

КОНСПЕКТ ПОЛИМЕРЫ

Основы технологии полимеров

Полимеры могут быть получены в результате реакции **полимеризации** и **поликонденсации**.

Полимеризация – последовательное добавление звеньев в полимерную цепь за счет разрыва кратных связей мономера. Промежуточные продукты не образуются.

Схема процесса: $nM \rightarrow (M)_n$

По характеру активных центров:

- o Радикальная
- o Ионная

По стабильности промежуточных частиц:

- o Ступенчатая (частицы стабильны, долгоживущие)
- o Цепная (частицы не устойчивы)

Промышленные способы **полимеризации**:

- o в среде мономера (газофазная, в массе)
- o в растворе
- o в эмульсии или латексная
- o в суспензии или бисерная, гранульная или жемчужная

Поликонденсация – реакция образования высокомолекулярных веществ в результате конденсации многих молекул, сопровождающаяся выделением простых веществ.

- o Схема процесса $M_x + M_y \rightarrow M(x + y)$
- o Несамопроизвольный процесс, требует затрат энергии.

- о Масса образующегося полимера меньше массы исходных веществ.

Промышленные способы **поликонденсации**:

- о В расплаве
- о В растворе
- о В эмульсии
- о В твердой фазе
- о Межфазная

Характеристики полимеров

Полимеры по структуре макромолекул:

- о **Линейные** – мономеры, соединенные ковалентными связями в длинную цепь.
- о **Разветвленные** – в основной цепи имеются боковые ответвления (короче основной цепи) за счет свободных валентностей.
- о **Пространственные** – цепи связаны силами основных валентностей с помощью поперечных мостиков из атомов или групп атомов.

Полимеры по отношению к нагреванию:

- о **Термопластичные** – свойства обратимо изменяются при нагревании (линейные).
- о **Терморезистивные** – не переходят в пластическое состояние при нагревании, на окончательной стадии формирования снижается способность к растворению и набуханию (пространственные).

Степень полимеризации – число мономерных звеньев в молекуле полимера.

Свойства полимеров

Свойства полимеров определяются химическим строением, ориентацией макромолекул, размерами макромолекул, частоты сетки в полимере и других факторов.

Прочность

Прочность зависит от следующих факторов:

- **Степень ориентации макромолекул** – чем выше степень ориентации макромолекул, тем выше прочность. В направлении ориентации макромолекулы разрывное напряжение больше (прочность выше), так как распрямленные цепи менее гибкие.
- **Кристаллизация** – прочность увеличивается, если в процессе ориентации аморфный полимер кристаллизуется.
- **Упаковка** – чем плотнее упаковка, тем выше прочность.
- **Межцепное взаимодействие** – чем сильнее взаимодействие, тем выше прочность.

Пластичность

Для увеличения пластичности полимеров применяют пластификаторы, которые уменьшают вязкость, увеличивают гибкость молекул.

Пластичность тем выше, чем:

- ниже степень полимеризации
- выше температура
- чем больше введено в полимер пластификатора

Растворимость и набухаемость

Набухание – сорбция низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема, изменением структуры.

Растворение и набухание определяются следующими факторами:

- o Химическая природа полимера и растворителя
- o Гибкость полимерной цепи (чем выше гибкость, тем выше растворимость)
- o Молекулярная масса полимера (с увеличением массы, уменьшается растворимость)
- o Плотность упаковки (чем плотнее упаковка, тем хуже растворимость)
- o Температура (с повышением температуры растворимость может улучшаться или ухудшаться)
- o Фазовое состояние полимера (для разрушения кристаллической решетки требуется большая энергия)
- o Неоднородность химического состава полимера
- o Частота пространственной сетки (чем выше, тем хуже растворимость)

Характеристика мономеров

Мономеры реакций полимеризации – содержат кратные связи или раскрывающиеся циклические группировки (лактамы, имины).

Мономеры реакций поликонденсации – содержат стабильные валентнонасыщенные функциональные группы.

Функциональность мономеров

- o Определяется числом одинарных связей, которые затрачиваются на образование молекулы полимера.
- o Зависит от природы, числа реакционноспособных центров, особенностей строения
- o Функциональность определяет строение полимера

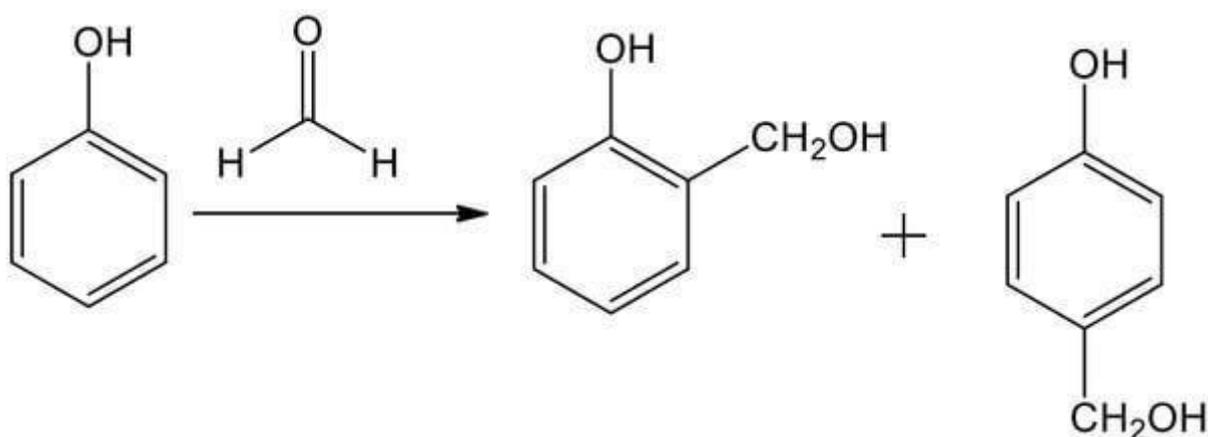
Виды функциональности:

- o Молекулярная или структурная функциональность
- o Реализуемая функциональность

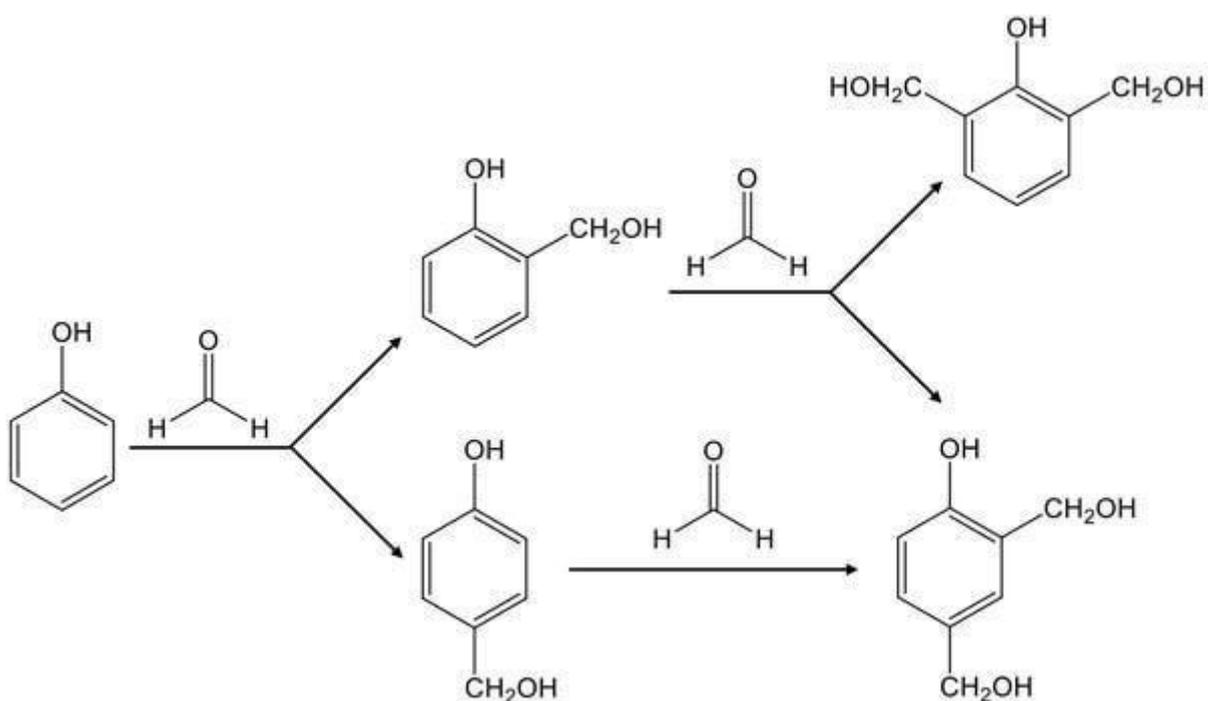
Фенолоформальдегидные смолы

Феноло-альдегидные полимеры – отвержденные олигомерные продукты поликонденсации фенолов (фенол, крезолы, ксиленолы, гидрохинон) с альдегидами (формальдегид, фурфурол), получаемые в водной среде в присутствии кислотных и щелочных катализаторов (состав полимеров зависит от pH среды).

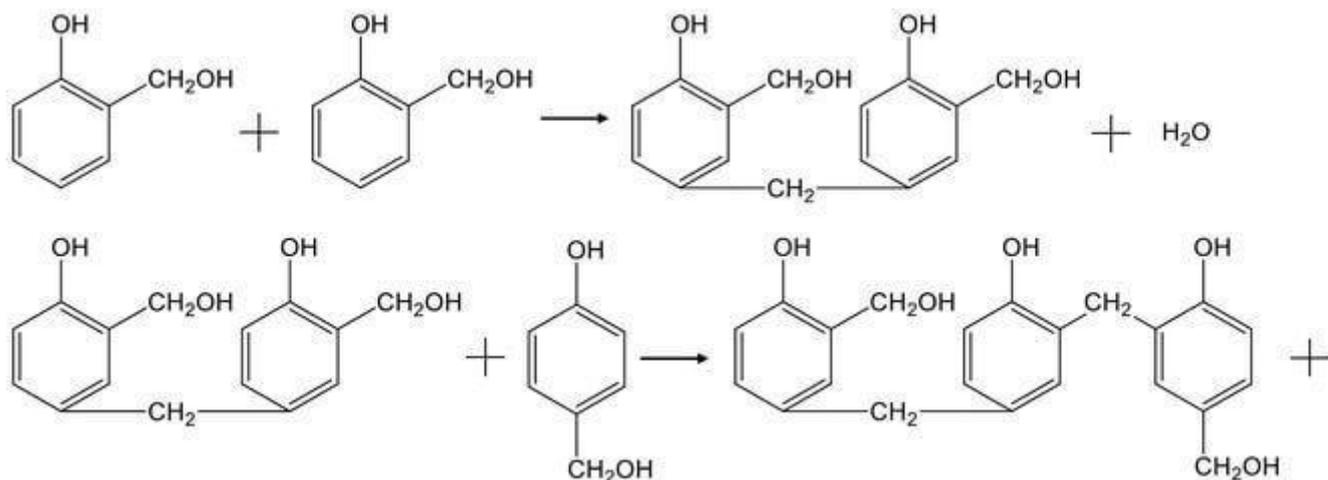
Поликонденсация проходит через стадию оксиметилирования в орто- и пара- положениях фенольного ядра:



В щелочной среде при избытке формальдегида получают **резолы** – твердые или жидкие термореактивные полимеры:

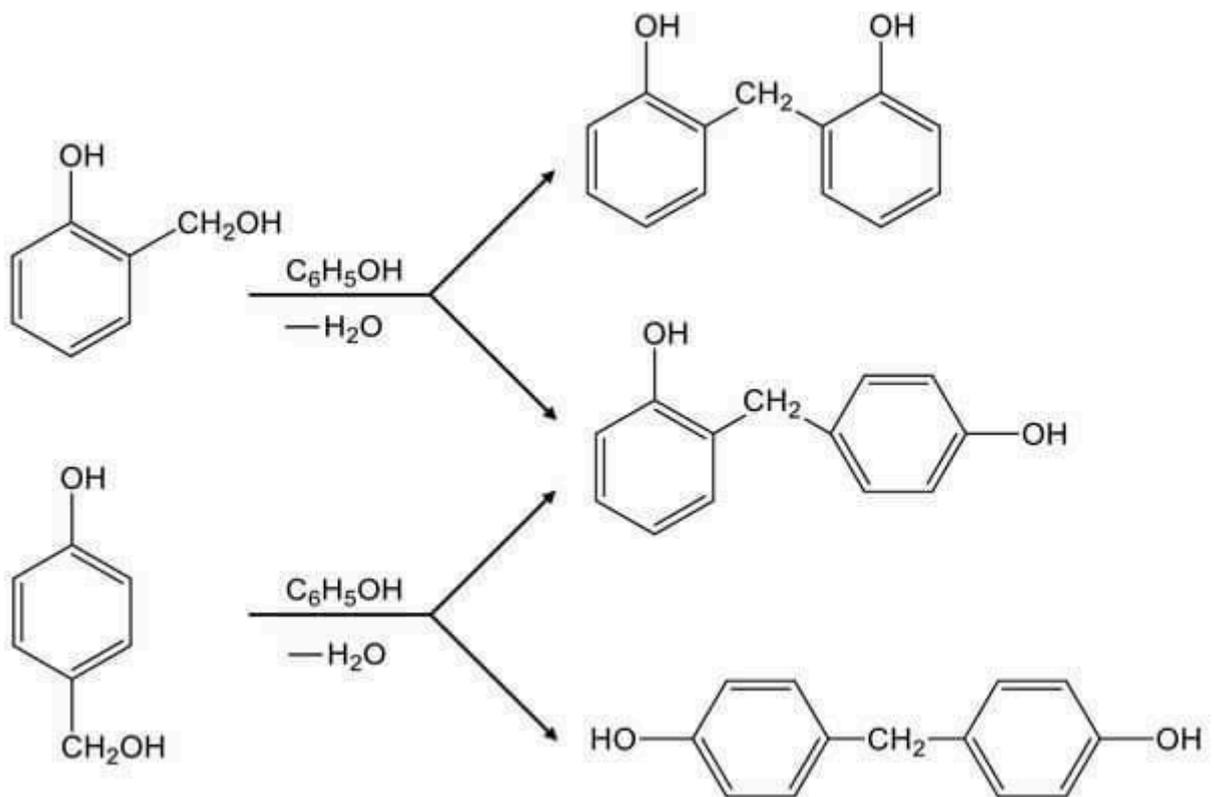


Поликонденсация:

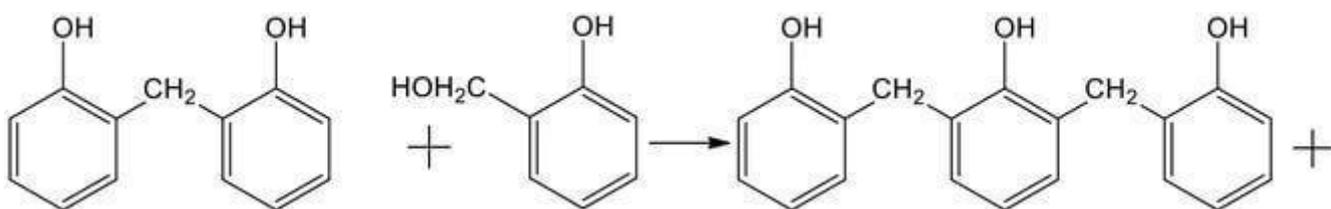


- o Хорошо растворимы в метаноле, этаноле, ацетоне, фенолах, щелочах.
- o Нерастворимы в ароматических и парафиновых углеводородах, галогенпроизводных углеводородов.
- o При комнатной температуре способны переходить в неплавкое нерастворимое состояние.
- o Содержат свободный фенол, что снижает температуру плавления.

В кислой среде при избытке фенола получают **новолаки** – твердые термопластичные полимеры:



Поликонденсация:



- o Хорошо растворимы в метаноле, этаноле, ацетоне, фенолах, щелочах.
- o Нерастворимы в ароматических и парафиновых углеводородах, галогенпроизводных углеводородов.
- o Не отверждаются при длительном хранении и нагревании до 180.

Технологический процесс производства фенолоформальдегидных смол:

- o Дозировка сырья
- o Поликонденсация
- o Сушка олигомера
- o Охлаждение и измельчение готового продукта

Свойства:

- о механическая устойчивость
- о прочность
- о коррозионная стойкость
- о высокие электроизоляционные свойства

Сополимеризация, сополимеры

Сополимеры – полимеры, в состав которых входят мономеры различного характера.

Виды сополимеров:

- о Регулярные (мономеры распределены периодически)
- о Нерегулярные (мономеры распределены беспорядочно)
- о Блок-сополимеры (линейный полимер, цепь которого состоит из гомополимерных блоков)
- о Привитые (боковые ответвления отличаются по строению от основной цепи)

Сополимеризация – реакция полимеризации, в которой участвуют различные виды мономеров.

Композиционные материалы

Композиционный материал – это любой материал со структурой, состоящей минимум из двух фаз.

Свойства:

- о легкость
- о высокая удельная прочность
- о высокая усталостная прочность
- о высокая жёсткость

- о высокая износостойкость

Общий технологический процесс получения:

- о Подготовка армирующего наполнителя
- о Приготовление полимерного связующего
- о Совмещение матрицы с арматурой
- о Формообразование детали
- о Отверждение связующего
- о Механическая обработка

Технологии: прессовка, формообразование намоткой, вакуумное формование.

Примеры композиционных материалов:

- о Текстолит
- о Биметалл
- о Стеклопластик