

Химия и физика полимеров

Лекционный курс

предназначен для подготовки студентов по специальностям
240501 “Химическая технология высокомолекулярных
соединений”,
240502 “Технология переработки пластических масс и
эластомеров”

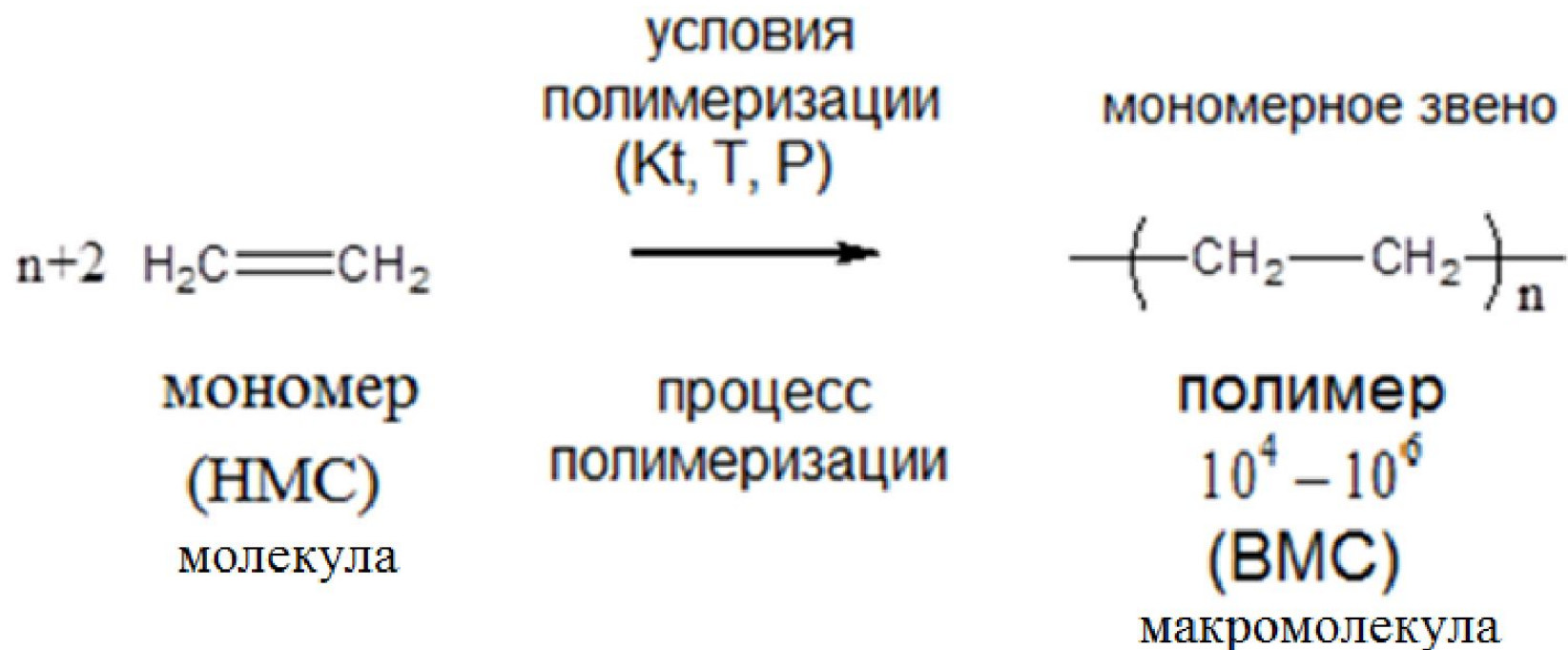
Структура лекционного курса

Лекционный курс состоит из следующих разделов:

- **Введение**, где рассматриваются основные понятия и определения курса, классификация полимеров, параметры молекулярной и надмолекулярной структур полимеров, характеристика основных групп полимеров;
- **Синтез полимеров**, где рассматриваются основные механизмы синтеза полимеров, технические примеры синтеза полимеров;
- **Физика полимеров**, где рассматриваются физические и фазовые состояния полимеров, деформационные свойства полимеров, растворы полимеров;
- **Химия полимеров**, где рассматриваются основные химические реакции, протекающие в основных и боковых цепях полимеров в процессах синтеза, переработки и эксплуатации полимерных материалов на основе полимеров.

Основные понятия и определения курса

Полимеры – это ВМС, молекулы которых построены из большого числа повторяющихся структурных единиц (мономерных звеньев) одинаковых или разных, соединенных между собой химическими связями в длинные цепи.



Основные понятия и определения курса

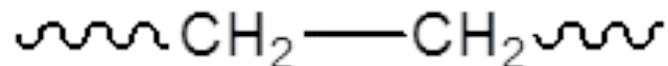
(Co)Полимеризация - процесс образования макромолекул из мономеров (одинаковых или разных).

Степень полимеризации n (m, x, y) - число мономерных звеньев в макромолекуле.

Степень полимеризации n в полимерах может составлять сотни, тысячи.

Свойства полимера (физические и химические) не изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких мономерных звеньев. Это отличает полимеры от олигомеров.

Структурная формула полимера - это строение мономерного звена, заключенное в скобки (круглые или квадратные) с указанием n . Структурную формулу полимера еще изображают:



Основные отличия ВМС от НМС

Благодаря цепному строению полимеры способны:

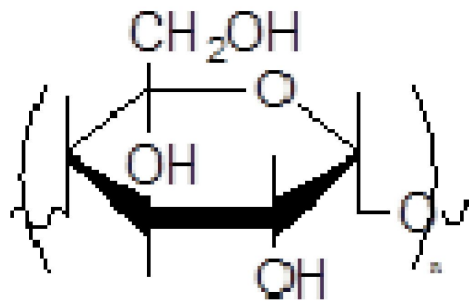
1. К волокну- и пленкообразованию;
2. Обладают высокоэластичностью и вязкоупругостью. Высокоэластичность – способность к большим обратимым деформациям (до 1000 %) под действием малых нагрузок. Вязкоупругость – проявление свойств, присущих твердому телу и жидкости: полимеры обратимо деформируются как твердое тело (металлическая пружина) и необратимо текут как жидкость под действием нагрузки.
3. Для ВМС характерна стадия набухания в растворителях; растворы ВМС характеризуются высокой вязкостью и способны к гелеобразованию.
4. Химические реакции ВМС носят сложный характер; протекают неравномерно по длине макромолекулы (объему).
5. Макромолекулы нелетучи, характеризуются меньшими скоростями диффузии по сравнению с НМС.

Классификация полимеров по происхождению

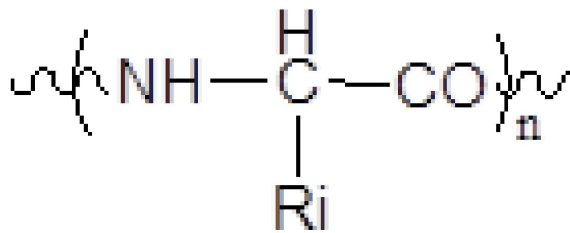
- Природные (натуральные) - выделенные из сырья животного, растительного, микробиологического, минерального, происхождения; образуются в ходе фото-, биосинтеза из простейших соединений (вода, углекислый газ, аммиак и др.) под действием ферментов, света и других факторов;
- Искусственные - природные полимеры, подвергнутые химической (под действием кислот, щелочей, ангидридов кислот, солей и т.д.), физической (под действием механической, ультразвуковой, световой энергии) или биологической (под действием ферментов) модификации;
- Синтетические - полученные путем химического синтеза из молекул мономеров или путем полимераналогичных превращений в полимерах.

Классификация полимеров по происхождению (примеры)

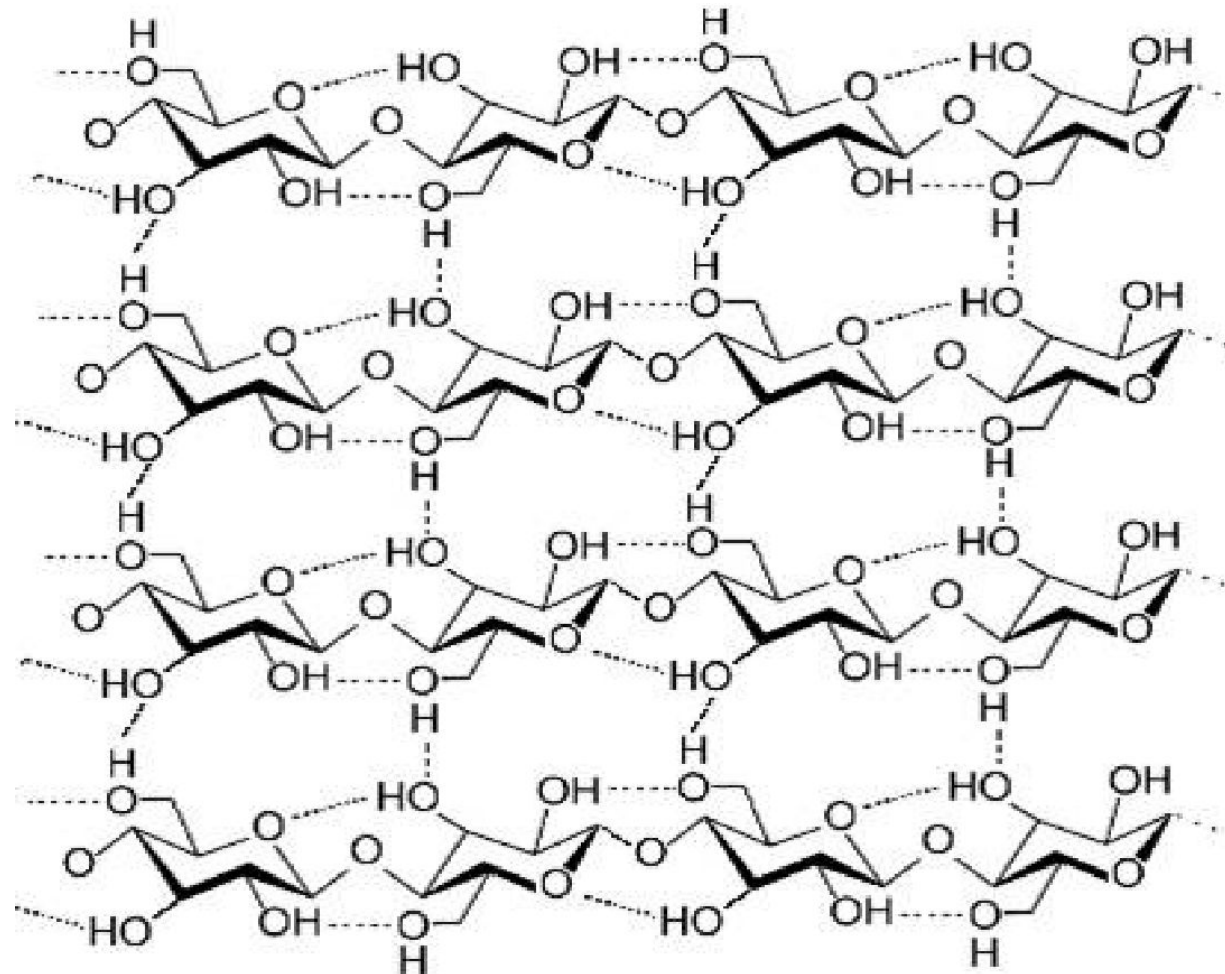
Природные



крахмал



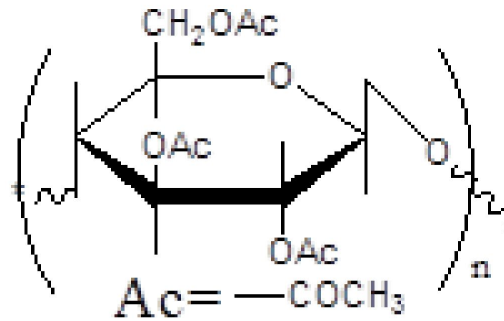
коллаген



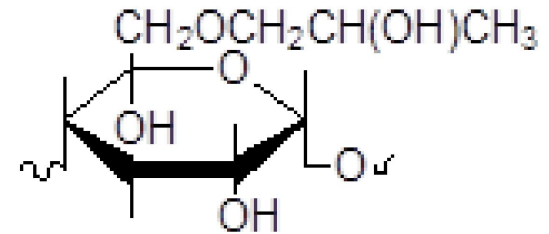
целлюлоза

Классификация полимеров по происхождению (примеры)

Искусственные

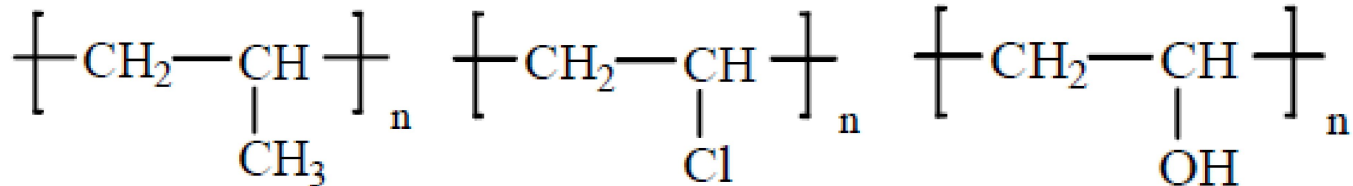


триацетилцеллюлоза



гидроксипропилкрахмал

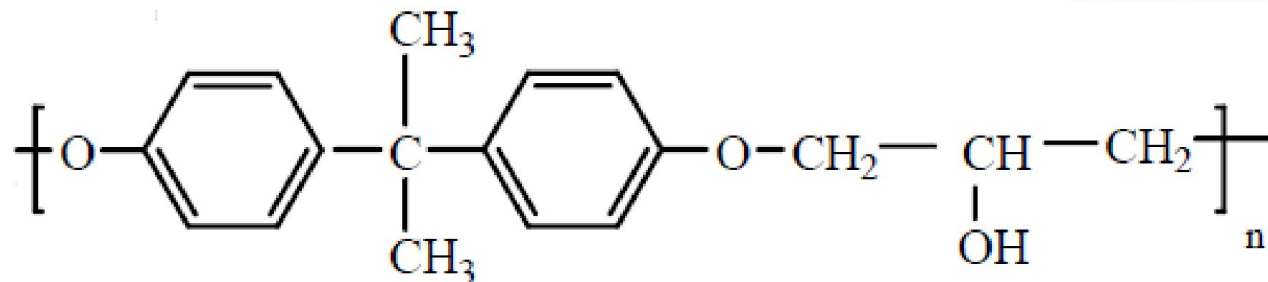
Синтетические



полипропилен

поливинилхлорид

поливиниловый спирт

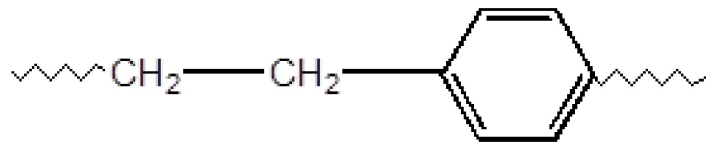


эпоксидный полимер на основе
бисфенола А и эпихлоргидрина

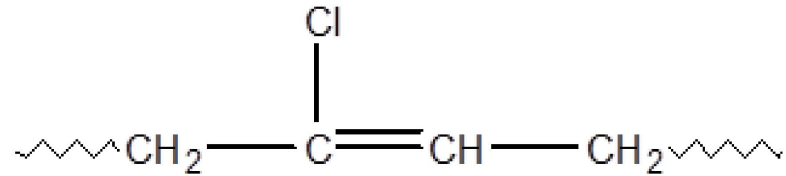
Классификация полимеров по химическому строению

• **Органические** - полиуглеводороды и их производные:

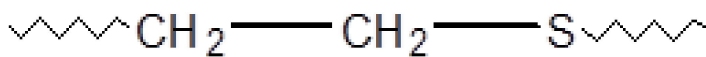
N, O, S, Hal-содержащие



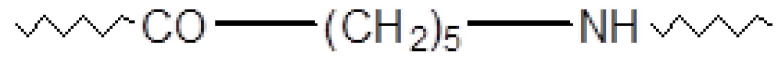
полиэтиленфенилен



полихлоропрен



полиэтиленсульфид



поликапроамид

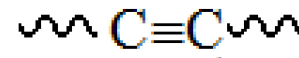
• **Неорганические** - полимеры, не содержащие в цепи связи C-H



полисилан



полидифторфосфазен



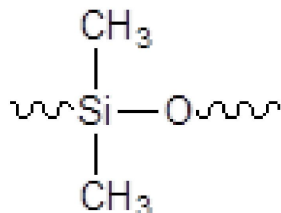
α карбин



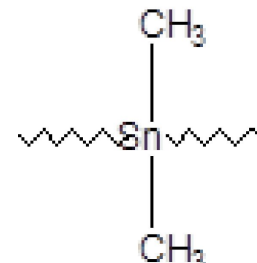
β карбин

• **Элементарноорганические** полимеры, содержащие как

органические, так и не органические группы



полидиметилсилоксан

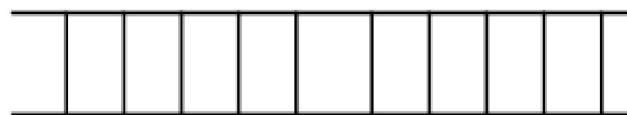


полидиметилстанный

Классификация полимеров по пространственному строению

- **Линейные**

однотяжные



двухтяжные

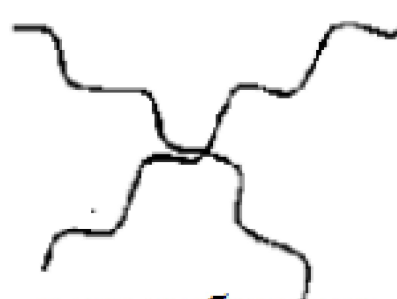
- **Разветвленные**



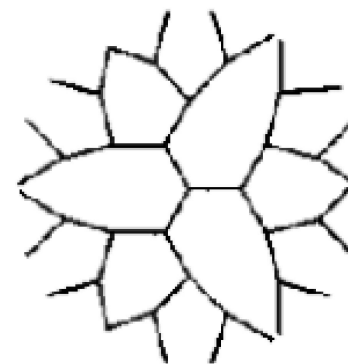
статистические



гребнеобразные

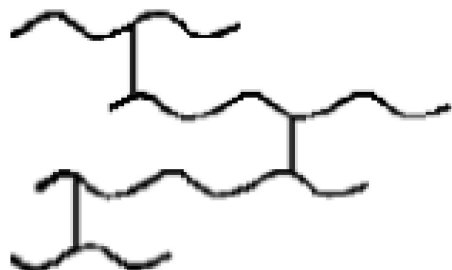


звездообразные



дендримеры

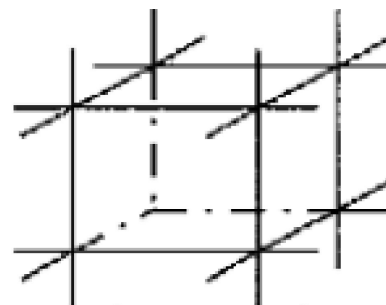
- **Сшитые**



редко сшитый



густо сшитый в плоскости

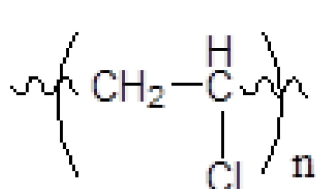


густо сшитый в пространстве

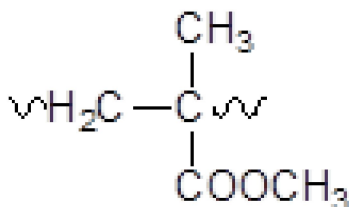
Примеры линейных однотяжных и двутяжных полимеров

Линейные однотяжные - повторяющиеся звенья соединены последовательно:

а) *виниловые полимеры*



ПВХ

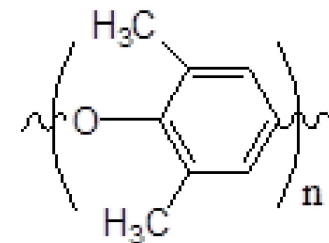


ПММА

б) *циклоцеленные полимеры*



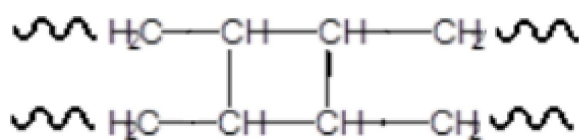
полифенилен



полифениленоксид

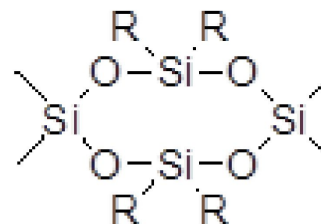
Линейные двутяжные - параллельные цепи соединены различным образом:

а) *лестничные*



**циклизованный
полибутадиен**

б) *спирополимеры*

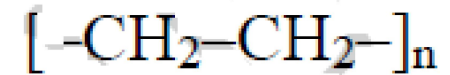


**полисилоксан
спироциклической
структуры**

Примеры разветвленных полимеров

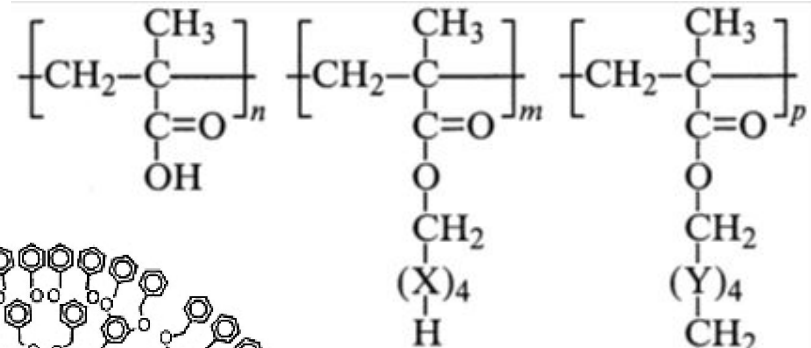
Разветвленные полимеры:

Статистический разветвленный ПЭНП, образуется в условиях свободно-радикальной полимеризации

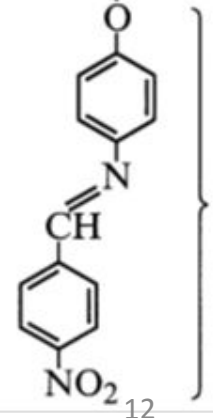
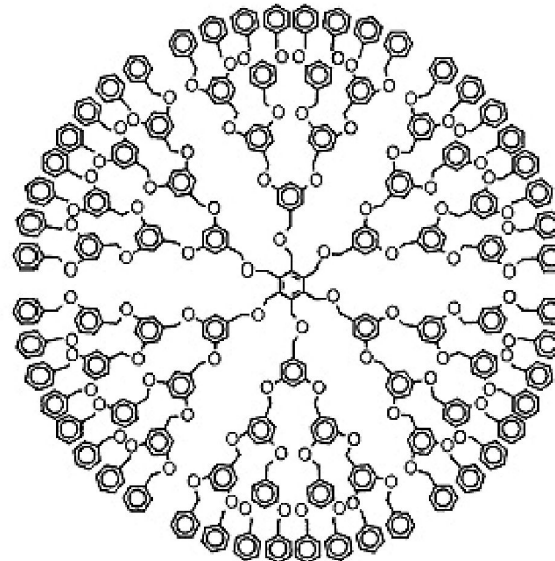


ПЭНП

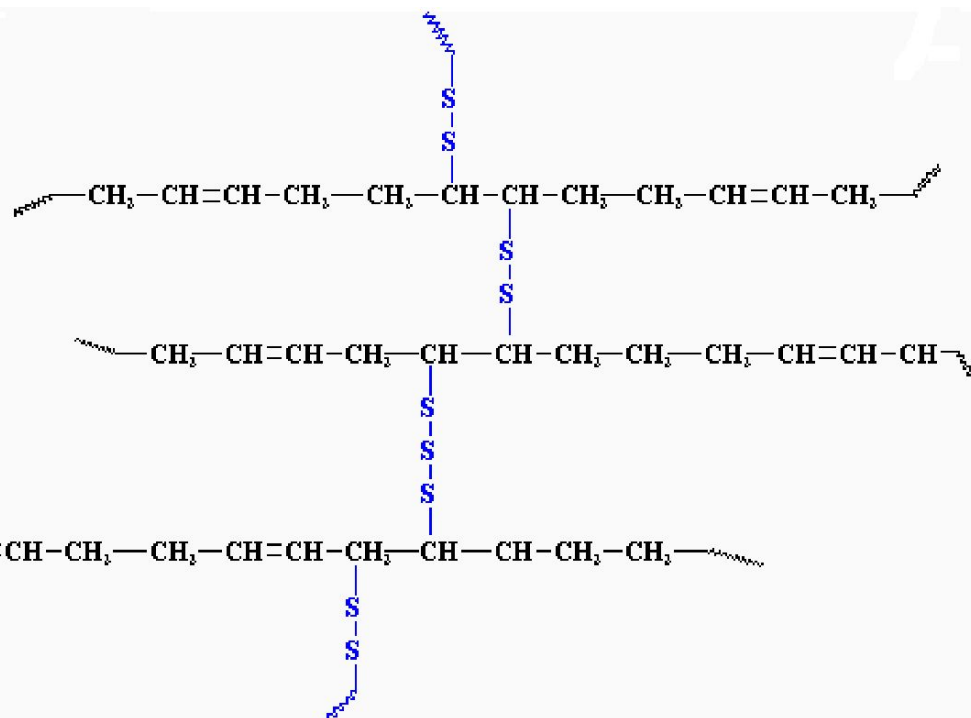
Гребнеобразный сополимер метакрилового ряда



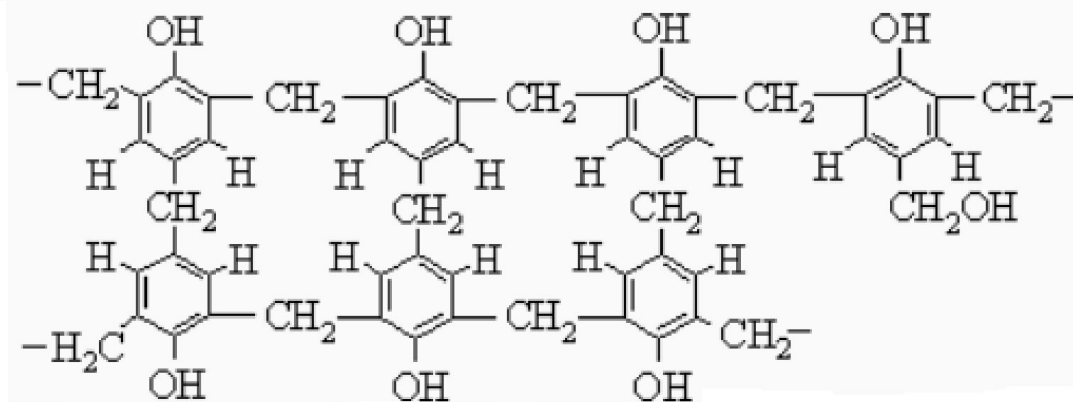
Ароматический дендример, образуется в условиях контролируемого многоступенчатого синтеза



Примеры сшитых полимеров

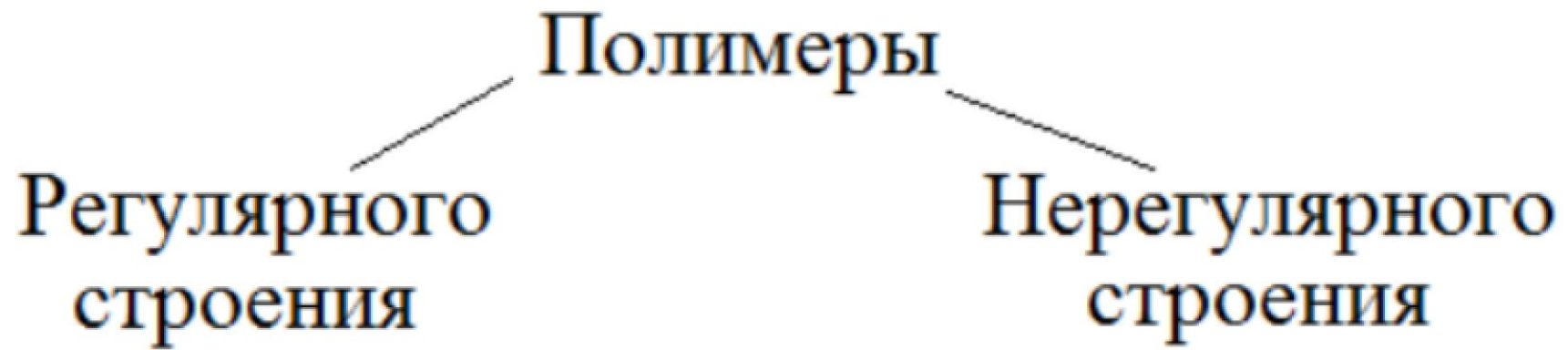


Вулканизованный полибутадиен

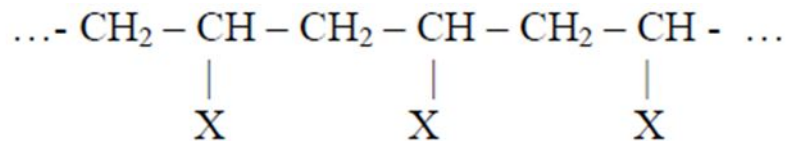


Отвержденная фенолформальдегидная смола

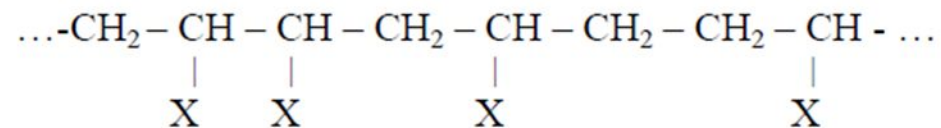
Классификация полимеров по характеру присоединения звеньев



существует дальний порядок в присоединении звеньев



дальний порядок в присоединении звеньев отсутствует



Классификация полимеров регулярного строения по расположению заместителей

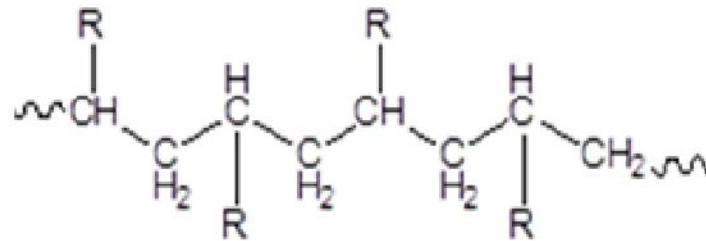
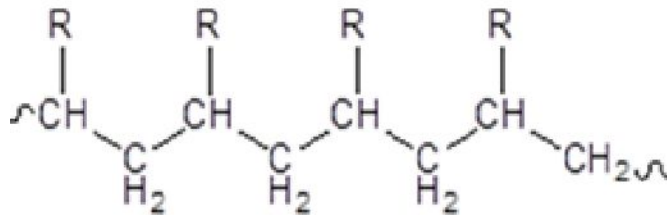
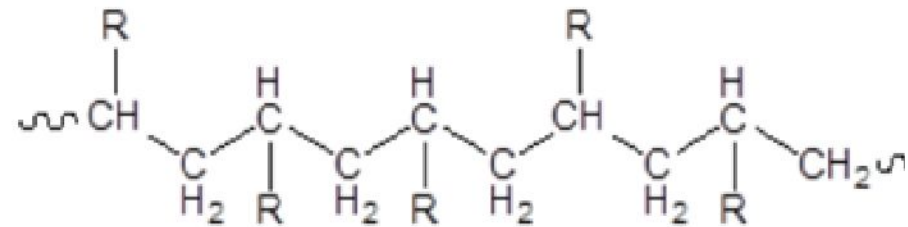
Полимеры регулярного строения

Стереорегулярные
(тактические)

Стереонерегулярные
(атактические)

ИЗО-
ТАКТИЧЕСКИЕ

СИНДИО-
ТАКТИЧЕСКИЕ



Классификация сополимеров по способу расположения звеньев различного строения

Типы сополимеров:

Статистический

-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-

Чередующийся

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

Блочный

-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-

Привитой

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-
 I I
 (B)n (B)m

Классификация полимеров по назначению

Область применения полимеров определяется способностью к обратимой деформации. В соответствии с этим различают:

- **Эластомеры** (до 1000 %) – изготовление резин для шин и РТИ, полимерных композиционных материалов;
- **Пластомеры** ($\sim 1\%$) – изготовление пластмасс (композитов) конструкционного и функционального назначения;
- **Волокнообразующие полимеры** (менее 1%) – изготовление волокон для текстильных, композиционных и иных материалов

Структура полимеров

Структура полимеров

Молекулярный уровень
(отдельных макромолекул)

Надмолекулярный уровень
(ассоциатов макромолекул)

Основные параметры, характеризующие структуру полимеров

химическое строение
макромолекул

микроструктура
макромолекул

ММ и
полидисперсность
макромолекул

надмолекулярная
структура

Молекулярная структура полимеров

Химическое строение макромолекул – определяется строением повторяющегося звена (органические, элементарорганические, неорганические; гомоцепные, гетероцепные; гомо- и сополимеры).

Микроструктура макромолекул – определяет *конфигурацию макромолекул*, т.е. пространственное расположение атомов и групп атомов, которое задается в процессе синтеза полимеров и не может изменяться без разрыва химических связей.

Различают:

конфигурацию звена

конфигурацию присоединения звеньев (ближний порядок)

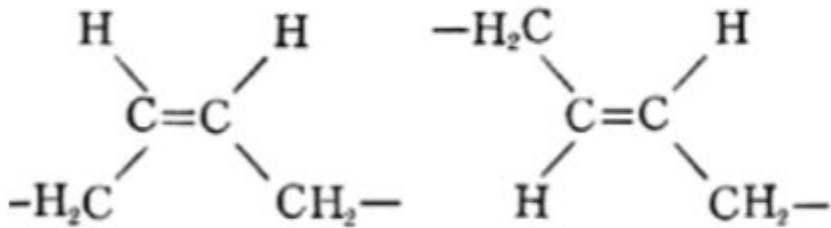
конфигурацию присоединения больших блоков (дальний порядок)

конфигурацию цепи

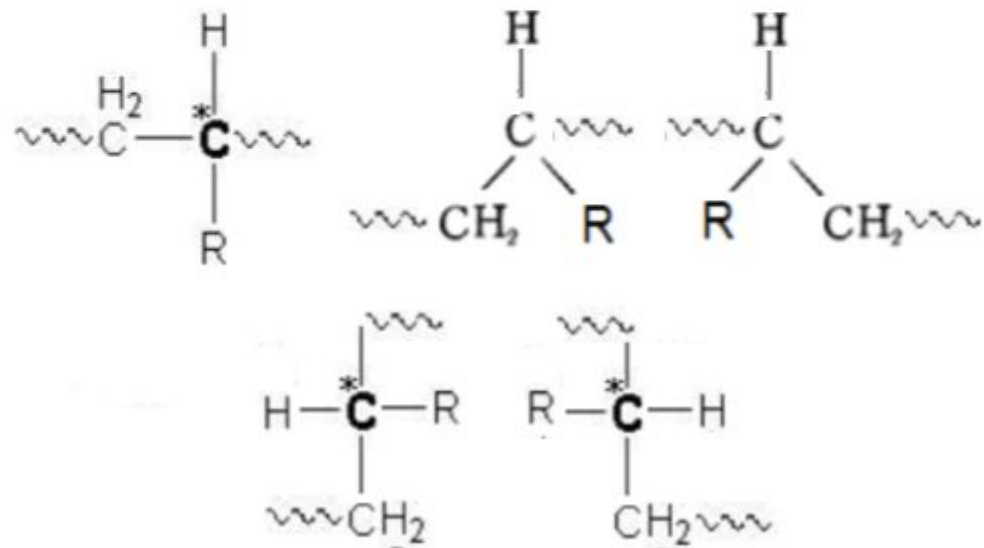
Молекулярная структура полимеров

Конфигурация звена
(определяется пространственной
изомерией звеньев)

Цис-, транс- изомеры
(ненасыщенные полимеры)

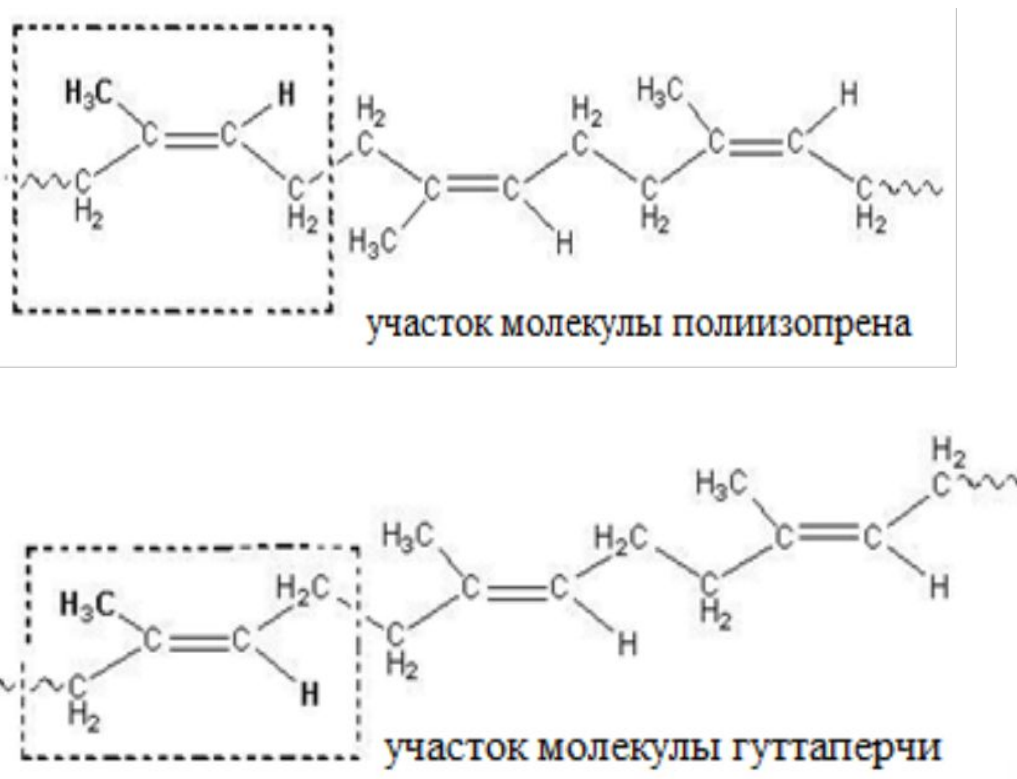


Оптические L и D изомеры
(виниловые полимеры)

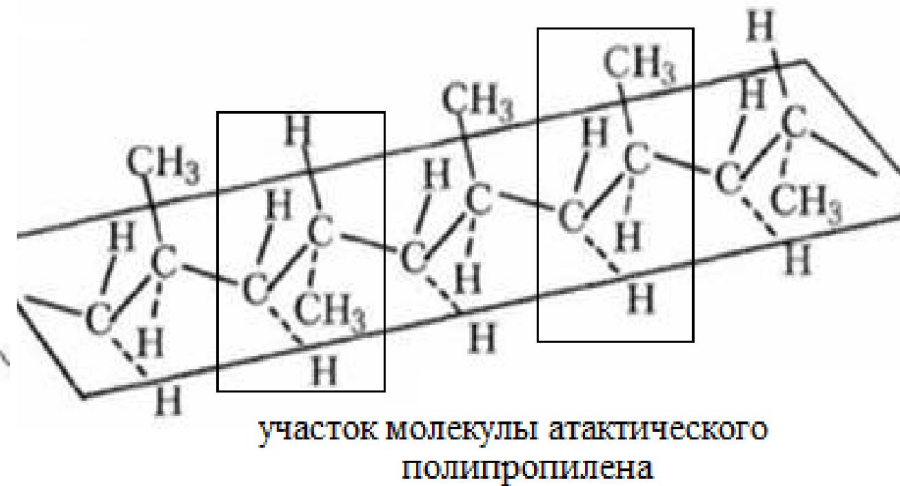


Молекулярная структура полимеров

Геометрическая изомерия
звеньев в диеновых полимерах



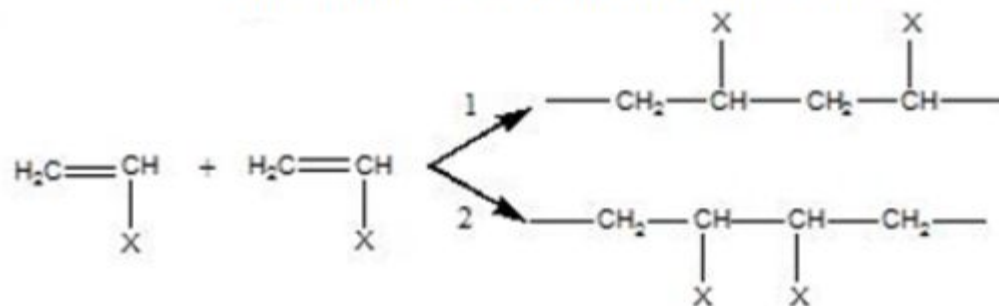
Оптическая изомерия звеньев в
виниловых полимерах



Молекулярная структура полимеров

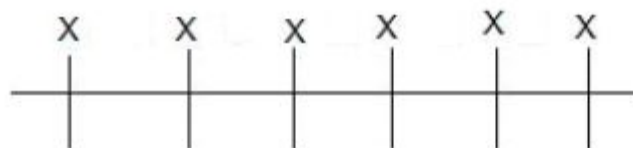
Ближний конфигурационный порядок

(определяется способом присоединения молекул мономеров друг к другу, пространственным строением повторяющегося звена)

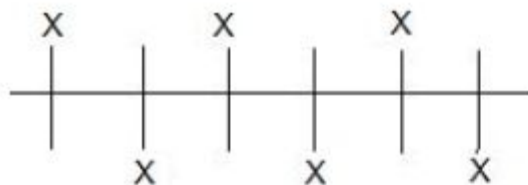


1 - соединение по типу голова-хвост (г-х)

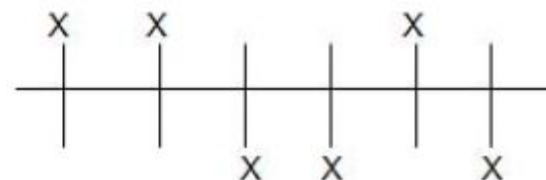
2 - соединение по типу хвост-хвост (х-х), голова-голова (г-г)



присоединяются только I или d звенья

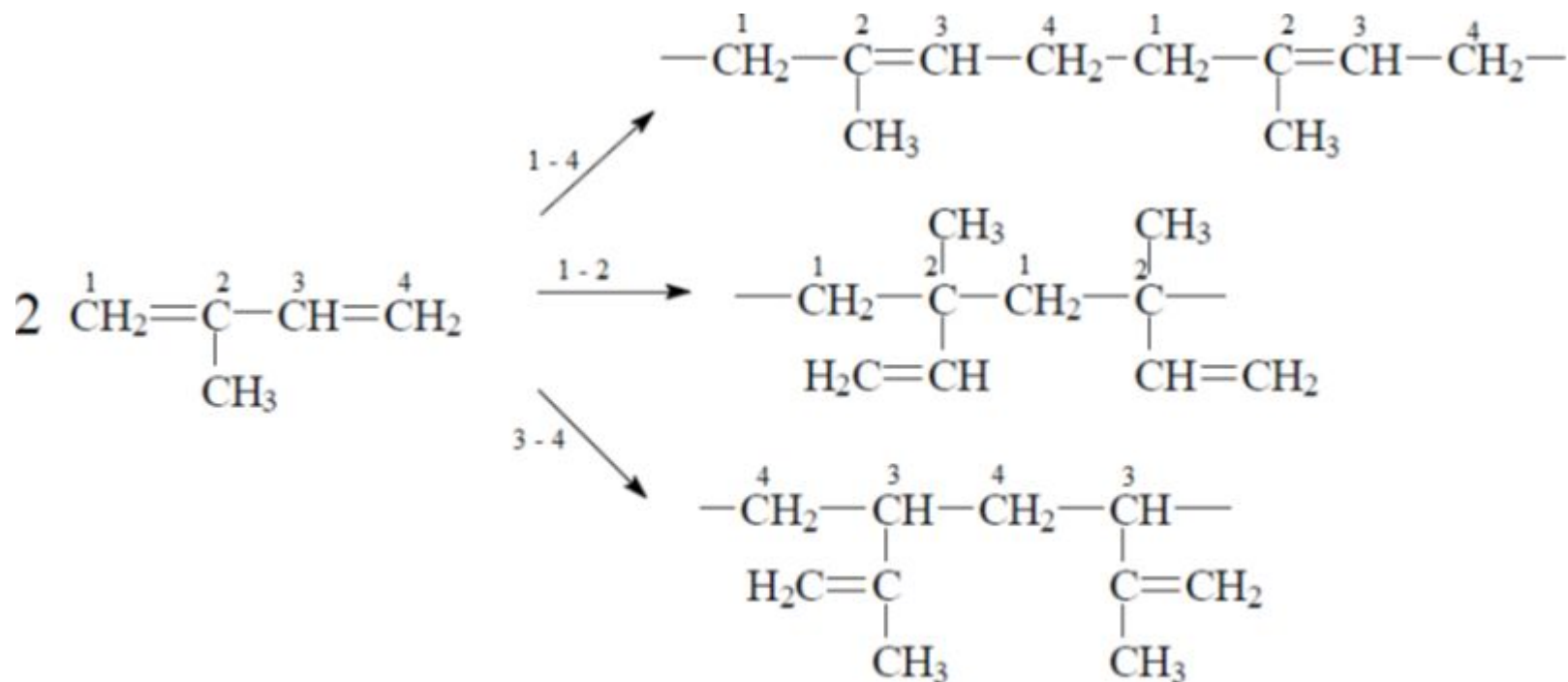


чередуются звенья I и d



звенья I и d присоединяются не упорядоченно

Молекулярная структура полимеров



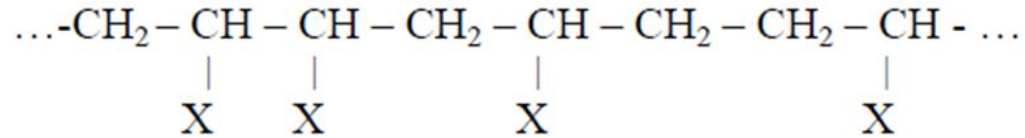
Способы присоединения мономерных звеньев в диеновых полимерах



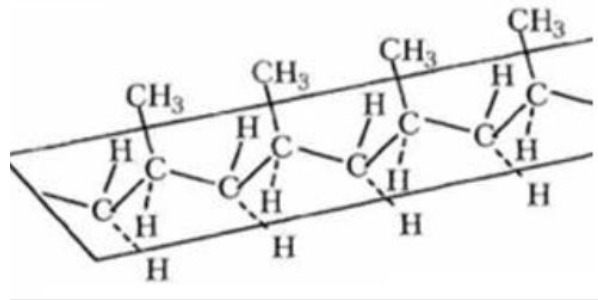
Молекулярная структура полимеров

Дальний конфигурационный порядок определяется способом присоединения больших блоков. Для гомополимеров отражает регулярность цепи в целом. Различают макромолекулы:

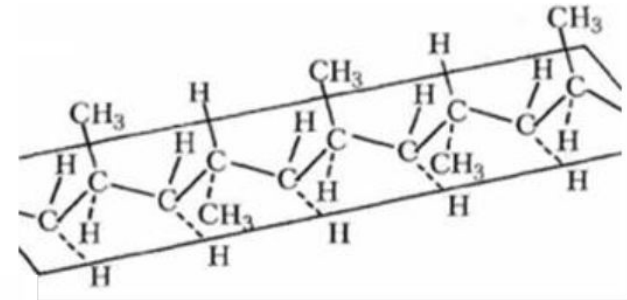
• нерегулярные



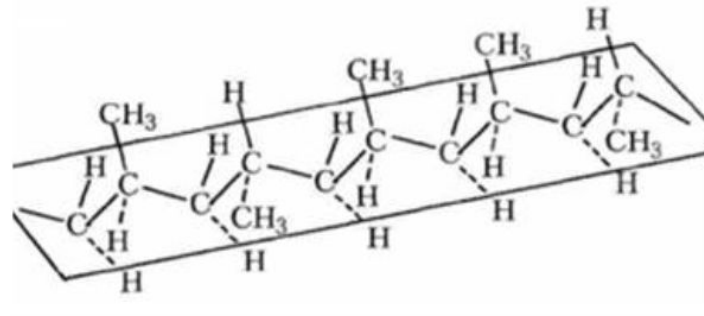
• регулярные:
изотактические



синдиотактические



атактические



Молекулярная структура полимеров

Дальний конфигурационный порядок для сополимеров определяет способ присоединения больших последовательностей (блок- и привитые сополимеры). Например, если соединяются достаточно длинные последовательности, состоящие из звеньев А или В, то могут образовываться блок-сополимеры типа А-В, А-В-А или $[-A-B-]_n$; привитые сополимеры могут присоединяться непосредственно или через НМС:



Конфигурация цепи определяет пространственное строение макромолекул: линейные, разветвленные, сшитые полимеры.

Молекулярная структура полимеров

Для НМС молекулярная масса является константой для каждого вещества. Молекулярная масса полимеров (M или MM):

$$M_{\text{полимера}} = n M_{\text{мономерного звена}}$$

Но: в случае синтетических полимеров образец полимера состоит из макромолекул, имеющих разные значения n , разную длину и, соответственно разную MM , что предопределяется статистическим характером реакций синтеза полимеров. Поэтому имеют в виду среднюю молекулярную массу полимера, \bar{M} (\overline{MM}).

Наличие в образце полимера макромолекул разной длины называется *полидисперсностью* (*полимолекулярностью*), т.е.

образец полимера представляет собой смесь полимергомологов. Биополимеры являются монодисперсными полимерами, т.е. все макромолекулы имеют строго одинаковую длину и MM .

Молекулярная масса полимеров

В зависимости от способа усреднения различают:

· Среднечисленную M_n , полученную усреднением по числу макромолекул в полимере (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия, метод химического определение концевых групп)

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i$$

где v_i - числовая доля макромолекул с молекулярной массой M_i , N - число фракций.

· Среднемассовую M_w , полученную усреднением по массе макромолекул в полимере (светорассеяние, диффузия, седиментация)

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i = \sum_{i=1}^N v_i M_i^2 \bigg/ \sum_{i=1}^N v_i M_i$$

где w_i - массовая доля макромолекул с молекулярной массой M_i

Молекулярная масса полимеров

- Средневязкостную M_{η} , полученную путем измерения вязкости разбавленных растворов полимеров

$$\bar{M}_{\eta} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N v_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_{i=1}^N v_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

где α - экспериментально определяемая константа в уравнении Марка-Хаувинка, зависящая от формы макромолекул в растворе.

Средневязкостная M_{η} может быть рассчитана по уравнению Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = K * M_{\eta}^{\alpha} \text{ или } \lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, равная $\lim (\eta_{\text{уд}}/c)_{c \rightarrow 0}$, см³/г, с – растворов полимеров, г/см³; K – константа, зависящая от природы растворителя и полимера; α - константа, характеризующая форму макромолекул (для большинства полимеров 0,6 – 0,8).

Молекулярно-массовое распределение (ММР)

Количественно полидисперсность характеризуется кривыми ММР: интегральной и дифференциальной, которые дают представление о распределении макромолекул по длине (по массе). Получают кривые по результатам фракционирования образца полимера, т.е. разделения макромолекул по фракциям (макромолекулы близкой длины).

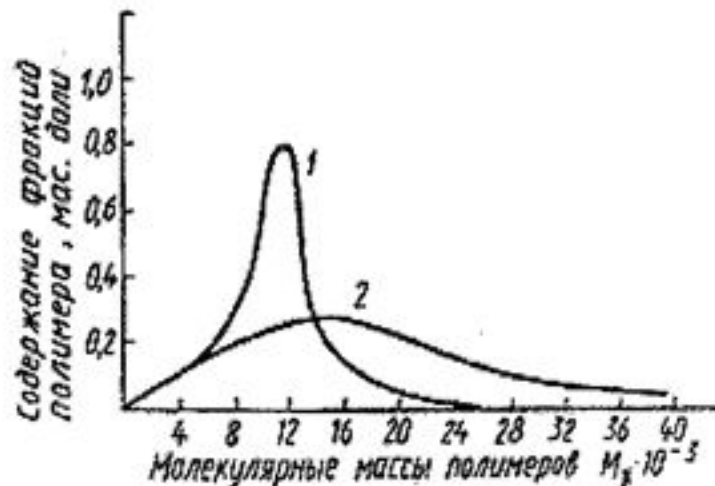
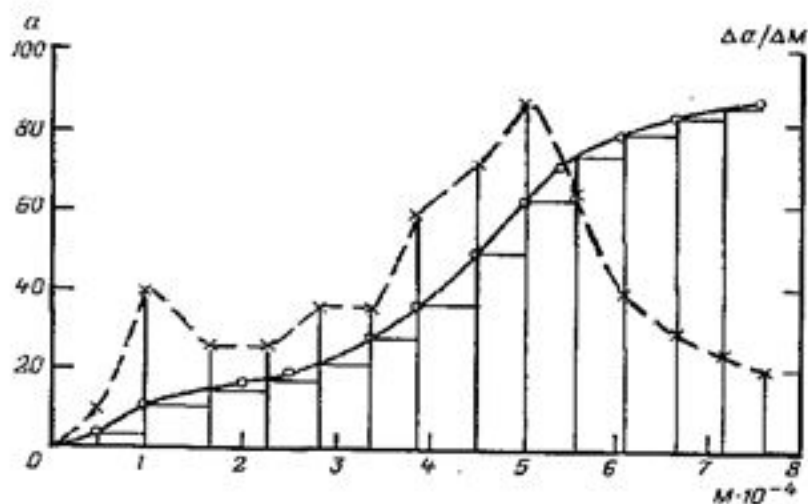


Рис. Интегральная (сплошная, построенная по экспериментальным точкам) и дифференциальная кривые ММР

Рис. Дифференциальные кривые ММР: 1 - полимера с узким ММР; 2 - с широким ММР

При узком ММР в полимере большая часть молекул имеет близкую ММ; при широком — невозможно выделить преобладающую фракцию с близким значением ММ.

Надмолекулярная структура полимера

Надмолекулярные структуры - агрегаты, образованные из большого количества макромолекул в результате внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Размер и объем надмолекулярных структур во много раз превышает размер и объем звена.

Флуктуационная сетка - это первичная надмолекулярная структура аморфных (не кристаллических) полимеров. Ее основу составляют макромолекулы в состоянии молекулярного клубка, домены (узлы флуктуационной сетки), узлы переплетений и проходные макромолекулы (рис.).

Молекулярный клубок – это рыхлый клубок, объем занимаемый в нём собственно макромолекулой составляет 1 – 3 %, остальной объем занимают части других макромолекул.

Домены – это области упорядоченного расположения участков макромолекул за счет внутри- и межмолекулярного физического взаимодействия; диаметр доменов составляет 4 – 10 нм.

Надмолекулярная структура полимеров

Особенность доменов - при наличии энергии, достаточной для теплового движения участков макромолекул они лабильны, т.е. разрушаются в одном месте и возникают в другом.

Узлы переплетений – это участки со случайным переплетением одной и той же или разных макромолекул.

Проходные макромолекулы соединяют домены между собой в единую сетку:

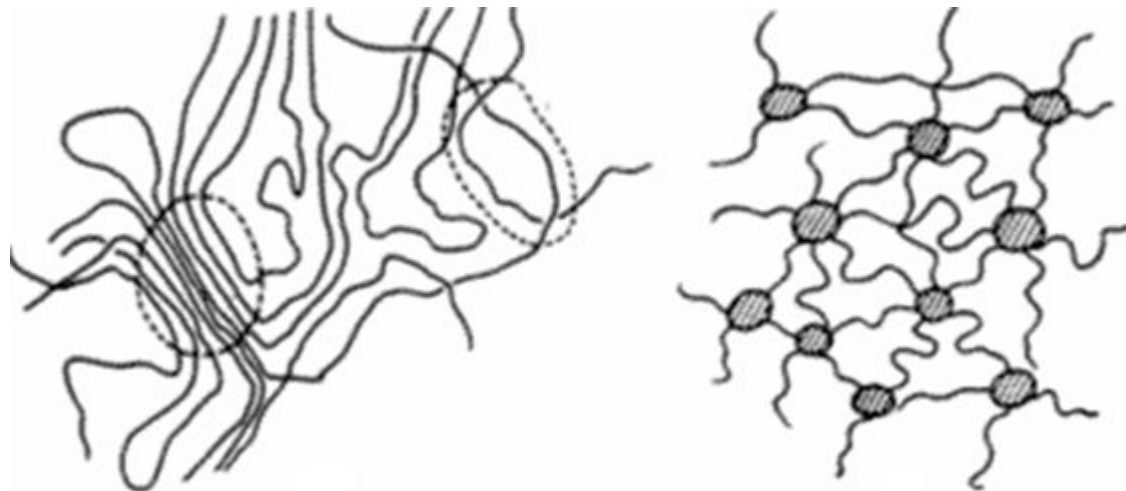


Рис. Схематическое представление флуктуационной сетки в аморфных полимерах (по Иеху).

Надмолекулярная структура полимеров

Ламели – это первичная надмолекулярная структура в кристаллических полимерах, где макромолекулы складываются путем многократных поворотов на 180° .

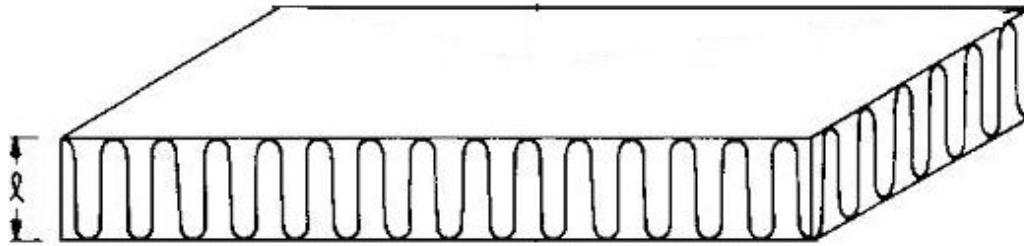


Рис. Схематическое представление ламелей

Толщина ламелей составляет 10 – 26 нм, а длина и ширина может колебаться в широких пределах.

В местах поворотов упорядоченность может нарушаться; различают ламели с упорядоченным и неупорядоченным граничным слоем.

Надмолекулярная структура полимеров

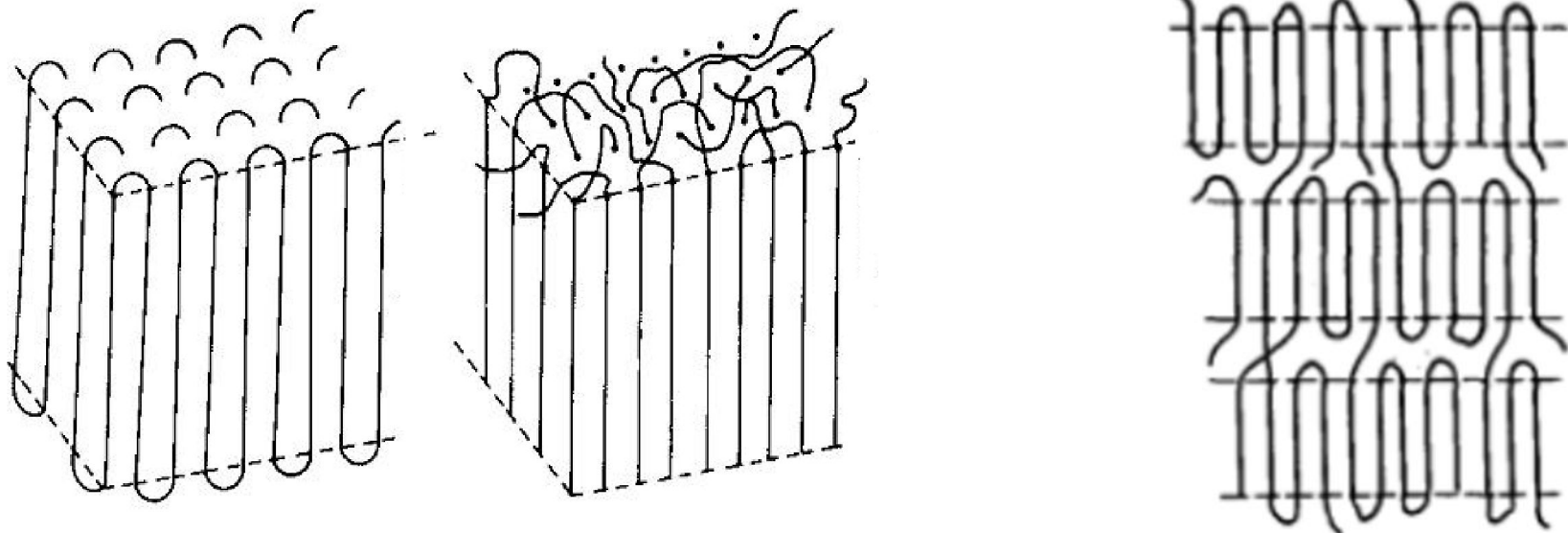


Рис. Схематическое представление ламелей

с упорядоченным и неупорядоченным граничным слоем

Проходные цепи, петли, концы макромолекул образуют аморфную прослойку между ламелями. Проходные цепи, т.е. макромолекулы, которые участвуют в образовании нескольких ламелей прочно связывают их между собой (рис.).

Надмолекулярная структура полимеров

На основе ламелей образуются более сложные надмолекулярные структуры, т.е. структуры высшего порядка (пластинчатые, глобулярные и т.д. кристаллы) (рис).

Например, пластинчатые кристаллы

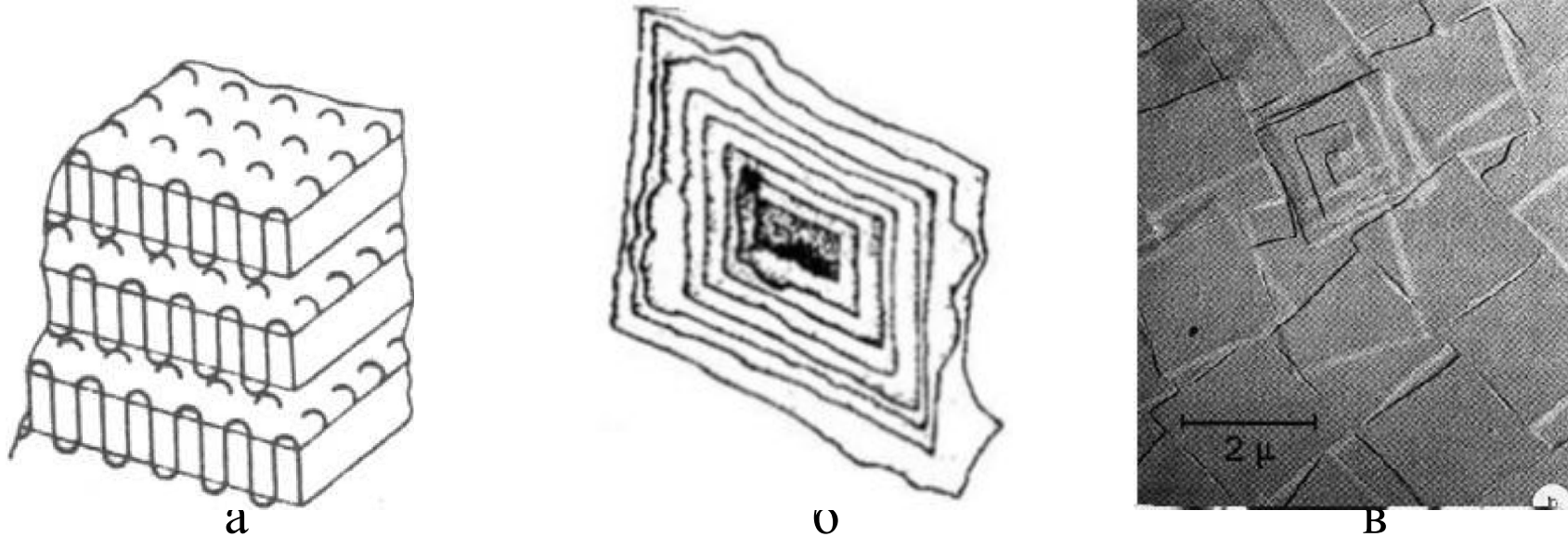


Рис. Схематическое представление пластинчатого кристалла – а, б; электронная микрофотография пластинчатого монокристалла полиэтилена

Надмолекулярная структура полимеров

Сферолит - трехмерное кристаллическое образование со сферической симметрией, построенное из фибриллярных кристаллитов (длина ламели во много раз превышает ширину), растущих из единого центра, от одного зародыша кристаллизации (рис.). Размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах - от десятков микрон до нескольких миллиметров.

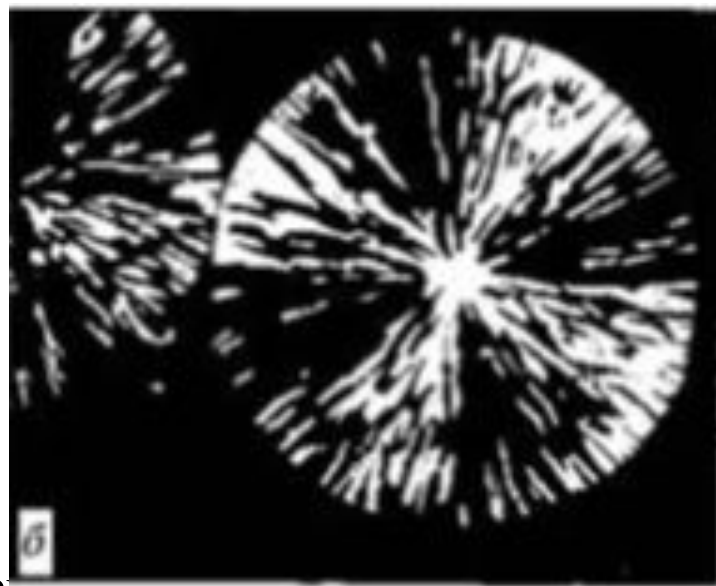
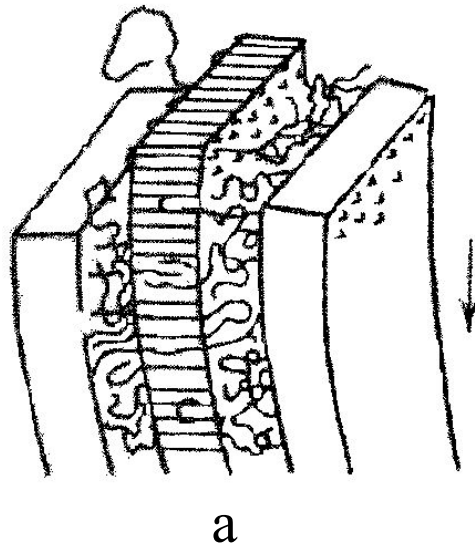


Рис. Схематическое представление о расположении ламелл в радиальном сферолите – а, электронная микрофотография радиального сферолита - б. Стрелкой показано направление к центру сферолита.

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Под макроскопическими свойствами полимеров понимают: *технологические свойства*, т.е. способность полимера к переработке в процессе изготовления изделий на его основе; *эксплуатационные свойства*, т.е. прочностные, функциональные и иные свойства полимера в процессе эксплуатации изделия.

Основные факторы, определяющие свойства полимеров:

- Природа атомов, входящих в мономерное звено;
- Микроструктура макромолекул;
- Величина ММ и особенности ММР;
- Химическая реакционная способность.

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Природа атомов, входящих в мономерное звено определяет прочность химических связей в основной цепи полимера и интенсивность физических (внутри- и межмолекулярных) взаимодействий макромолекул.

Установлено, что чем прочнее связи в основной цепи полимера, тем выше эксплуатационные характеристики: прочность, термо- и теплостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред.

Термостойкость – это способность полимера выдерживать повышенные температуры без деструкции макромолекул.

Теплостойкость – это способность полимера выдерживать повышенные температуры без размягчения (без изменения формы изделия).

Менее прочными являются связи между атомами высокой электроотрицательности. Связи С-С в карбоцепных полимерах являются достаточно прочными.

Связь	Энергия связи, кДж/моль
C-C	336
C-Si	241
C-S	258
Si-Si	189

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Полярность связей определяет интенсивность физических взаимодействий посредством сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

Силы Ван-дер-Ваальса ($10-20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) — это силы, возникающие при образовании (или наличии) диполей:

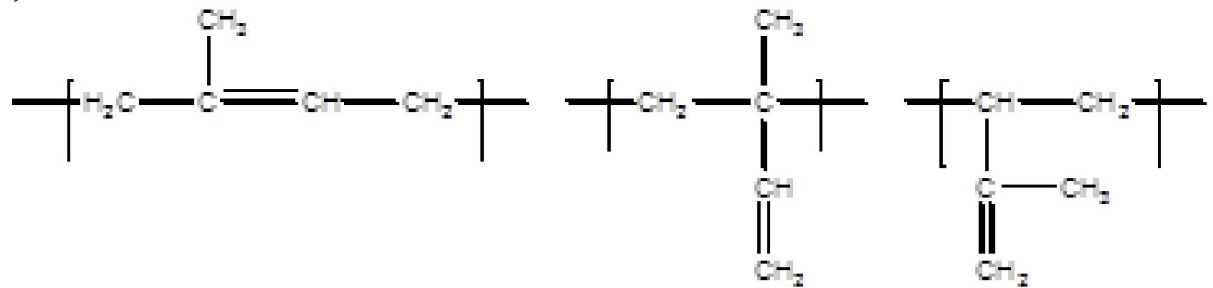
- *ориентационное* взаимодействие между постоянными диполями (полярные молекулы);
- *индукционное* взаимодействие между постоянным и наведенным (индуцированным) диполем;
- *дисперсионное* взаимодействие между мгновенными диполями (неполярные молекулы).

Ориентационное, индукционное и водородное связывание характерно для полярных полимеров; дисперсионное (самое слабое) – для неполярных.

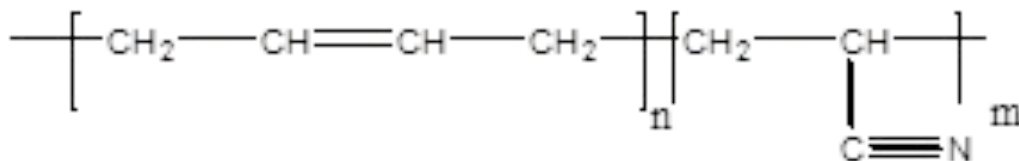
Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Плотность энергии когезии (ПЭК) - количественная характеристика интенсивности внутри- и межмолекулярного физического взаимодействия в полимерах. Представляет собой работу, которую необходимо затратить, чтобы удалить макромолекулу полимера из твердой или жидкой фазы, что равносильно возгонке или испарению НМС соответственно. ПЭК (кДж/моль) увеличивается с ростом полярности полимера: эластомеры – от 4 до 8; пластомеры – от 8 до 20; волокна – более 20.

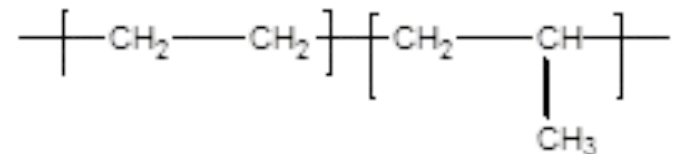
Эластомеры:



полиизопрен



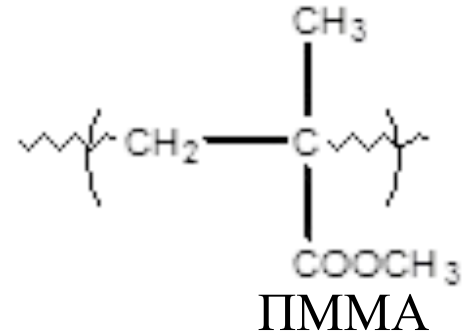
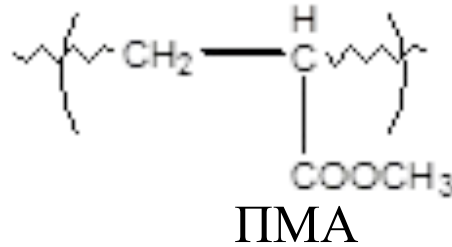
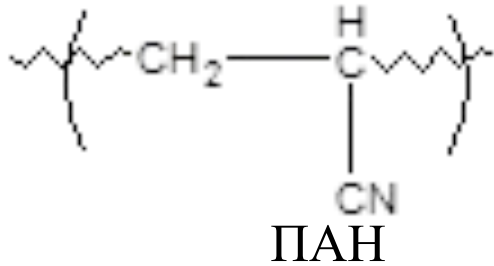
полибутадиеннитрильный каучук



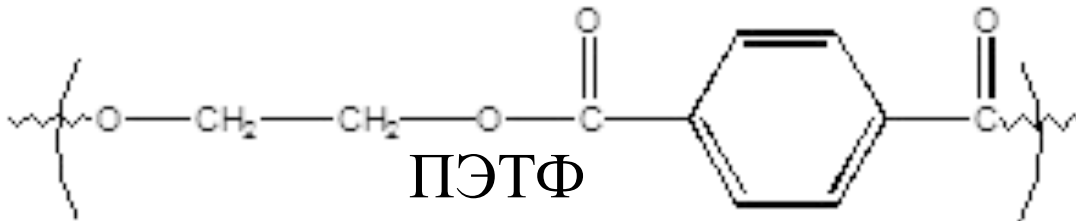
полиэтиленпропиленовый каучук

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

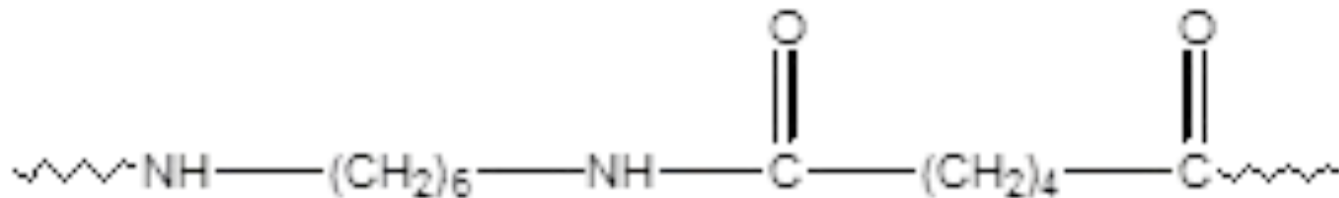
Пластомеры:



Волокнообразующие полимеры:



ПА-66



Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Микроструктура макромолекул определяет нерегулярность, регулярность или стереорегулярность макромолекул.

Отсутствие (стерео)регулярности в макромолекулах связано:

- с различными способами присоединения звеньев и неупорядоченным расположением заместителей в пространстве;
- с наличием разветвлений, количество, место присоединения и длина которых могут быть различными;
- с беспорядочным чередованием мономерных звеньев различного строения в статистических сополимерах.

С увеличением “порядка” в макромолекулах улучшаются прочностные свойства вулканизатов. Стереорегулярные каучуки характеризуются наилучшим комплексом механических свойств, т.к. способны к кристаллизации при деформации. Участки кристаллической фазы выполняют функцию усиливающего наполнителя.

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Величина ММ и особенности ММР полимера.

ММ полимера влияет следующим образом:

увеличение длины макромолекул – рост прочностных свойств и способности к ВЭД, но затрудняется переработка из-за низкой пластичности, т.е. способности формоваться, принимать ту или иную форму, что обеспечивается перемещением макромолекул относительно друг друга.

Чем выше ММ, тем труднее сдвинуть макромолекулы относительно друг друга, тем ниже пластичность, ниже способность полимера к формованию и, как следствие, большие затраты на переработку.

Во избежание:

1. Регулируют ММ в процессе синтеза (введением регуляторов роста ММ);
2. Вводят в полимер пластификатор. Молекулы пластификатора проникают между макромолекулами, что ведет к снижению межмолекулярного взаимодействия, к увеличению гибкости макромолекул и облегчению переработки.

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

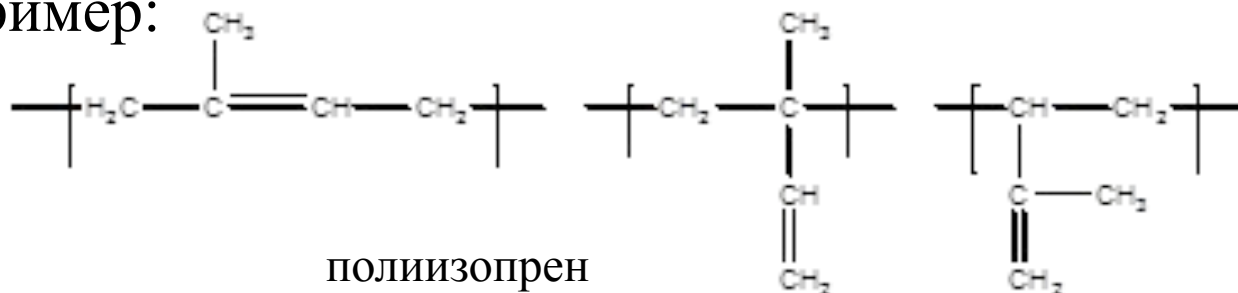
ММР полимера влияет следующим образом:

расширение ММР каучуков обычно улучшает технологические свойства каучуков и резиновых смесей на их основе, т.к. низкомолекулярные фракции выполняют функцию пластификатора. Однако в присутствии большого количества низкомолекулярных фракций снижается прочность и эластичность вулканизатов.

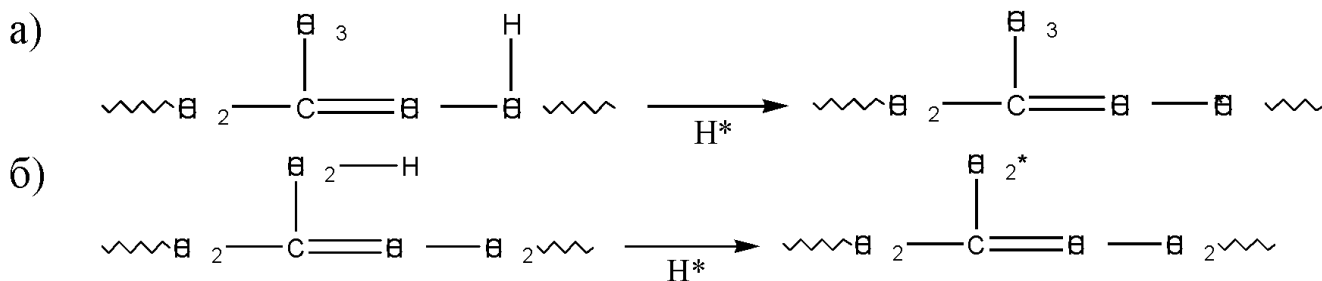
Химическая реакционная способность полимеров зависит от наличия двойных связей в основной и боковых цепях. Чем выше непредельность (ненасыщенность) полимера, тем выше его активность в реакциях вулканизации, окисления, сшивания, деструкции, при этом активность двойной связи в основной цепи выше, чем в боковой.

Влияние структуры полимера на макроскопические свойства полимеров

Двойные связи в диеновых полимерах содержатся в каждом звене, например:



Активны в реакциях окисления, деструкции под действием тепла, света, механической нагрузки, что приводит к раннему выходу изделий из строя:



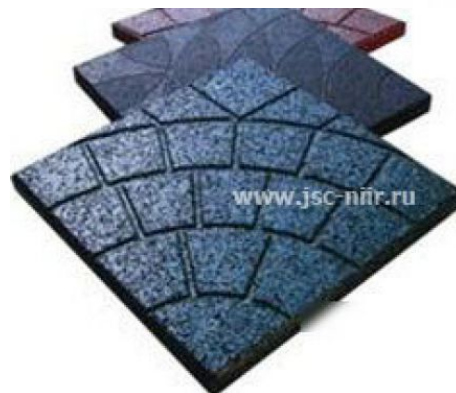
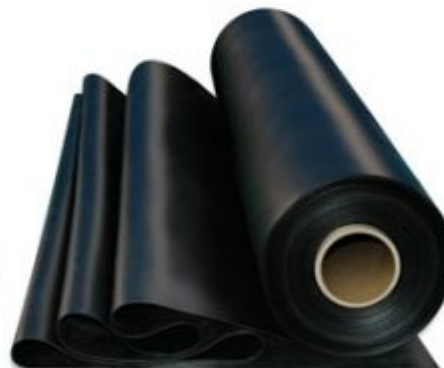
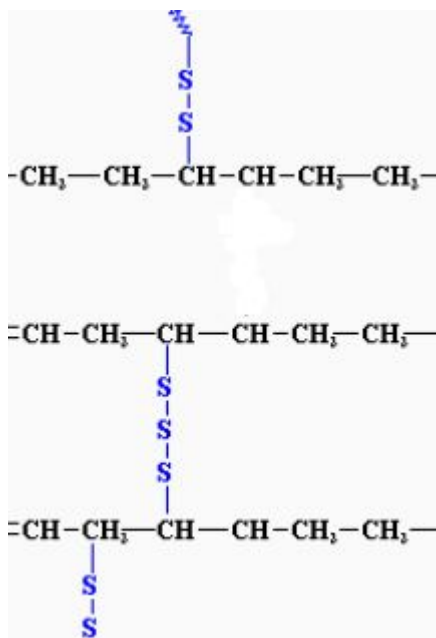
Характеристика основных групп полимеров

Эластомеры – это полимеры (каучуки), обладающие в широком температурном интервале (-60 до 250 °С) высокоэластическими свойствами, т.е. способны к большим обратимым деформациям (ВЭД) под действием малой нагрузки.

Кроме ВЭД макромолекулы каучуков способны к необратимой деформации течения, т.е. к перемещению относительно друг друга под действием механической нагрузки или повышенных температур. Для готовых изделий течение неприемлемо.

Поэтому каучуки подвергают процессу вулканизации - редкому сшиванию макромолекул поперечными связями под действием физических или химических факторов. Технологически процесс вулканизации совмещается с изготовлением готовых резиновых изделий. Редкая сетка поперечных связей не препятствует проявлению ВЭД, но препятствует течению.

Изделия на основе эластомеров



Общая характеристика эластомеров

В зависимости от свойств и областей применения каучуки делятся:

- **Каучуки общего назначения** - используются для производства шин и разнообразных РТИ. К ним относятся: натуральный каучук, полиизопрен, полибутадиен, бутадиен-стирольные каучуки.
- **Каучуки специального назначения** – используются для получения изделий со специфическими свойствами – масло- и бензостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, тепло- и морозостойкостью и т.д. К ним относятся: бутадиен-нитрильные каучуки (маслобензостойкие резины), бутилкаучук (теплостойкие и газонепроницаемые резины), кремнийорганические каучуки (тепло-, морозо- и атмосферостойкие с хорошими диэлектрическими свойствами) и т.д.

Производство натурального каучука

Натуральный каучук (НК) – эластомер растительного происхождения, образуется в различных тканях каучуконосных растений (кора, стебли, корни, листья) в ходе многостадийного биохимического синтеза, катализируемого ферментами.

Промышленное значение имеют деревья, которые накапливают каучук в составе млечного сока коры деревьев в сравнительно большом количестве и легко его отдают. Важнейшее значение имеет бразильская гевея, дающая 95% мирового производства НК.

Млечный сок (латекс) представляет собой многокомпонентную дисперсную систему, в которой содержится: 65-70 % воды, 25-30 % натурального каучука, 1-2 % белков, 1% минералов.

Макромолекулы находятся в виде глобул размером 15 нм-3 мкм, стабилизированных белками.

Производство натурального каучука

Латекс добывается путем вырубания V-образного клина в стволе дерева и сбора млечного сока в специальные коллекторы.

Термин "каучук" как раз связан с процессом добывания НК ("кау" — дерево, "учу" — течь, плакать). Собранный латекс сливают в большой поддон, где при отстаивании глобулы НК коагулируют (объединяются), превращая сок в плотную резиновую массу.



Производство натурального каучука

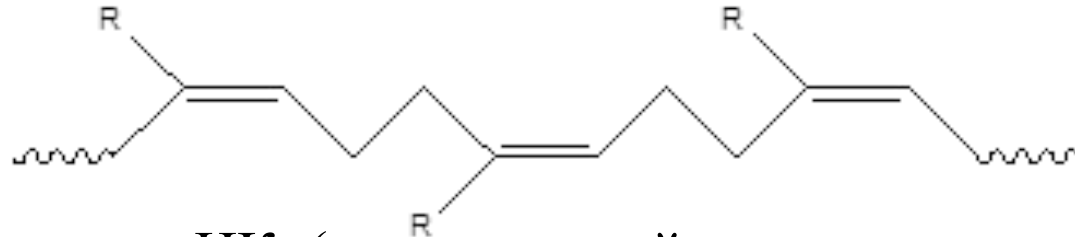
Резиновую массу пропускают через пресс для того, чтобы отжать воду. В результате получают брикет резины, который затем высушивается при высоких температурах, резиновая масса при этом приобретает более темный цвет (на фотографии этот брикет расположен слева).



По данным химического и структурного анализа: макромолекулы НК состоят из изопентеновых группировок, присоединенных способом 1,4 (г-х) (98 %), при этом двойные связи имеют цис-конфигурацию; 2 % звеньев присоединены способом 3, 4.

Строение и свойства НК

Благодаря такой микроструктуре НК – линейный полимер стереорегулярного строения, синдиотактический:



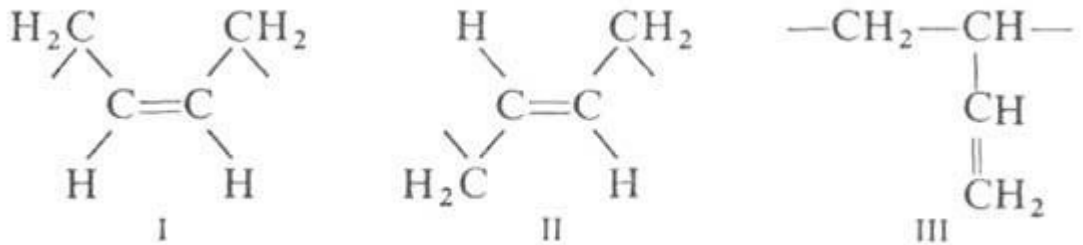
Период идентичности НК (минимальный участок цепи, полностью передающий пространственное строение макромолекулы) составляет 0,816 нм (соответствует двум повторяющимся звеньям)
Среднемассовая молекулярная масса $1,3 - 1,8 * 10^6$.

Применение НК: резины на его основе характеризуются хорошей эластичностью, износо- и морозостойкостью и высокими динамическими свойствами, но низкой стойкостью к действию растворителей, масел, а также меньшей, чем у некоторых синтетических каучуков, тепло- и атмосферостойкостью. Применяются при производстве шин, амортизаторов, изделий санитарии и гигиены и др.

Бутадиеновые каучуки

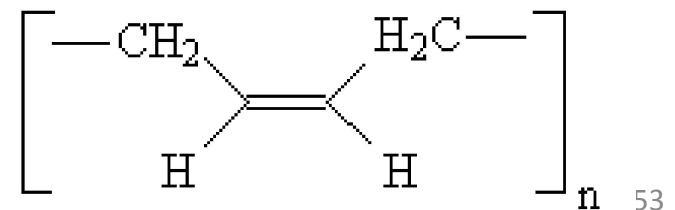
Натрийбутадиеновый каучук (СКБ) - первый в мире синтетический каучук (крупномасштабное производство), полученный жидкофазной полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия по методу С.В. Лебедева.

Микроструктура СКБ:



1,4 цис 10 – 15 % (звенья I); 1,4 транс 15 – 25 % (II); 1,2 65 – 70 % (III).

В настоящее время разработаны способы получения стереорегулярных бутадиеновых каучуков (СКД-1, СКД-2, СКД-3) с высоким содержанием цис-1,4 звеньев (87 – 97 %), получаемые в растворе с применением титановых, кобальтовых или никелевых каталитических систем соответственно.

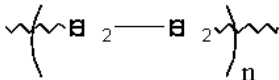
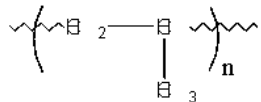
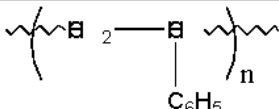
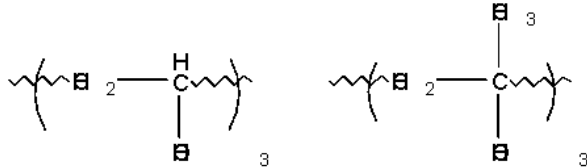
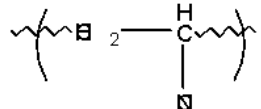
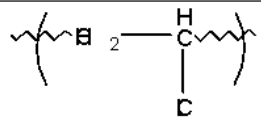
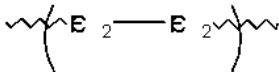
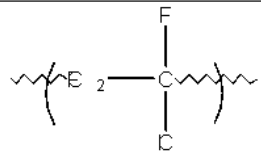
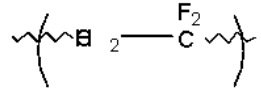
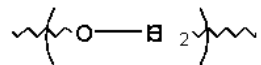


Характеристика основных групп полимеров

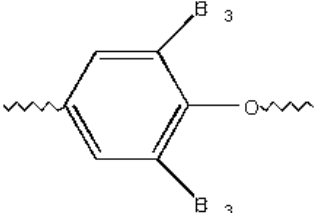
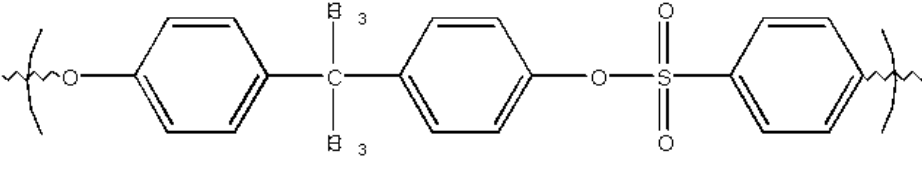
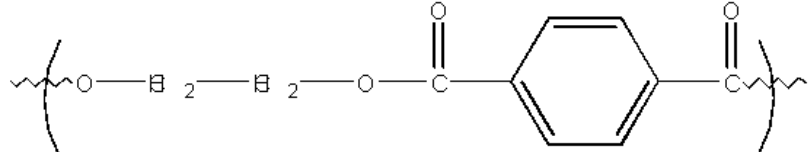
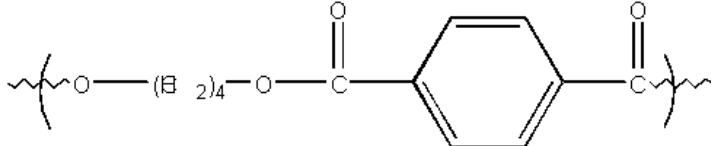
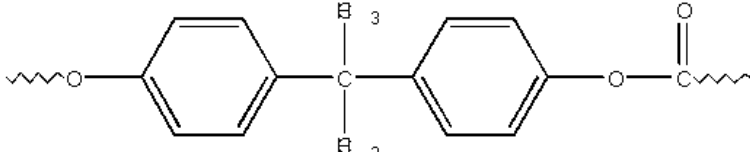
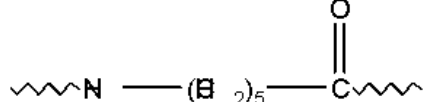
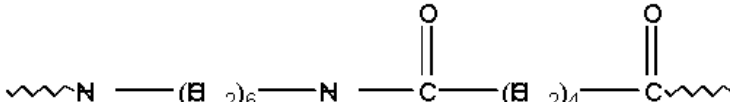
Пластомеры – это природные или синтетические полимеры, способные приобретать заданную форму при нагревании и под давлением и затем ее устойчиво сохранять после охлаждения; составляют основу пластических масс - многокомпонентных систем, куда кроме базового полимера входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и другие ингредиенты. Пластмассы имеют разнообразные свойства, широко используются в авиационно-космической, ракетной отраслях, машино-и приборостроении, в сельском хозяйстве, быту в качестве материалов конструкционного и функционального назначения.



Отдельные представители пластомеров

Полиэтилен (ПЭ)	
Полипропилен (ПП)	
Полистирол (ПС)	
Полиметилакрилат (ПМА) Полметилметакрилат (ПММА)	
Полиакрилонитрил (ПАН)	
Поливинилхлорид (ПВХ)	
Политетрафторэтилен (ПТФЭ, тефлон)	
Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ, фторопласт-3, фторлон-3)	
Поливинилиденфторид (ПВДФ)	
Полиформальдегид (ПФ)	

Отдельные представители пластомеров

Полифениленоксид (ПФО)	
Полисульфон (ПСФ) – простой эфир 2,2-бис(4-оксифенил)пропана и дифенилсульфона	
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (лавсан, полиэстер)	
Полибутилентерефталат (ПБТФ)	
Поликарбонат (ПК) – сложный полиэфир угольной кислоты и 2,2-бис(4-оксифенил)пропана	
Поли-ε-капроамид, (капрон, капролон. ПА-6)	
Полигексаметиленадипамид (анид, нейлон, ПА-66)	

Классификация пластмасс по основному эксплуатационному признаку

Конструкционные материалы для работы под воздействием кратковременных или длительных статических нагрузок. Характеризуются жесткостью, модуль упругости не менее 900 МПа - ПА, ПЭТФ, ПБТФ, ПФО, ПИ и др.

Теплостойкие материалы для работы при повышенных температурах (более 150 °С) - ПА, П(Б)ЭТФ, ПСФ, ПИ, кремнийорганические композиции и др.

Ударопрочные материалы для работы под воздействием ударных нагрузок; ударная прочность пластмасс этой группы должна быть не ниже 20 кДж/м² - ПЭ, сополимеры этилена с пропиленом или винилацетатом, ПП, ПВХ, фторопласт, ударопрочные сополимеры стирола, армированные пластики.

Морозостойкие пластмассы для работы при низких (ниже -40 °С) температурах - ПЭ, сополимеры этилена с пропиленом или винилацетатом, фторопласты, полиамиды, сополимеры формальдегида и др.

Классификация пластмасс по основному эксплуатационному признаку

Пластмассы электро- и радиотехнического назначения с высокими значениями объемного электрического сопротивления - ПЭ, ПП, ПВХ, фторопласты и др.

Пластмассы для светотехники, прозрачные материалы со значением коэффициента пропускания не менее 80 % - ПС, сополимеры стирола с НАК или ММА, полиакрилаты и др.

Огнестойкие, самозатухающие материалы (не поддерживающие горения после вынесения их из пламени) - фторопласты, полиимиды и др.

Радиационностойкие материалы сохраняют работоспособность при длительном воздействии ионизирующих излучений - фторопласты, ПИ и др.

Химически стойкие материалы для работы в агрессивных средах - ПЭ, ПП, ПВХ, фторопласты, ПЭТФ, ПБТФ, полиимиды др.

Нетоксичные материалы для работы в контакте с пищевыми продуктами и питьевой водой. К числу предпочтительных для этой цели относят ПЭ, сополимеры этилена с винилацетатом, ПП, ПС и сополимеры стирола с другими мономерами и др.

Классификация пластомеров по способу переработки в изделия

По способу переработки в изделия пластомеры классифицируются:

- Термопласты (термопластичные смолы) — при нагреве расплавляются, а при охлаждении затвердевают без изменения структуры макромолекул (линейных или разветвленных); способны к вторичной переработке (циклы нагревание – охлаждение могут повторяться многократно).

К ним относятся: ПЭ, ПП, ПС, ПАН, ПВХ, ПММА, ПТФЭ, ПТФХЭ, ПФ, ПФО, ПСФ и др.

- Реактопласты (термореактивные смолы) — при нагреве расплавляются и параллельно начинают протекать реакции разветвления линейных макромолекул и последующего их сшивания в трехмерно-сетчатую структуру. Такой полимер теряет способность плавиться и растворяться; не способен к вторичной переработке.

К ним относятся: фенолформальдегидные, меламиноформальдегидные, мочевиноформальдегидные, эпоксидные, ненасыщенные полиэфирные, полиимидные, кремнийорганические смолы.

Технология изготовления изделий на основе термо- и реактопластов

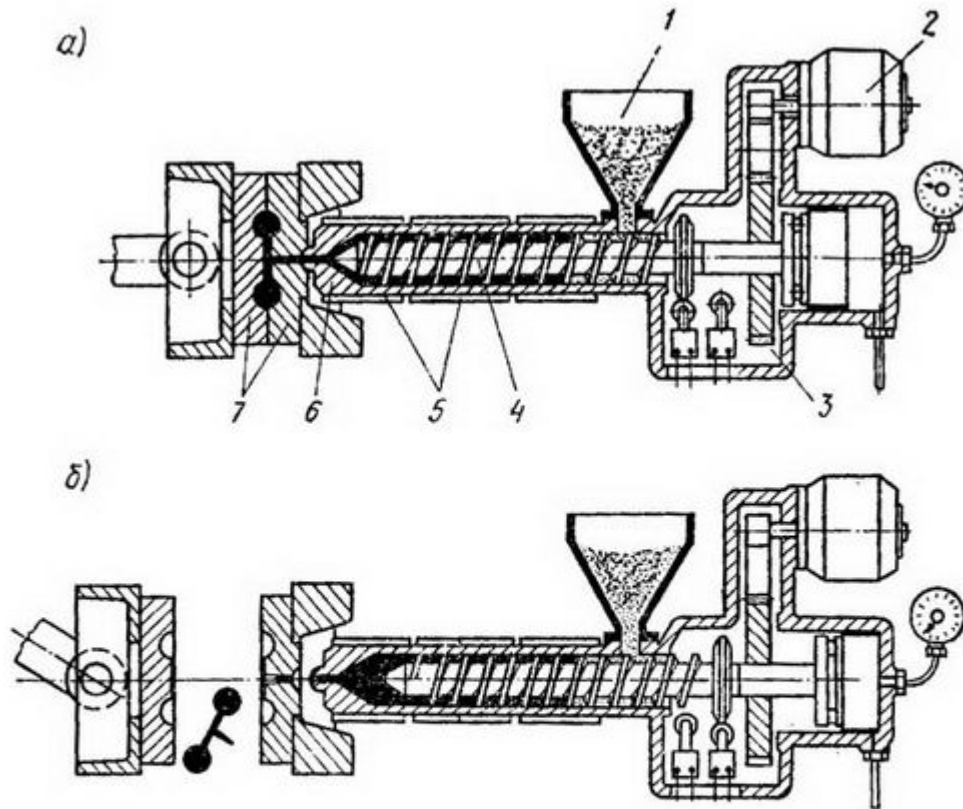


Схема изготовления деталей литьем под давлением:
 а - литье изделия; б - извлечение изделия;
 1 - загрузочный бункер; 2 - двигатель; 3 - редуктор;
 4 - шнек; 5 - нагревательные элементы; 6 - сопло;
 7 - литьевая форма

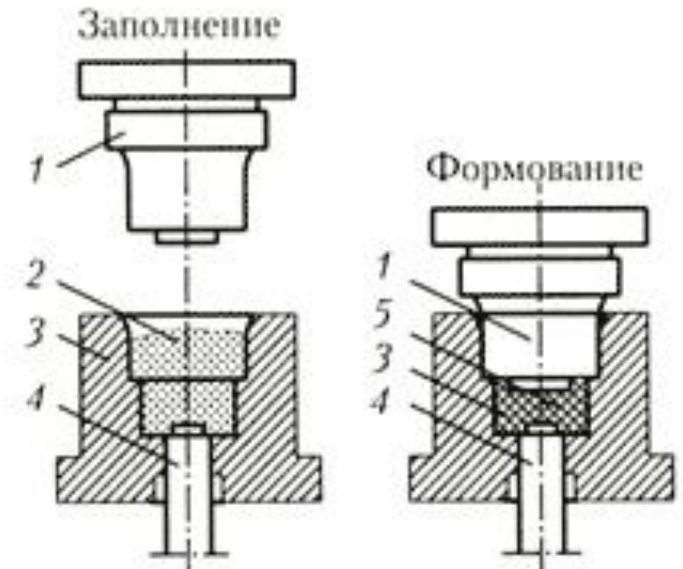


Схема изготовления деталей
 прямым прессованием:
 1 - пуансон; 2 - пресс-материал;
 3 - матрица; 4 - выталкиватель;
 5 - изделие

Характеристика основных групп полимеров

Волокнообразующие полимеры – это полимеры, способные к формированию волокон, используемых для изготовления текстильных и др. изделий. Полимерные волокна обладают высокой прочностью и другими важными потребительскими свойствами, не вызывают аллергических реакций у большинства людей. Используются для изготовления тканых материалов, добавляются в небольших количествах в натуральные ткани для того, чтобы улучшить эластичность и увеличить срок службы тех или иных материалов, в качестве наполнителей входят в состав волокнистых композиционных материалов.



Классификация волокон

По происхождению различают:

натуральные волокна растительного (хлопок, лен, пенька), животного (шерсть, натуральный шелк) и минерального (асбест) происхождения;

искусственные волокна, получаемые химической переработкой природного сырья (растительного или животного происхождения) с последующим выделением и очисткой (целлюлоза, белки);

синтетические волокна изготавливаемые из полимеров, полученных путем химического синтеза (капрон, лавсан, нейлон, полифайбр, хлорин и т.д.).

По химическому строению различают:

полиамидные волокна - нейлон, капрон;

полиэфирные волокна – лавсан;

полиуретановые волокна – перлон, лайкра, эластан, спандекс.

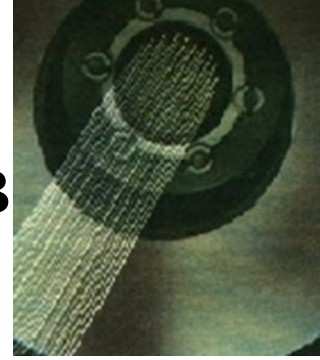
полипропиленовые волокна – геркулон.

полиакрилонитрильные волокна – акрил, орлон, нитрон;

поливинилспиртовые волокна – винол (винилон);

поливинилхлоридные волокна – хлорин.

Особенности строения волоконобразующих полимеров



Волокнообразующие полимеры:

1. Способны плавиться без разложения или растворяться в подходящих растворителях; это необходимо для изготовления волокон путем продавливания их растворов или расплавов через фильеры в среду, которая вызывает затвердевание образовавшихся тонких волокон);
2. Имеют линейные или слаборазветвленные макромолекулы, что обеспечивает их способность к ориентации при формовании. Действительная структура волокон – это наличие кристаллических, обеспечивающих высокую прочность, и аморфных областей, обеспечивающих необходимую эластичность. К кристаллизации способны стереорегулярные макромолекулы.
3. Содержат полярные функциональные группы, которые обеспечивают высокое межмолекулярное взаимодействие и, соответственно, повышенную прочность и сниженную деформируемость. В тоже время, макромолекулы обладают гибкостью, достаточной для облегчения процесса ориентации и кристаллизации.
4. Полимеры характеризуются ММ $(1,5 - 8,0) \cdot 10^4$; узким ММР, при этом низкомолекулярные фракции, которые обычно способствуют ухудшению прочности материала, отсутствуют.

Структура волокон

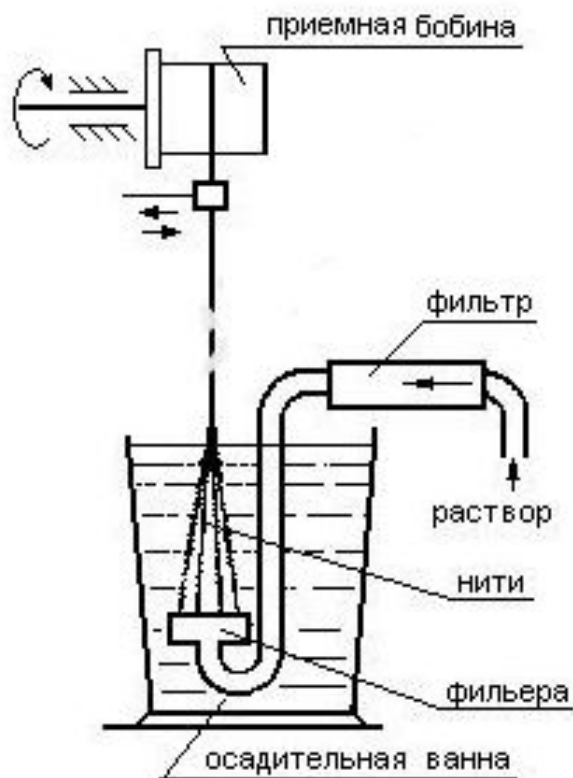
Макромолекулы волокнообразующих полимеров образуют микрофибриллы - пучки вытянутых молекул, связанных межмолекулярными силами. Микрофибриллы объединяются в более крупные молекулярные комплексы - фибриллы, в которых также удерживаются межмолекулярными силами, а также тем, что отдельные макромолекулы переходят из одной микрофибриллы в другую. Фибриллы удерживаются

друг возле друга аналогично микрофибриллам, однако скреплены между собой менее прочно.

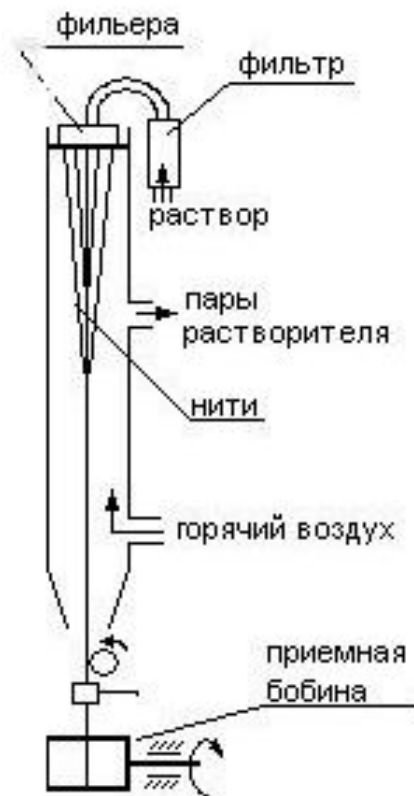
Между ними имеется много продольных трещин и пор, в которых могут располагаться молекулы воздуха, воды (рис.).



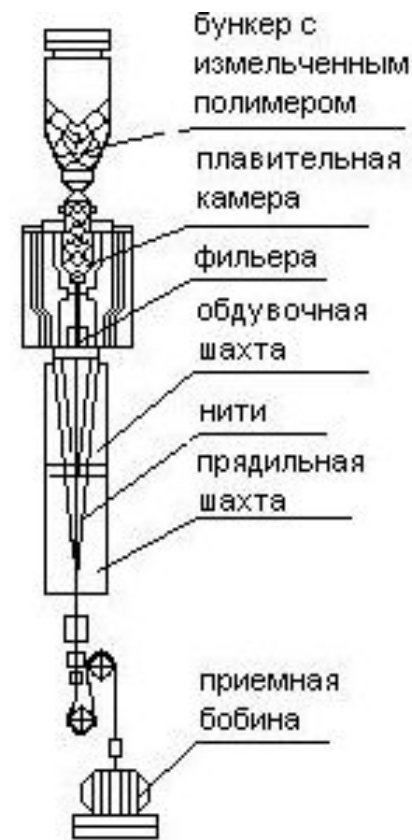
Технология формования волокон (нитей)



Формование нитей из раствора полимера мокрым способом



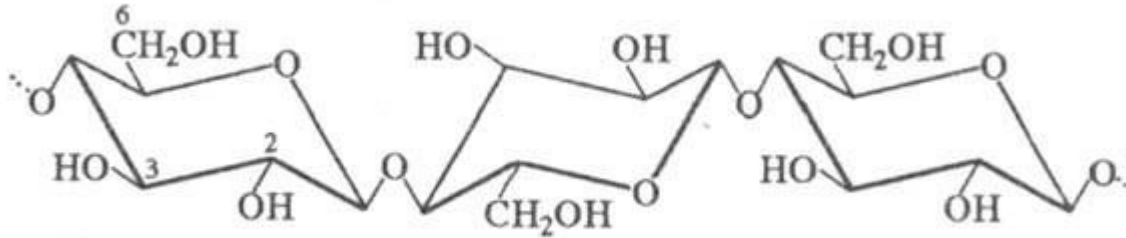
Формование нитей из раствора полимера сухим способом



Формование нитей из расплава полимера

Общая характеристика целлюлозы

Целлюлоза - полярный гетероцепной полимер, построенный из остатков β -D-глюкопиранозы, соединенных 1,4 гликозидными связями. Пиранозное кольцо находится в конформации кресла с экваториально расположенными группами OH и CH_2OH



Полимерная цепь стереорегулярна, последовательность пиранозных циклов характеризуется синдиотактичностью.

Макромолекулы относятся к полужесткоцепным образованиям, благодаря внутри- и межмолекулярными водородными связям. Ограниченная подвижность регулярно построенных полимерных цепей предопределяет способность целлюлозы к кристаллизации. (содержание кристаллической фазы в некоторых видах составляет 70 %).