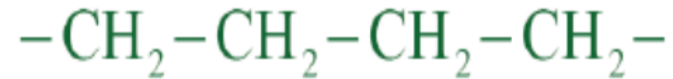


Полимеры. Структура и свойства.

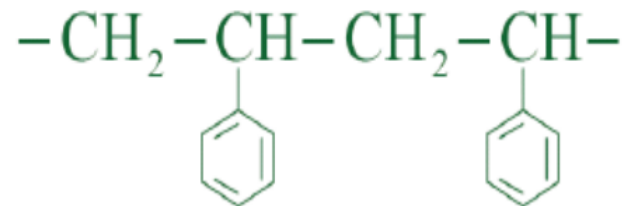
Определение полимеров

Полимеры состоят из повторяющихся групп атомов - звеньев исходного вещества - мономера, образующих молекулы в тысячи раз превышающих, по длине и по массе, обычные, неполимерные соединения, такие молекулы называют макромолекулами. Число звеньев называется степенью полимеризации N . Чем больше N , тем более прочен полимерный материал и более стоек к воздействию нагрева и растворителей.

Для синтетических полимеров $N \approx 10^2 - 10^4$, для ДНК: $N \approx 10^9 - 10^{10}$



полиэтилен

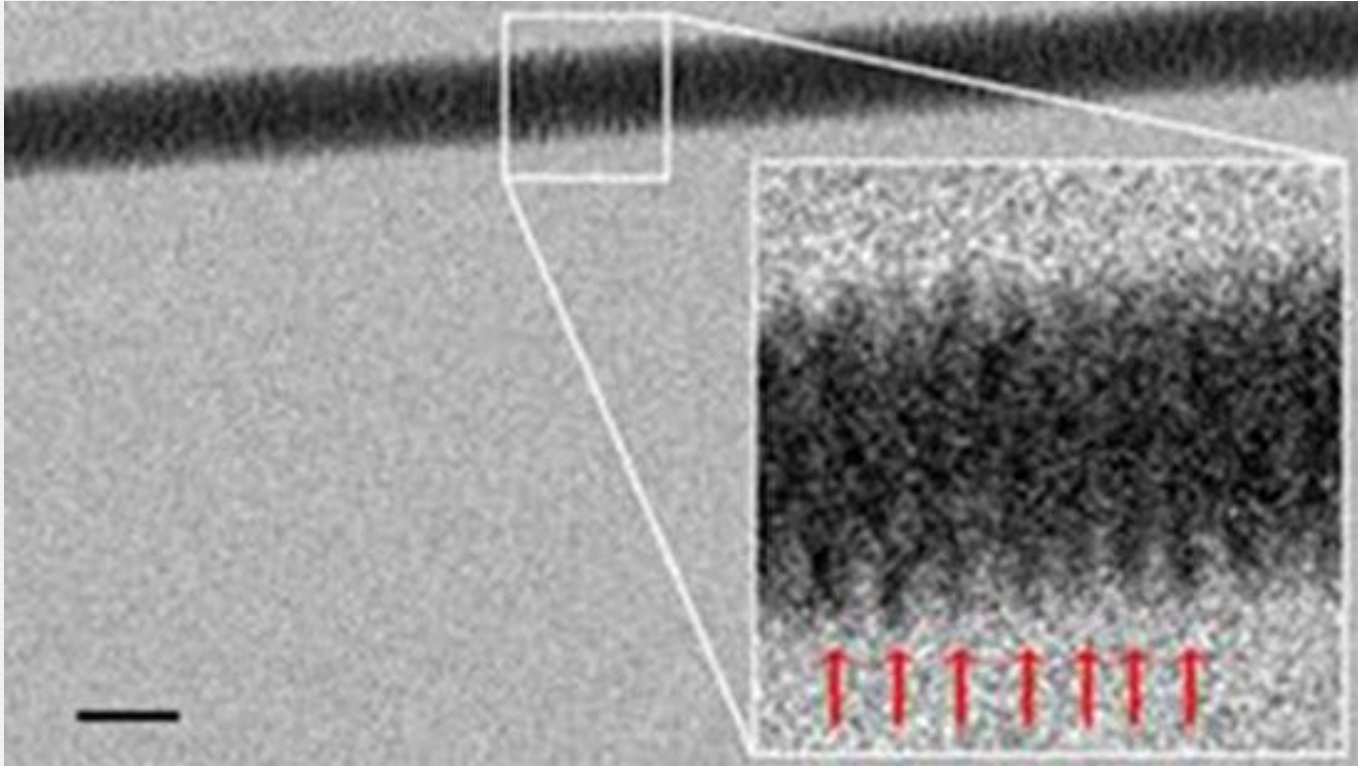


полистирол



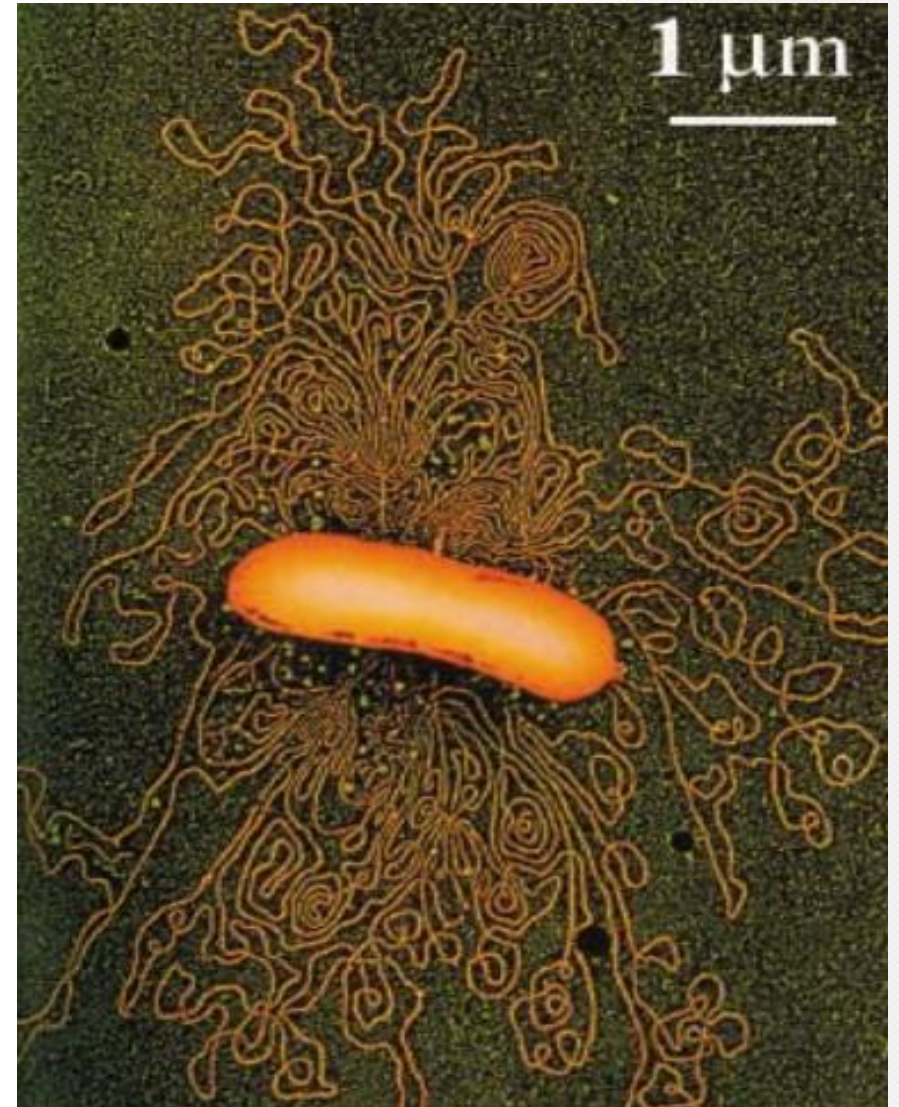
поливинилхлорид

Структура полимеров

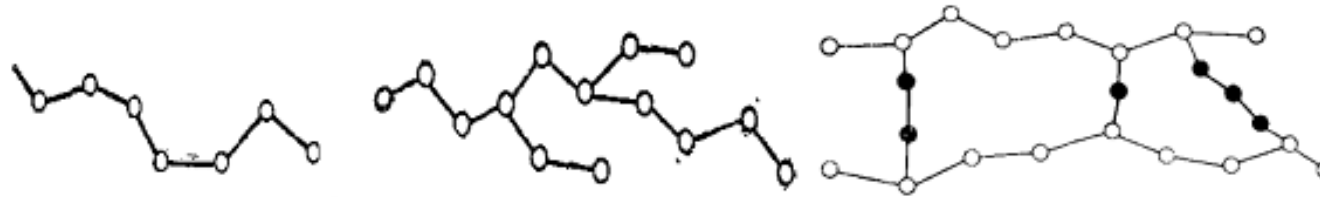


Фотография молекулы ДНК

Фотография молекулы ДНК, частично
высвобожденной через дефекты мембраны



Структура полимеров

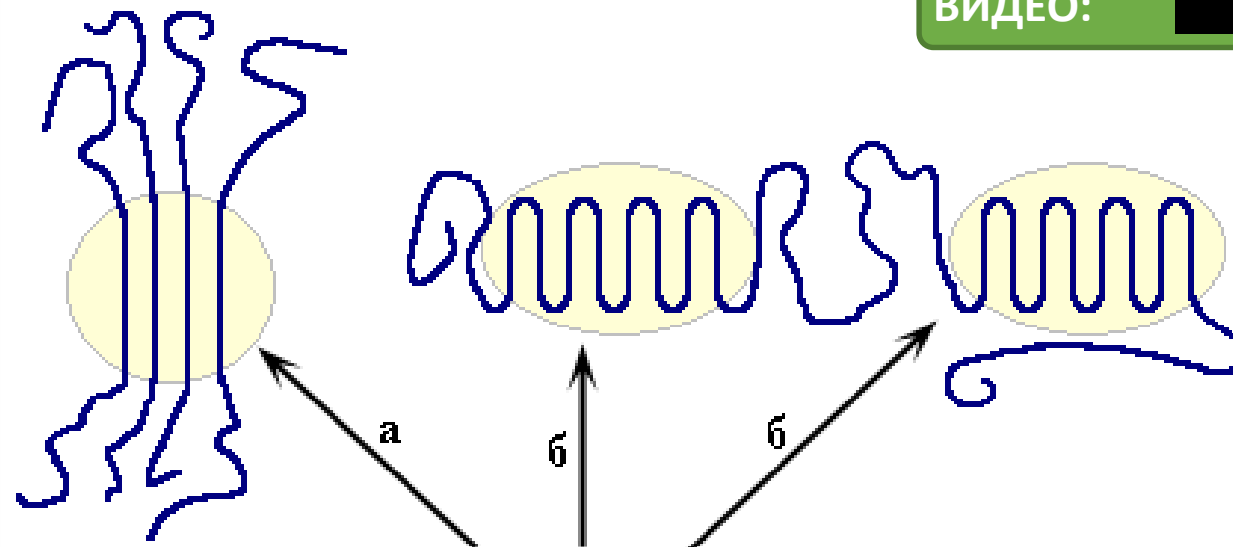


а - линейная

б - разветвленная

в - сшитый полимер

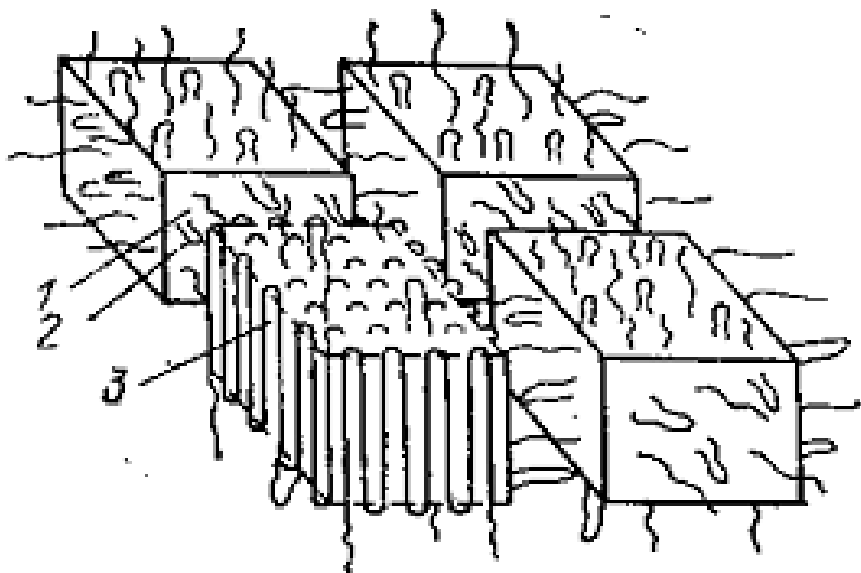
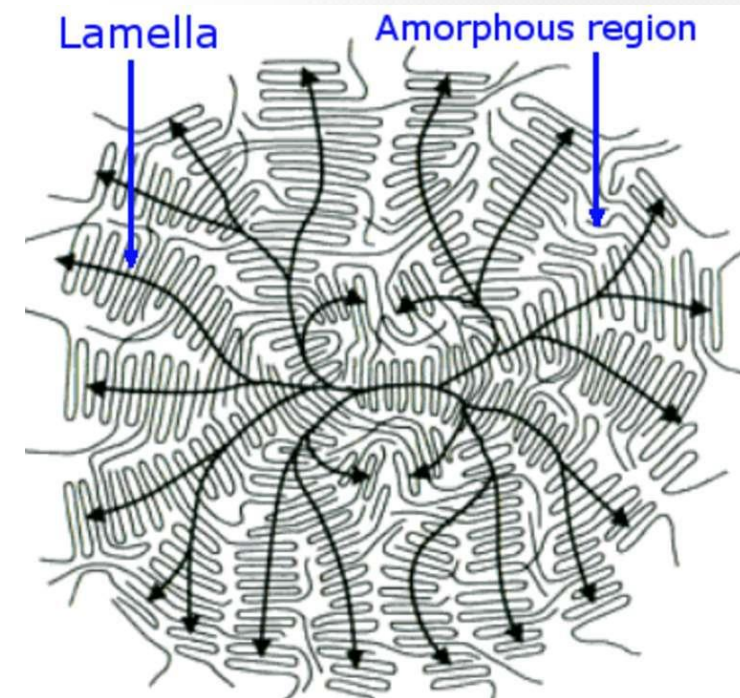
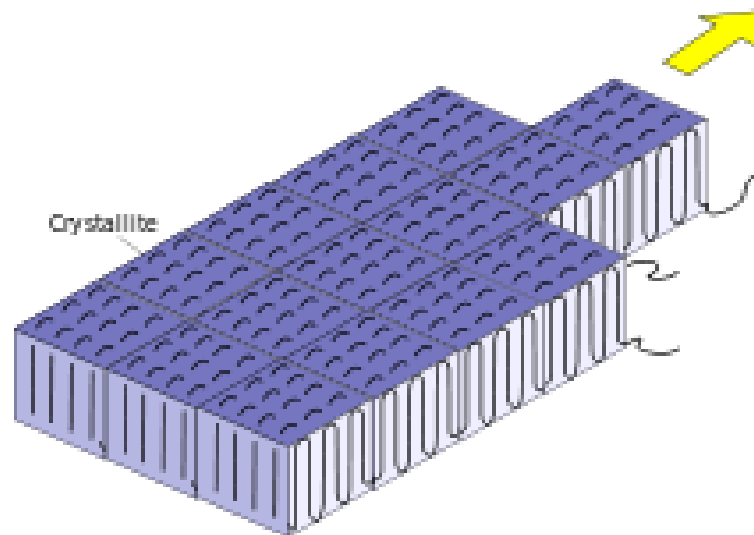
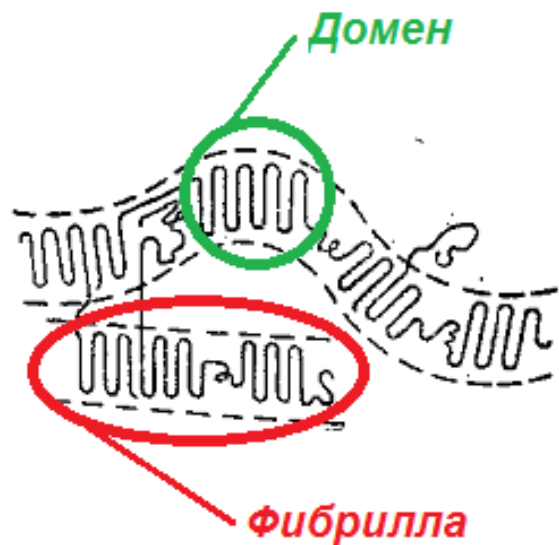
ВИДЕО:



Кристаллические
области

а) фибриллярная структура; б) складчатая структура.



Особенности строения кристаллизующихся и аморфных полимеров



Схематичное изображение строения ламелли кристаллического полимера: 1 — кристаллит; 2 — петля; 3 — проходной участок макромолекулы.

Свойства полимеров.

Определяются тремя основными факторами:

1. Мономерные единицы связаны в **длинные цепи** 
У них нет свободы независимого **трансляционного движения**  Полимерные системы бедны энтропией.
2. Число мономерных единиц в цепи велико, $N \gg 1$.
3. Полимерные цепи **гибкие**.

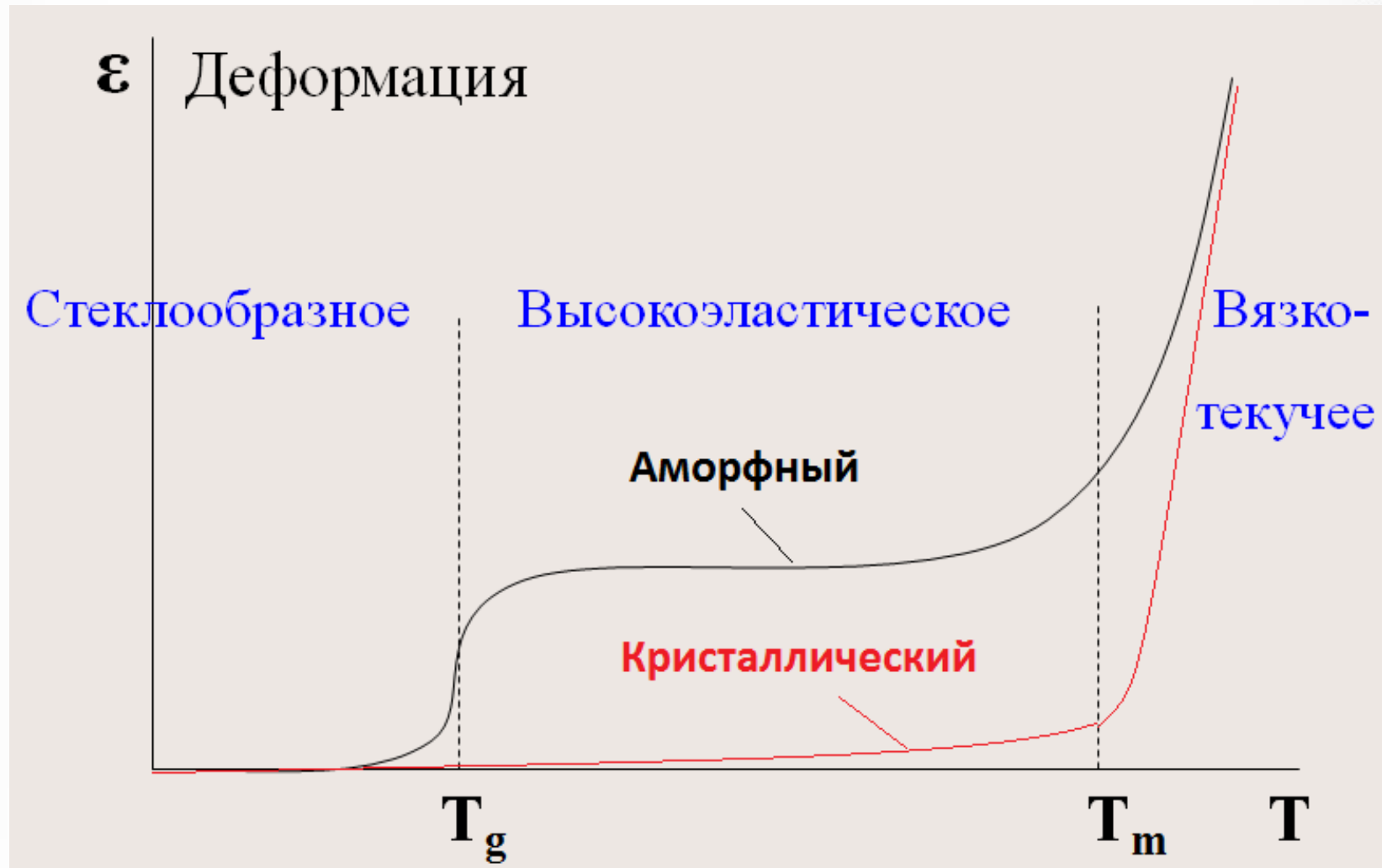
Свойства полимеров.

Зависимость состояния полимеров этилена от степени полимеризации:

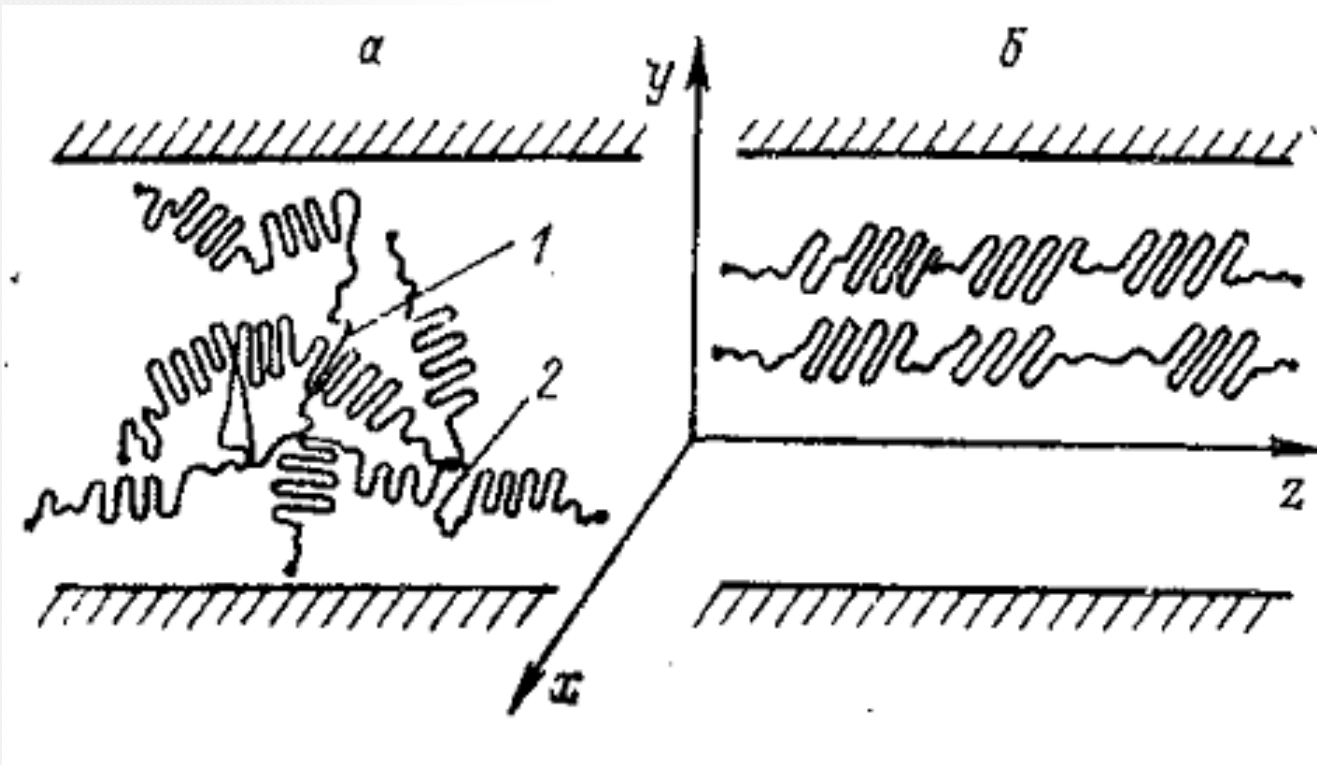
n (C_2H_4)	Молекулярная масса	Состояние при 25°C
1	28	газ
6	170	жидкость
200	5600	парафины (олигомеры)
750	21000	полимер
5000	140000	полимер

Свойства полимеров.

Термомеханические кривые аморфных и кристаллических полимеров:

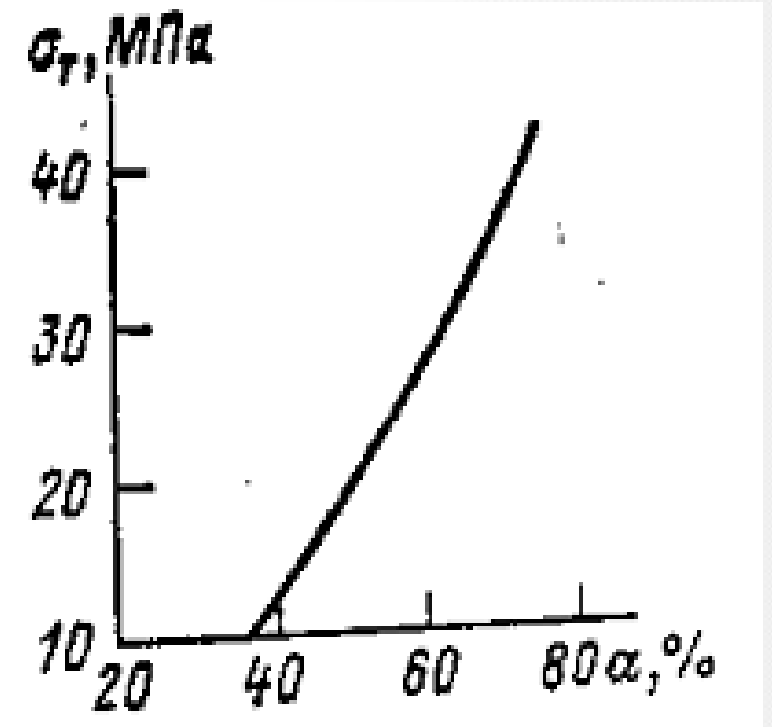


Свойства полимеров.



Изменение конформации макромолекул под действием напряжения сдвига:

а) в равновесном состоянии; б) пластическое течение



Зависимость предела текучести полипропилена от степени кристалличности α

Классификация полимеров.

Классификация полимеров проводится по следующим признакам:

- 1) Химическому строению (органические, элементарорганические, неорганические);
- 2) Форме макромолекул (линейные, разветвленные, сшитые);
- 3) Фазовому состоянию (аморфные, кристаллические);
- 4) Поведению при нагревании (термореактивные, термопластичные);
- 5) Способам производства (полимеризационные, поликонденсационные);
- 6) Технологическим свойствам (литьевые, экструзионные, заливочные, пресс-материалы);
- 7) Назначению (общетехнические, инженерно-технические, высокотеплостойкие инженерно-технические);
- 8) Объемам производства (крупнотоннажные, среднетоннажные, малотоннажные).

ПЛАСТИЧЕСКИЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (ПЛАСТИКИ)

```
graph TD; A[ПЛАСТИЧЕСКИЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (ПЛАСТИКИ)] --> B[ТЕРМОПЛАСТЫ]; A --> C[РЕАКТОПЛАСТЫ]; B --> D[Это полимеры, способные обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное или вязкотекучее состояние. При нормальной температуре находятся в твердом состоянии. Переходы между состояниями могут повторяться многократно. Пригодны к повторной обработке (формованию).]; C --> E[Это пластмассы, переработка которых в изделия сопровождается необратимой химической реакцией образования неплавкого и нерастворимого материала. Наиболее распространенные реактопласты на основе фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и карбамидных смол (например, углеволокно). Содержат обычно большие количества наполнителя — стекловолокна, сажи, мела и др.];
```

ТЕРМОПЛАСТЫ

Это полимеры, способные обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное или вязкотекучее состояние. При нормальной температуре находятся в твердом состоянии. Переходы между состояниями могут повторяться многократно. Пригодны к повторной обработке (формованию).

РЕАКТОПЛАСТЫ

Это пластмассы, переработка которых в изделия сопровождается необратимой химической реакцией образования неплавкого и нерастворимого материала. Наиболее распространенные реактопласты на основе фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и карбамидных смол (например, углеволокно). Содержат обычно большие количества наполнителя — стекловолокна, сажи, мела и др.

Эластомерные материалы

Это материалы, обладающие высокой эластичностью в диапазоне рабочих температур. Относительное удлинение при разрыве таких материалов может превышать 1000%. Деформация эластомеров является обратимой.

Основными представителями эластомеров являются резины и термоэластопласты:

РЕЗИНЫ.

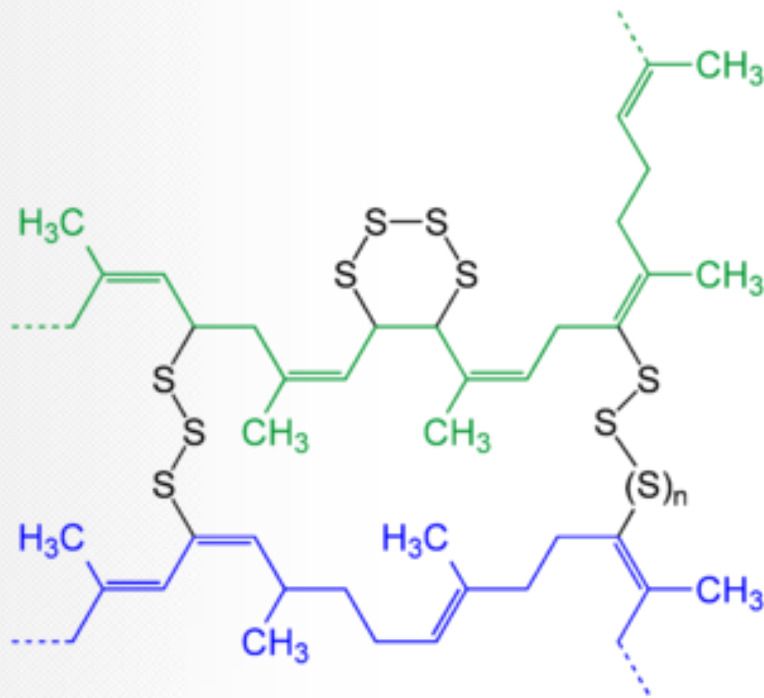
Макромолекулы полимеров связаны химической связью, образуя в результате вулканизации – смешивания натурального или синтетического каучука с серой и оксидом цинка с последующим нагреванием.

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ.

Сегменты макромолекул связаны физическими связями. Обладают схожими с резинами свойствами. Не требуют вулканизации, производятся методами высокоскоростной формовки (литье под давлением, экструзия).

Производство резины

Главным компонентом резины, придающим эластические свойства, является каучук. Натуральный каучук получают коагуляцией латекса 212 (млечного сока) каучуконосных деревьев. Синтетические каучуки (бута-диеновые, бутадиен-стирольные и др.) получают методами полимеризации из этилового спирта, нефти и ацетилена.



Образование резины вулканизацией полиизопрена (натурального каучука) серой.

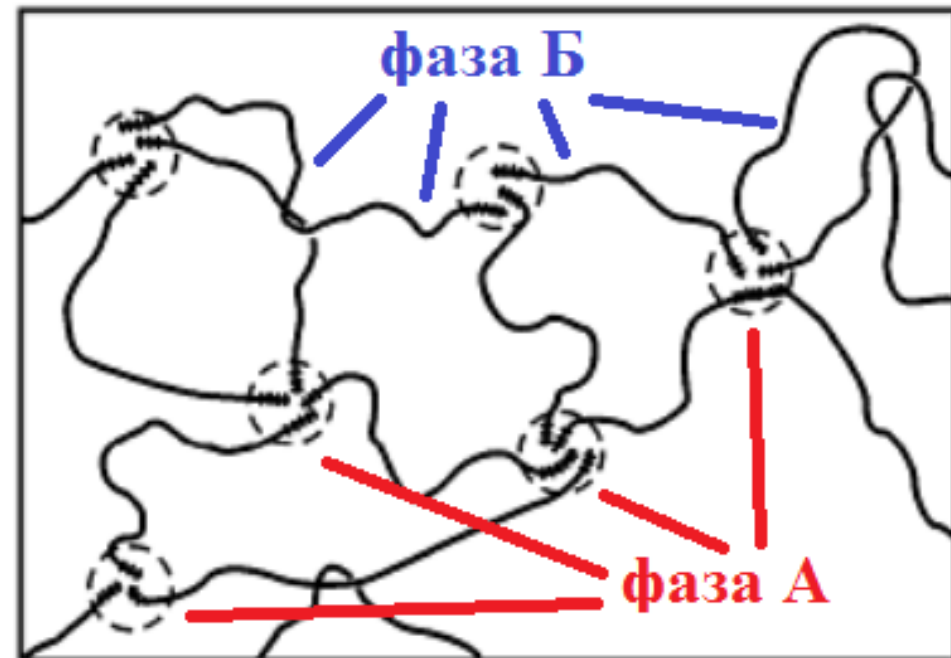
Каучуки - это полимеры с линейной структурой. При вулканизации они превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками служат сера и другие вещества. При максимальном насыщении серой (до 30-50%) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой до 10-15 % – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5-8% S. Для ускорения вулканизации вводят ускоритель - оксид цинка. Кроме серы в состав резин входят наполнители, пластификаторы, противостарители и красители.

Термоэластопласты (ТЭП)

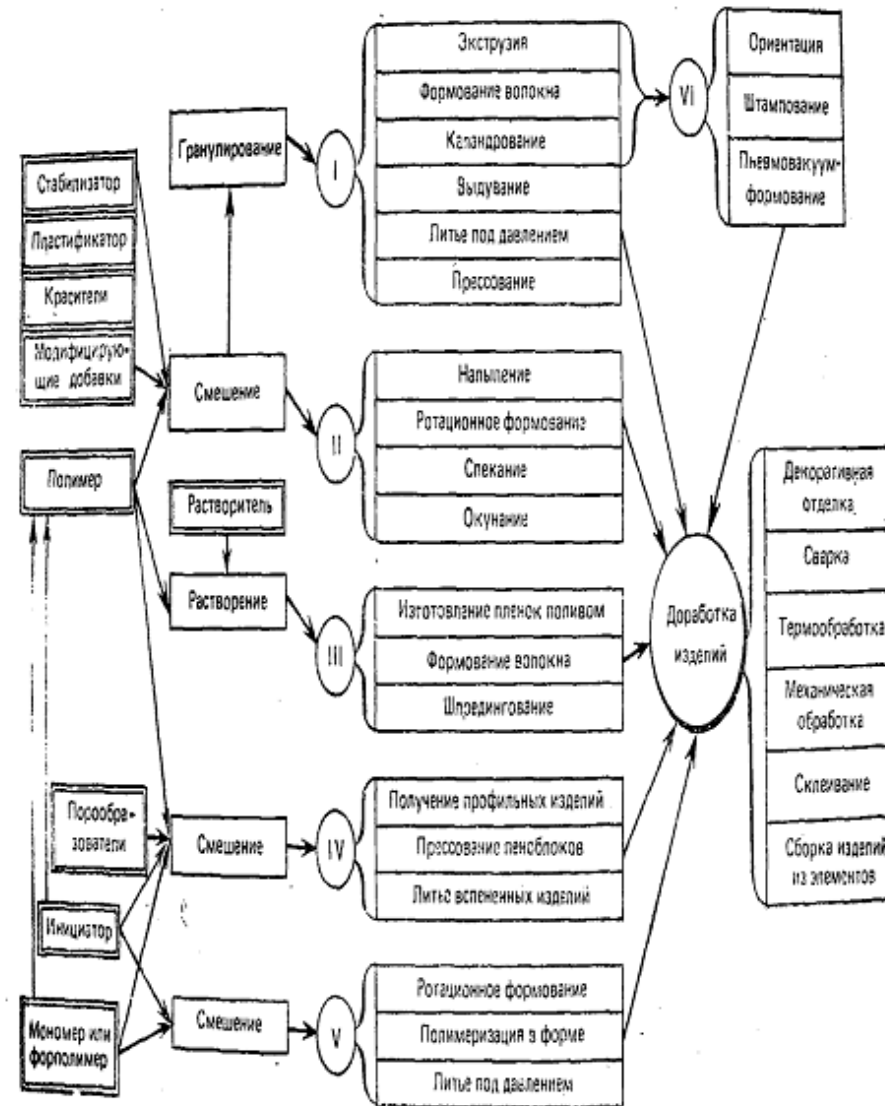
Это полимеры с механическими свойствами резин, но по способу переработки являющиеся термопластиками. В целом, структура ТЭП состоит из двух микроскопических фаз: одна эластичная и легко деформируемая, а вторая – жесткая термопластичная, выполняющая функции связи между упруго-эластичными зонами. Такие свойства обуславливают возможность изменения внутренних механических характеристик ТЭП от упруго-эластичного полимера до полимерной жидкости. При нагревании ТЭП выше температуры плавления, жесткая фаза расплавляется и позволяет заливать полимер в перерабатывающее оборудование.

В качестве термопластичной фазы (А) могут выступать: полистирол, полипропилен и др. жесткие термопласты.

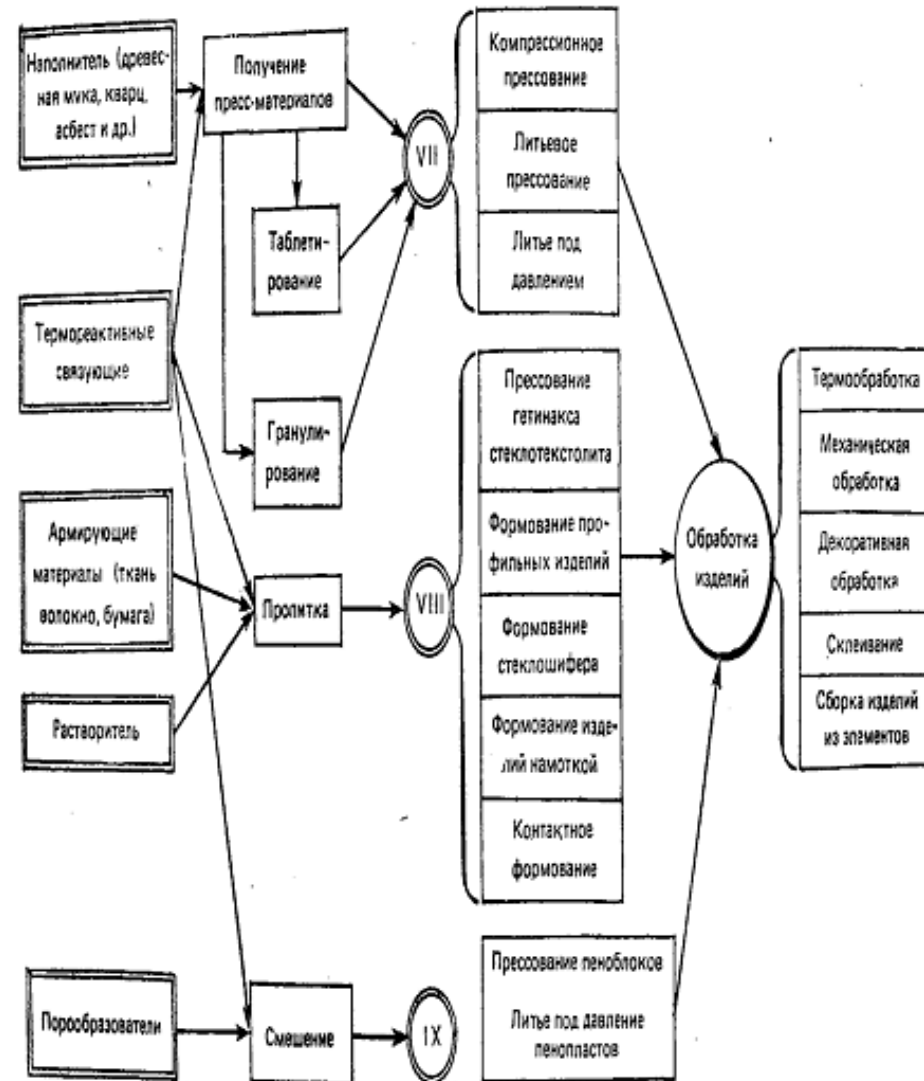
В качестве эластичной фазы (Б) – полибутадиен, полиизопрен и другие эластомеры.



Классификация методов изготовления изделий из термопластичных полимерных материалов

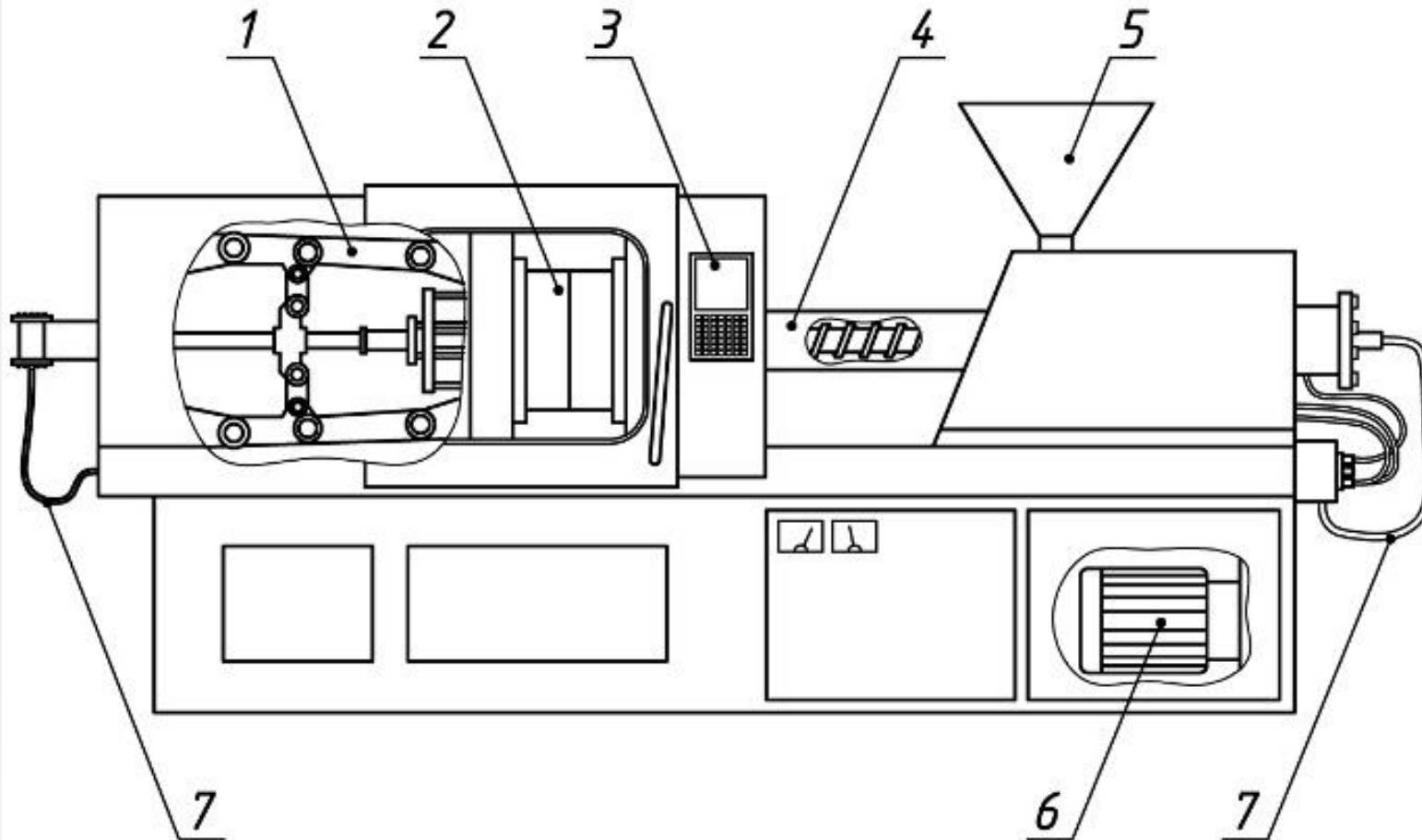


Классификация методов изготовления изделий из терморезактивных полимерных материалов



Литье пластмасс под давлением

Литье пластмасс под давлением — самый распространенный метод изготовления пластмассовых деталей. Он весьма технологичен, обеспечивает высокую производительность, хорошо автоматизируется и не требует проведения последующей механической обработки.



- 1 Узел смыкания. 2 Пресс-форма. 3 Блок ЧПУ. 4 Узел пластикации.
- 5 Загрузочный бункер. 6 Двигатель. 7 Гидравлическая система.

Изменение основной проблематики при исследованиях полимеров

До 1980: полимеры как **конструкционные** материалы (пластмассы, резины, волокна, пленки, клеи).

После 1980: полимеры как **функциональные** материалы (суперабсорбенты, проводящие полимеры, полимеры для оптики, полимеры для медицины).

После 2000: **умные** полимеры (разные функции в различных условиях)