

полимеры

Полимеры (греч. πολύ- — много; μέρος — часть) — неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, получаемые путём многократного повторения различных групп атомов, называемых «мономерными звеньями», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. Полимер — это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико.

Степень полимеризации

Полимеризация— процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера. Молекула мономера, входящая в состав полимера, образует т. наз. мономерное звено. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера приблизительно одинаков.

Мономеры

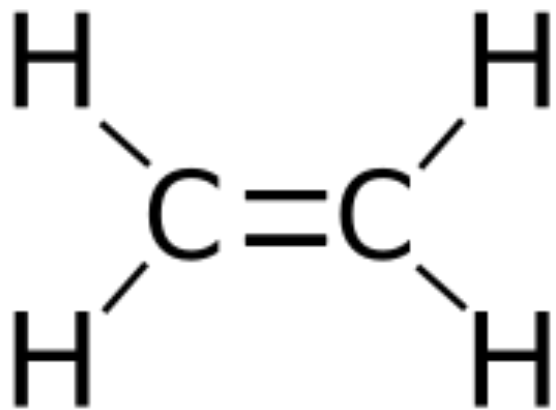
Мономер - это вещество, способное к полимеризации. Также мономерами часто называют мономерные звенья в составе полимерных молекул.

бифункциональн
ые

Линейно-
разветвленные
полимеры

трифункциональны
е

Трёхмерные
«сетчатые»
полимеры



Этилен



Олигомеры

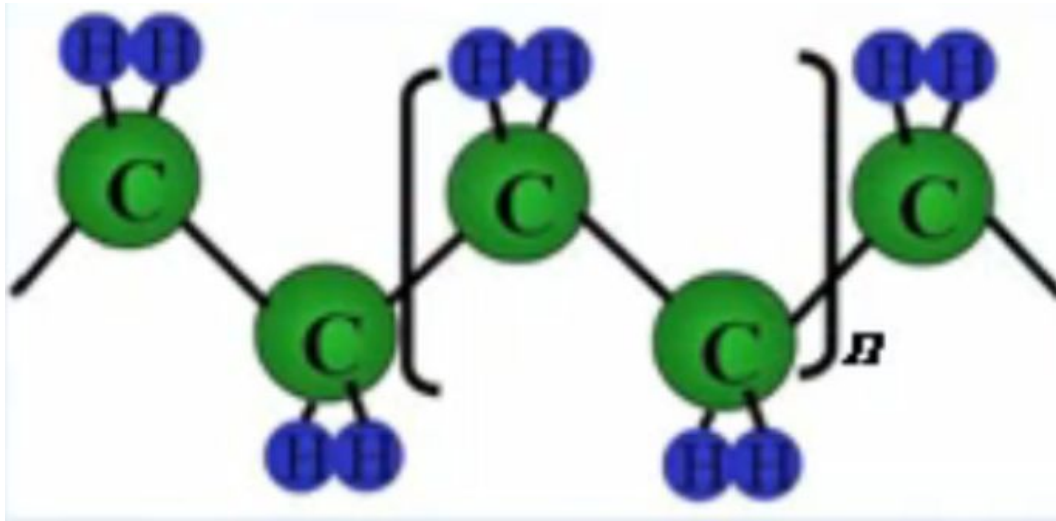
олигомер — молекула в виде цепочки из *небольшого* числа одинаковых составных звеньев. Верхний предел молекулярной массы зависит от химической природы и совпадает по порядку с молекулярной массой сегмента т.е. при проявлении высокоэластической деформации.

*Полярные
олигомеры
До 15000 у.е.*

*Неполярные
До 5000*

Молекулярная масса полимеров

M полимера = $n * M$ мономера



Оптимальная молекулярная масса

Характеризует диапазон молекулярных масс полимеров реализующий наилучшие технологические и эксплуатационные свойства.

ПОЛИЭТИЛЕН

80 000—500 000

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

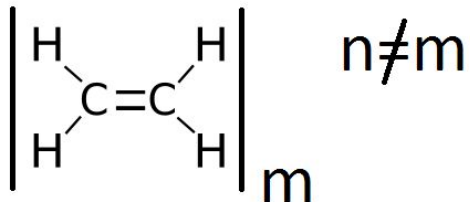
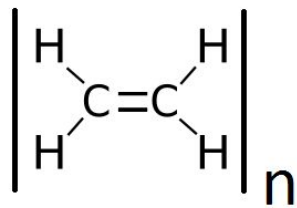
500-2500

СИЛИКОН

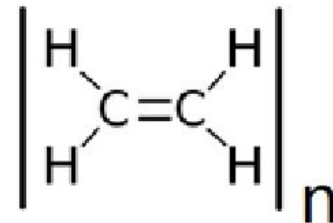
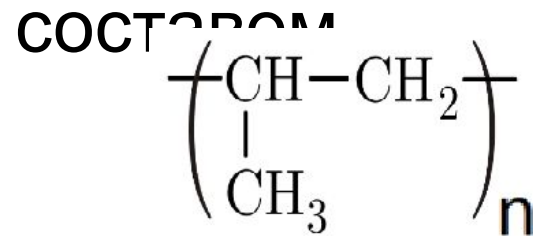
300000 -720000

Полимеры

- Полимергомологи – макромолекулы одного и того же полимера имеющие различный мол. вес



- Полимераналоги- макромолекулы с одинаковым мол. весом и разным химическим



Природные полимеры



Искусственные полимеры

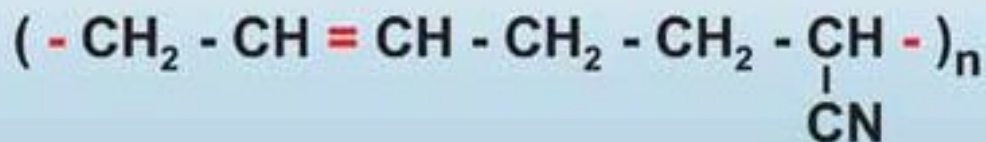
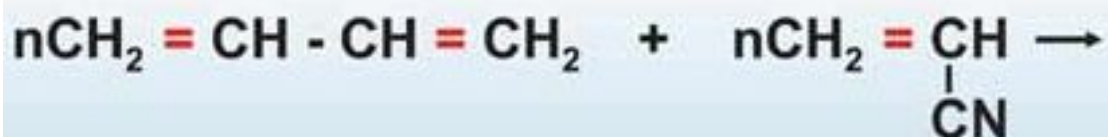


Синтетические полимеры

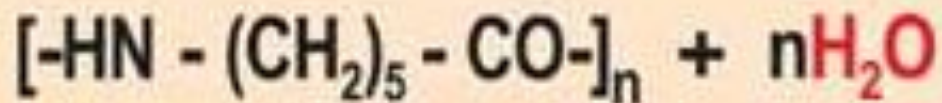
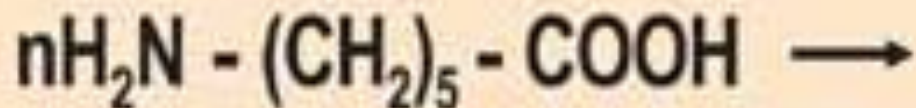


Способы получения

полимеризация



поликонденсация



Способ полимеризации

```
graph TD; A[Способ полимеризации] --> B[суспензионная]; A --> C[Газофазная в массе]; A --> D[Жидкофазная в массе]; A --> E[эмульсионная]; D --> F[гетерогенная]; D --> G[гомогенная];
```

The diagram is a hierarchical flowchart. At the top is a red box with the text 'Способ полимеризации'. Four blue arrows point downwards from this box to four purple boxes: 'суспензионная', 'Газофазная в массе', 'Жидкофазная в массе', and 'эмульсионная'. From the 'Жидкофазная в массе' box, two blue arrows point downwards to two green boxes: 'гетерогенная' and 'гомогенная'. The word 'я' is positioned below the 'суспензионная' box.

суспензионная

я

Газофазная
в массе

Жидкофазная в
массе

гетерогенная

гомогенная

эмульсионная

Влияние нагрева на поведение полимера

Термопластичны

е

Реактопластичные

(отвержденные)



Полимерные и композиционные материалы

Термопластичны

Реактопластичн

общетехнические

инженерно-технические

конструкционные

Специального
назначения

Межмолекулярное взаимодействие

В зависимости от строения макромолекул, между
НИМИ

МОЖЕТ ВОЗНИКАТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

слабое

Силы Ван-дер-
Ваальса

дисперсионные

индукционные

ориентационны

е

сильное

водородные

донорно-
акцепторные

Дисперсионные возникают между молекулами любого строения и обусловлены возникновением мгновенных диполей в атомах и молекулах при движении электронов вокруг ядер

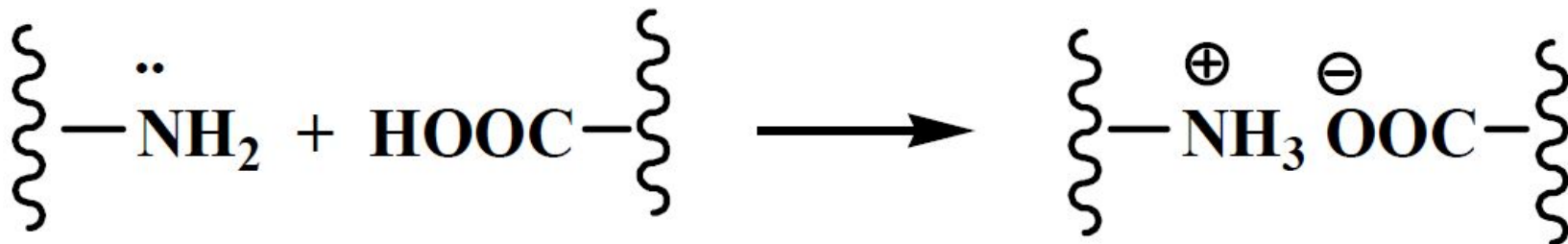
Индукционные возникают между полярной (имеет Дипольный момент) и неполярной (получает дипольный момент)

Ориентационные проявляются при взаимодействии

Водородные связи возникают между электроотрицательными атомами и атомами водорода. По прочности их можно построить в следующем порядке:



Донорно-акцепторные связи возникают между макромолекулами содержащие электронодонорные и электроноакцепторные группы



Межмолекулярные (физические) связи длиннее и слабее химических

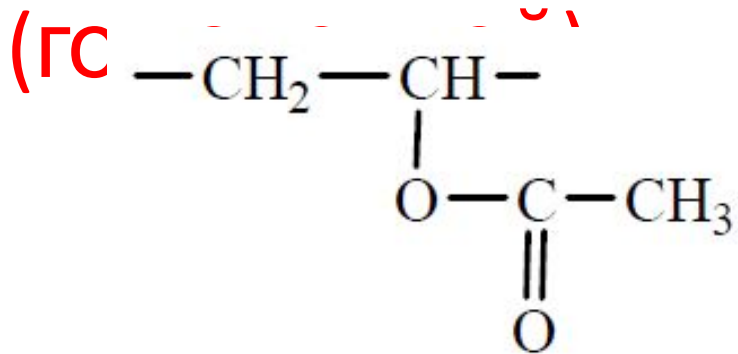
Тип связи	Длина связи, <i>нм</i>	Энергия связи, <i>кДж/моль</i>
Ковалентные	0,1 – 0,2	до 810
Ионные	-	590 - 1050
Водородные	0,24 – 0,32	17- 50
Ван-дер-Ваальса	0,3 – 0,5	2 – 40

Мерой межмолекулярного взаимодействия является когезия . Ее величина зависит от мол.массы, химического строения, степенью упорядоченности. С увеличением длины молекулы возрастает когезия. Этому способствует полярные группы, кратные связи, безольные группы и группы способные к образованию водородных связей.

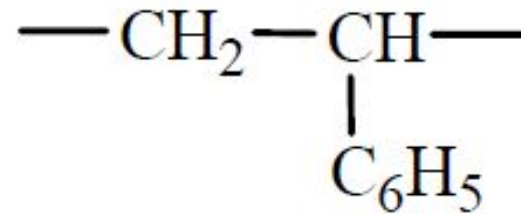
Классификация по химическому строению

Органические полимеры

Если в основной цепи чередование одного атома (углерода), то это **ГОМОПОЛИМЕР**

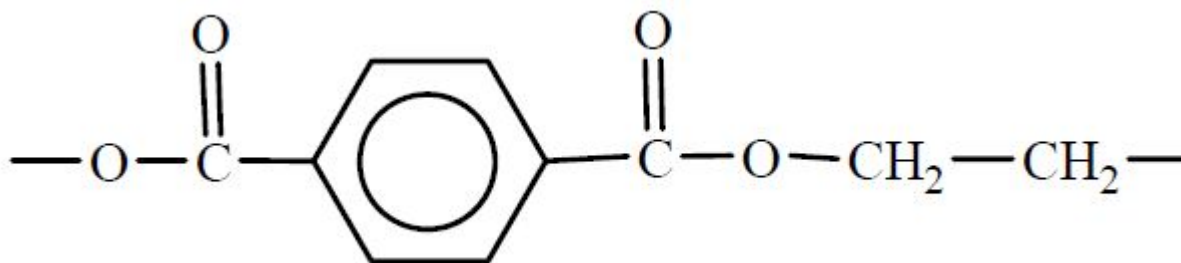


ПВА



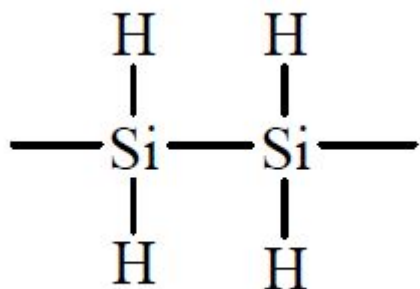
ПС

Если кроме углерода другие атомы (сера, азот, кислород), то это **гетерополимер** (гетероцепной)

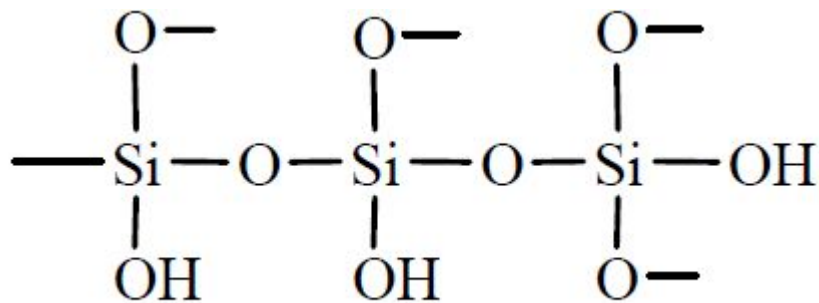


ПЭТФ

Неорганические полимеры



Полисилан

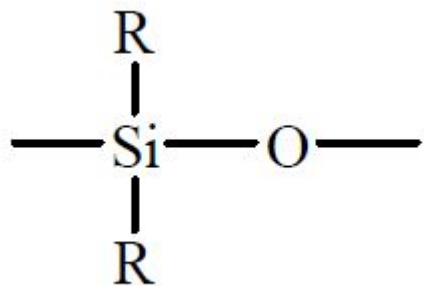


Поликремневая
кислота

Элементоорганически полимеры

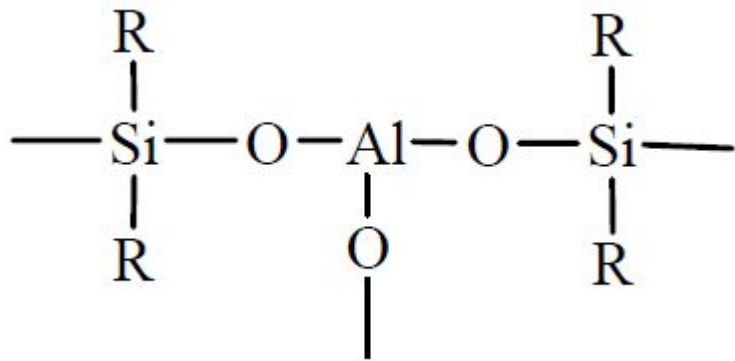
Имеют наряду с углеродным атомом (в основной цепи)

нес



фрагменты

Полиорганосилоксаны

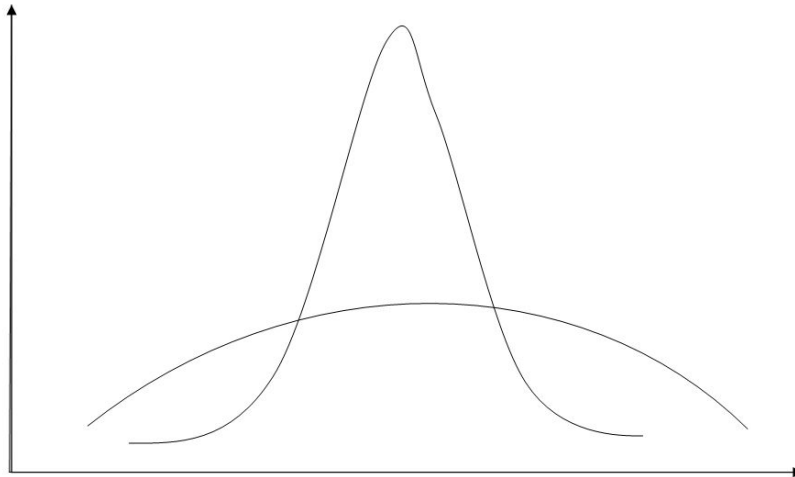


Полиалюмоорганосилоксаны

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

$$M = M_{zv} * n$$

Для большинства полимеров характерна **полидисперсность** (полимолекулярность). Поэтому вводят понятие **средней молекулярной массы**

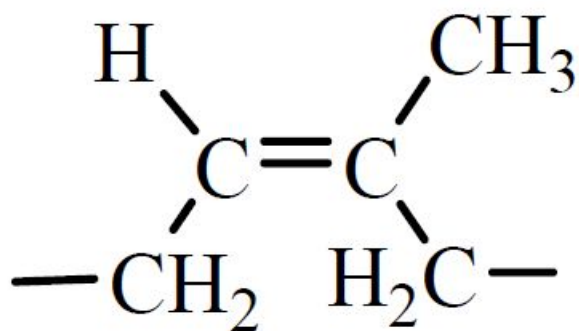


Конфигурация молекул

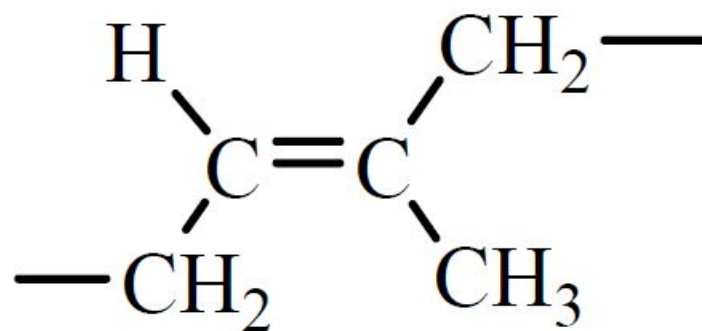
Под конфигурацией молекул понимают пространственное расположение атомов, составляющих молекулу, неизменяющиеся при тепловом движении (т. е. без разрыва связей).



Конфигурация звена



цис-1,4-полиизопрен
(натуральный каучук)



транс-1,4-полиизопрен
(гуттаперча)

Конфигурация присоединения звена

Структурная изомерия

Пространственная
изомерия

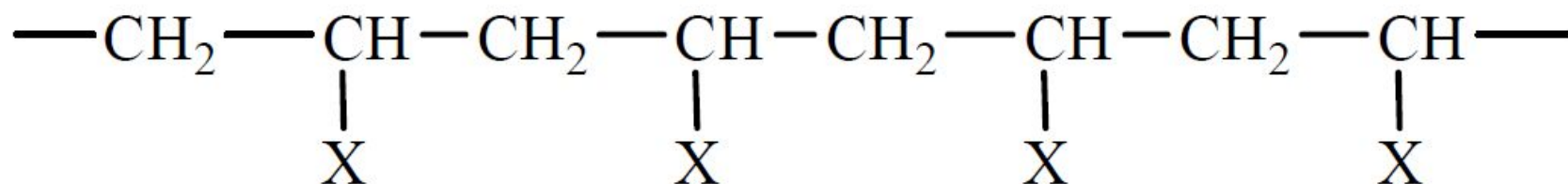
Порядок
присоединения
звеньев вдоль цепи

Порядок
пространственног
о присоединения
звеньев

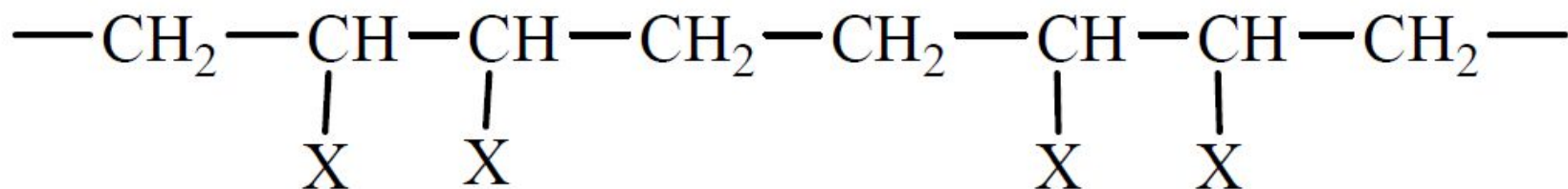
Структурная изомерия

полимеры

Регулярное
построение



Нерегулярное
построение



сополимеры

Сочетание повторяющихся звеньев может быть:

Статистическим

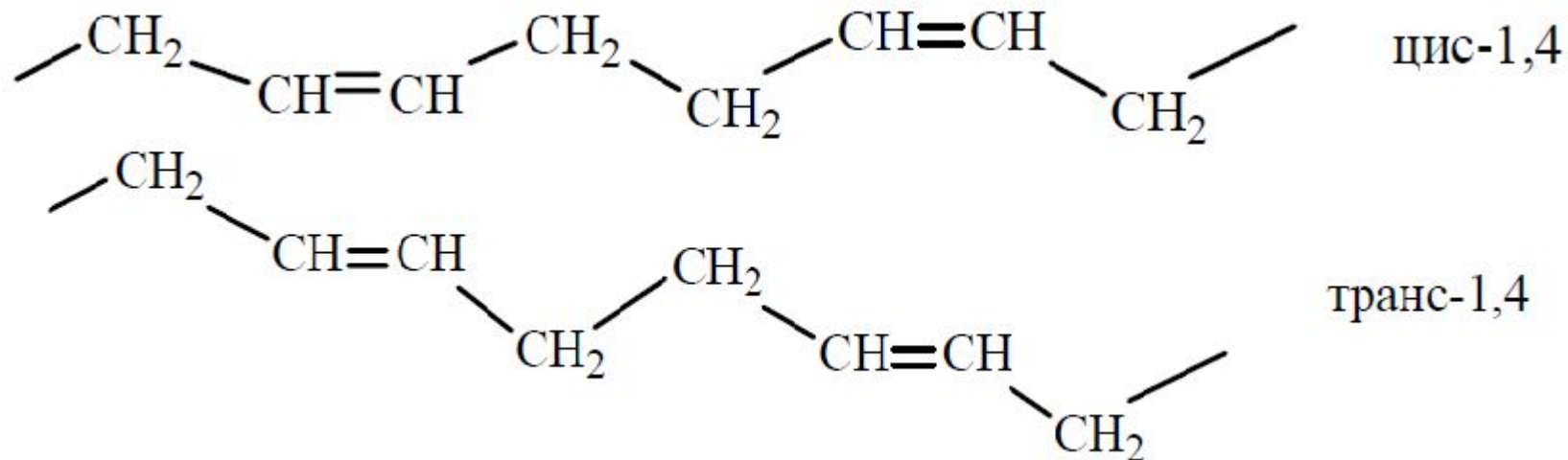


Регулярным

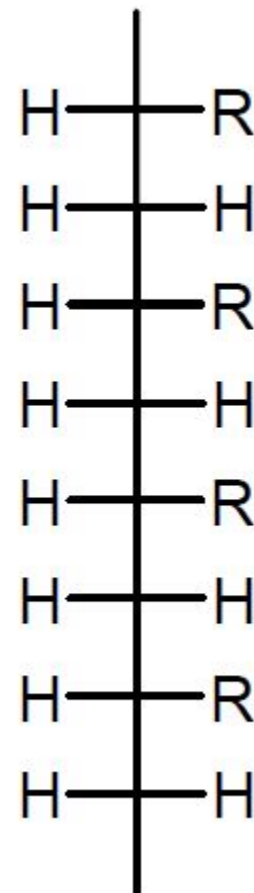
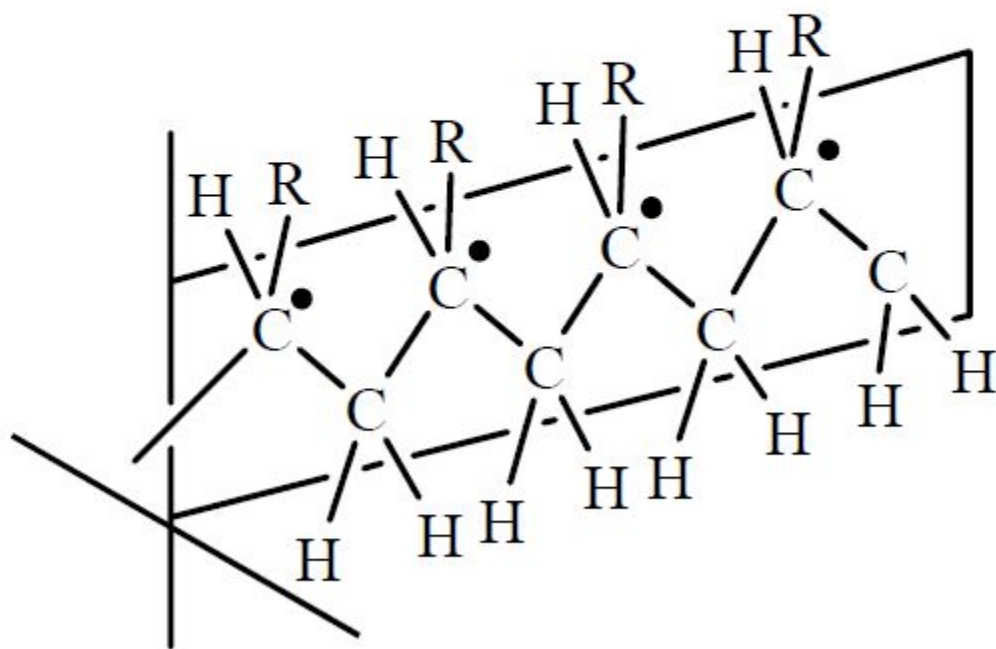


Пространственная изомерия

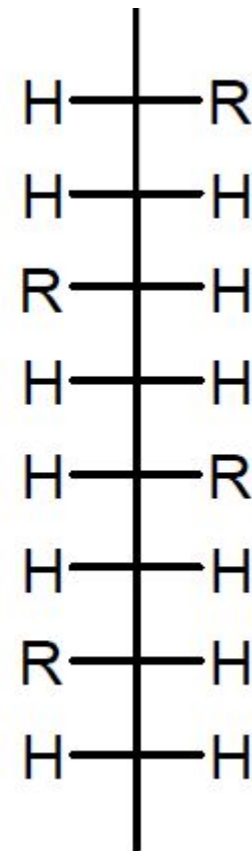
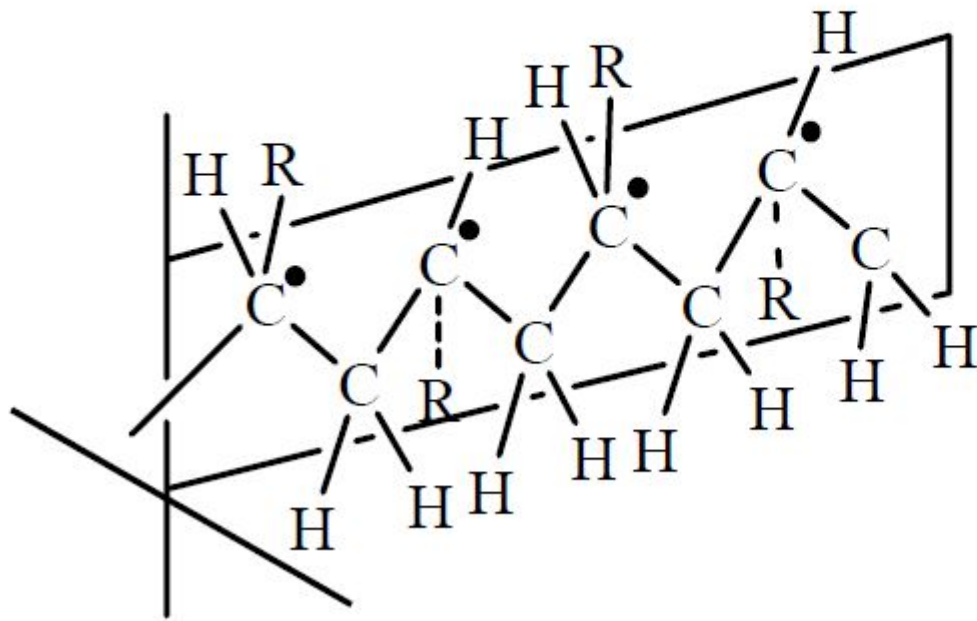
Для диеновых углеводородов



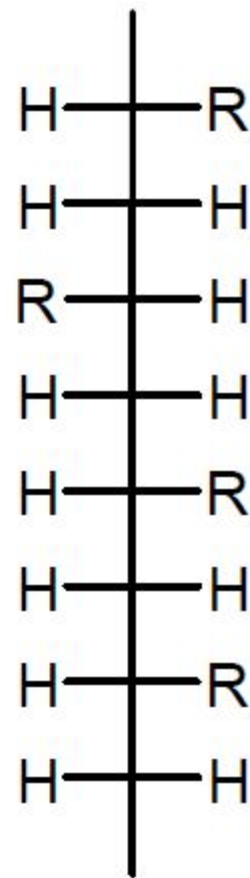
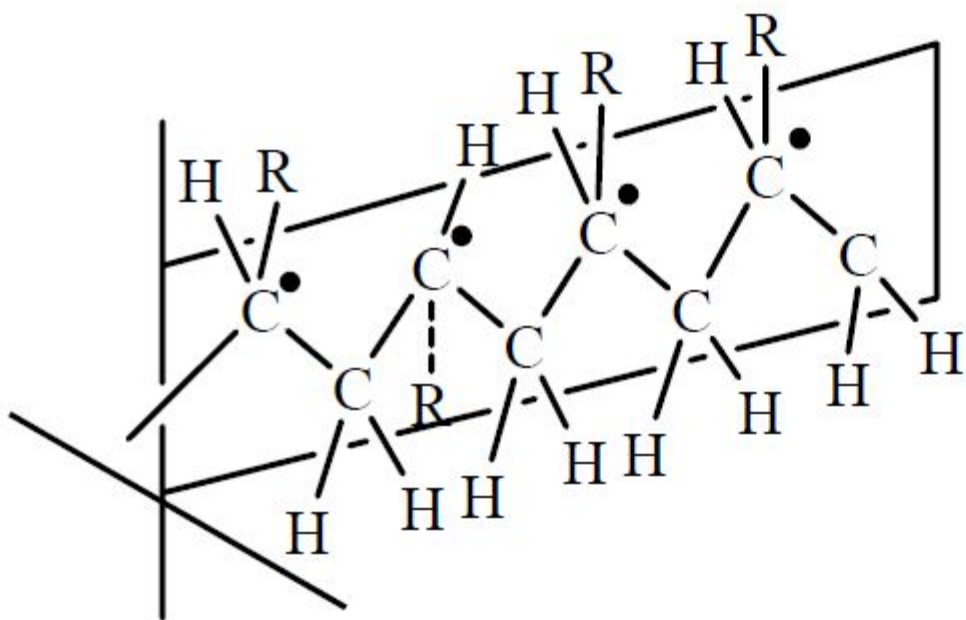
Изотактический полимер



Синдиотактический полимер



Атактический полимер



Конфигурация присоединения больших блоков (дальний порядок)

Полимер считается стереорегулярным, если содержание звеньев другой конфигурации не превышает нескольких процентов.

Полимеры, в которых соединяются различные конфигурации, являются **атактическими**

При нерегулярном чередовании образуются **статистические сополимеры**



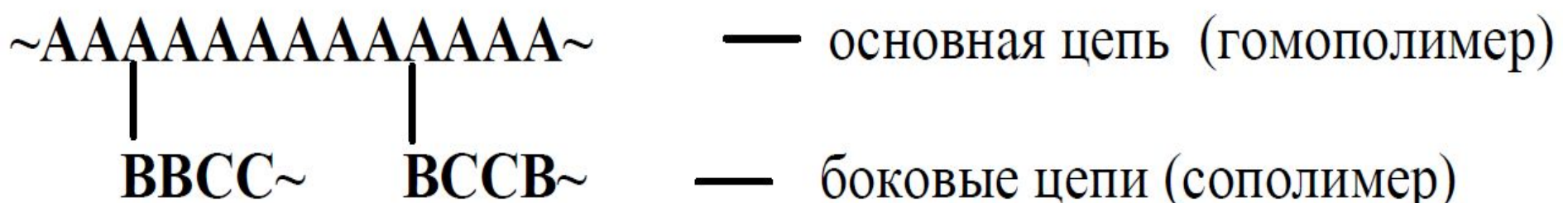
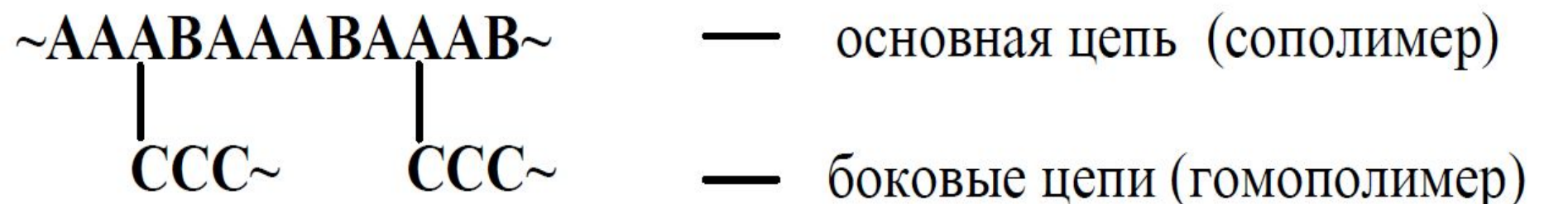
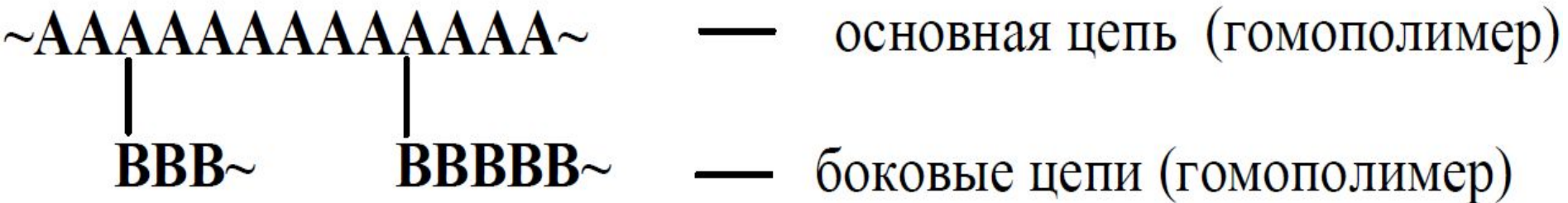
сополимеры

Привитые
(грифт-сополимеры)

Блок-
сополимеры



Привитые блоксополимеры



Блок-сополимеры

Имеют дальний конфигурационный порядок

A-B

~AAAAAAAAAAABBBBBBBB~

A-B-A

~AAAAABBBBBBAAAAAA~

[A-B]_n

~AAAAABBBBBBAAAAAABBBBBB~

Конфигурация цепи определяется соединением последовательностей из звеньев или блоков , имеющих **дальний конфигурационный порядок**

линейные

линейные

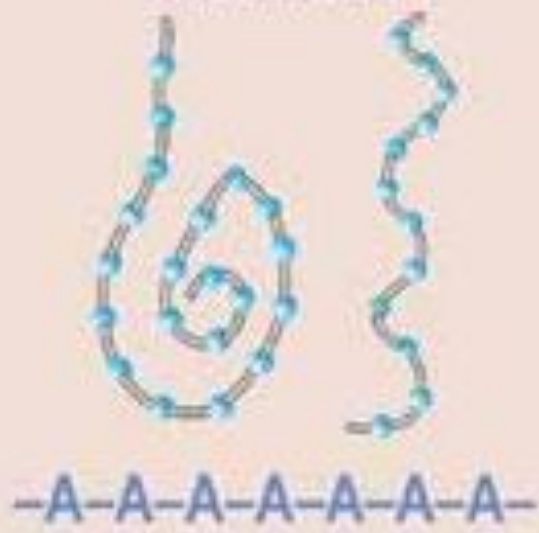
разветвленные

разветвленные

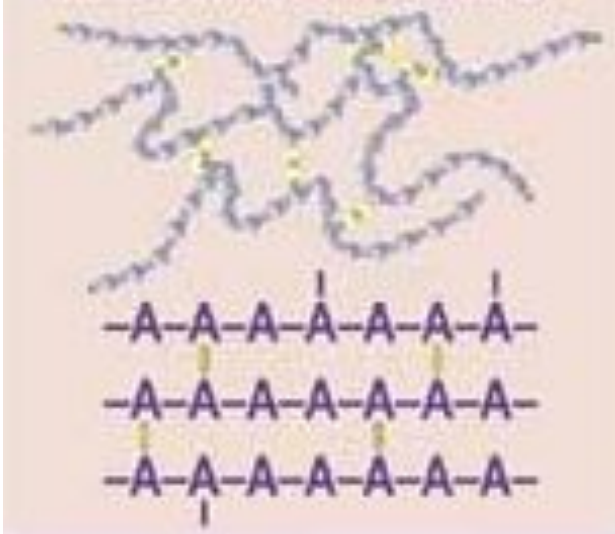
сетчатые

сетчатые

ЛИНЕЙНАЯ



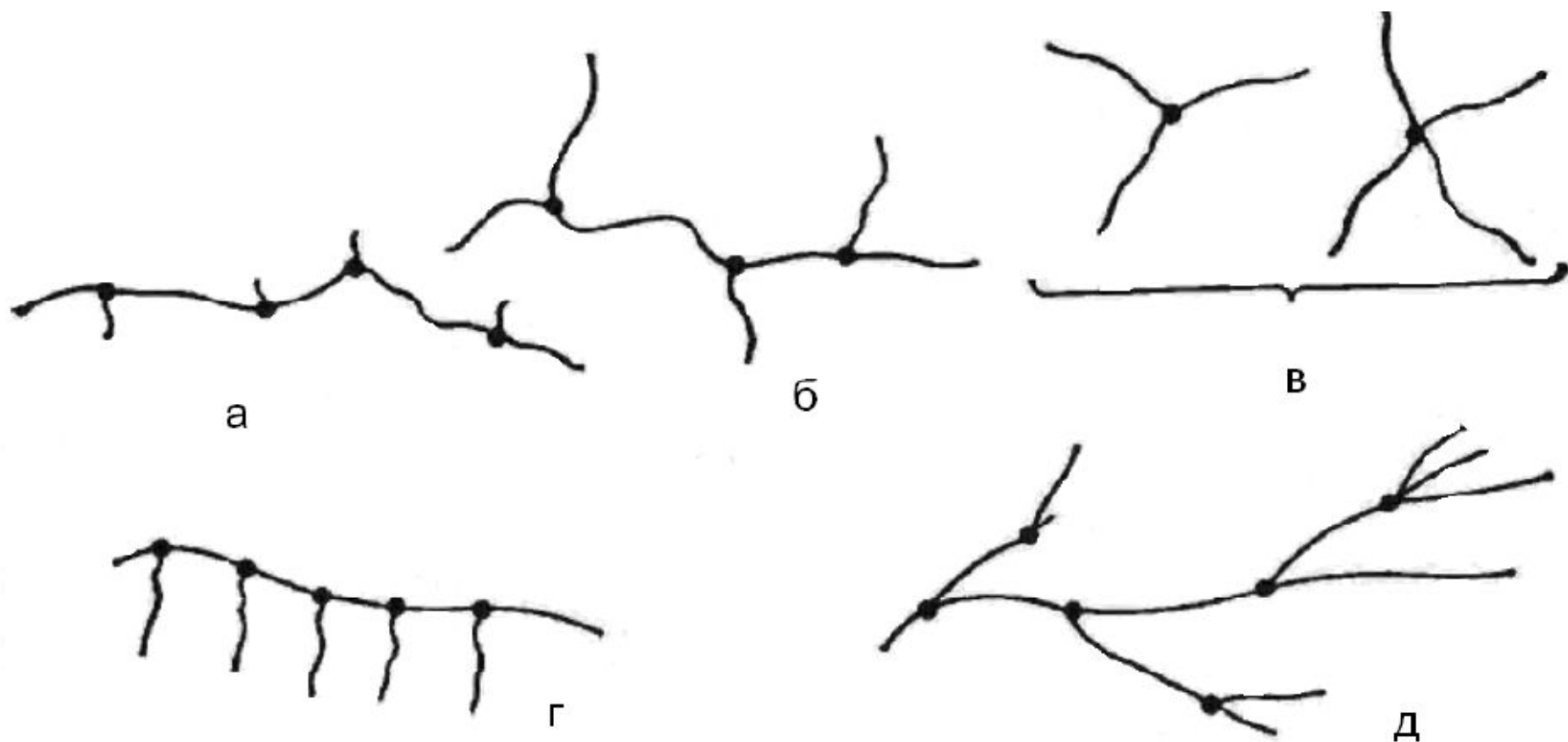
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ



РАЗВЕТВЛЕННАЯ



Разветвленные



а - с короткими боковыми цепями; б – с длинными боковыми цепями; в - регулярные звездообразные трех- и четырехлучевые; г - гребнеобразные; д - статистические

Сшитые или сетчатые

-это полимеры, цепи которых соединены химическими связями в единую сетку.

Сетчатые структуры

```
graph TD; A[Сетчатые структуры] --> B[плоские]; A --> C[пространственные]; C --> D[сшивки]; D --> E[Регулярная]; D --> F[Статистическая]
```

плоские

пространственные

сшивки

Регулярная

Статистическая

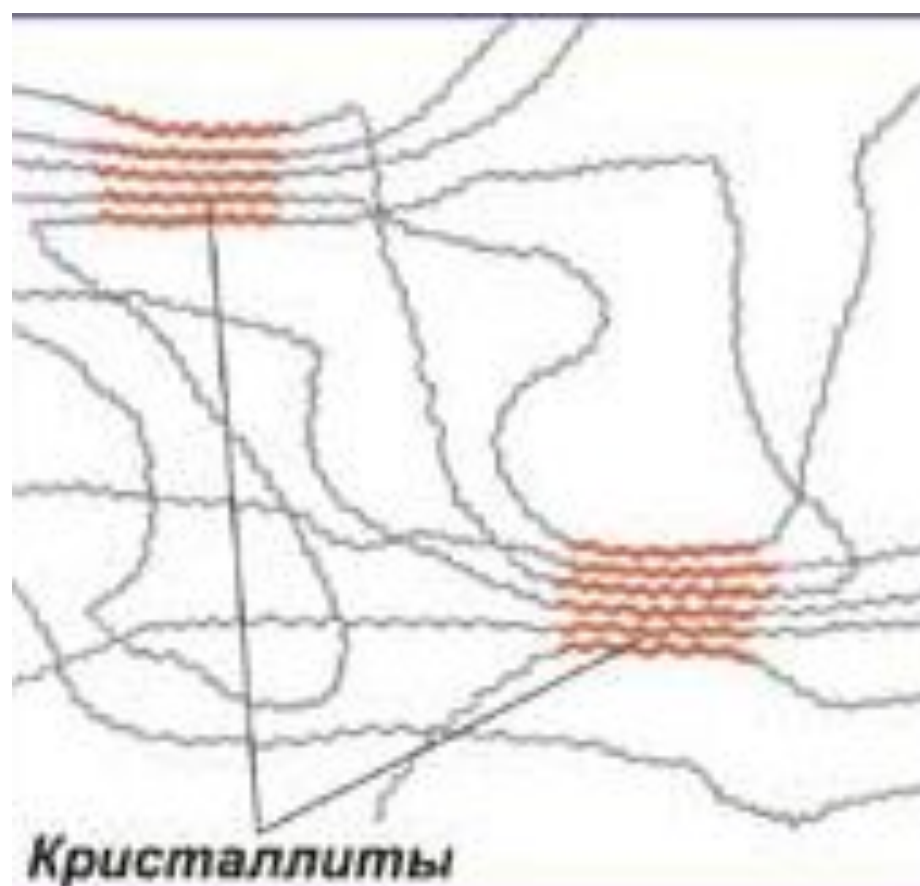
e

Прочность



Зависимость прочности от ММ





Зависимость свойств от кристалличности



