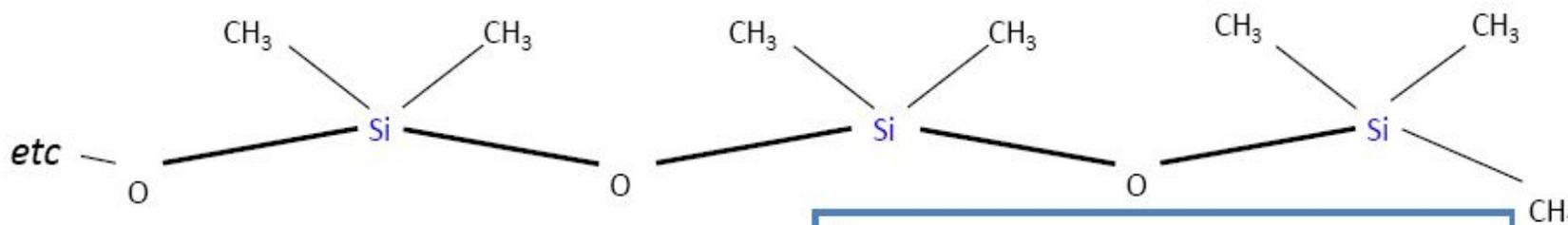
Связи Si-O имеют большую длину

Органические боковые группы



- Ссылка: Исследования W.A. Zisma
- Advances in Chemistry Series, № 43
- Американское Химическое Общество: Вашингтон, 1964, с.1

Органические боковые группы
- Сильные гидрофобные свойства



Поверхностное натяжение (мН/м)	
Вода	72
Вода + ПАВ	30
Этанол	50
ПДМС	20

Силиконы имеют также низкое поверхностное натяжение:

Поверхностное натяжение ПДМС при смачивании = 24 мН/м

Поверхностное натяжение жидкого ПДМС = 20 мН/м

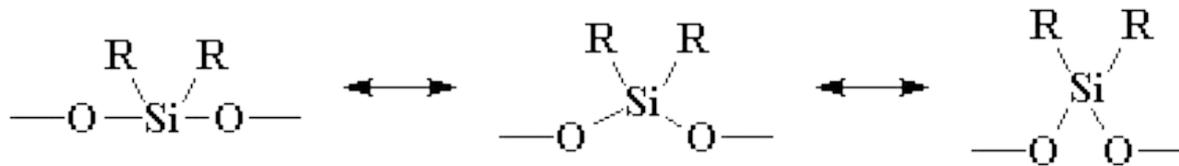
Силиконы растекаются по собственной адсорбированной пленке

- полное покрытие поверхности
- отличный агент для повышения растекания



Свойства силиконов

Силиконы являются хорошими эластомерами, поскольку их основная цепь очень гибкая. Связи между атомом кремния и присоединенными к нему двумя атомами кислорода очень гибкие. Угол между этими связями может открываться и закрываться как ножницы без особых проблем. Это делает основную цепь очень гибкой.

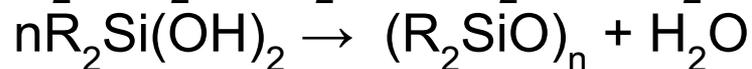
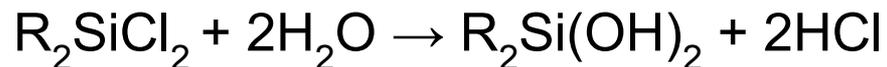


- В некоторых случаях боковые органические группы могут соединять вместе две или более кремнийорганических цепей. Варьируя длину основной кремнийорганической цепи, боковые группы и перекрёстные связи, можно синтезировать силиконы с разными свойствами.
- Силиконы делятся на три группы, в зависимости от молекулярного веса, степени сшивки, вида и количества органических групп у атомов кремния:
- «Силиконовые жидкости» — менее 3000 силоксановых звеньев.
- «Силиконовые эластомеры» — от 3000 до 10000 силоксановых звеньев.
- «Силиконовые смолы» — более 10000 силоксановых звеньев и высокая степень сшивки.

Получение силиконов

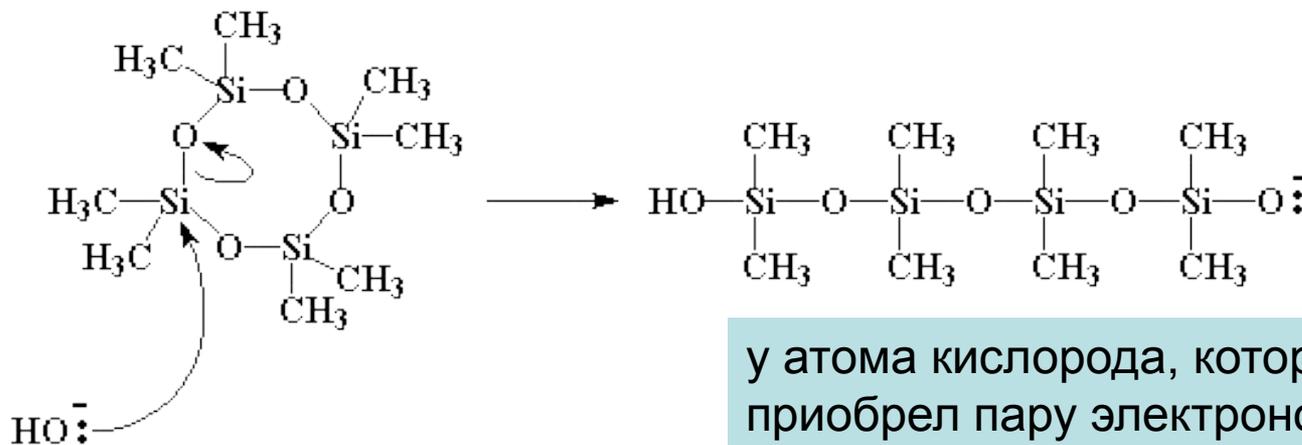
Полиорганосилоксаны синтезируются стандартными методами химии полимеров, включая поликонденсацию и полимеризацию.

- Один из наиболее распространенных методов — гидролитическая поликонденсация функционализированных дихлорсиланов.
- Метод основан на гидролизе функциональных групп, ведущих к образованию неустойчивых диорганосиланолов, которые олигомеризуются с образованием циклосилоксанов:



Получение силиконов

- Циклосилоксаны в дальнейшем используются в качестве мономеров для получения кремнийорганических полимеров. Поскольку, чтобы получить полимер, мы раскрываем цикл в молекуле мономера, то такой процесс называется **полимеризацией с раскрытием цикла**. Катализатором является основание типа NaOH.



октаметилциклотетрасилоксан

у атома кислорода, который приобрел пару электронов, теперь появился отрицательный заряд. Он может атаковать вторую молекулу мономера, точно так же, как молекула гидроксила атаковала первую.

Одна за другой прибавляются все новые молекулы мономера.



*Полимеризация
Смешивание
Эмульгирование и т.д.*

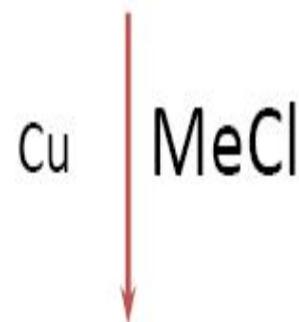
Разделение

**Коммерческие
продукты**

Гидролизаты:
(линейные + циклические)

H₂O

Хлорсиланы
Me(n)SiCl(4-n)



Применение силиконов

- В промышленности находят применение различные кремнийорганические соединения, свойства которых сильно зависят от средней молекулярной массы и структуры макромолекул.
- Силиконовые жидкости обладают большой сжимаемостью и поэтому широко используются в качестве амортизаторов, смазочных масел с низкой температурой замерзания, силиконовых диэлектрических и герметизирующих составов.
- Силоксановые резины обладают комплексом уникальных свойств: повышенными термо-, морозо- и огнестойкостью, устойчивостью к облучению различными видами энергии, сопротивлением накоплению остаточной деформации сжатия и т. д. Они применяются в весьма важных областях техники, а относительно высокая их стоимость окупается более длительным сроком эксплуатации по сравнению с резинами на основе углеводородных каучуков.



Силиконовый герметик



Силоксановые резины используются для изготовления трубок, уплотнительных жгутов, профилей, колец

Применение силиконов

- Пластмассы на основе кремнийорганических смол мало изменяют свои свойства при температурах от -60 до $+250$ °С и даже до $+550$ °С.
- Наибольшее применение для изготовления пластмасс находят полиметилсилоксаны, полиэтил- и полифенилсилоксаны.
- В качестве наполнителей применяются асбестовые и стеклянные волокна, металлические порошки, кварцевая мука и другие добавки.
- Они применяются для изготовления электрического оборудования и приборов, выдерживающих кратковременные нагревы до $2000...3000$ °С. Особенность этих материалов — дугостойкость (стойкость против действия электрической дуги), химическая и водостойкость.

Силиконовая посуда



- Силикон – инертный материал, не ржавеет и не крошится, не взаимодействует ни с горячими, ни с ледяными продуктами. Из силиконовой посуды очень легко вынуть то, что вы приготовили, – достаточно лишь потянуть за край и выгнуть мягкий силикон в другую сторону. Гладкая поверхность обладает естественными антипригарными свойствами. Но самое замечательное заключается в том, что после ваших кулинарных упражнений такую форму можно компактно свернуть. Когда вы развернёте её в следующий раз, она примет первоначальный вид. Другого материала. К тому же силикон совершенно не впитывает в себя запахи.