

Полимеры

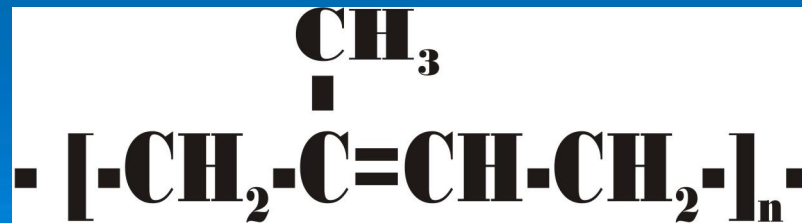
Полимеры – высокомолекулярные вещества, молекулы которых состоят из большого количества повторяющихся звеньев.

Молекулярная масса: от нескольких тысяч до нескольких миллионов Дальтон.

Повторяющиеся звенья – мономеры.

Полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ состоит из повторяющегося составного звена CH_2 , а получают из мономера этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Полиизопрен
(изопреновый каучук)



изопрен

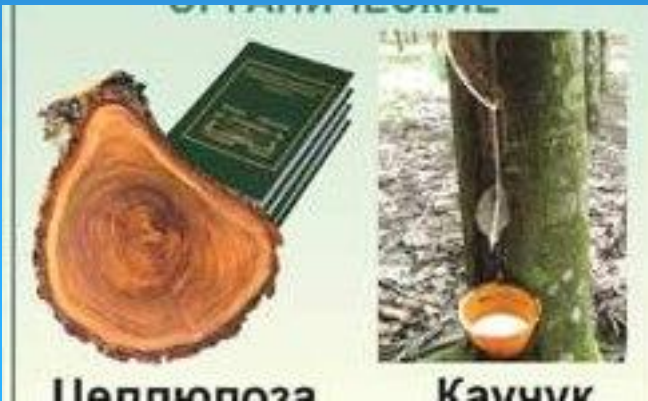
Классификация полимеров.

1. По происхождению:

- природные (биополимеры): белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды (крахмал, хлопок, каучук);

- искусственные – полученные обработкой природных полимеров (вискоза, целлулоид, нитрат целлюлозы);

- синтетические – полученные из синтетических мономеров (синтетические каучуки, полипропилен, полистирол, лавсан)



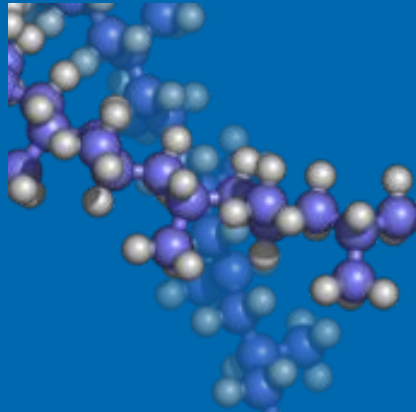
2. По строению полимерной цепи:

- линейные: полиэтилен, полипропилен, каучук натуральные, целлюлоза;
- разветвленные: амилопектин, полигликаны;
- сетчатые (пространственные): отвержденные фенолоформальдегидные смолы, эбонит.

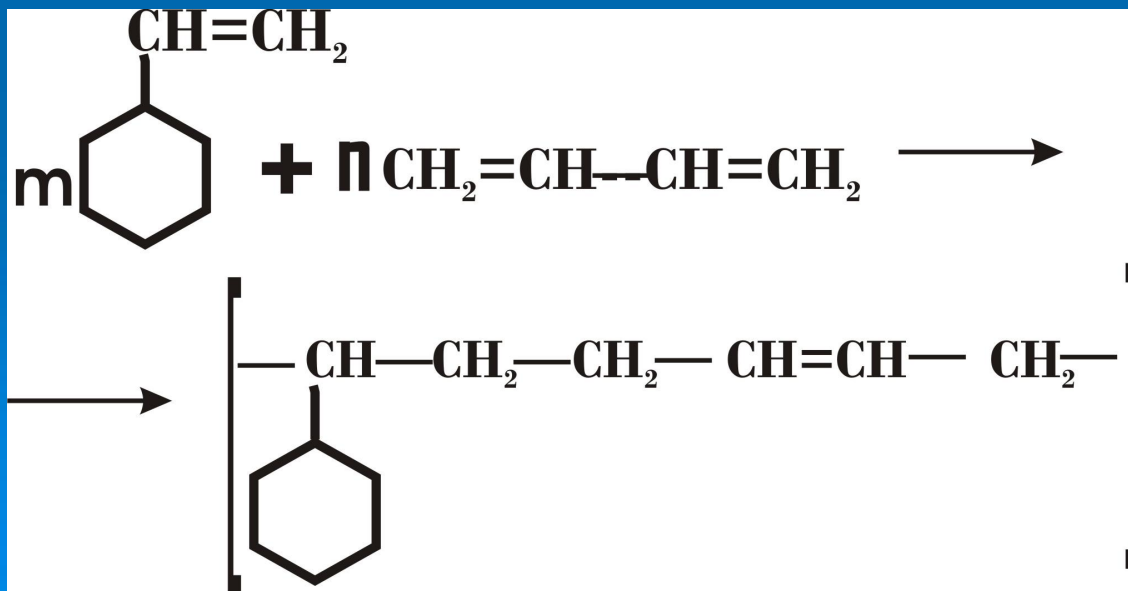


По хим. составу макромолекулы:

- гомополимеры - полимер образован из одного мономера, напр. полиэтилен



- сополимеры - полимер образован по меньшей мере из двух различных мономеров, напр. ,бутадиен-стирольный каучук



По составу основной цепи макромолекулы:

- ❁ гомоцепные, основные цепи построены из одинаковых атомов, чаще всего из С - карбоцепные полимеры, (напр. полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен)
- ❁ гетероцепные, основные цепи из атомов разных элементов, чаще всего С, N, Si, P, O (полиэтиленоксид, поликарбонаты, полиамиды, кремнийорганические полимеры, мочевино-формальдегидные смолы, белки, целлюлоза. .)
- ❁ элементоорганические – в макромолекулах содержатся атомы металлов (Zn, Mg, Cu).

По отношению к нагреву:

☀ Термопластичные полимеры - при нагреве размягчаются, плавятся, а при охлаждении затвердевают; процесс обратим (полиэтилен, полипропилен, полистирол)

☀ Терморезистивные полимеры - при нагреве подвергаются необратимому химическому разрушению без плавления. Молекулы терморезистивных полимеров имеют нелинейную структуру, полученную путем сшивки линейных макромолекул.

Если связь между макромолекулами осуществляется с помощью слабых **сил Ван-Дер-Ваальса**, то полимер термопластичен;

если с помощью химических связей — полимер терморезистивен.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ



ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ

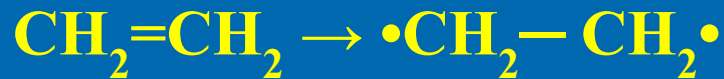


Упругие свойства терморезактивных полимеров выше, чем у термопластов, однако, терморезактивные полимеры практически не обладают текучестью, вследствие чего имеют более низкое напряжение разрушения.

Способы получения:

1) р-ция полимеризации – перестройка связей внутри молекулы мономера и установление общих связей в макромолекуле:

- Радикальная полимеризация – начинается со стадии образования радикалов



требуется значительная энергия активации:

- нагревание,
- радиационное возбуждение (рентгеновское или УФ излучение),
- введение инициаторов

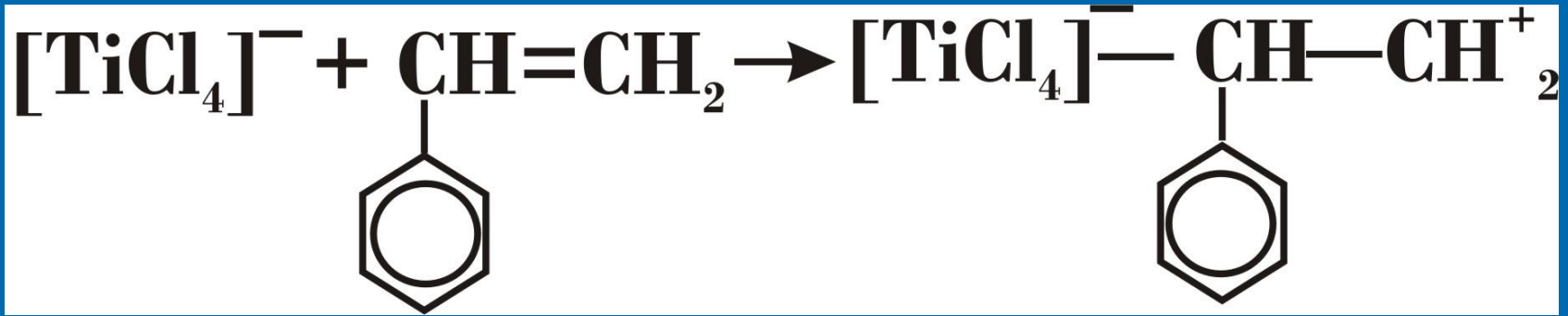


Перекись ацетила

- Ионная полимеризация – начинается с гетеролитического процесса образования карбанионов или ионов карбония

анионная полимеризация

катионная полимеризация



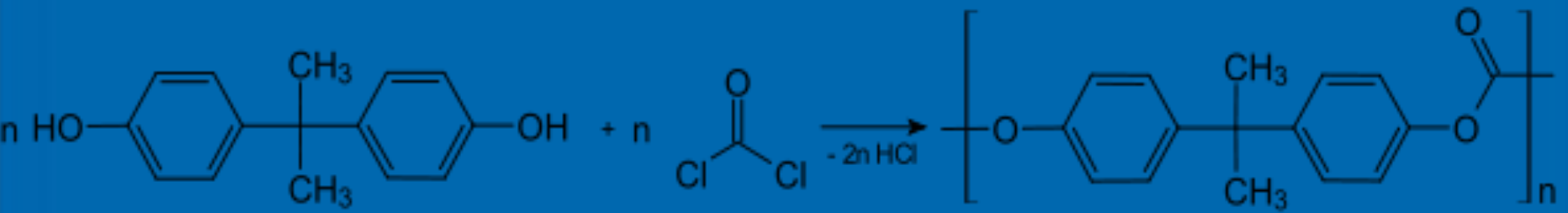
стирол

Ион карбония

2) р-ция поликонденсации – перестройка функциональных групп в составе органических молекул



Всегда образуются побочные продукты!



поликарбонат

Основные характеристики:

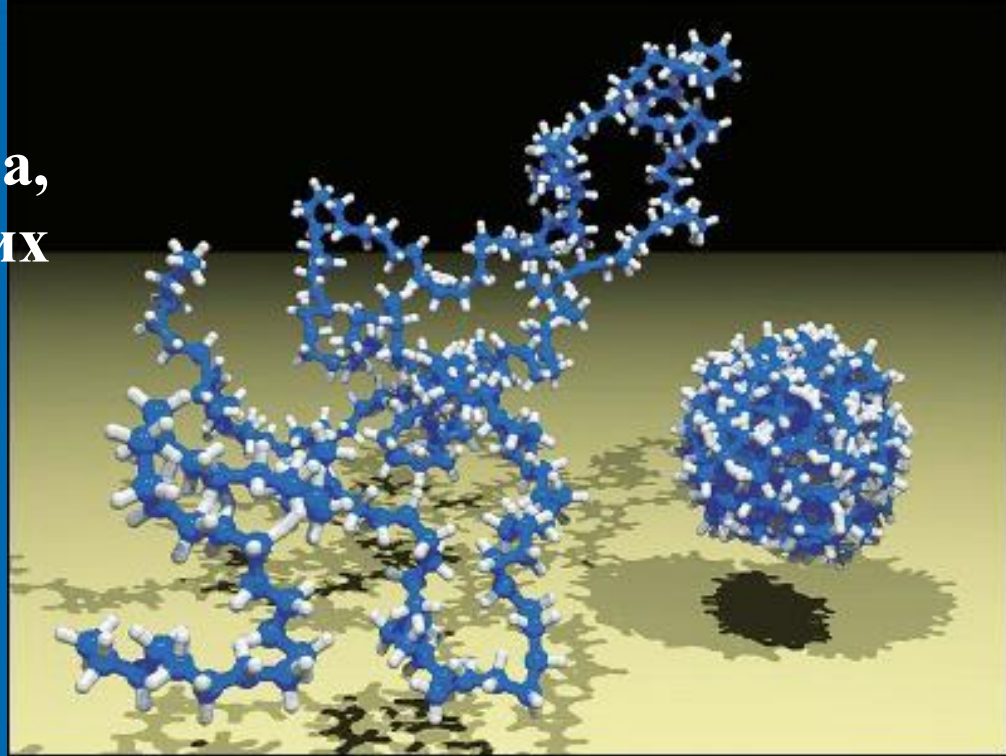
- ★ способность образовывать высокопрочные волокна и пленки
- ★ способность к большим обратимым (высокоэластическим) деформациям;
- ★ способность набухать перед растворением и образовывать высоковязкие р-ры.

Особые механические свойства:

- ★ эластичность — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- ★ малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- ★ способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

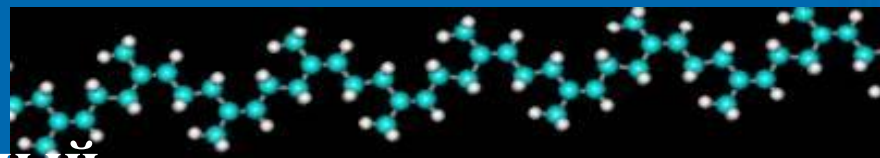
Причины свойств:

- высокая молекулярная масса,
- цепное строением молекул, их гибкость
- взаимное расположение макромолекул.

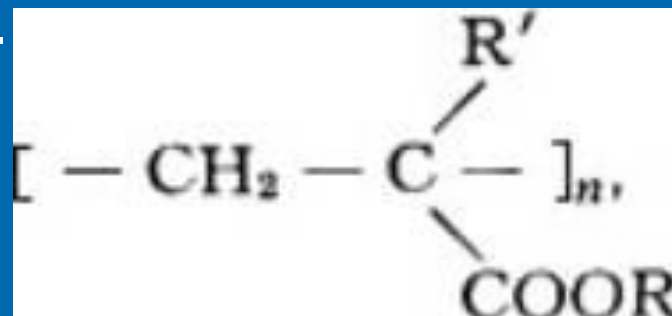


По мере перехода от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к частым сетчатым структурам комплекс характерных свойств высокомолекулярных соединений становится все менее выраженным. Трехмерные высокомолекулярные соединения с очень большой частотой сетки нерастворимы, не плавятся и неспособны к высокоэластическим деформациям.

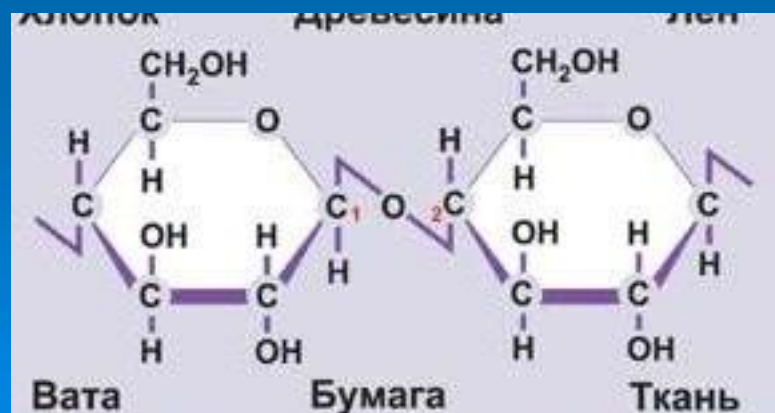
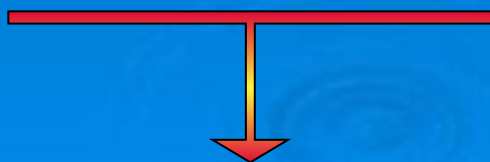
цис-1,4-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при $T \sim 20^\circ\text{C}$ представляет собой эластичный материал, при $T < -90^\circ\text{C}$ переходит в стеклообразное состояние;



полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при $T \sim 20^\circ\text{C}$ - твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластичное состояние лишь выше 100°C .



Целлюлоза - полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, вообще не может существовать в высокоэластичном состоянии до температуры ее разложения.



Свойства полимеров зависят:

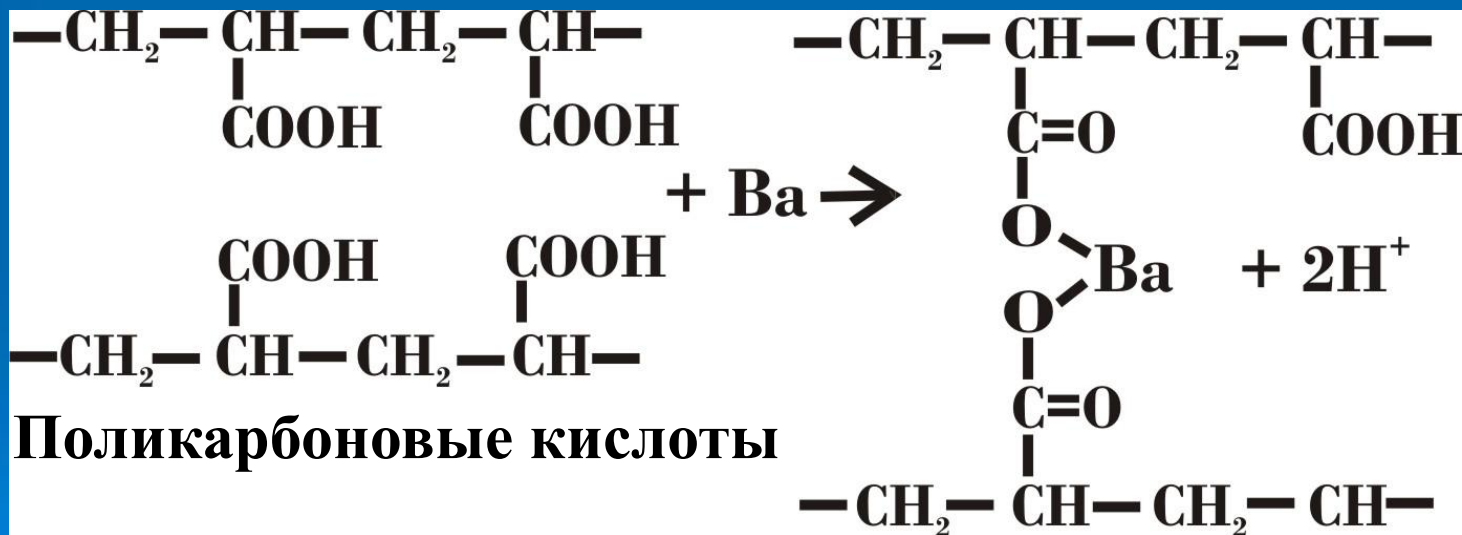
- ★ От химического состава;
- ★ От химического строения;
- ★ От надмолекулярной структуры.

Реакции полимеров:

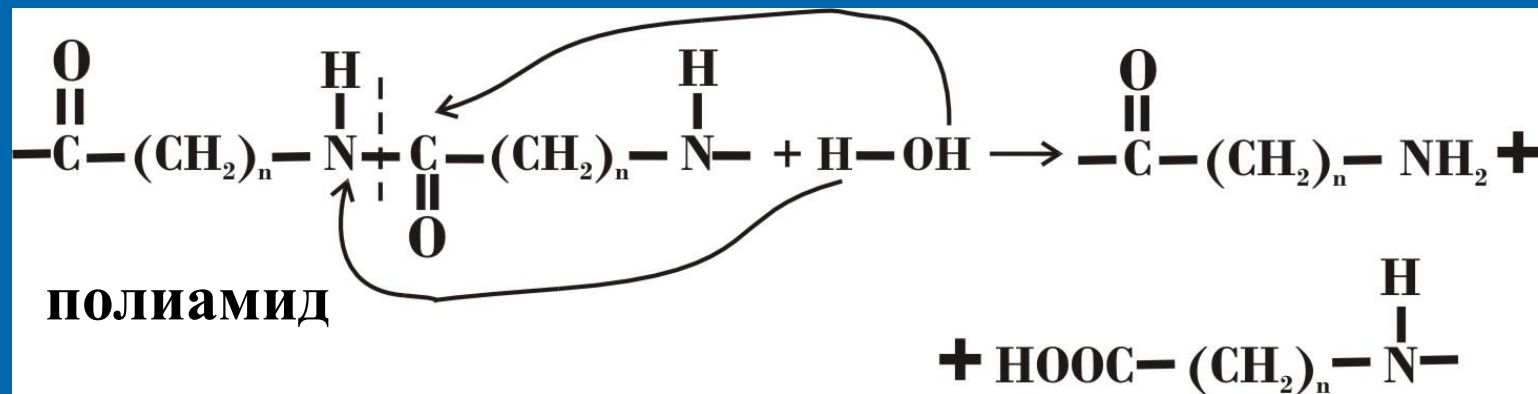
1) соединение макромолекул поперечными хим. связями (сшивание): вулканизация каучуков, отверждение реактопластов, дубление кожи;



Резко меняются растворимость, способность к вязкому течению, стабильность, физико-механические свойства.

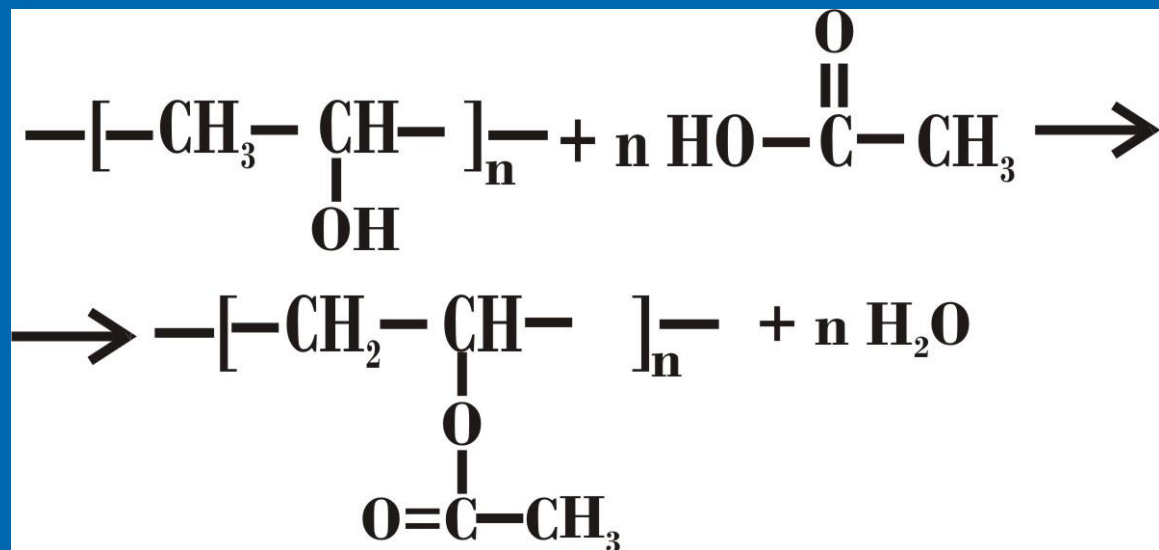


2) распад молекулярных цепей на более короткие фрагменты (деструкция);



Меняются физико-механические свойства

3) р-ции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, при которых изменяется природа боковых функциональных групп, но сохраняются длина и строение скелета основной цепи (омыление поливинилацетата с образованием поливинилового спирта)



Этерификация
поливинилового
спирта

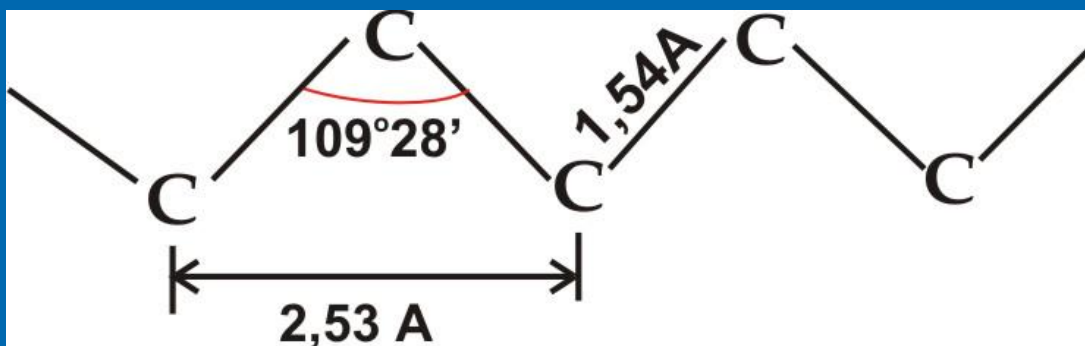
Уменьшается
химическая
активность



4) внутримолекулярные р-ции между функциональными группами одной макромолекулы (напр. внутримолекулярная циклизация).

Физические свойства полимеров

Углеродная цепочка – пространственная спираль с шагом $2,5\text{\AA}$ с меняющимся направлением оси

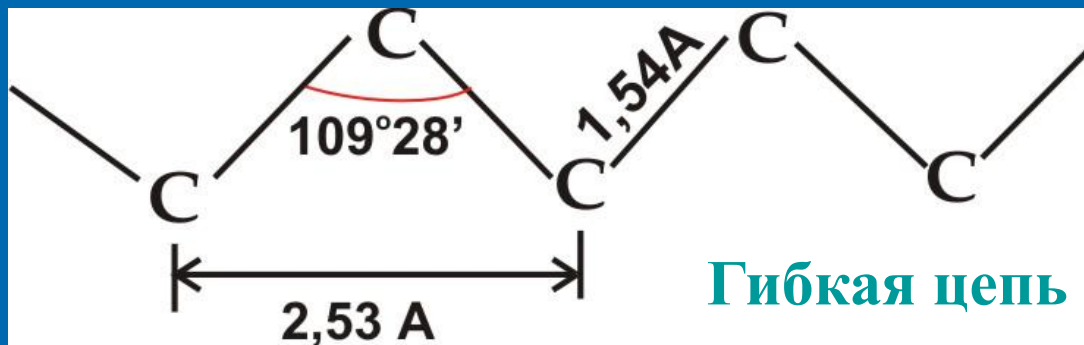


Наиболее устойчивые и хорошие свойства

Строение цепи:



Виды теплового движения в полимерах:

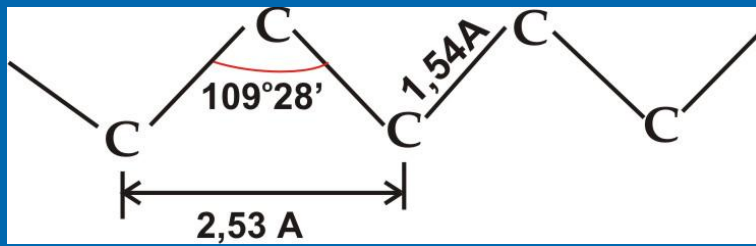


Колебания по валентным связям в плоскости связи и перепендикулярно ей:

малая энергия активации; упругие деформации в полимере;

вращение заместителей:

энергия активации больше; упругие деформации;



Колебания по всей длине цепи, связанные с ее удлинением и сжатием:

энергия активации более значительная; упругоэластические деформации до 200% и более (резина);

смещение макромолекул друг относительно друга:

очень высокая энергия активации, развивается только при $\uparrow T$; вязкотекучее состояние и пластические деформации (пластилин).

Стеклови- упругоэластическое
дное (высокоэластическое)
состояние

вязкотекучее

T

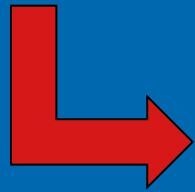
$T_{стекл}$

$T_{деструкции}$
(терморреактивные)

$T_{текучести}$

$T_{деструкции}$
(термопластичные)

При $\uparrow T$ увеличивается тепловое движение в полимерах



Возможны переходы между состояниями

Стеклообразное: полное ограничение подвижности всех структурных элементов аморфного полимера;

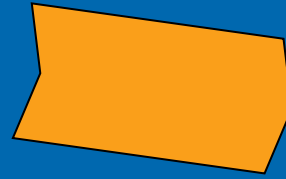
Большие значения модулей упругости и прочности

Высокоэластическое: ограничена подвижность макромолекул, но возможна подвижность их частей (вращение в углеродной цепи);

Большие обратимые деформации растяжения, низкий модуль упругости

Вязкотекучее состояние: подвижны все структурные элементы полимера.

Тепловое движение в полимерах



явление релаксации

Релаксация – способность системы приходить в прежнее устойчивое состояние после снятия возмущающего действия или в новое устойчивое состояние после наложения возмущающего действия.

Перегруппировки молекул и их частей.

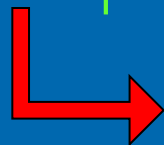
Время релаксации:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{A}{RT}}$$

τ_0 – константа; A – энергия активации; T – температура.

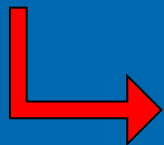
$\tau = 10^{-3}$ с ÷ несколько лет

1) $T \downarrow \rightarrow \tau \uparrow$



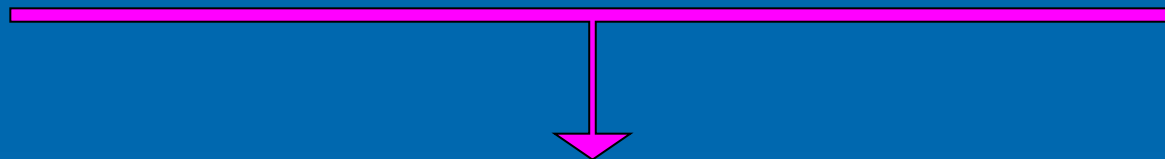
Релаксация не успевает развиваться за время воздействия;

2) $T \uparrow \rightarrow \tau \downarrow$ (очень мало!)



Релаксация проходит мгновенно

Релаксация наиболее всего проявляется в полимерах при T , близких к T текучести и T стеклования.

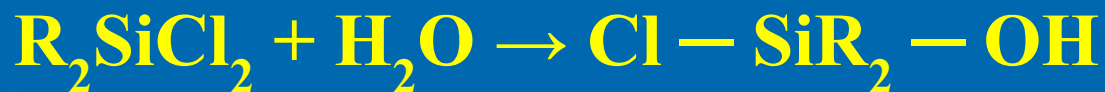


Нарушаются законы Гука для упругих полимерных тел и закон вязкости Ньютона для текучих полимеров.

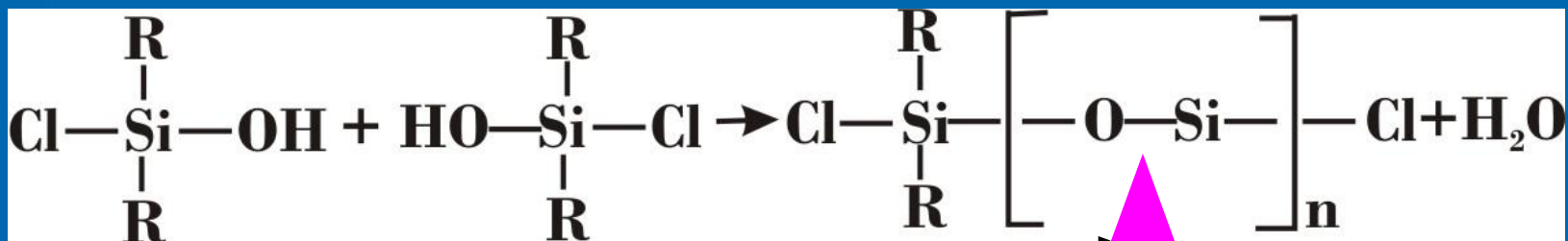
Кремнийорганические полимеры

Более высокая термостойкость!

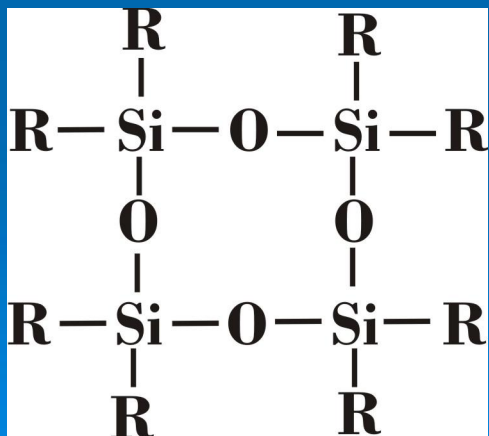
Гидролиз хлорсиланов:



Р-ция поликонденсации:



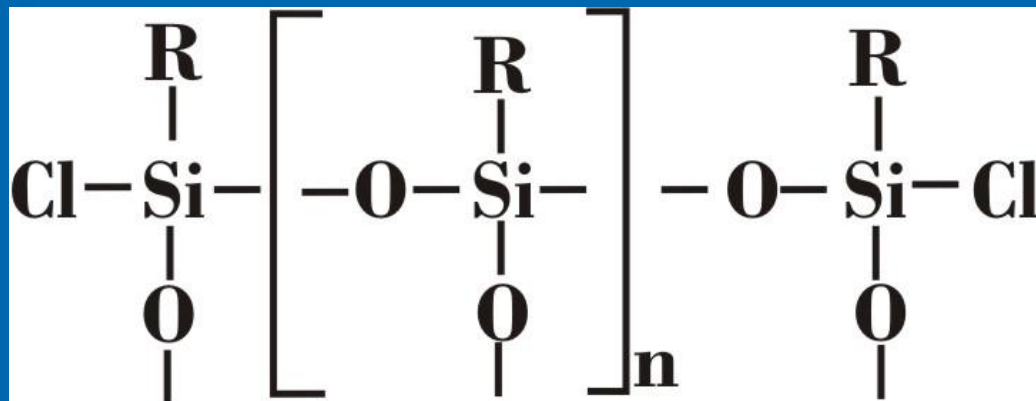
Силоксановая связь



При большом количестве воды
для гидролиза

ЦИКЛЫ

Образование пространственно сшитых полисилоксанов:



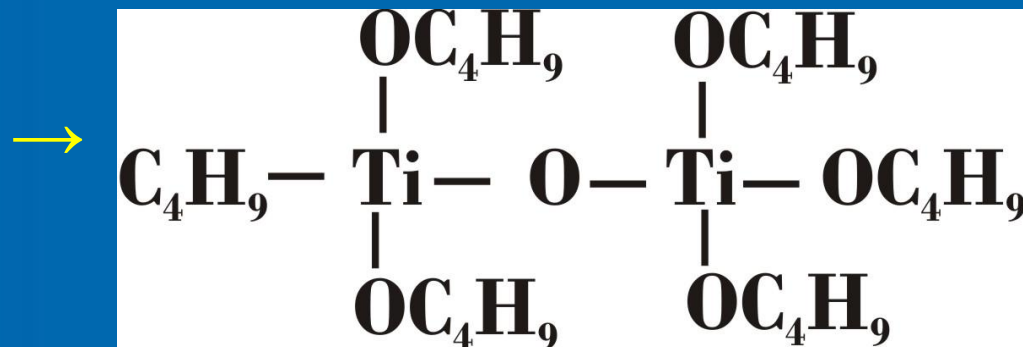
◆ В машиностроении как смазочные масла – более устойчивы к окислению и термостойки, вязкость мало зависит от температуры;

- ◆ рабочее тело в гидроприводах;
- ◆ гидрофобизирующая пропитка различных материалов;
- ◆ в клеях для склеивания металлов и приклеивания к ним изолирующих полимеров;
- ◆ для получения стеклопластиков.

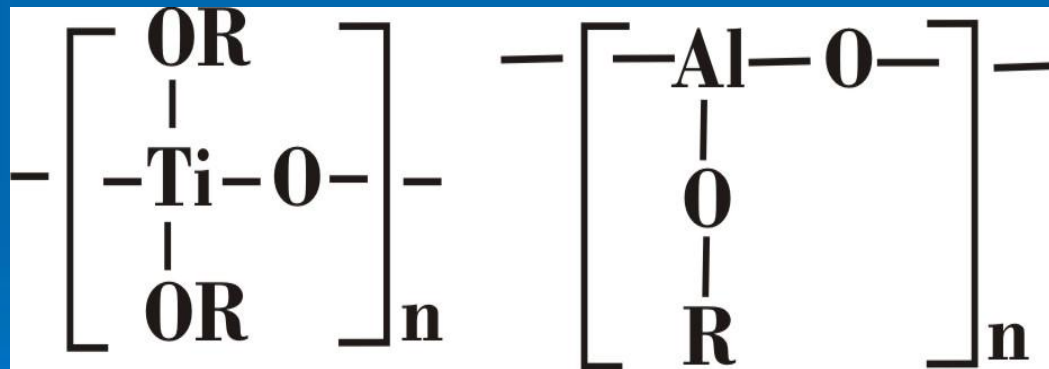
Элементорганические полимеры.

1. Гидролиз эфиров ортотитановой кислоты $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$;

2. Поликонденсация:



Термостойкие
защитные покрытия: до
 400°C , а с пудрой Al – до
 600°C ;



полиорганотитанаты

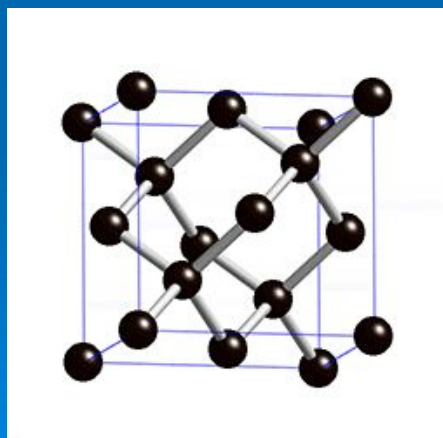
полиорганоалюминаты

Неорганические полимеры

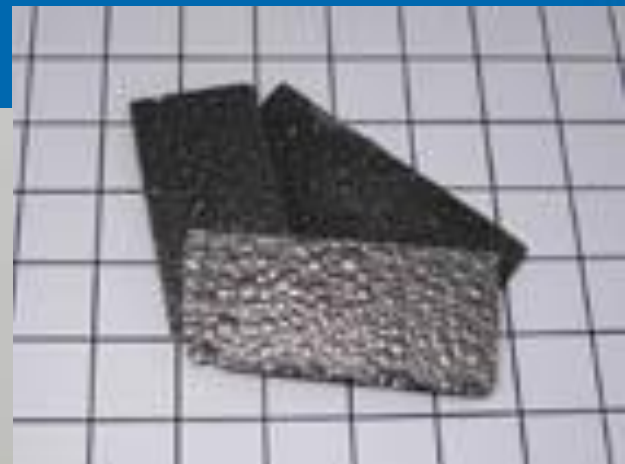
- 1) Пространственная кристаллическая структура;
- 2) Высокая степень ионности химической связи.

- ☀ химическая и термическая стойкость;
- ☀ твердость и хрупкость.

1. Углеродные полимеры: древесный и каменный уголь, кокс, графит, алмаз:



Структура алмаза



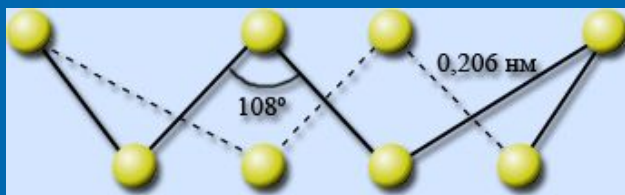
1.2. Углеродные стекла:

Одна из разновидностей углерода. Стеклоуглерод обладает свойствами, которые делают его очень хорошим материалом для изготовления тиглей. Он устойчив на воздухе до температуры 500–600°C, а в вакууме – до 2500° С. Не реагирует с большинством минеральных кислот, расплавами многих полупроводниковых соединений, а также таких металлов, как Au, Ag, Cu. Обладает низкой газопроницаемостью и высокой устойчивостью к перепадам температуры.

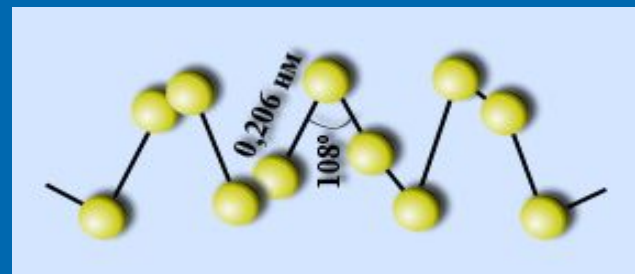


Структура сложна и сходна с фуллеренами. Благодаря этому он химически нейтрален и устойчив к коррозии при воздействии кислот, щелочей и растворителей.

2. Полимерная сера:



Нагрев →



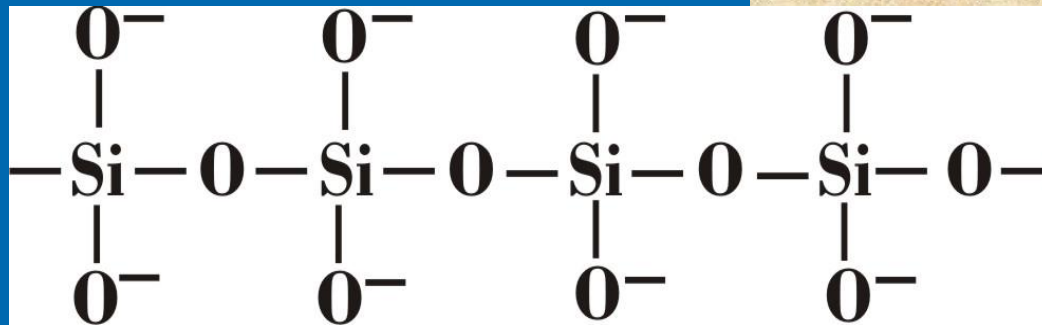
Пластическая сера

При комнатной температуре устойчива ромбическая сера. При нагревании она плавится, при дальнейшем нагревании жидкость загустевает, так как в ней образуются длинные полимерные цепочки. Если вылить расплавленную серу в холодную воду, получится пластическая сера – резиноподобная структура, состоящая из полимерных цепочек. Пластическая и моноклинная сера неустойчивы и самопроизвольно превращаются в ромбическую.



3. Силикатные и алюмосиликатные полимеры:

Состоят из тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$ и $(AlO_4)^{5-}$



$[Si, Al)_2O_6]$

цепочечный силикат



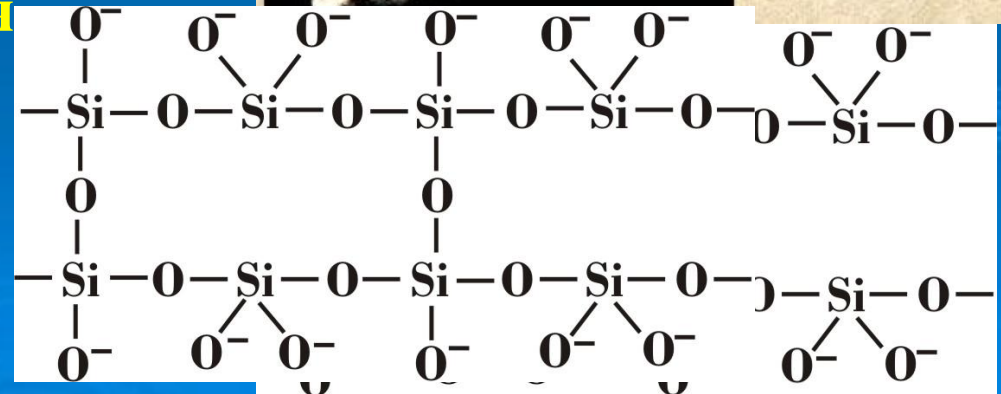
Лазурит.

$Na_8[AlSiO_4]_6[SO_4]_2 S_2$ Южное Прибайк



авгит

Трехмерная структура -



Лестничная структура



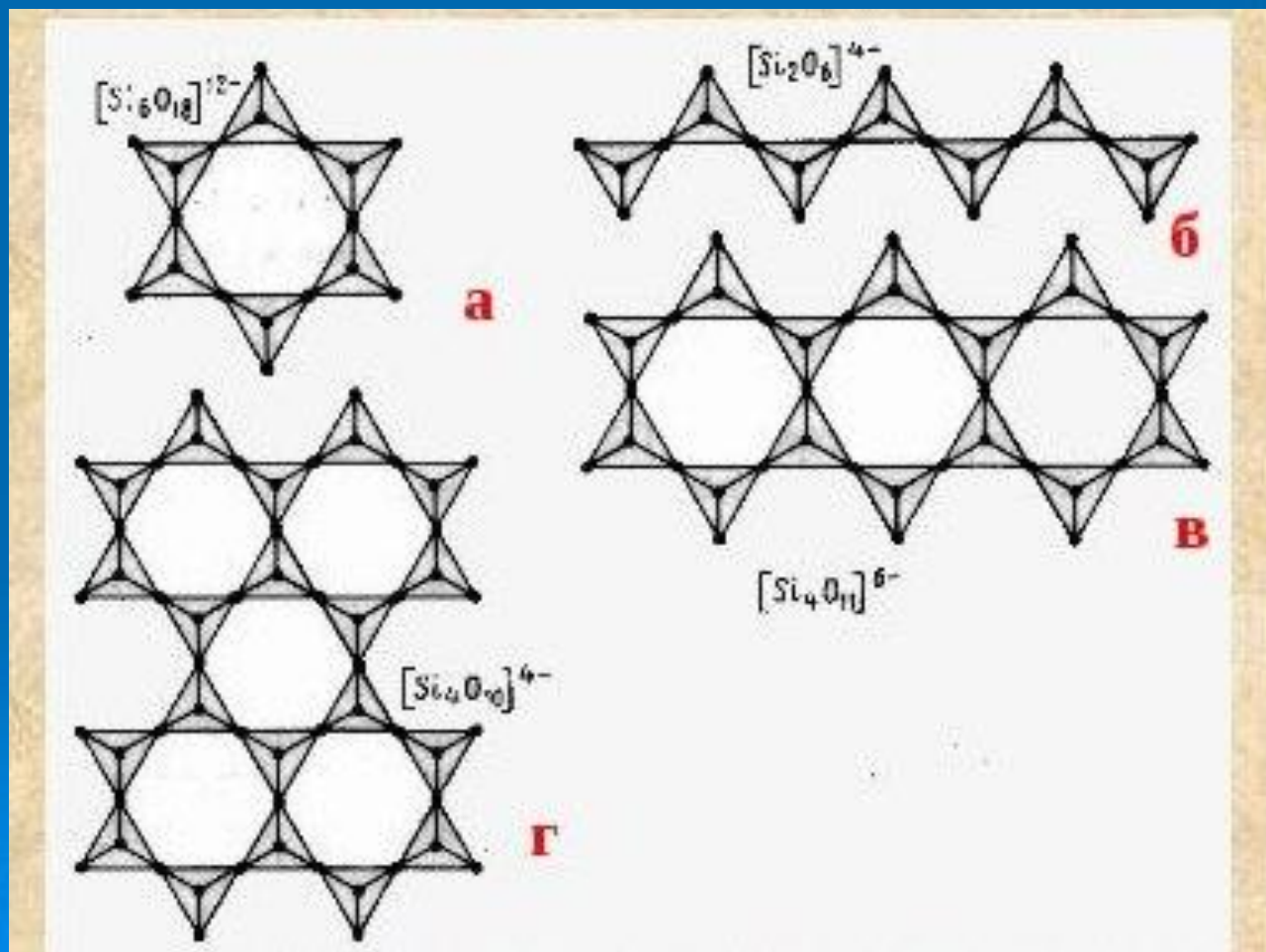
Структуры силикатов:

а) кольцевая, кремнекислородный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$;

в) ленточная, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$;

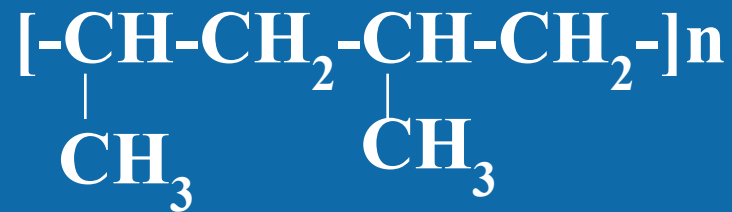
г) слоевая, $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$;

б) цепочечная, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$;



Полиолефины:

полипропилен



волокно "ПОЛИАРМ» используется вместо стальных волокон для армирования цементных растворов. По сравнению со стальными волокнами оно легче распределяется и смешивается в цементных замесах, не принося ущерба смешивающему и подающему бетону оборудованию. Обладает повышенной прочностью на разрыв, разработан для тяжёлых бетонов и стяжек, эксплуатируемых в жёстких условиях.



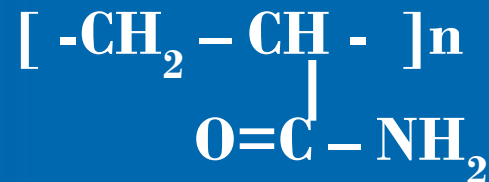
для узлов трения — полиэтилен и полипропилен. Используются как в чистом виде, так и в композициях с наполнителями. Полиолефины в чистом виде обладают хорошими эксплуатационными свойствами в пределах температурных нагрузок до $+60^{\circ}\text{C}$. Свыше этой температуры из-за невысокой теплопроводности они в нагруженном режиме работать не могут. Это ограничивает область их применения в качестве антифрикционных материалов. Для повышения работоспособности будущих изделий в полимер вводят армирующие наполнители, повышающие его прочность, а также добавки, снижающие коэффициент трения, износ и температуру в зоне трения. При этом коэффициент трения у модифицированных полиолефинов может быть ниже 0,1. Применяют в слабонагруженных узлах, работающих в относительно мягких условиях эксплуатации.



Изделия из полиолефинов в быту:



Полиамиды: $[-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-]_n$



полиакриламид

Наиболее распространенный термопластичный антифрикционный материал (как алифатические, так и ароматические). Коэффициент трения полиамидов по стали без смазки 0,1–0,2, со смазкой маслом — в пределах 0,05–0,10. Способны работать в при $T = -40 \div +80^\circ\text{C}$.

Недостатки: невысокая теплопроводность, низкая несущую способность. Полиамиды не обладают стойкостью по отношению к маслу и влаге.

Для улучшения физико-механических характеристик полиамиды армируют волокнистыми материалами (например, стекловолокном, углеродным волокном и т. д.), для улучшения антифрикционных свойств в полимер вводят твердые смазки (графит, дисульфид молибдена, и т. д.). Они могут применяться как в чистом виде, так и модифицированные добавками и наполнителями.

ВОЛОКНО



Ароматические полиамиды относятся к термореактивным материалам. Их применяют для изготовления узлов трения, как в чистом виде, так и с наполнителями: фторопластом, дисульфидом молибдена, графитом и другими смазками. Благодаря высокой механической прочности армировать ароматические полиамиды не нужно, поэтому в них вводят лишь добавки, снижающие коэффициент трения и износ. Детали из этих материалов не только прочные, но и термостойкие. Типичным представителем ароматических полиамидов является фенилон. Детали из фенилона эксплуатируются при температурах от -50 до $+200^{\circ}\text{C}$. Этот материал химически стоек, может работать в агрессивных средах.

КАПРОЛОН (Полиамид 6 блочный)

Высокая механическая прочность,
жёсткость, твёрдость и вязкость; хорошая
усталостная прочность;

Высокая механическая демпфирующая
способность;

Очень высокая стойкость к износу

Хорошие изоляционные свойства

Хорошая обрабатываемость

Высокая устойчивость к радиационной
энергии (γ - и рентгеновские лучи).

Применение капролона в зубчатых передачах позволяет
уменьшить высокочастотную составляющую шума на 35%.

Наибольшее распространение получил в мелкосерийных
производствах изделий конструкционного и антифрикционного
назначения.



Типовые детали из капролона:

подшипники скольжения и узлы трения (особенно с затруднительным доступом для смазки, или при наличии в ней абразивных примесей); зубчатые колеса; опорные и направляющие ролики, ролики конвейеров, ролики натяжные; опорные втулки, втулки для колёс и роликов; шкивы и покрытие шкивов; кулачки; головки молотов; очищающие скребки; распределительные звёздочки; ходовые винты, шнеки; направляющие; изоляторы; элементы уплотнения (поршневые кольца, сальники, уплотнения, прокладки); элементы конструкции или рабочие органы насосов, смесителей, сепараторов, центрифуг.

ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН (ПОМС)

(полиформальдегид)



-антифрикционный материал.

Высокая механическая прочность, жёсткость и твёрдость;

Очень высокая эластичность, упругость;

Хорошая стойкость к текучести (ползучести);

Высокая ударопрочность, даже при низких температурах;

Хорошая стабильность размеров, в том числе при высокой влажности.

Хорошие свойства скольжения и износостойкость;

Стабильность свойств в широком диапазоне температур (от -50 до 100°C);

Великолепная обрабатываемость

Незначительное влагопоглощение

Хорошие электрические изоляционные и диэлектрические свойства

Физиологическая инертность (допущен для контакта с пищевыми продуктами)

Не стойкий к сильным кислотам и окислителям, стоек к органическим растворителям, топливам всех типов. щелочам



Примеры изделий из полиоксиметилена:

Элементы конвейеров: скользящие элементы, допускающие большую нагрузку, ходовые ролики, подшипники скольжения; зубчатые колеса; шестерни с маленьким модулем; кулачки; седла клапанов; пружины, пружинные элементы и защёлкивающие механизмы; изолирующие детали в электротехнике: электрические разъемы, изоляторы; валы; уплотнительные прокладки.

Поливинилхлорид (ПВХ):



Высокая механическая прочность, предел и твердость;

очень хорошие электроизоляционные свойства;

высокая химическая стойкость к агрессивным средам;

низкая воспламеняемость, самозатухание после изъятия из пламени,

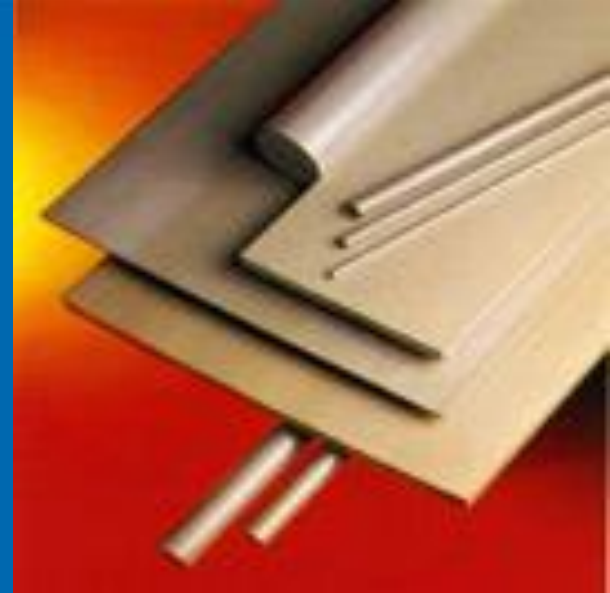
низкое водопоглощение, физиологически безопасный,

легко лакируется, клеивается, сваривается;

превосходное сопротивление к трению, стойкость к образованию царапин;

хорошо обрабатывается различными способами механической обработки;

температурный диапазон эксплуатации от $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Применение ПВХ:

Насосы и клапаны, системы трубы, химические резервуары, оборудование для гальваники, звездочки и направляющие для конвейеров, электроизоляционные детали, линолеум;

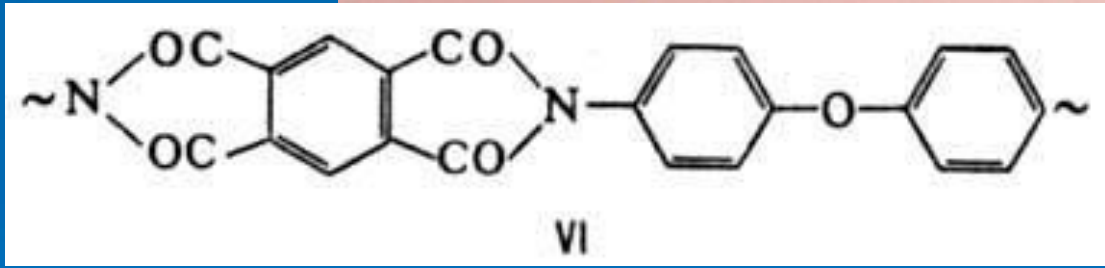
шаровые и мембранные вентили, дисковые затворы с возможностью как ручного управления, так и при помощи электро- и пневмоприводов, обратные клапаны, ротаметры и сетчатые фильтры. Рабочая температура - до 60°C.



ПОЛИИМИДЫ:



Волокно для
фильтрации



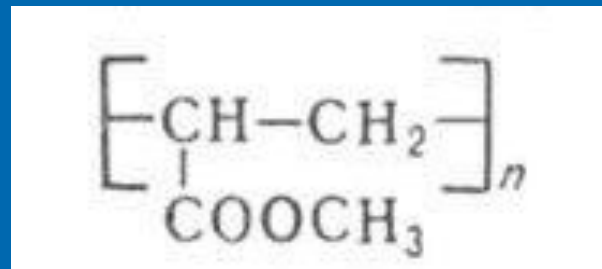
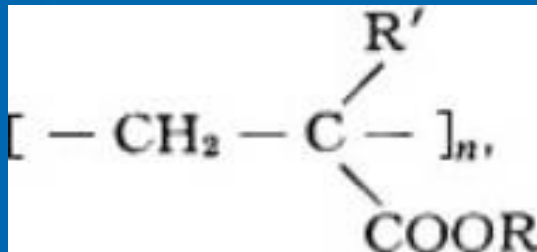
° Цельсия	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280
-----------	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Химическая устойчивость:

Кислоты	Щелочи	Окислители	Гидролиз	Растворители
хорошая	хорошая	неплохая	неплохая	хорошая

Полиакрилаты

полимеры сложных эфиров акриловой кислоты
или метакриловой кислоты



Наибольшее техническое значение получили Полиакрилаты, содержащие в качестве радикала (-CH₃), (-C₂H₅), н-бутил (-C₄H₉) и циклогексил (-C₆H₁₁). Они прозрачные, термопластичные, физиологически безвредны; хорошо растворяются в органических растворителях; характеризуются низкой масло- и бензостойкостью.



Пентапласт:

$M = 70—200$ тыс.

простой полиэфир — поли-3,3-
бис-(хлорметил) оксетан

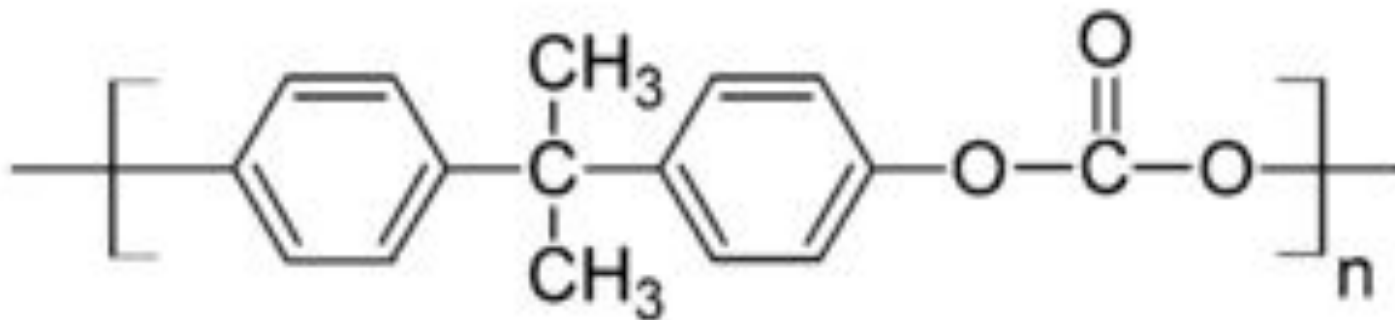


стойк к действию
концентрированных
минеральных кислот при
нагревании до $100\text{ }^\circ\text{C}$,
разрушается лишь
сильными окисляющими
агентами, например HNO_3
или олеум.

Хорошо формуется, стойк к
истиранию, водостоек, имеет
удовлетворительные
электроизоляционные свойства.
Из пентапласта изготавливают
трубы, клапаны, детали насосов,
емкости, пленки и защитные
покрытия на металлах. [1]

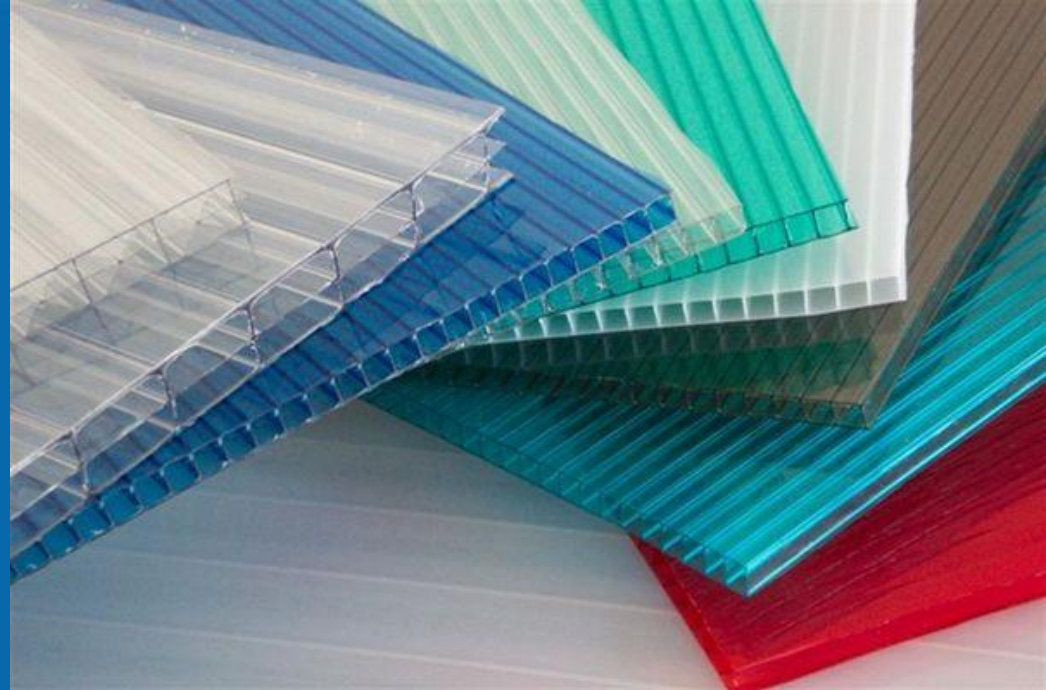
Пентапласт содержит 45,5 % хлора, что придает ему способность к
самозатуханию. Связь хлорметильных групп с атомом углерода, не
имеющим атомов водорода, обеспечивает сравнительно высокую
термостабильность полимера. Хлористый водород не отщепляется вплоть
до $280\text{ }^\circ\text{C}$.

Поликарбонаты:



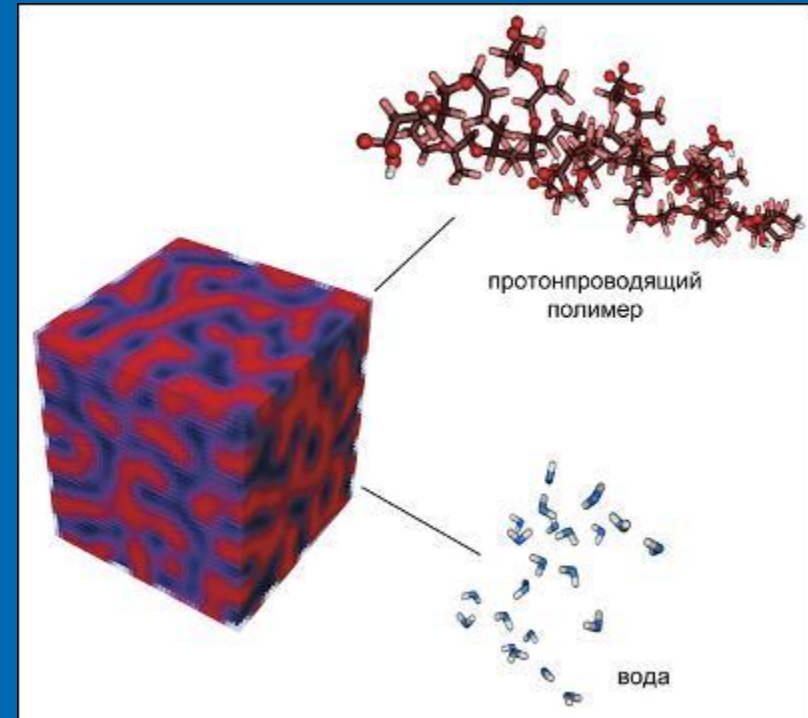
Поликарбонаты — группа термопластов, сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы (-O-R-O-CO-)n. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе бисфенола А.

**Благодаря сочетанию
высоких механических и
оптических качеств
монолитный пластик также
применяется в качестве
материала при изготовлении
линз, компактдисков и
светотехнических изделий;
листовой ячеистый пластик
применяется в качестве
светопрозрачного материала в
строительстве. Также, материал
используется, там где требуется
повышенная
теплоустойчивость. Это могут
быть компьютеры, очки,
светильники, фонари и т.д.**



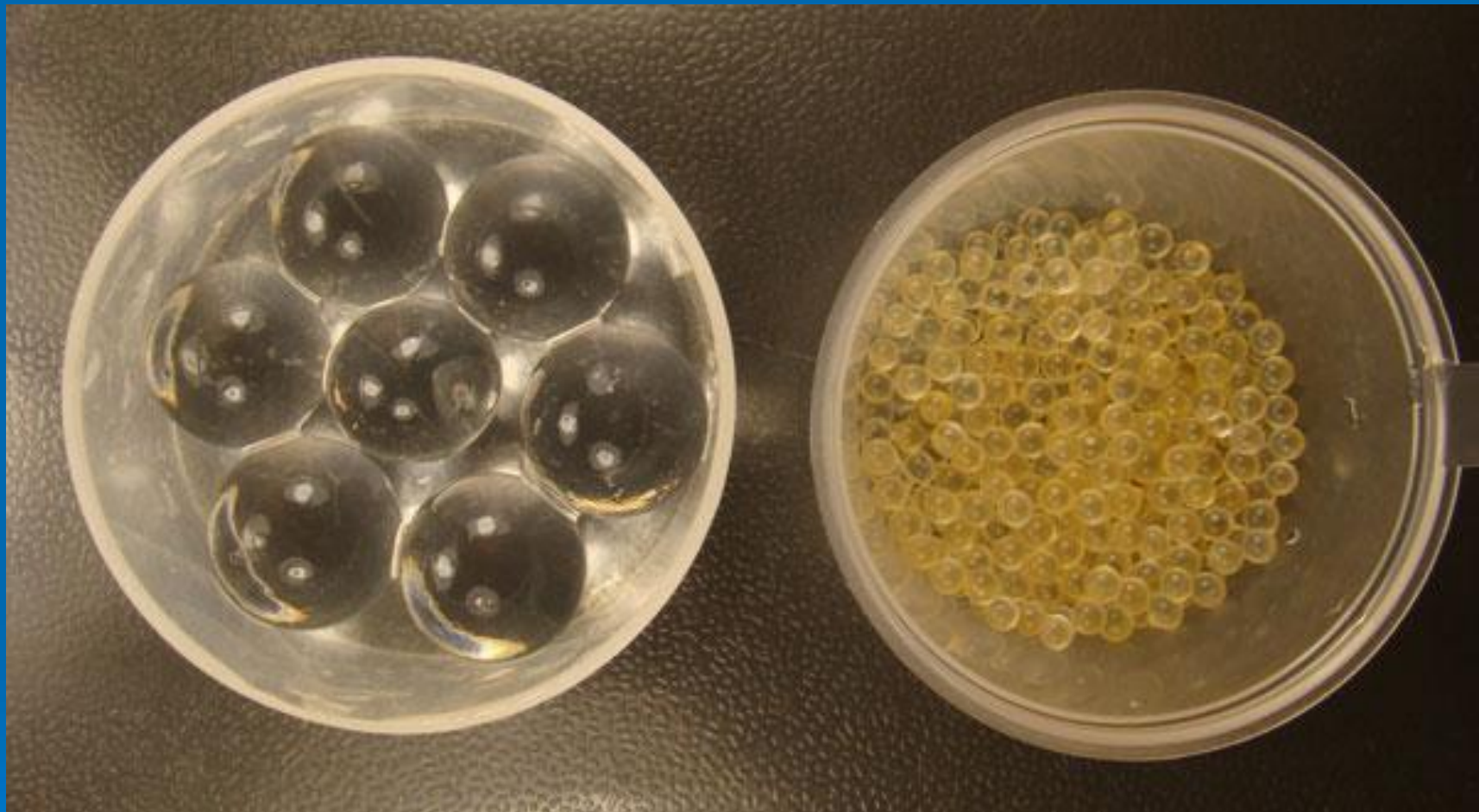
Функциональные материалы – материалы с заданными функциями.

с одной их разновидностью сталкивался в повседневной жизни почти каждый. Это памперсы, в которых главный элемент — порошок полимерного геля. Он способен всасывать много жидкости: некоторые полимерные звенья цепочек обладают электрическим зарядом. Соответственно вокруг цепочек плавают противоионы (поскольку гель в целом должен быть электронейтральным) и создают громадное избыточное «раздувающее» давление. В хороших гелях объем накопленной жидкости в сотни раз может превышать исходный объем полимера.



Полимер показан красным цветом, а синим — заполненные водой проводящие каналы в его объеме

Гидрогель



В лаборатории на физическом факультете МГУ с помощью похожего геля удалось создать технологию для нефтяников. Это гелевая пробка для воды. Обычно в нефтеносном пласте есть нефть и вода, причем они идут из скважины одновременно. Потом приходится воду от нефти отделять. Создан полимер, который, попав внутрь нефтяного пласта, никак себя не проявляет, а, достигнув резервуара с водой, превращается в гель и блокирует ее доступ. Чтобы он не образовал пробку раньше, чем надо, в него добавили растворимый ингибитор. Пока его концентрация высока, реакция образования геля не идет, а когда концентрация снижается, что случается при попадании полимера в чистую воду, происходит образование геля: молекулы полимера мгновенно связываются друг с другом прочными силами. Похожий принцип был использован при разработке полимера, который вызывает растрескивание грунта, а достигнув нефтяного резервуара, прекращает свою разрушительную деятельность. Так удастся существенно повысить выход нефти из скважины для месторождений, близких к истощению.

