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→(M)n

По характеру активных центров:

- Радикальная
- Ионная

По стабильности промежуточных частиц:

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

Промышленные способы **полимеризации**:

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

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

- Схема процесса Mx+My→M(x+ y)
- Несамопроизвольный процесс, требует затрат энергии.

- Масса образующегося полимера меньше массы исходных веществ.

Промышленные способы **поликонденсации:**

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

Характеристики полимеров

Полимеры по структуре макромолекул:

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

Полимеры по отношению к нагреванию:

- **Термопластичные** – свойства обратимо изменяются при нагревании (линейные).
- **Термореактивные** – 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 макромолекул 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:

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

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

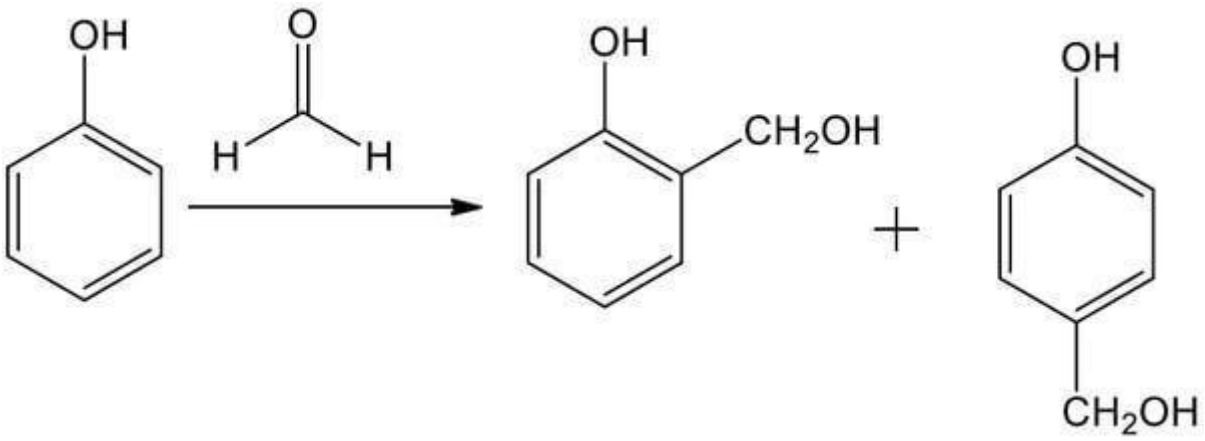
Виды функциональности:

- Молекулярная или структурная функциональность
- Реализуемая функциональность

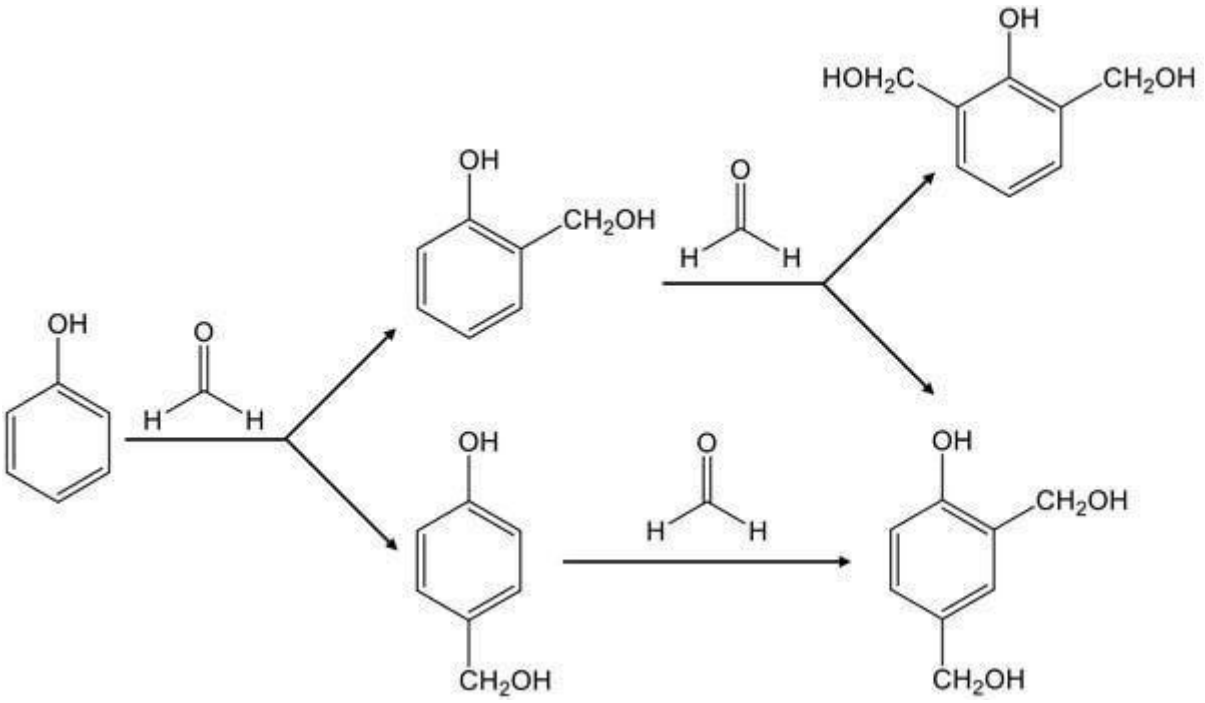
Фенолоформальдегидные смолы

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).

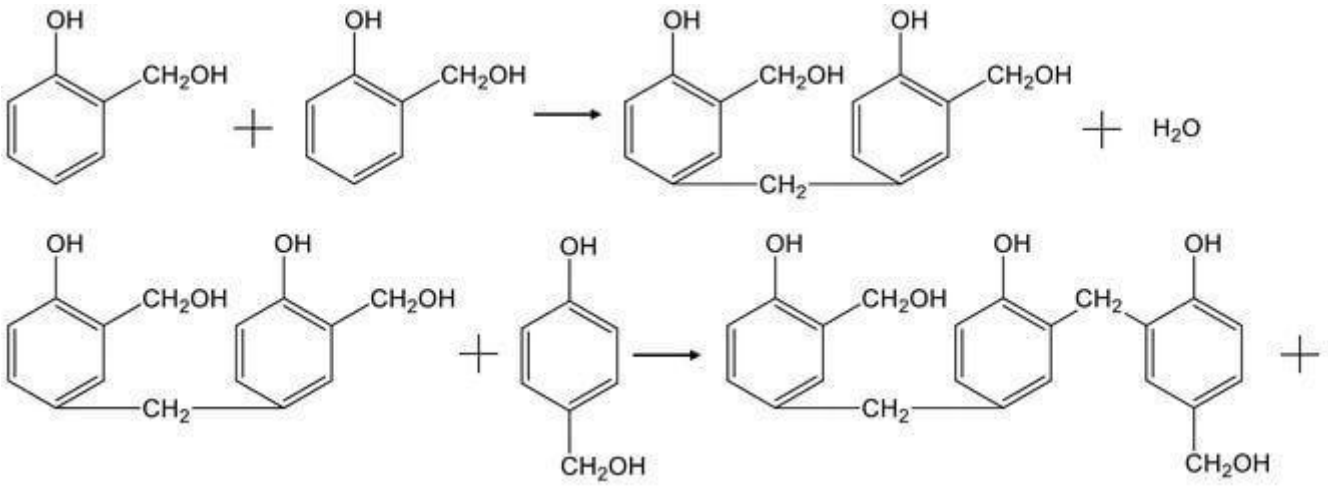
Поликонденсация проходит через стадию оксиметилирования в орто- и пара- положении фенольного ядра:



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

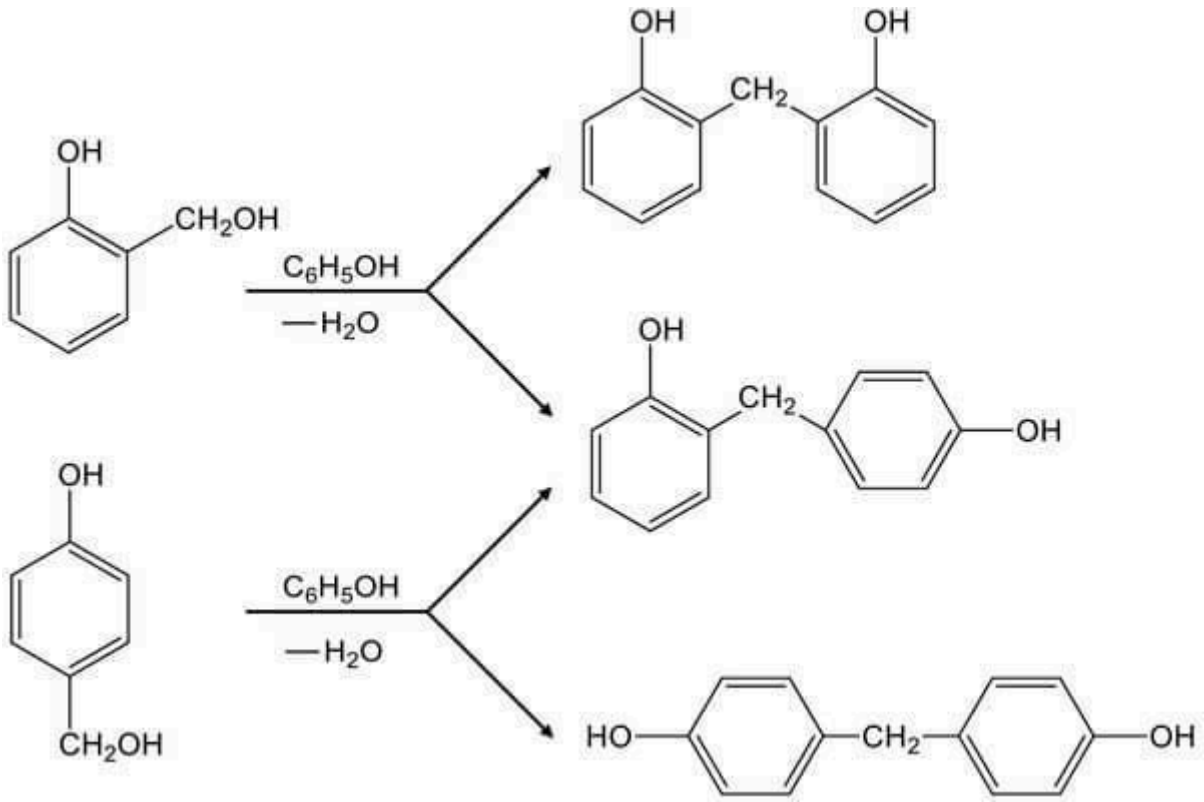


Поликонденсация:

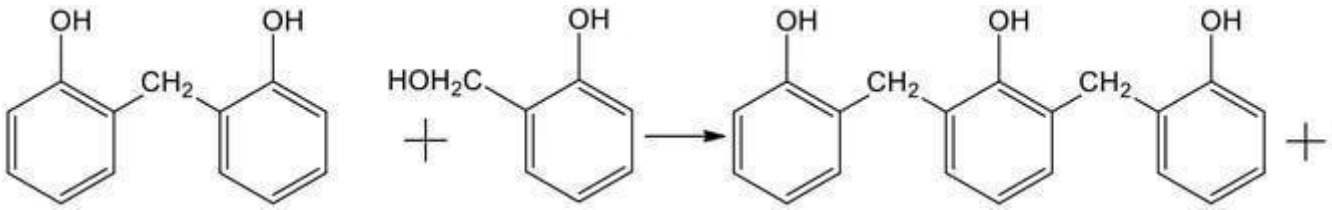


- Хорошо растворимы в метаноле, этаноле, ацетоне, фенолах, щелочах.
- Нерастворимы в ароматических и парафиновых углеводородах, галогенпроизводных углеводородов.
- При комнатной температуре способны переходить в неплавкое нерастворимое состояние.
- Содержат свободный фенол, что снижает температуру плавления.

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



Поликонденсация:



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

Технологический процесс производства фенолоформальдегидных смол:

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

Свойства:

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

Сополимеризация, сополимеры

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

Виды сополимеров:

- Регулярные (мономеры распределены периодично)
- Нерегулярные (мономеры распределены беспорядочно)
- Блок-сополимеры (линейный полимер, цепь которого состоит из гомополимерных блоков)
- 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:

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

- высокая износостойкость

Общий технологический процесс получения:

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

Технологии: прессовка, формообразование намоткой, вакуумное формование.

Примеры композиционных материалов:

- Текстолит
- Биметалл
- Стеклопластик