

Особености в структурата и свойствата на полимерите.

Класификация

1. Основни понятия

Полимерите са химични съединения състоящи се от макромолекули с молекулна маса достигаща хиляди, милиони единици. Те са изградени от голям брой повтарящи се (еднакви или различни) атомни групи (**мономерни** звена), свързани помежду си с **ковалентни** химични връзки.

Мономер $\text{--}\bigcirc\text{--}$ (монос - един) $n=1$

Олигомер $[\text{--}\bigcirc\bigcirc\bigcirc\bigcirc\bigcirc\bigcirc\text{--}]_n$ (олигос - междинен) $n = 500 - 2000$

Полимер $[\text{--}\bigcirc\text{--}]_n$ (поли - много) $n = 10^4 - 10^6$

Мономерите са нискомолекулни съединения, които трябва да съдържат сложна връзка (двойна или тройна), нестабилен пръстен или реакционноспособни функционални групи, които се разкъсват по време на синтеза и осигуряват свързването им в **макромолекули**. Броят на мономерните звена (**n**) в една макромолекулата се нарича **степен на полимеризация**. Независимо от молекулната структура, винаги се откроява една **основна (главна) верига** от атоми - обикновено най-дългата или носещата най-висшата по ранг функционална група (по IUPAC).

Олигомерите заемат междинно място между мономерите и полимерите. Със степента на полимеризация $n = 500 - 2000$. Те са аморфни вещества наречени смоли: **природни** (кехлибар, колофон) и **синтетични** (епоксидна, полиестерна смола).

Големината на макромолекулите се изразява чрез **степеня на полимеризация (n)** или чрез **молната маса - M**, които са свързани с уравнението: $M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{мономера}}$. Тъй като един полимер е изграден от молекули с най-различна големина молекулната маса е **средностатистическа величина**.

Органичните полимери са получават чрез два основни процеса – **полимеризация** и **поликондензация**.

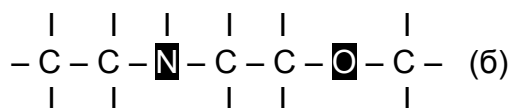
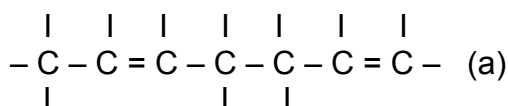
2. Класификация

а) според произход

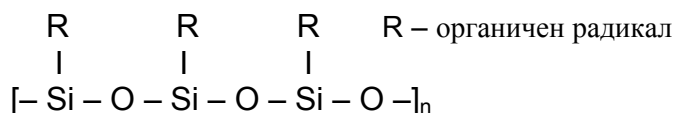
- **естествени** – от растителен (целулоза, каучук), животински и минерален (колофон) произход;
- **изкуствени** – получени чрез преработка на природни високомолекулни съединения (вискоза);
- **синтетични** – получени чрез синтез от нискомолекулни вещества. **Синтетичните полимерни материали** (пластмаси и каучуци) се срещат във всички области на техниката и бита и заместват не само „естествените“ материали като дърво, кожа, памук, коприна, стъкло и метали, но притежават предварително зададени свойства, които естествените материали не проявяват. Докато в миналото предимствата им са били определяни в сравнение с естествените материали, сега те се разглеждат като отделна група материали със самостоятелни свойства.

б) според състав

- **Органични**. Съдържат атоми на C, H и малки количества атоми на N, O, S и халогенидите (елементи от VII група). **Карбоверижни (а)** са когато в основната верига са включени само въглеродни атоми, и **хетероверижни (б)**, когато в нея са включени и разнородни атоми (N, O, S).



- **Неорганични.** Макро веригите им не съдържат въглеродни атоми (неорганични стъкла, кварц, глина, азбест, пластична сяра и др.
- **Елементорганични.** Основната верига е изградена от атоми на **Si, Al, Ti, Sn** и др. с прикачени към нея органични радикали.

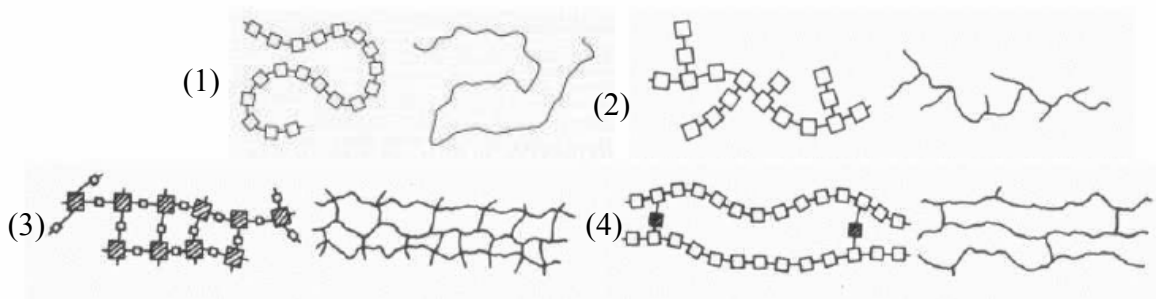


Органосилициев полимер (силикон)

в) според структура

В зависимост от **геометричната форма** на главната верига макромолекулите могат да бъдат

- линейни (обикновено с по-висока якост)
 - *неразклонени* (нишковидни) (1) и
 - *разклонени* (2)
- пространствено омрежени (триизмерни молекули):
 - с *плътна* (3) и
 - *рехава* (4) мрежеста структура..



г) според фазово състояние – аморфни и кристални

Аморфните материали са прозрачни (полистирол, полиетилентерефталат, полиетилен-високо налягане), а съдържащите **кристални области** (до 80%) мътни и непрозрачни. Например чрез промяната на прозрачността на полиетиленово фолио можем да съдим за вътрешната му структура, а от тук и за възрастта му: новият материал е прозрачен т.е. аморфен, а този който е бил изложен дълго време на слънце е мътен и трошлив, тъй като са се образували кристалити.

д) според отнасянето си към нагряване и преработка:

- **Термопластични** - това са високомолекулни полимери с молекулна маса от 10^4 до над 10^6 . Те могат да бъдат стапаяни многократно и при изстиване отново да придобиват желаната форма. Удобни са за рециклиране. Към тази група се отнасят: полиимид, полиамид, полиестри, полиетилентерефталат, полиетилен, полипропилен.
- **Термореактивни** (дуропласти). Това са смоли с ниска молекулна маса от 500 до 2000 мономерни звена (олигомери), които при определени условия се омрежват под действие на катализатор (реактопластични) или се самоомрежват под действие на висока температура (термореактивни). При високи температури не преминават в пластично състояние, а направо деструктират. Не могат да се рециклират. Реактопластите са най-широко използваните диелектрици за основи на печатни

платки поради отличните им електроизолационни свойства и устойчивост на размерите. – при нагряване преминават необратимо в твърдо, нетопимо и неразтворимо състояние.

4. Свойства на полимерите

Общите свойства на полимерите са:

- + малка плътност – от 920 (PE) до 2300 (PTFE) kg/m³ ;
- + високи механични показатели – якостта на някои полимери превишава тази на много метали;
- + високи хидроизолационни свойства и ниско водопоглъщане;
- + много добри звукоизолационни свойства;
- + много добри адхезионни свойства;
- + висока и в много случаи универсална химична устойчивост;
- + добри изолационни (дielekтрични) свойства на полимери без полярни групи.
- сравнително ниска топлоустойчивост;
- стареене, особено при комбинирано действие на светлина, топлина и окислителни.

Химичната устойчивост на полимерите зависи от:

- наличието на активни центрове (двойни връзки, халогенни атоми, хидроксилни, карбоксилни, аминни и други групи), които под действие на агресивната среда могат да претърпят изменение. Реакционната способност на функционалните групи не се различава от тази при мономерите, обаче наличието на повече такива в полимерите не означава повишена реакционна способност, защото те са по-трудно достъпни.
- функционалните групи определят поведението на полимерите към разтворители. Така например полимерите с неполярни звена (PE, PP, PS) набъбват и се разтварят в неполярни разтворители (бензол, бензин, толуол), но са устойчиви на полярни разтворители (вода, спирт, ацетон).
- структура – с висока устойчивост в киселини, основи и разтвори на соли са предимно полимерите, които се състоят само от въглеродни вериги. При въвеждане на заместители във веригата, химичната устойчивост обикновено намалява (освен замяната на водорода с флуор в PTFE). Двойните връзки в полимера (полибутадиен) понижава неговата устойчивост към действието на окислителни. Линейните полимери са по-проницаеми за молекули на агресивната среда в сравнение с тези с пространствена структура.

5. Основни групи полимерни материали

• **Термопласти**

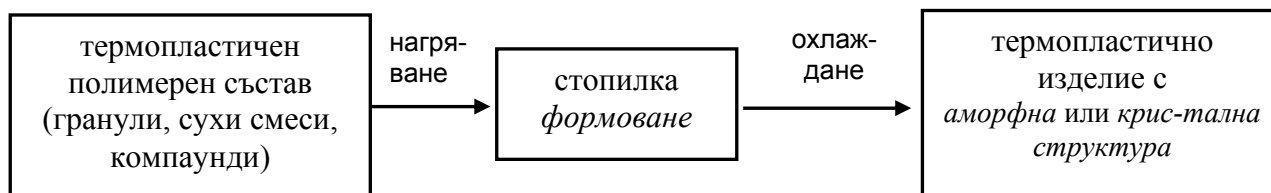
Макромолекулите, изграждащи **термопластите** са **линейни** и са свързани чрез слаби ван-дер-Ваалсови и дипол-диполни (водородни мостове) сили, но **не са омержени** (няма химични връзки помежду им). Тези много дълги молекули (10^{-6} до 10^{-3} mm) безпорядъчно се преплитат подобно на разхвърлени влакна. Това състояние се нарича **аморфно** (безпорядъчно). В някои полимери (полиетилен) се наблюдават и участъци, в които макромолекулите са подредени успоредно една на друга в снопчета. Тези области се наричат **кристални**, а образуванията - **кристалисти**.

В следствие на тази вътрешна подредба термопластите се намират в различни **физични състояния** при различни температури. При бавно загряване термопластите преминават през следните физични състояния: от стъкловидно-крехки стават високо еластични, след това пластични (превръщат се в медоподобни течности - стопилки) и най-накрая изгарят (деструктират). След охлаждане до 20-25°C възвръщат еластичността и

механичната си якост. Цикълът **степане-охлаждане** лежи в основата на производството им чрез леене под налягане, пресуване и екструзия. Този цикъл може да се повтаря многократно, но води до частично разграждане (скъсяване, деструкция) на молекулите и след определена граница свойствата на материала се влошават.

Аморфните материали са прозрачни (полистирол, полиетилентерефталат, полиетилен-високо налягане), а съдържащите **кристални области** (до 80%) мътни и непрозрачни. Например чрез промяната на прозрачността на полиетиленово фолио можем да съдим за вътрешната му структура, а от тук и за възрастта му: новият материал е прозрачен т.е. аморфен, а този който е бил изложен дълго време на слънце е мътен и трошлив, тъй като са се образували на кристали.

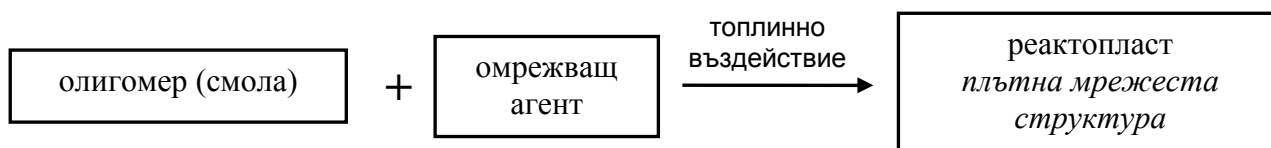
Схема на преработка на термопласт в изделие.



Поради лесната им топимост, относително ниска плътност, съчетана с висока якост термопластите се използват много повече от реактопластите и от каучуците в практиката. Най-често използвани са: полиетилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметакрилати, полиамиди, естери на целулозата и поликарбонати. В световен мащаб се произвежда най-много полиетилен, следван от полипропилен и поливинилхлорид.

- **Реактопласти** (дуропласти, бакелит¹)

Получават се при омрежване (**втвърдяване**) на реакционно способни олигомери с линейна структура и молна маса 500-600. Това са: фенолните смоли, аминокластите, епоксидните смоли, полиуретаните и др.



Те са твърди, здрави и крехки материали, което се дължи на **плътнo-омрежената** им пространствена структура.

След завършване на формовъчния процес и втвърдяването им, макромолекулите са **свързани помежду им с ковалентни връзки**. Те са фиксирани една за друга в пространствената мрежа и са загубили **подвижността си**, което значи, че всъщност се състоят от една единствена гигантска молекула. Същото се отнася и за еластомерите (каучуците).

Под действие на топлината **не се стаят** (не преминават във вискозно-течно състояние), не се формоват пластично, не могат да се заваряват и са неразтворими. За разлика от термопластите те са по-твърди и по-крехки. Те запазват свойствата си почти до температурата на разлагане, когато се разкъсват атомните връзки.

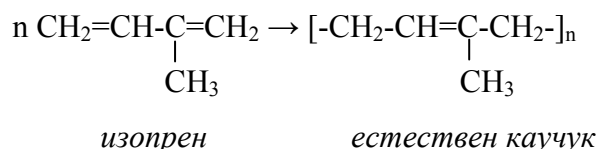
- **Еластопласти** (еластомери, каучуци, гуми)

Еластопластите са композиции, чиято основна съставка са молекули на **естествения каучук** или на **синтетични каучуци**. Каучуковите молекули съдържат двойни връзки. Преди вулканизацията те са в аморфно състояние и нямат устойчива форма и свойства. За да

¹ Бакелит – фирмена марка на първия произведен реактопластичен материал.

бъдат използвани се подлагат на **вулканизация**. Получените изделия (гуми) имат **пространственоомрежена** структура, но много **по-рехави** (по-слабо преплетена) в сравнение с тази на реактопластите, което определя еластичността им. Подобно на тях те **не се стапят**. Вулканизираните каучуци запазват еластичността си в широк температурен интервал (-40 до 120°C).

Естественят каучук е ненаситен полимер (има двойни връзки) и се съдържа в млечния сок на някои растения. Основната му молекула е **изопрен** със степен на полимеризация $n = 5000-10000$ и е първият промишлено произвеждан каучук. По подобие на молекулата му са синтезирани десетки видове каучуци.

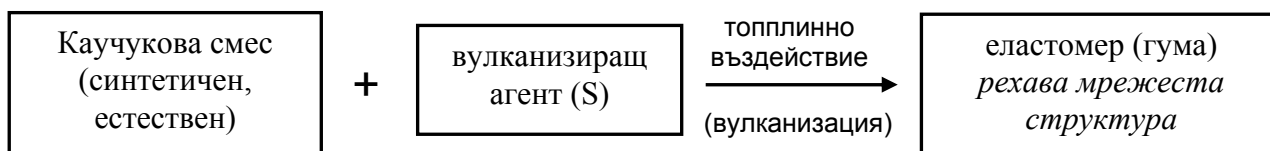


Най-важните **синтетични каучуци** са *полимеризати* на бутадиена или на хлорбутадиена; или *съполимеризати* на бутадиена със стирена и акрилонитрила. Висококачествените каучуци в следствие на по-висока степен на полимеризация проявяват нови характерни свойства – като маслоустойчивост, високи механична якост, високо изолационно съпротивление и добри топлоизолационни показатели.

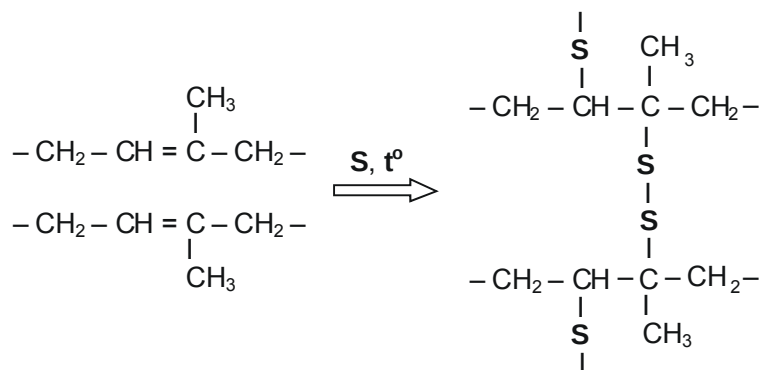
Други компоненти на каучуковите композиции са: **вулканизиращи агенти** – сяра, S_2Cl_2 , пероксиди, метални оксиди, тиурам.; **пълнители** – креда, талк, сажди, каолин; **стабилизатори (UV-противостарители)**; **плъзгащи вещества**; **ускорители и активатори**; **оцветители**, след смесването подлежат на **вулканизация**.

Вулканизацията на каучуковата смес се извършва при наличие на вулканизиращ агент, при **висока температура** и достатъчна **продължителност на нагряването**.

Схема за получаване (вулканизиране) на каучукови изделия



Реакция на съшиване (вулканизация):



При **вулканизация** със сяра **S** или със S_2Cl_2 дългите линейни (нишковидни) молекули частично се прикачват, съшиват една за друга образувайки **рехави пространствена мрежа**.

Това става чрез присъединяване на S към двойните връзки. Образуват се серни мостове и се получава високо еластичен (отн. деформация до 700-1000%), термоустойчив материал - „гума”.

Ако свободната сяра попадне в контакт с медна повърхност (Cu) тя я окислява до меден сулфид - CuS. Това е нежелано явление при кабелите с каучукова изолация. Ако тя не е добре вулканизирана върху медното жило се образува меден сулфид, от наличието на несвързана сяра. Това повишава съпротивлението му и изолацията се загрява, което води до бързото ѝ стареене.

Вулканизираните каучуци не се разтварят в органични неполярни течности (спирт, бензин), а само набъбват. Някои набъбват в маслени среди, други са **маслоустойчиви**.

6. Полимерен материал (пластмаса)

Пластмасата представлява композитен материал, в състава на който влизат различни по функция добавки, като най-важната от тях е *полимерът*, който играе роля на матрица или на свързващо вещество. Много малко полимерни материали са хомогенни, т.е. съдържат само полимер.

Полимерът е химически чист продукт, с точно определени характеристики на синтеза – **строеж, степен на полимеризация, молекулна маса** и др.

Голямото разнообразие в свойствата на полимерните материали се дължи на това, че масово произвежданите полимери се преработват посредством целенасочено съчетаване на множество *добавки* или под действие на *високо енергийни полета и лъчения* – т.е. се модифицират. Добавките придават нови свойства на основния полимер, внасят се в различни съотношения и са от различно естество: пълнители, пластификатори, стабилизатори, оцветители, втвърдители, антистатизи, вещества против вредители и такива, които предизвикват саморазпадане на полимерите след употреба.

Пластмасите (или полимерните материали) са композиционни материали, т.е. в състава им могат да влизат:

- полимер или смес от полимери – изграждат пространствената структура;
- пластификатори – за подобряване на обработваемостта и за повишаване на еластичността на втвърдената композиция;
- пълнители – за повишаване на якостта, износоустойчивостта, топлоустойчивостта, за намаляване на цената и др.
- втвърдители – в присъствието им полимерът (термореактивен) се втвърдява;
- стабилизатори – забавят стареенето, имат специфично действие за температура, светлина и т.н.
- оцветители, ускорители и др.

Новост в химичната технология са **биоразграждащите се материали (био – пластмаси)**. Биопластмасите **подлежат на биорециклиране** (компостиране), тъй като някои от съставките им служат за храна на микроорганизмите и се разлагат за 2-3 месеца до въглероден двуокис, вода, неорганични соли и органична маса. Но има и такива, които са **саморазграждащи се композиции** въз основа на широко използваните, произведени от нефтени продукти полимери. Те се разграждат на *малки частици* за 3-4 години, под действие на UV-лъчи, топлина и влага в самите сметища, но **не са биоразградими** и *не могат да се компостират*.