

Основы химии высокомолекулярных соединений – полимеров.

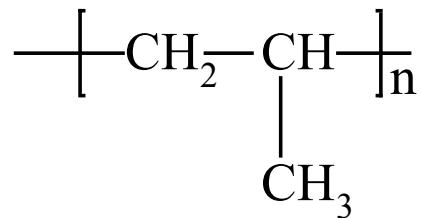
*Основные понятия,
классификация, структура
и свойства полимеров.*

- *Полимер – вещество, состоящее из молекул, образуемых многократным повторением элементарных звеньев.*

Полимеры – высокомолекулярные вещества.

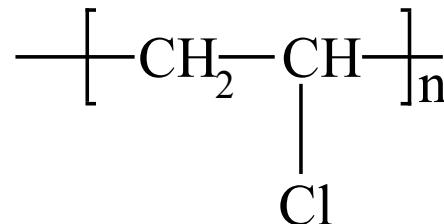
*Молекулярная масса полимера > 5000
(может достигать нескольких миллионов)*

Молекулы полимеров состоят из связанных между собой одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — элементарных звеньев, например:



полипропилен

или



поливинилхлорид

n – степень полимеризации

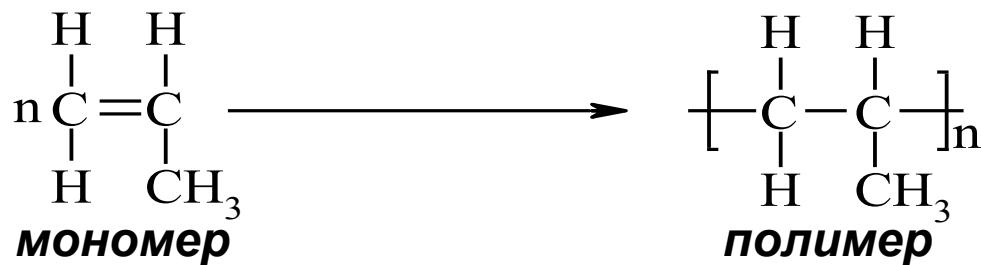
Молекулы полимеров – макромолекулы.

Молекулярная масса полимера: $M_n = n \cdot M_e$,

где M_e – молекулярная масса элементарного звена.

Мономеры – низкомолекулярные вещества, идентичные или близкие по составу и структуре элементарному звену полимера или его части и, как правило, служащие источником получения полимера.

Процесс превращения мономеров в полимер – *полимеризация*, например:



Классификация, структура и свойства полимеров.

1. Природные и синтетические

Природные полимеры – полимеры из натуральных материалов (например: белок, целлюлоза, натуральный каучук и др.).

Искусственные полимеры – полимеры, которые получены путем химической модификации природных полимеров (например, эфиры целлюлозы).

Синтетические полимеры – полимеры, которые синтезируют из низкомолекулярных веществ (например, полиэтилен, поливинилхлорид, полиамид и др.)

2. Гомополимеры и сополимеры.

Гомополимеры – содержат в основной цепи одинаковые элементарные звенья.
Гомополимеры получают из мономеров одного типа.

В сополимерах полимерные цепи состоят из разных элементарных звеньев.

Сополимеры получают из мономеров более, чем одного типа.

Виды сополимеров

а – сополимер нерегулярной структуры (разные звенья в одной цепи неупорядочены);

— ... ● ...

статистический сополимер

**б – сополимер регулярной структуры
(упорядоченное расположение различных
звеньев в цепи);**



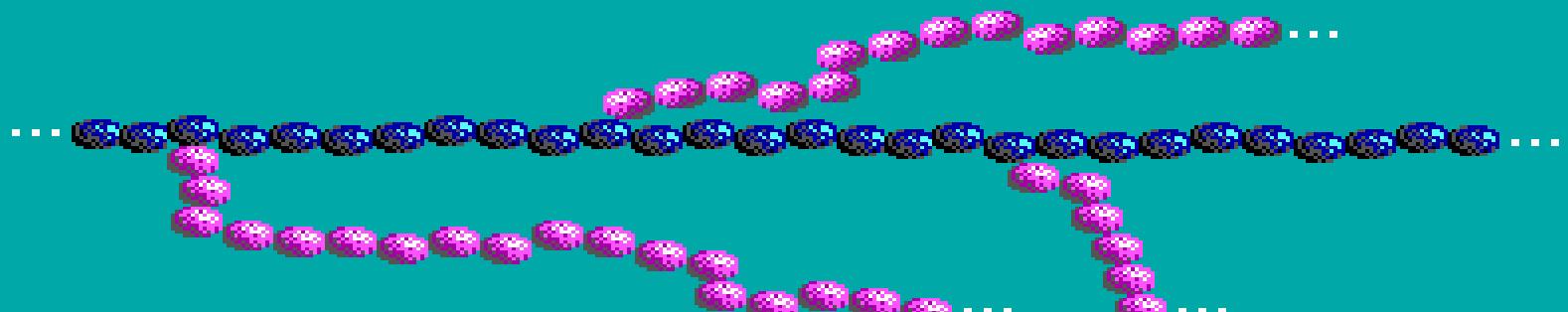
чредующийся сополимер

в – сополимер блочной структуры (большие группы одинаковых звеньев содержатся в одной цепи);



блок-сополимер

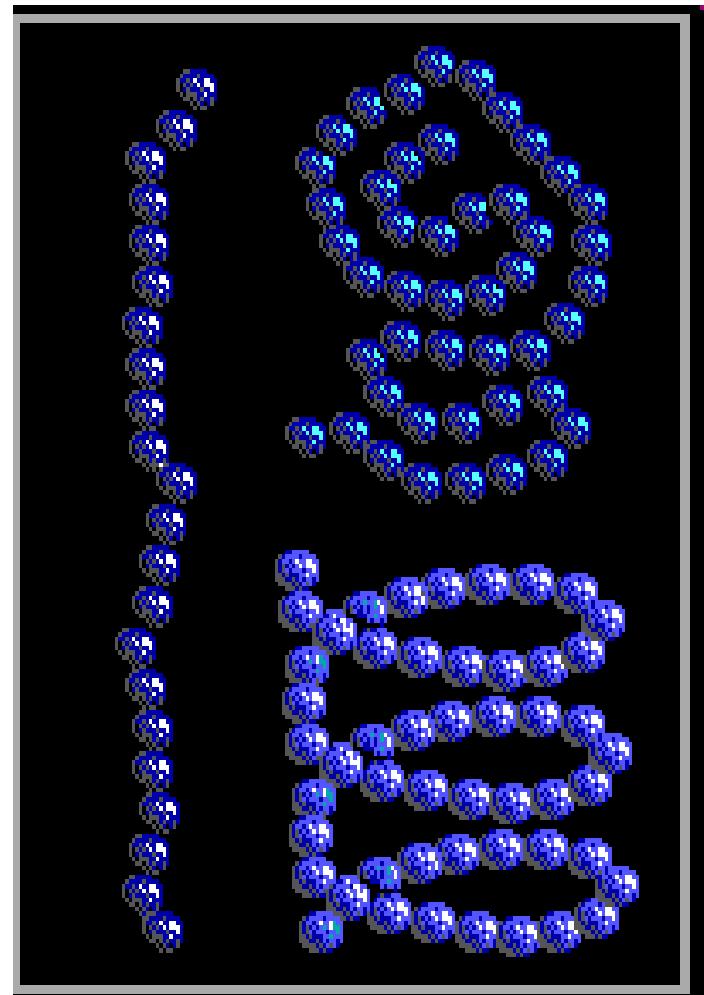
г – привитой сополимер – корневидной (дендроидной) структуры (цепи одного полимера присоединены к цепи другого).



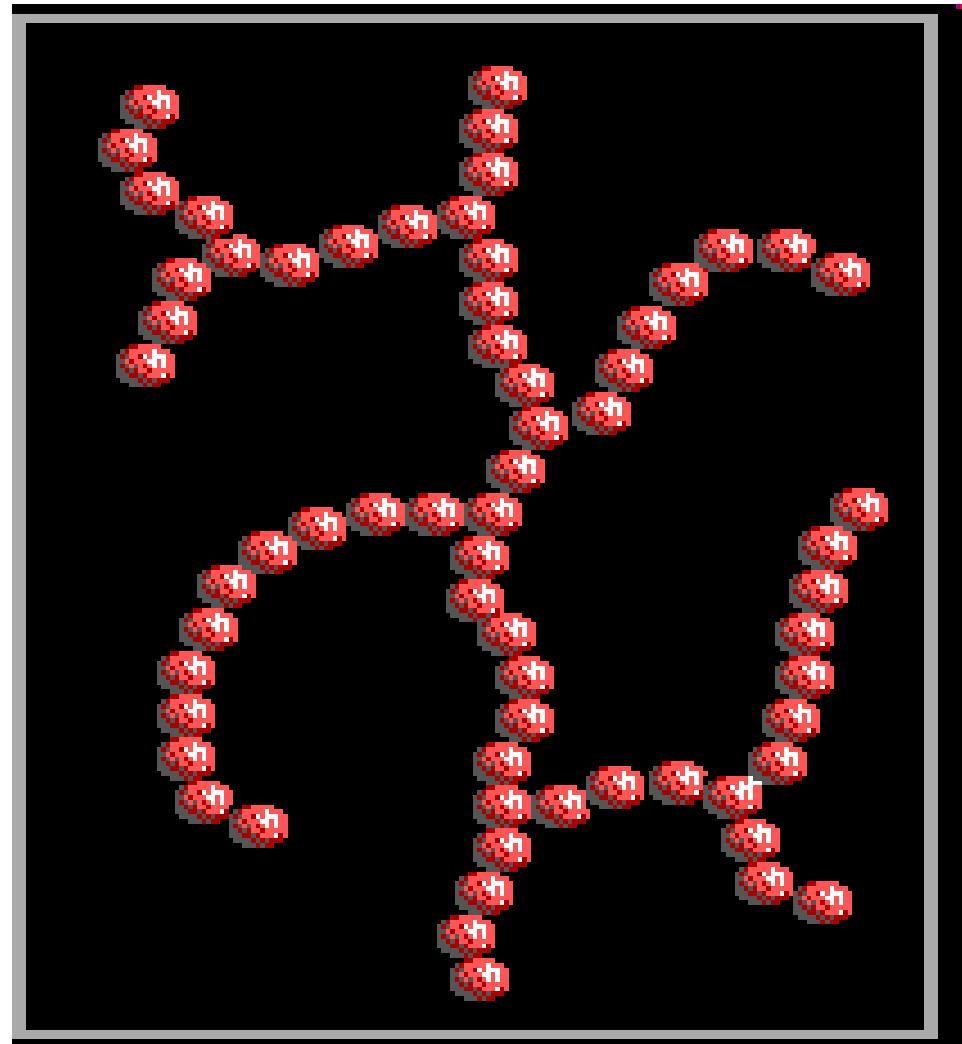
привитой сополимер

3. Линейные, разветвлённые и пространственные полимеры

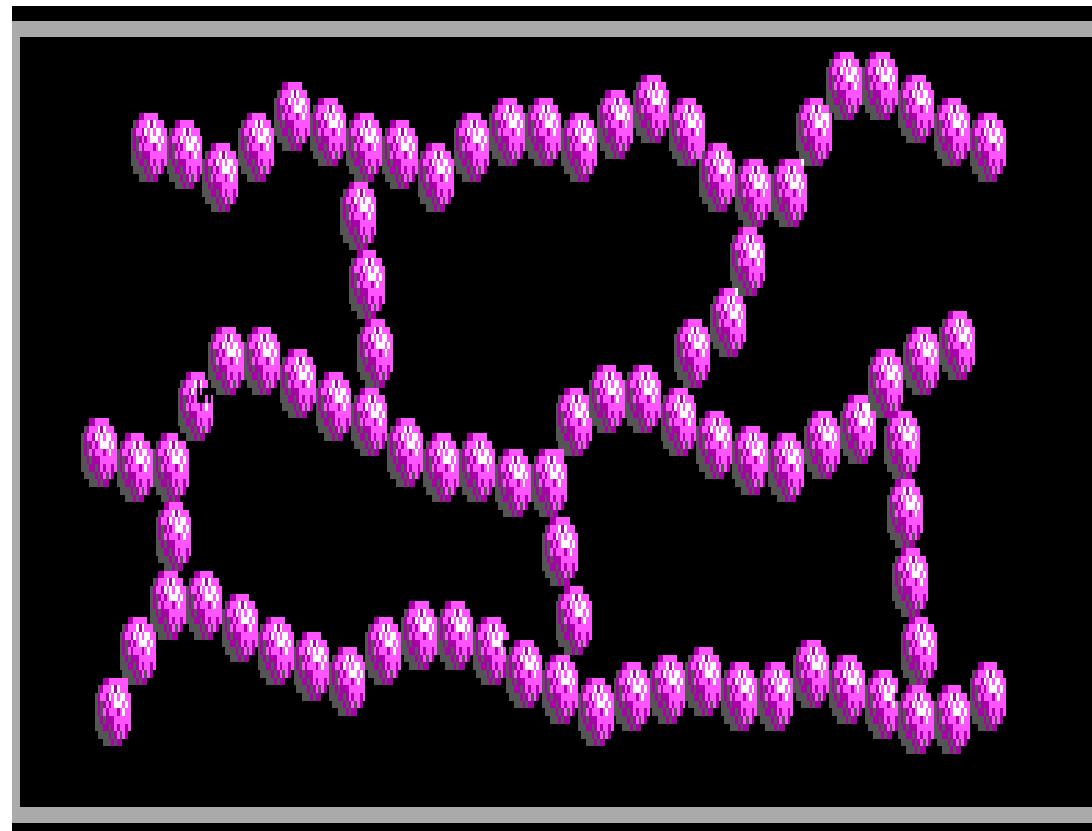
- **Линейная структура**
полимеры линейной
структуре являются
растворимыми и плавкими



- Разветвлённая структура
- полимеры
разветвленной
структуре являются
растворимыми
и плавкими



- Пространственная структура полимеры пространственной структуры (сшитые, сетчатые) являются нерастворимыми и неплавкими



4. Термопластичные и термореактивные полимеры

- **Термопластичные полимеры**

При нагревании плавятся.

По достижении определенной температуры переходят в вязкие жидкости без химических превращений.

При охлаждении они возвращаются в исходное состояние, сохраняя первоначальные свойства.

К термопластичным полимерам относятся полимеры **линейной и разветвлённой структуры**.

- Термореактивные полимеры

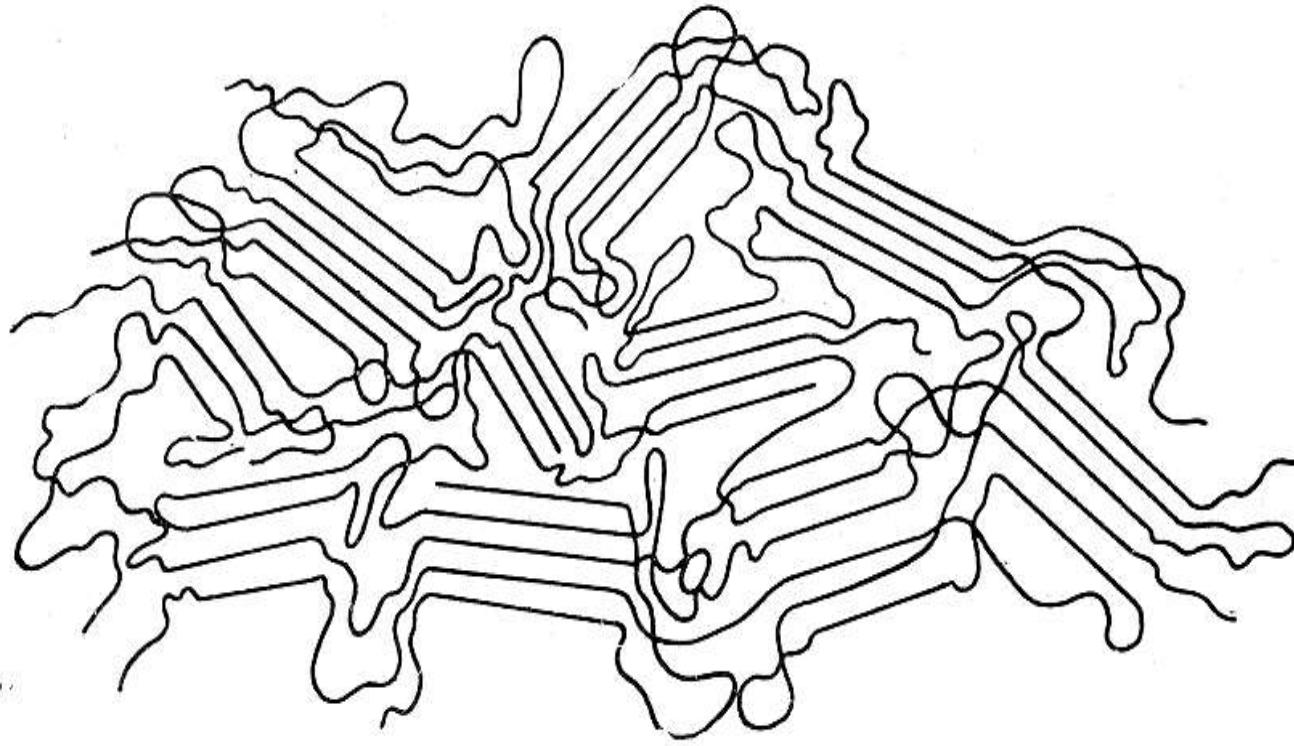
При нагревании не плавятся.

При достижении определенной температуры начинается разрыв полимерных цепей, сопровождающийся химическими превращениями. После охлаждения свойства полимера не восстанавливаются, т.е. происходит его деструкция.

К термореактивным относятся полимеры пространственной структуры.

5. Аморфные и кристаллические полимеры

- В **аморфных** полимерах в твёрдом состоянии макромолекулы расположены хаотично, и чаще всего принимают форму взаимопроникающих клубков с ближним порядком расположения элементарных звеньев.
- **Кристаллическое состояние** полимеров возникает при упорядоченной укладке отдельных фрагментов цепей друг относительно друга, при этом можно говорить лишь о той или иной степени кристалличности полимера, так как чаще всего в кристаллическом полимере содержится также и неупорядоченная аморфная фаза.



В кристаллитах все звенья образующих его цепей располагаются согласованно в дальнем трехмерном порядке, а за пределами кристаллитов звенья выходящие из него цепей неупорядочены.

Фазовые и физические состояния полимеров (1)

Агрегатные, фазовые и физические состояния органополимеров

Агрегатные состояния	Жидкое	Твердое	
Фазовые состояния	-	Аморфное	Кристаллическое (частично)
Физические состояния	Вязко-текущее	Высоко-эластичное	Стеклообразное -

Физические состояния различаются характером движения сегментов макромолекул

Фазовые и физические состояния полимеров (2)

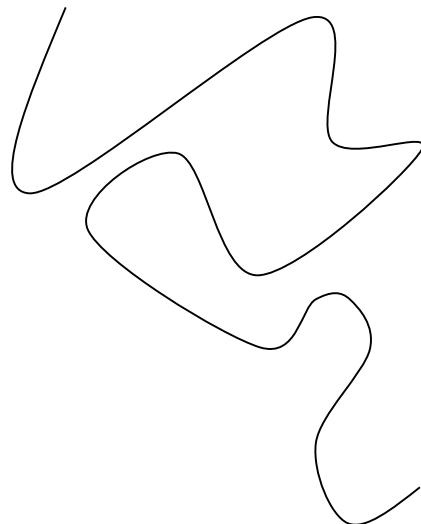
Важнейшие структурные характеристики
физических состояний
линейных аморфных полимеров

Параметры	Стеклообразное	Высокоэластичное	Вязкотекучее
Поступательное движение макромолекул	Нет	Нет	Есть
Характер движения сегментов	Малые колебания	Свободные перемещения	Свободные перемещения
Свободный переход между конформациями	Нет	Есть	Есть

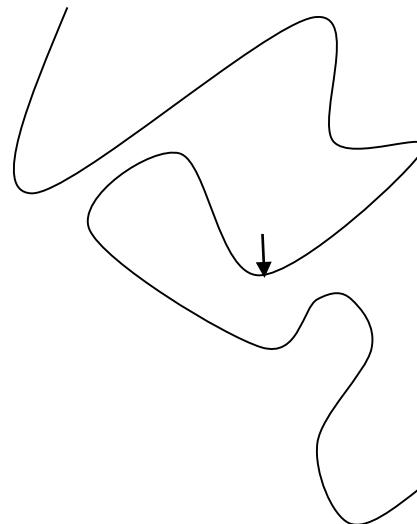
Фазовые и физические состояния полимеров (4)

Механические модели трех физических состояний

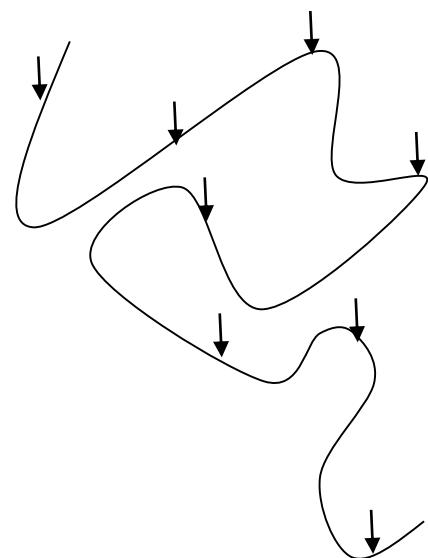
Вязкотекучее



Высокоэластичное

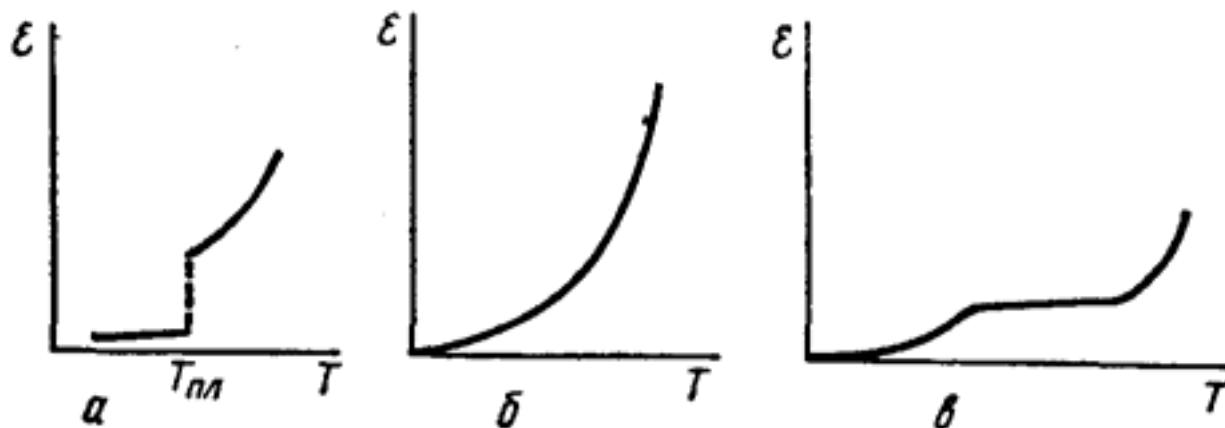


Стеклообразное



Фазовые и физические состояния полимеров (5)

Термомеханические кривые различных материалов



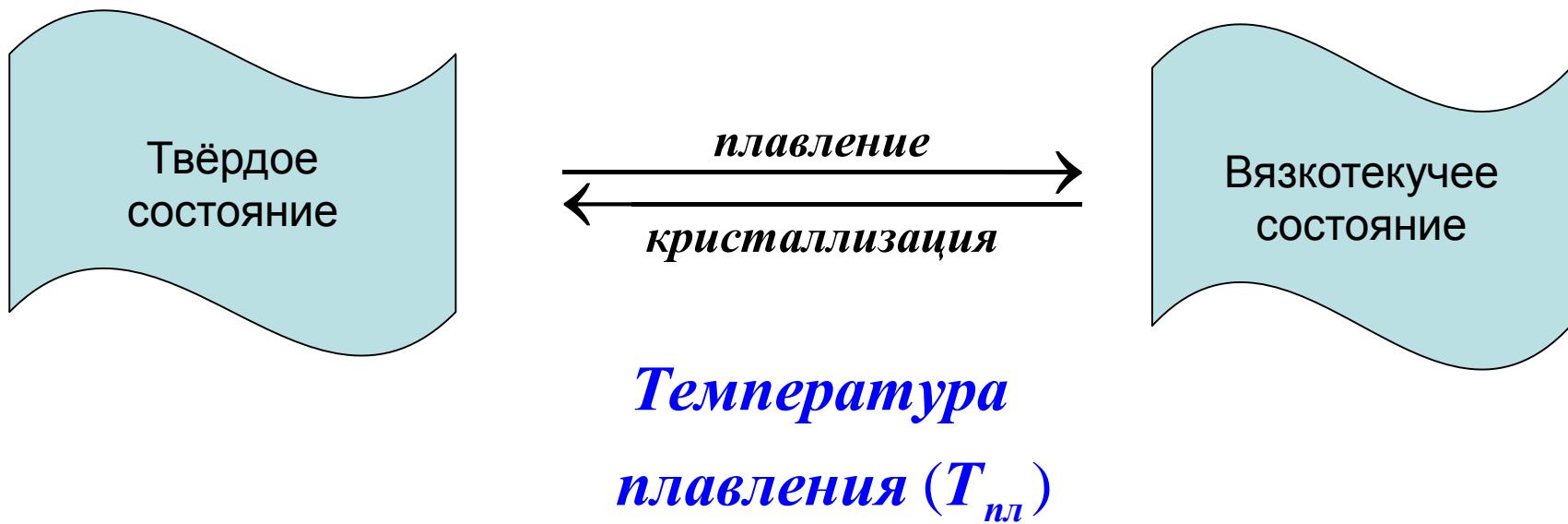
- а – низкомолекулярный кристалл;
- б – низкомолекулярное стекло;
- в – линейный аморфный органополимер.

Термомеханическая кривая – зависимость относительного удлинения образца (ε) от температуры (T) при постоянной нагрузке

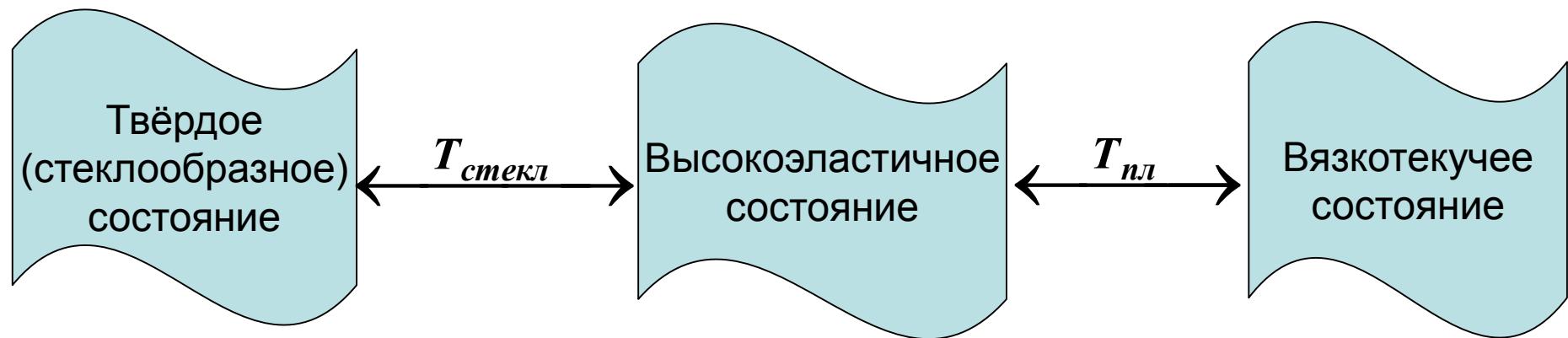
Термомеханические свойства полимеров.

Изменение физического состояния полимеров
при изменении температуры

Кристаллические полимеры



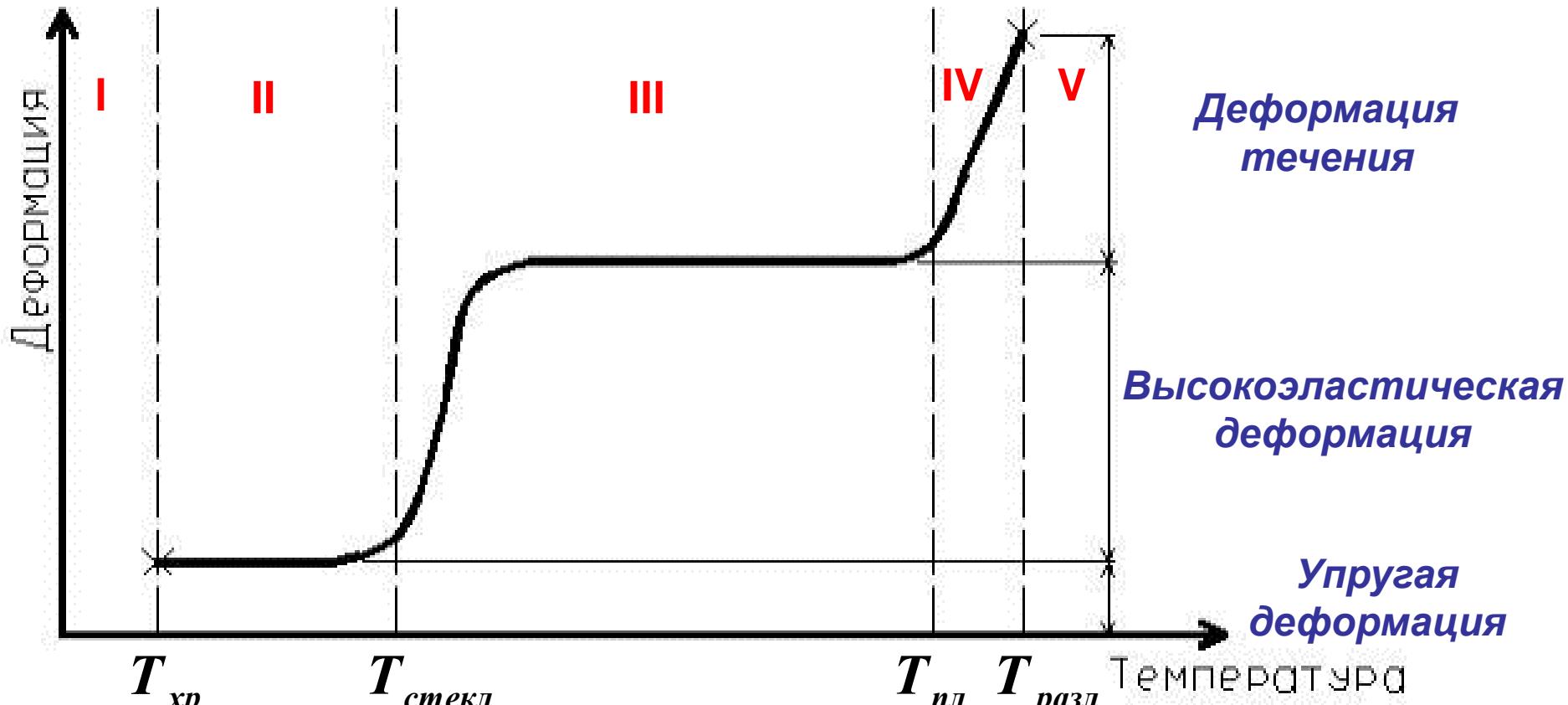
Аморфные полимеры



*$T_{стекл}$ – температура
стеклования*

*$T_{п.л}$ – температура
плавления*

Термомеханическая кривая



Три состояния линейного аморфного полимера

I – хрупкость

II – стеклообразное состояние

III – высокоэластичное
состояние

IV – вязкотекучее
состояние

V – разложение
(деструкция)

Фазовые и физические состояния полимеров (6)

Сетчатые полимеры ни при каких условиях не могут перейти в вязкотекучее состояние, поскольку химические сшивки препятствуют течению.

Поэтому для них отсутствует температура текучести.

При нагреве свыше температуры стеклования сшитые полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, разрушаются.

У линейных полимеров с повышением степени полимеризации интервал высокоэластичного состояния, как правило, расширяется