

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) $n = 500 \div 2000$

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

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 макромолекула 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 степен на полимеризация $n = 500 \div 2000$ и с аморфна структура. Известни са с названието “смоли” и според произхода са естествени (кехлибар, колофон) или синтетични (епоксидна, полиестерна смола).

Големината на макромолекулите се изразява чрез **степенята на полимеризация (n)** или чрез **молната маса - M**, които са свързани с уравнението: $M_{\text{полимер}} = n \cdot M_{\text{мономер}}$. 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**.

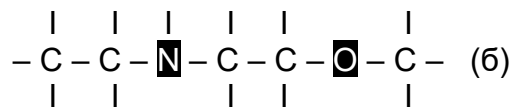
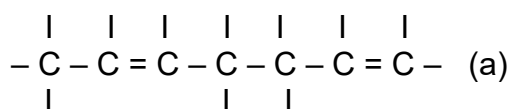
2. Класификация на полимерите

а) според произход

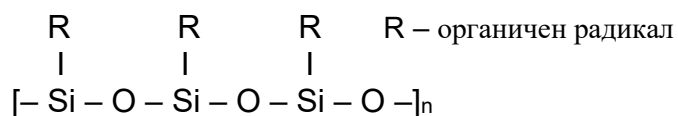
- **естествени** – от растителен (целулоза, каучук), животински и минерален произход;
- **изкуствени** – получени чрез преработка на природни високомолекулни съединения (вискоза);
- **синтетични** – получени чрез синтез от нискомолекулни вещества. **Синтетичните полимерни материали** (пластмаси и гуми) 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** – макроверигите им не съдържат въглеродни атоми (неорганични стъкла, кварц, глина, азбест, пластична сяр и др.)
- **елементорганични** - основната верига е изградена от атоми на **Si, Al, Ti, Sn** и др. с прикачени към нея органични радикали.



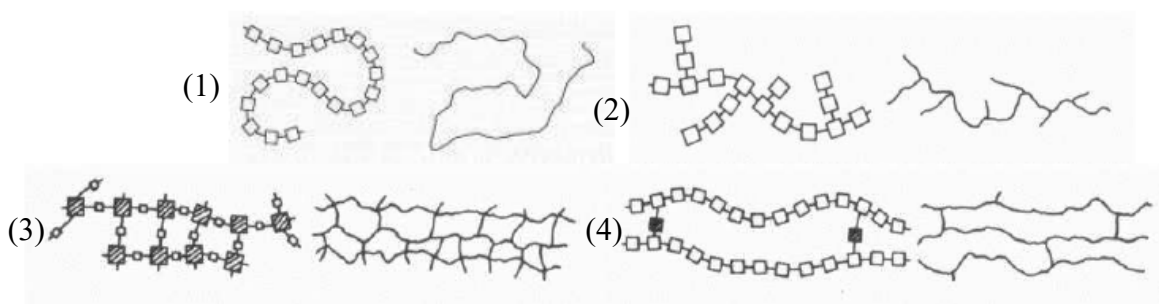
Органосилициев полимер (силикон)

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 кристали.

д) според отнасянето си към нагряване и преработка:

- **Термопластични** - това са високомолекулни полимери, които могат да бъдат стапяни многократно и при изстиване отново да придобиват желаната форма. Удобни са за рециклиране. Към тази група се отнасят: полиимид, полиамид, полиестери, полиетилентерефталат, полиетилен, полипропилен.
- **Термореактивни** (дуропласти). Това са смоли с ниска молекулна маса (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/m^3 ;
- + 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 (диелектрични) 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 замаяната 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 органични полимерни материали

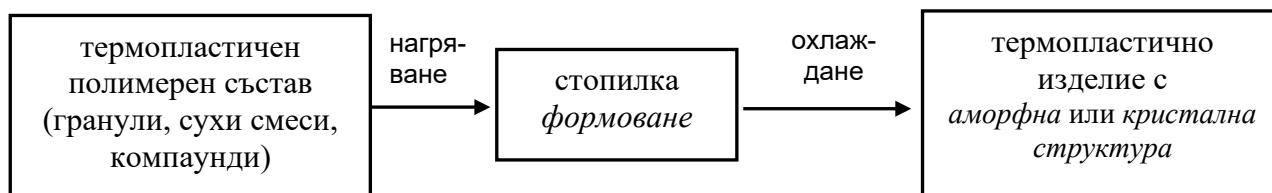
• **Термопласти**

Макромолекулите, изграждащи **термопластите** са **линейни** и са свързани чрез слаби ван-дер-валсови 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 - **кристалити**.

В следствие на тази вътрешна подредба термопластите се намират в различни **физични състояния** при различни температури. При бавно загряване термопластите преминават от стъкловидно-крехко, през вискоеластично, до пластично (превърщат се в медоподобни течности - стопилки) и най-накрая изгарят (деструктират). След охлаждане от пластично състояние до 20-25 °C възвръщат еластичността и механичната си якост. Цикълът **стапяне-охлаждане** лежи в основата на производството им чрез леење под налягане,

пресоване 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.

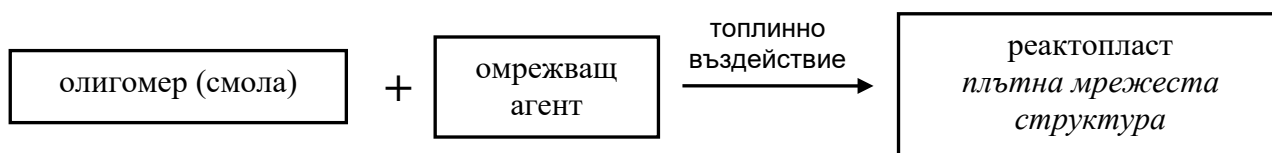
Схема на преработка на термопласт в изделие.



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, аминопластите, епоксидните смоли, полиуретаните и др.



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

След завършване на формовъчния процес и втвърдяването им, макромолекулите са свързани помежду си 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 стапят** (не преминават във вискозно-течно състояние), не се формоват пластично, не могат да се заваряват и са неразтворими. Те запазват свойствата си почти до температурата на разлагане, когато се разкъсват атомните връзки.

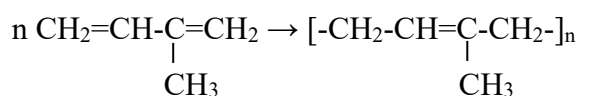
- **Еластопласти** (еластомери, каучуци, гуми)

Еластопластите са композити, чиято основна съставка са молекули на **естествен** или на **синтетичен каучук**. Каучуковите молекули съдържат двойни връзки. Преди вулканизацията те са в аморфно състояние и нямат устойчива форма и свойства. За да 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).

Естественият каучук е ненаситен полимер (има двойни връзки) и се съдържа в млечния сок на някои растения. Основната му молекула е **изопрен** със степен на

¹ Бакелит – фирмена марка на първия произведен реактопластичен материал.

полимеризация $n = 5000-10000$ и е първият промишлено произвеждан каучук. По подобие на молекулата му са синтезирани десетки видове каучуци.



изопрен

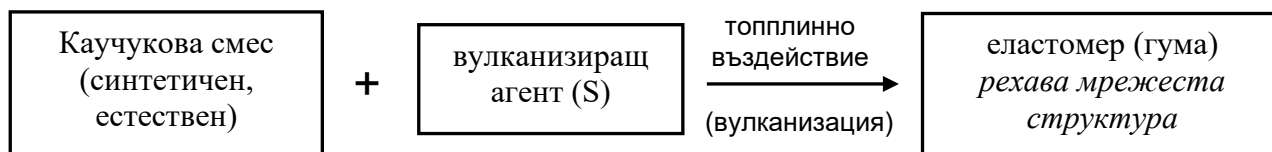
естествен каучук

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, висока механична якост, високи електроизолационни и топлоизолационни показатели.

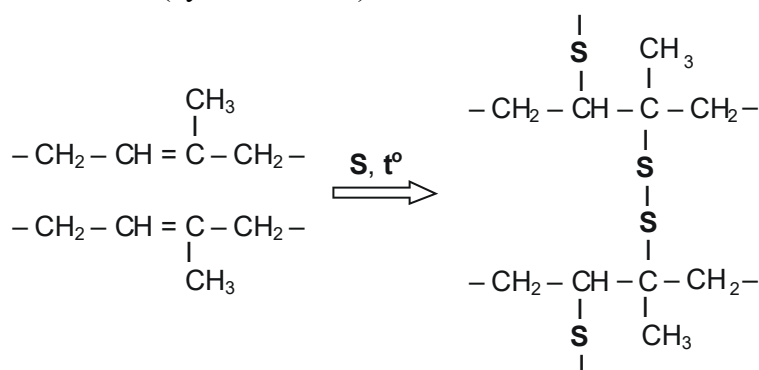
Други компоненти на каучуковите композиции са: **вулканизиращи агенти** – сяра, S_2Cl_2 , пероксиди, метални оксиди, тиурам.; **пълнители** – креда, талк, сажда, каолин; **стабилизатори (UV- противостарители)**; **плъзгащи вещества**; **ускорители и активатори**; **оцветители**. След смесването им с основния полимер, 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 *рехава 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 композитни 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, изнosoустойчивостта, 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, произвеждани 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**.