

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

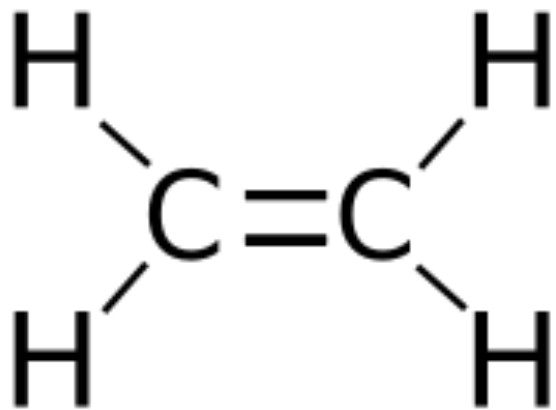
Мономер - это вещество, способное к полимеризации. Также мономерами часто называют мономерные звенья в составе полимерных молекул.

бифункциональн
ые

Линейно-
разветвленные
полимеры

трифункциональны
е

Трёхмерные
«сетчатые»
полимеры



Этилен



Олигомеры

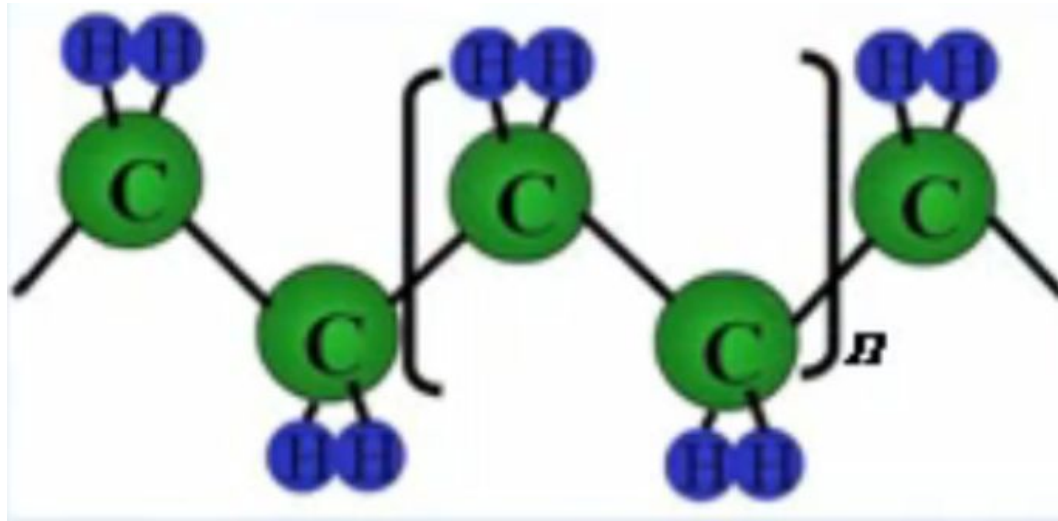
олигомер — молекула в виде цепочки из *небольшого* числа одинаковых составных звеньев. Верхний предел молекулярной массы зависит от химической природы и совпадает по порядку с молекулярной массой сегмента т.е. при проявлении высокоэластической деформации.

*Полярные
олигомеры
До 15000 у.е.*

*Неполярные
До 5000*

Молекулярная масса полимеров

$$M_{\text{полимера}} = n * M_{\text{мономера}}$$



Оптимальная молекулярная масса

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

ПОЛИЭТИЛЕН

80 000—500 000

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

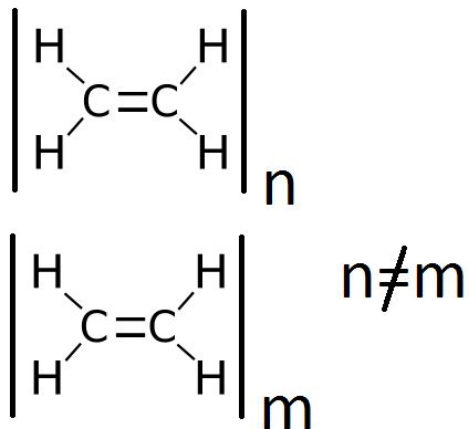
500-2500

СИЛИКОН

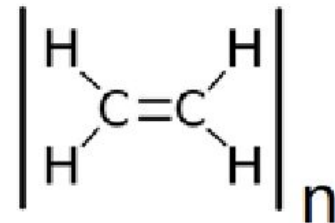
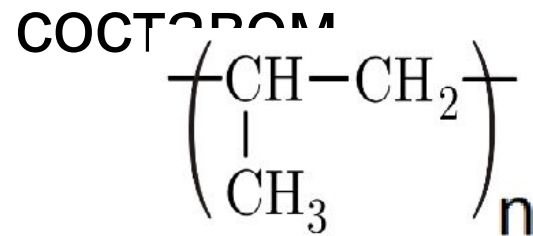
300000 - 720000

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

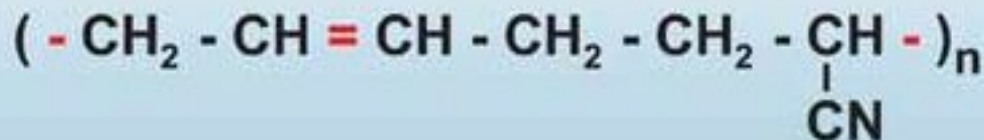
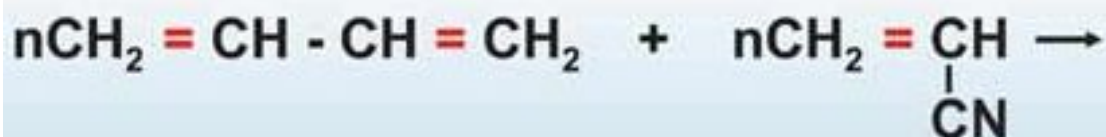


Пластмассы

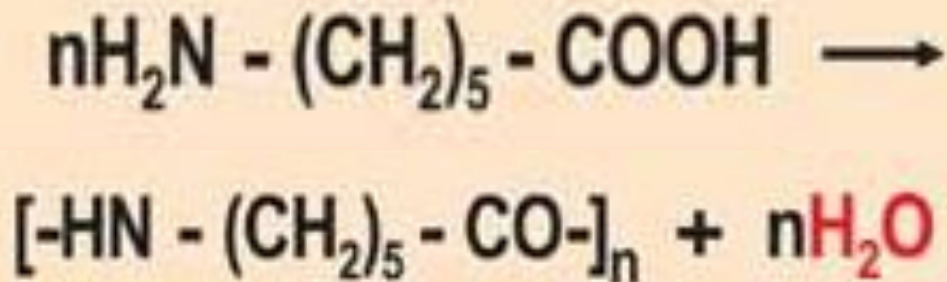
Каучуки

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]
```

суспензионная

я

Газофазная
в массе

Жидкофазная в
массе

эмульсионная

гетерогенная

гомогенная

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

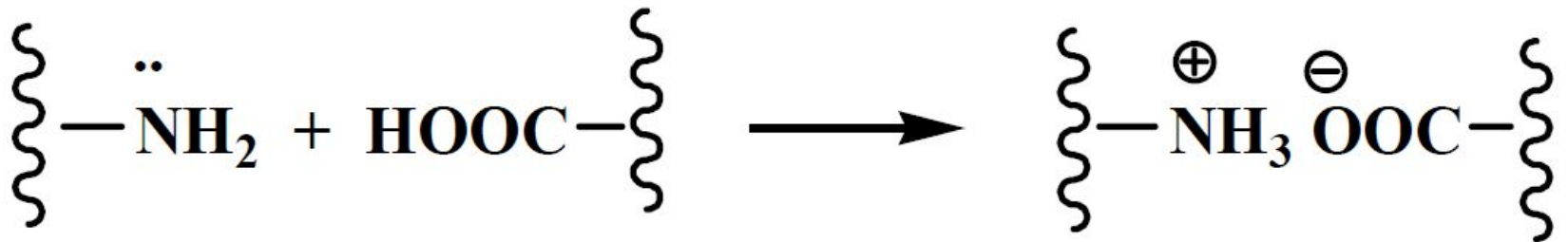
Индукционные возникают между полярной (имеет Дипольный момент) и неполярной (получает дипольный момент)

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, нм	Энергия связи, кДж/моль
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

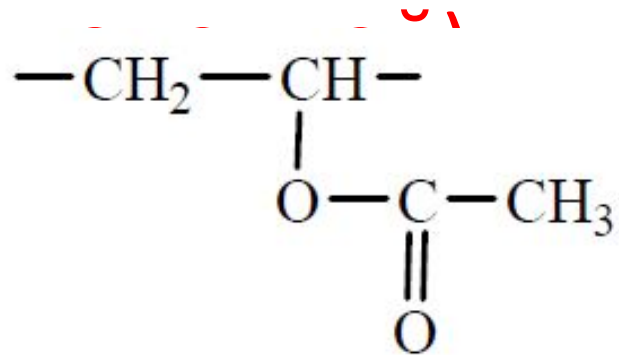
Мерой межмолекулярного взаимодействия является когезия . Ее величина зависит от мол.массы, химического строения, степенью упорядоченности. С увеличением длины молекулы возрастает когезия. Этому способствует полярные группы, кратные связи, безольные группы и группы способные к образованию водородных связей.

Классификация по химическому строению

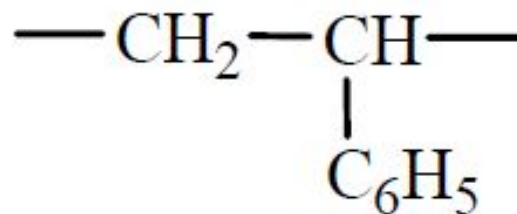
Органические полимеры

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

(ГС

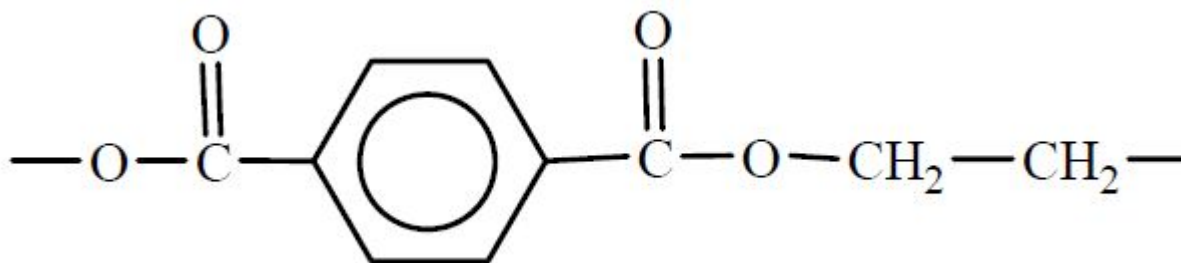


ПВА



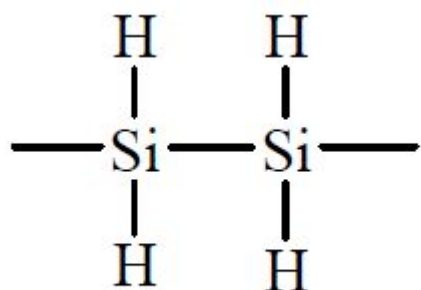
ПС

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

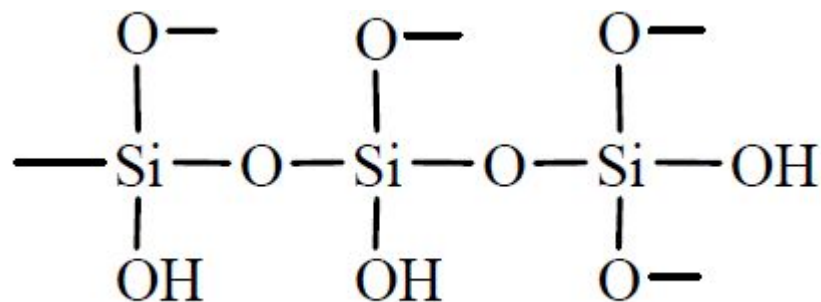


ПЭТФ

Неорганические полимеры



Полисилан

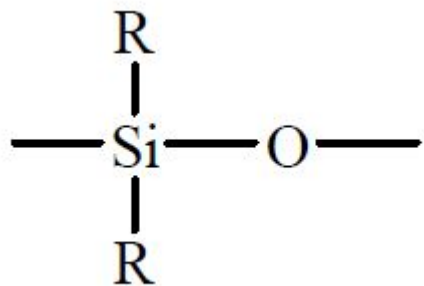


Поликремневая
кислота

Элементоорганически полимеры

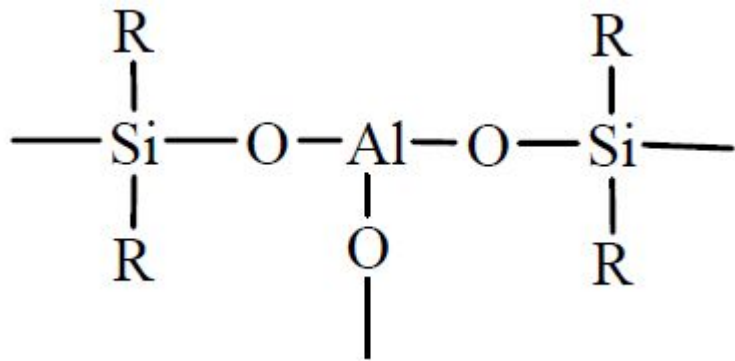
Имеют наряду с углеродным атомом (в основной цепи)

нес



фрагменты

Полиорганосилоксаны

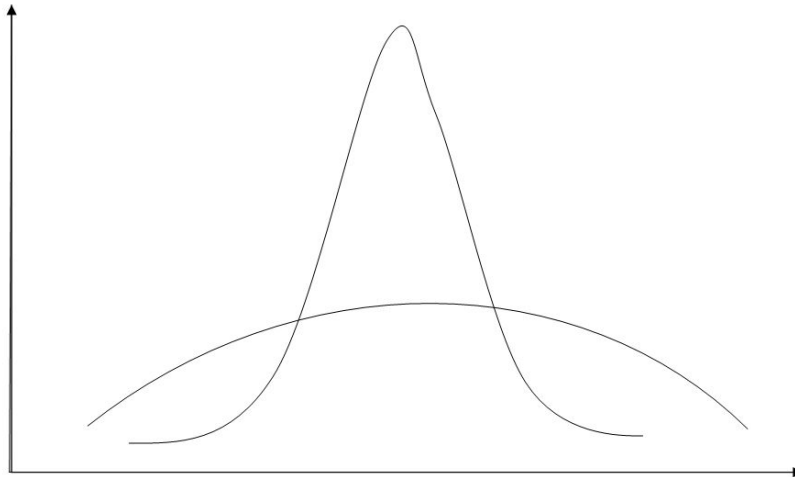


Полиалюмоорганосилоксаны

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

$$M = M_{\text{зв}} * n$$

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

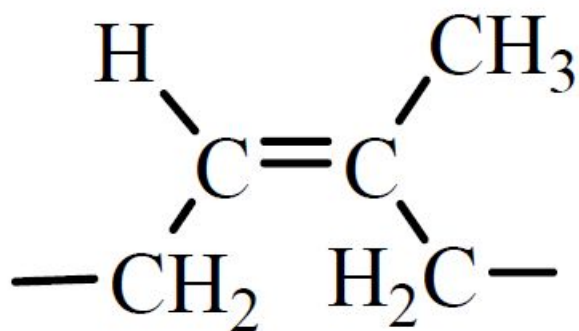


Конфигурация молекул

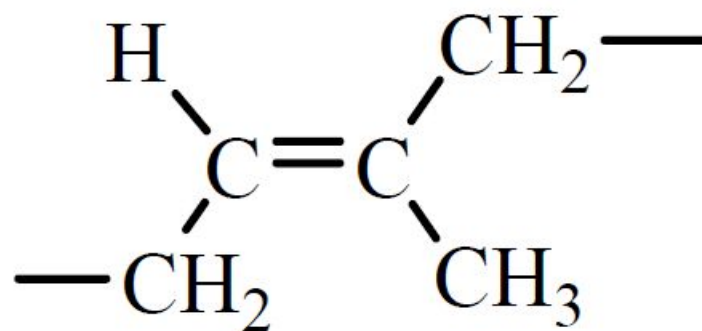
Под конфигурацией молекул понимают пространственное расположение атомов, составляющих молекулу, неизменяющиеся при тепловом движении (т.е. без разрыва связей).



Конфигурация звена



цис-1,4-полиизопрен
(натуральный каучук)



транс-1,4-полиизопрен
(гуттаперча)

Конфигурация присоединения звена

Структурная изомерия

Пространственная
изомерия

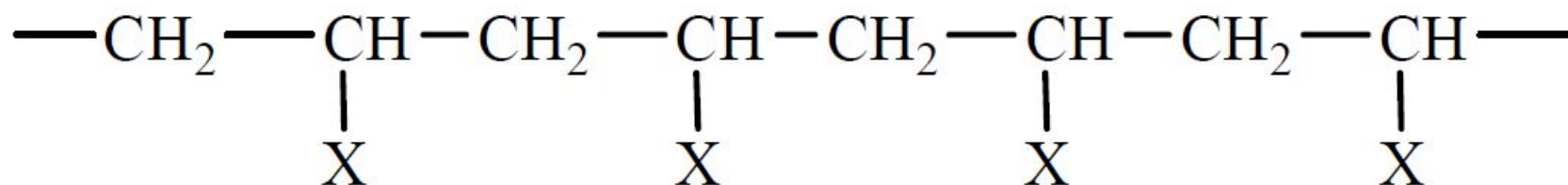
Порядок
присоединения
звеньев вдоль цепи

Порядок
пространственног
о присоединения
звеньев

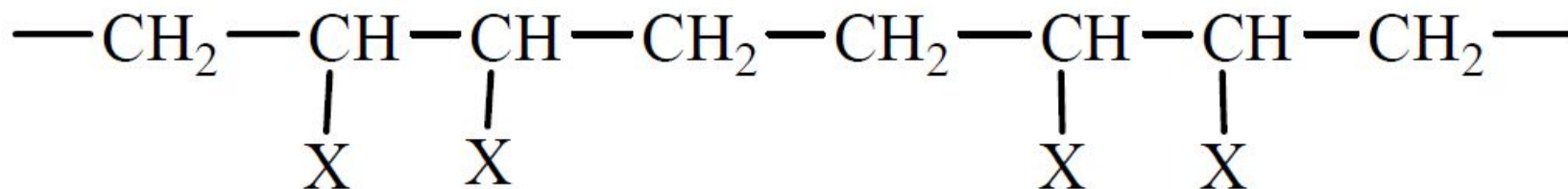
Структурная изомерия

полимеры

Регулярное
построение



Нерегулярное
построение



сополимеры

Сочетание повторяющихся звеньев может быть:

Статистическим

—AABVAVVBAAB—

Регулярным

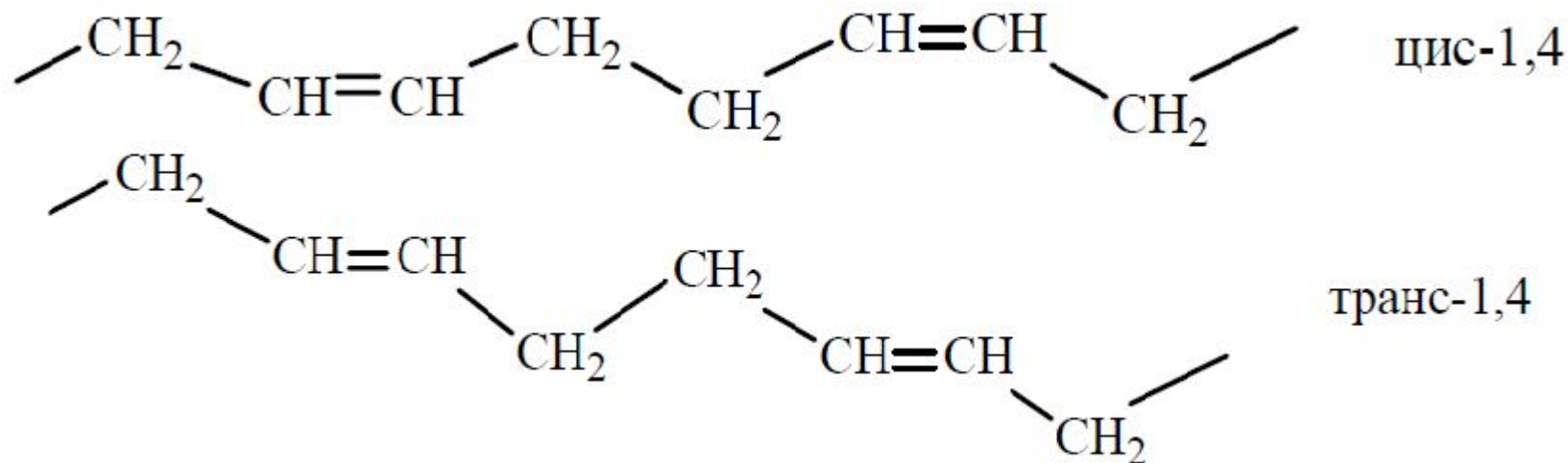
—ABABABABAB—

— AABVBAABVBAABV—

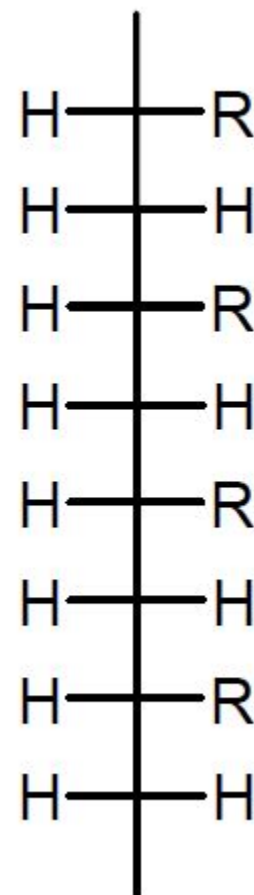
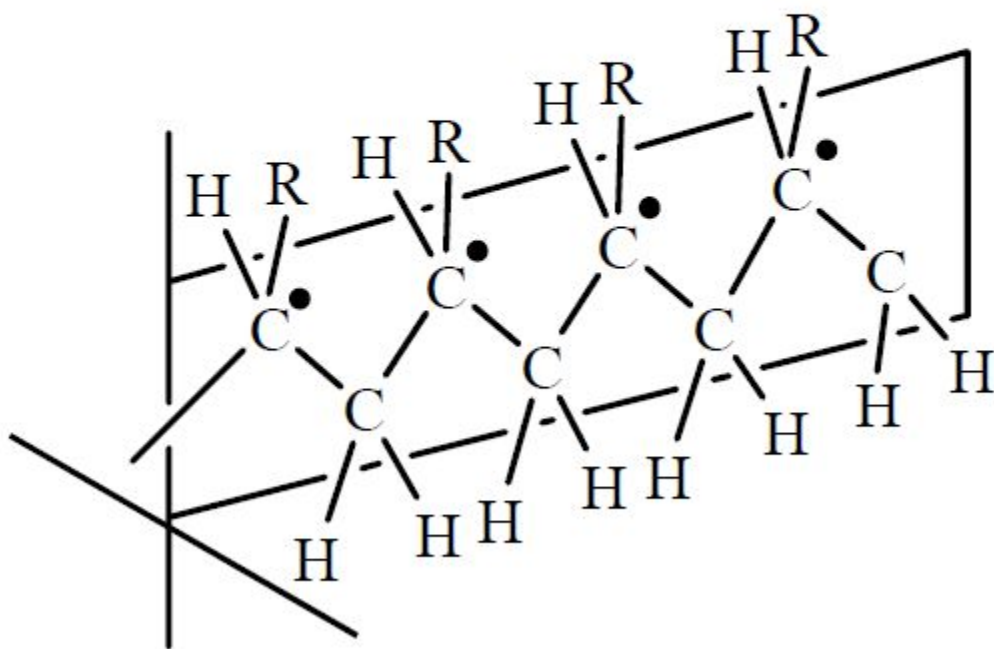
— AAABVBAABVBAABV—

Пространственная изомерия

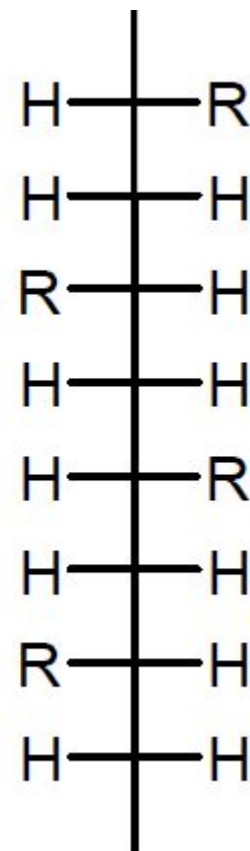
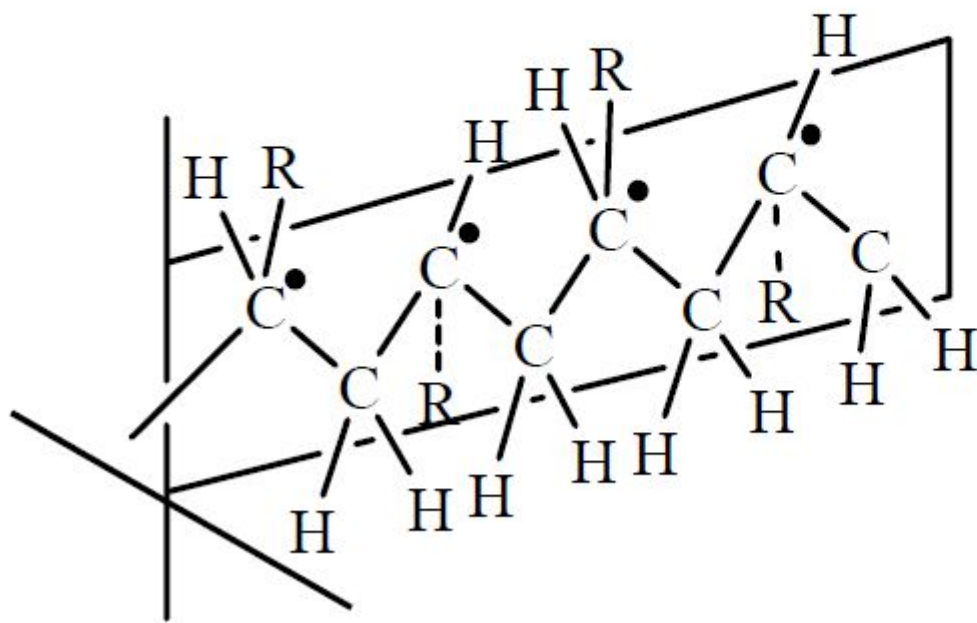
Для диеновых углеводородов



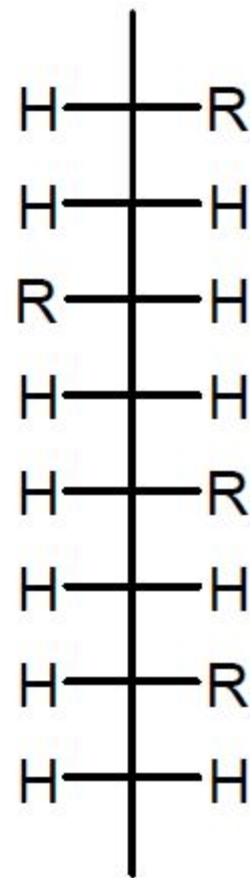
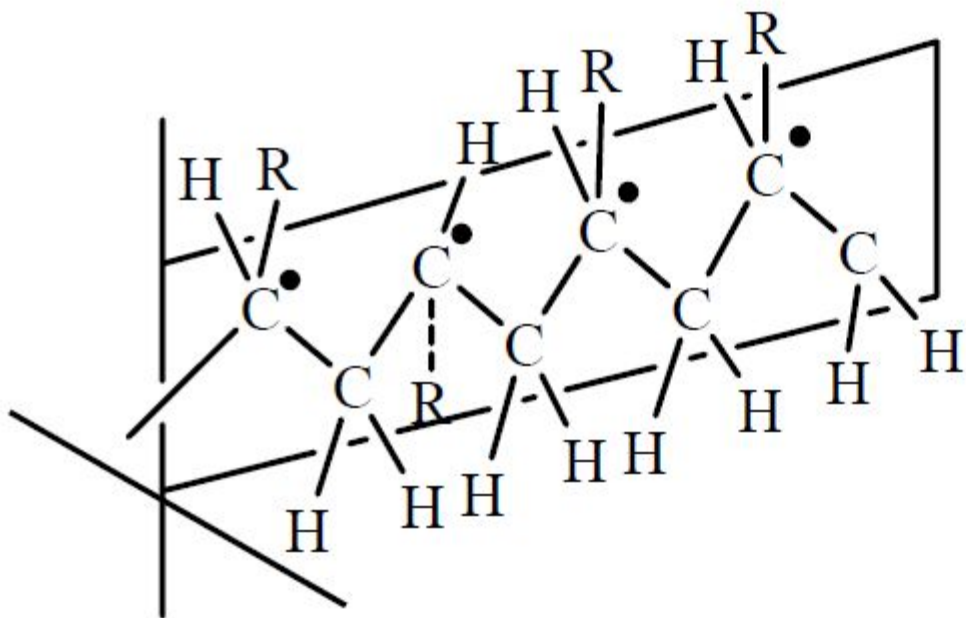
Изотактический полимер



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



– **ABBBAAABAABBAAB** –

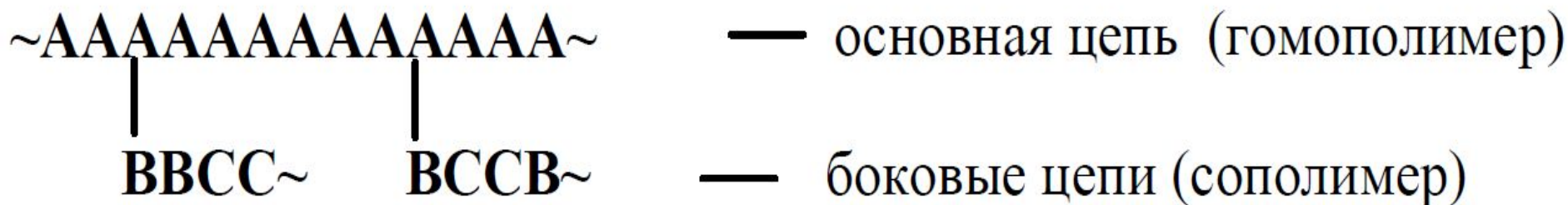
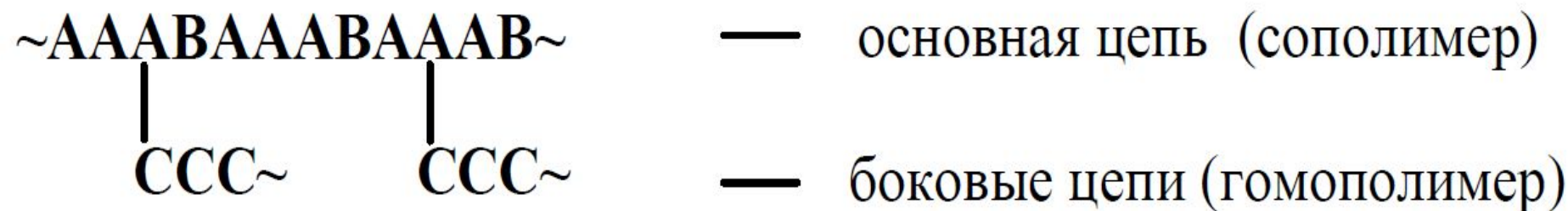
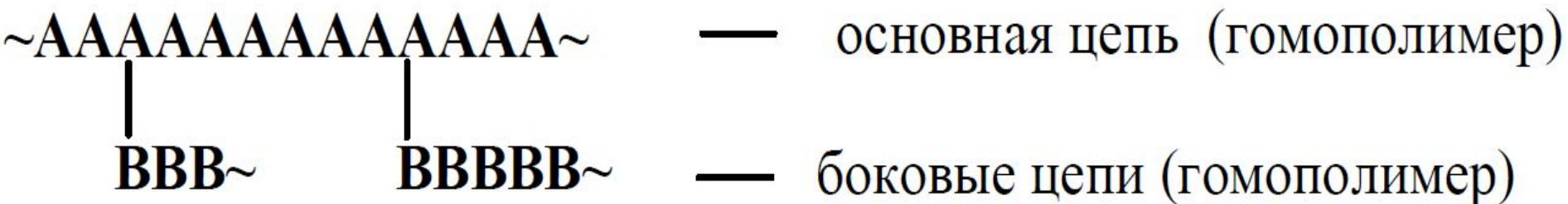
сополимеры

Привитые
(грифт-сополимеры)

Блок-
сополимеры



Привитые блоксополимеры



Блок-сополимеры

Имеют дальний конфигурационный порядок

A-B

~AAAAAAAAAABBBBBBBB~

A-B-A

~AAAAABBBBBBAAAAA~

[A-B]_n

~AAAAABBBBBBAAAAAABBBBBB~

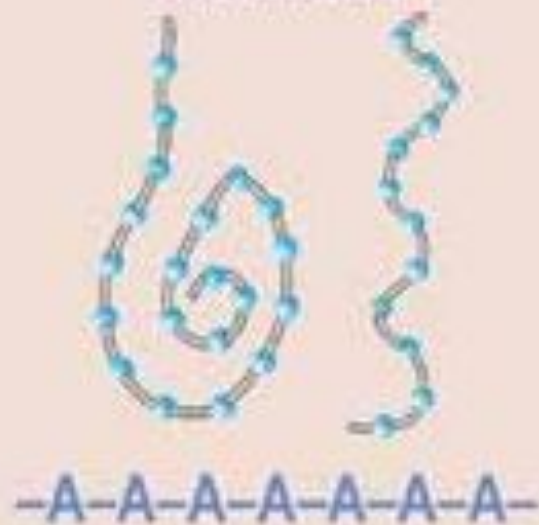
Конфигурация цепи определяется соединением последовательностей из звеньев или блоков , имеющих **дальний конфигурационный порядок**

линейные

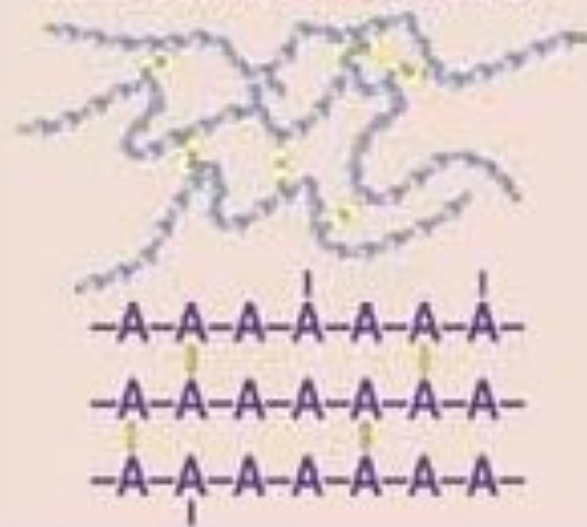
разветвленные

сетчатые

ЛИНЕЙНАЯ



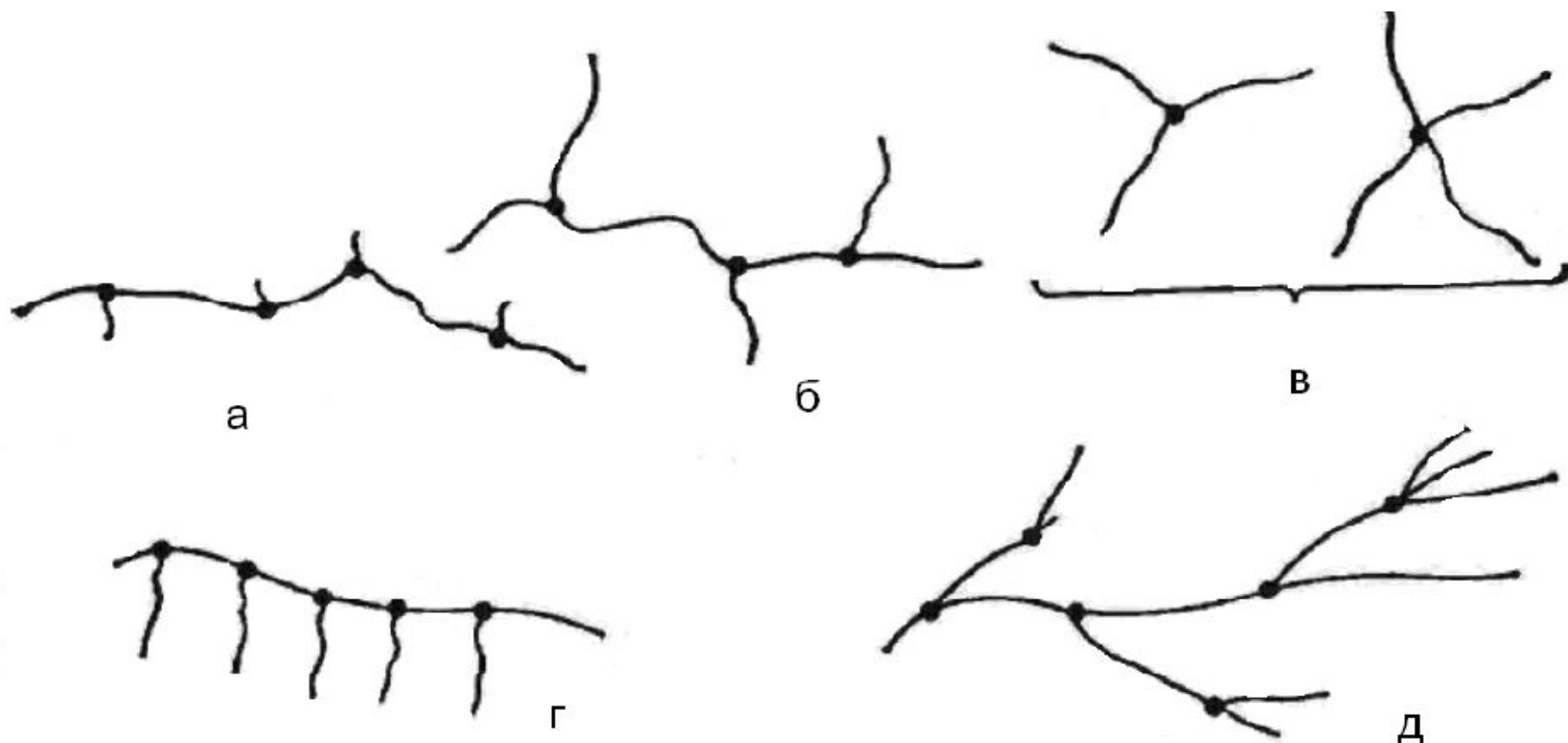
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ



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[сшивка]; D --> E[Регулярная]; D --> F[Статистическая]
```

плоские

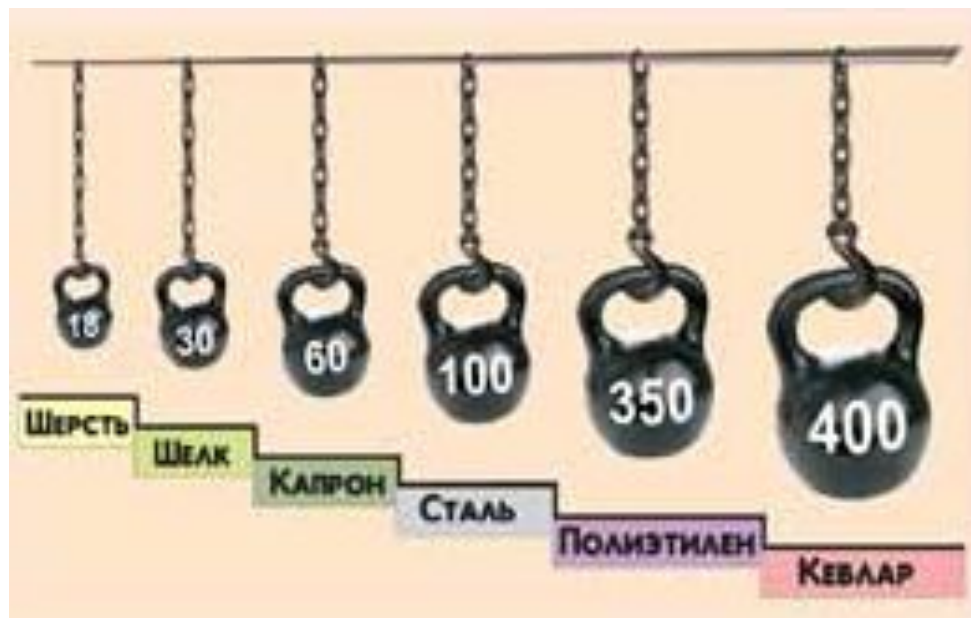
пространственные

сшивка

Регулярная

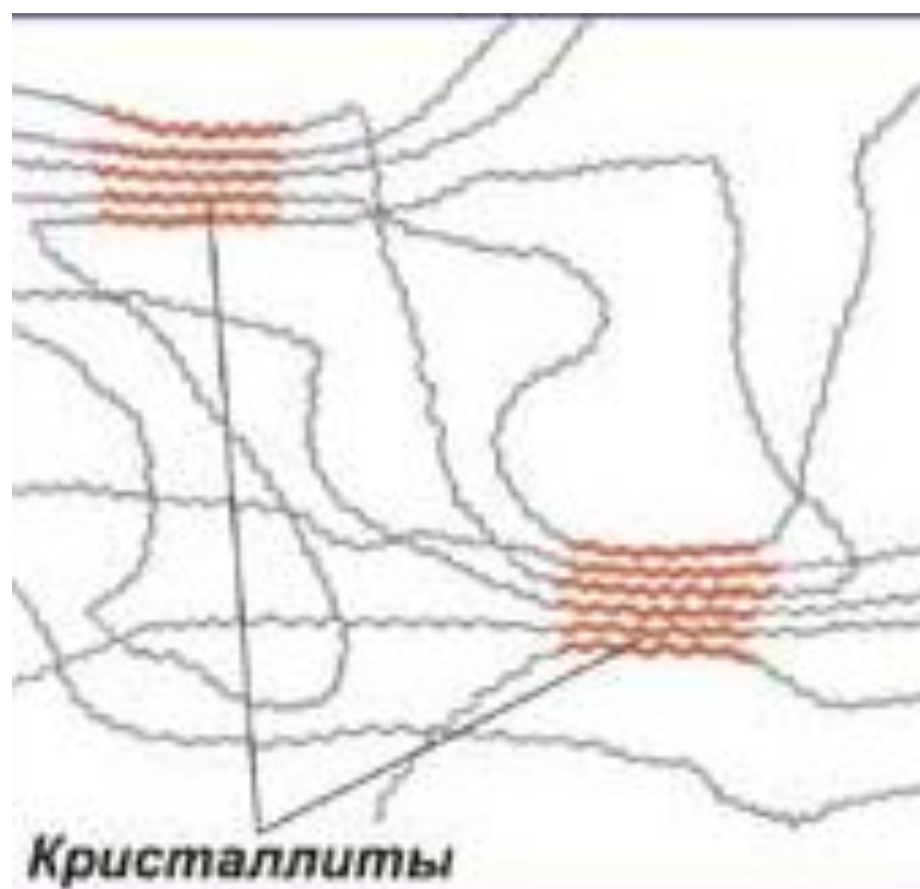
Статистическая

Прочность



Зависимость прочности от ММ





Зависимость свойств от кристалличности



