

Карбоцепные полимеры

2 лекция

Классификация по химической структуре

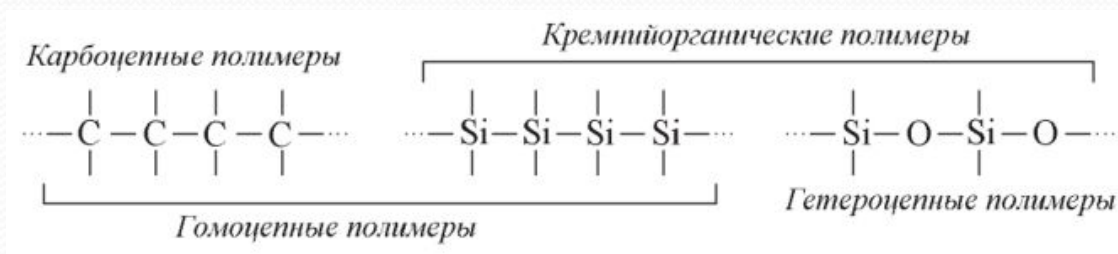
- Карбоцепные - основная цепь макромолекул которых построена только из атомов углерода.
- Гетероцепные - макромолекулы которых содержат в основной цепи разнородные атомы (например атомы углерода, азота, кремния, фосфора).

Изменение химической структуры и молекулярных характеристик приводит к изменению свойств:

- Межмолекулярное взаимодействие
- Растворимость
- Термодинамическая и кинетическая гибкость макромолекул
- Способность кристаллизоваться
- Поляризуемость

Карбоцепные полимеры

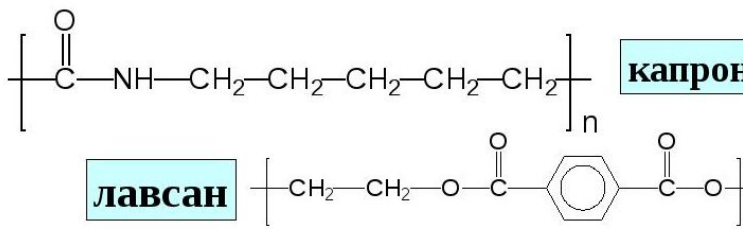
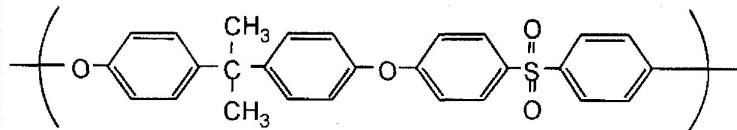
- Полимеры непредельных углеводородов этиленового ряда с различными боковыми заместителями (полиолефины (ПО), ПС, полиакрилаты, полимеры галогенпроизводных этилена и др.)



- Свойства полимеров этого ряда изменяются с изменением природы бокового заместителя

Гетероцепные полимеры

- Полимеры, в основной молекулярной цепи которых помимо углерода содержатся атомы других элементов:
 - наиболее распространенный элемент – кислород (простые и сложные эфиры);
 - Азот (ПА, ПУ, аминокальдегидные смолы, ПИ и др.);
 - Сера (ПСФ);
 - Кремний (КС)

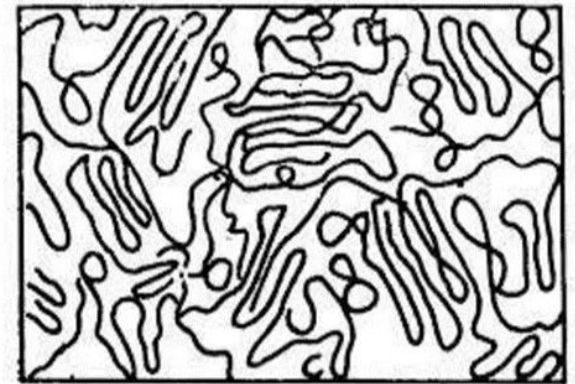


Аморфные полимеры

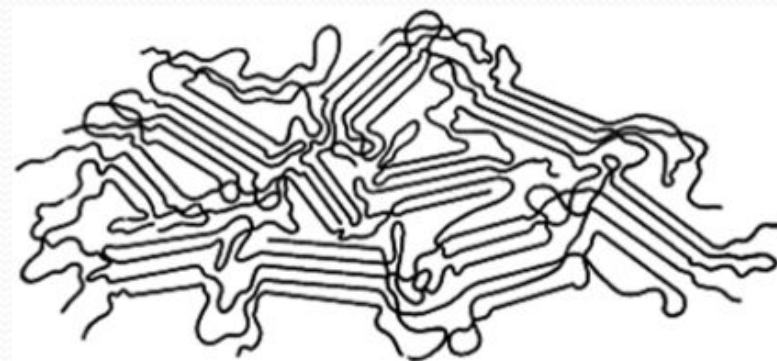
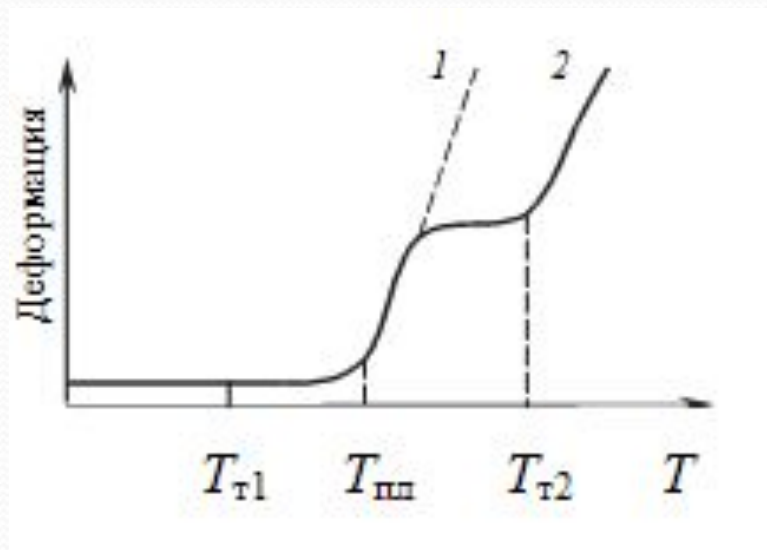
- Могут существовать в одном из следующих физических состояний:
 - **Стеклообразное** (мало изменяют свою форму, даже при больших механических нагрузках);
 - **Высокоэластическое** (полимеры при нагрузках способны к большим обратимым деформациям);
 - **Вязкотекучее** (полимеры необратимо изменяют свою форму под воздействием даже незначительных нагрузок).

К аморфным полимерам относятся:
полистирол, поликарбонат,
АБС-пластик и САН
(сополимер стирола и акрилонитрила).

Схема структуры аморфного полимера



Термомеханическая кривая кристаллических полимеров

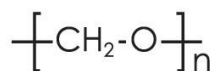


Кристаллизация полиэтилена из разбавленных растворов (0,01—0,1%) при температурах 80—100°C

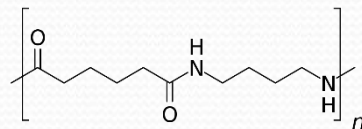
при $T_{пл} > T_T$ (кривая 1), результат плавления - образование вязкотекучей жидкости,

при $T_{пл} < T_T$ (кривая 2) расплавом оказывается высокоэластическое тело

К ним относятся полиэтилен, полипропилен, ацетали, полиамиды и большинство термопластических полиэфиров.



Полиацеталь



Полиамид

Термопласты

- Это полимеры, которые размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении.
- При обычной температуре они находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии.
- При повышенной температуре они переходят в высокоэластическое, и далее – в вязкотекучее состояние.

Основные карбоцепные термопласты

- Полиолефины
- полистиролы
- поливинилхлорид и другие
- Способы получения, структура, физико-химические, технологические и эксплуатационные свойства.

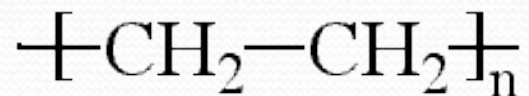
Полиолефины

- это обширный класс термопластов универсального применения.
- включают:
 - полипропилен,
 - полиэтилен низкой плотности,
 - полиэтилен высокой плотности ,
 - полибутилен и их сополимеры.
- Это наиболее распространенные термопласты, использующиеся практически во всех сферах человеческой деятельности.

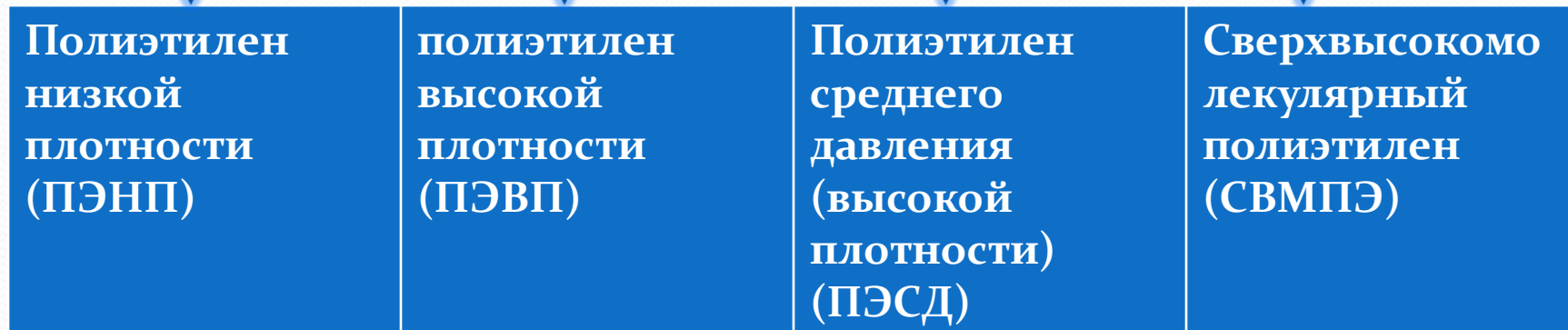


1. Полиэтилен (ПЭ)

1. Полимер этилена

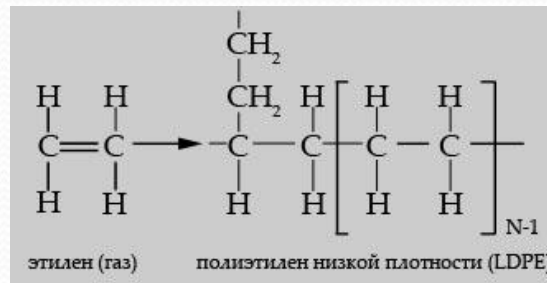


Виды полиэтилена



Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП или ПЭВД)

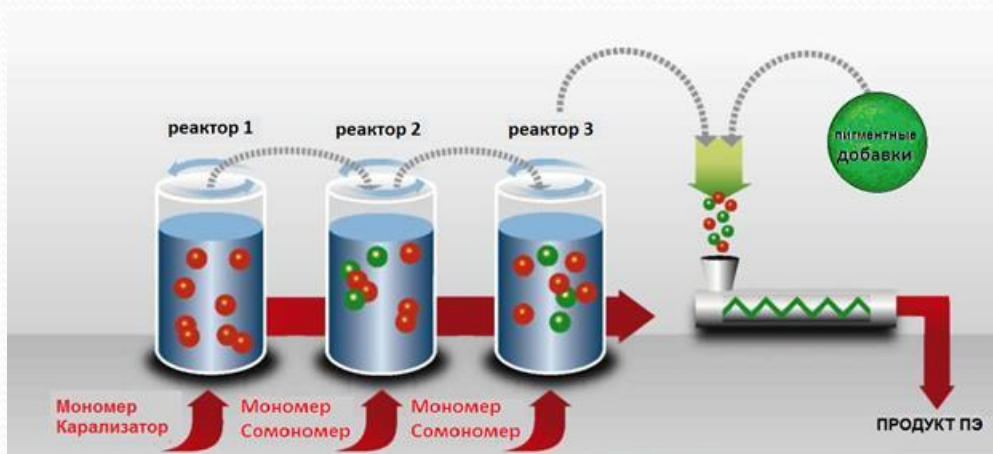
- Получают радикальной полимеризацией (в присутствии пероксидов);
- Под действием высоких температур (до 180°);
- давления до 3000 атмосфер.



- Для его обозначения применяется сокращение:
LDPE – английский эквивалент ПЭНП.

Способ получения ПЭНП

- В промышленности:
- в автоклавном или трубчатом реакторах.



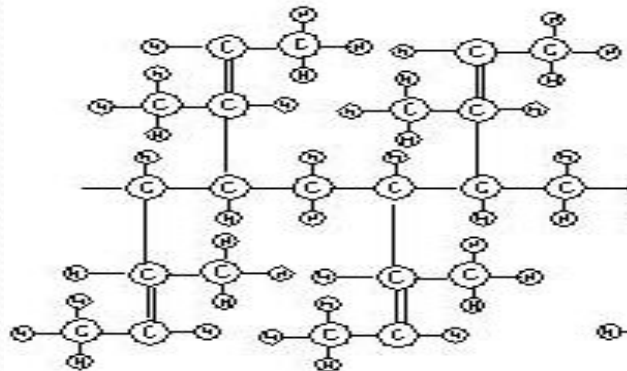
1-й реактор: Этилен в смеси с инициатором, нагретый до 700°C и сжатый до 25 МПа, нагревается до 1800°C ;

2-й реактор: при давлении 150-300 МПа и температуре 190°C - 300°C , полимеризуется.

Свойства полиэтилена НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

- Свойства определяются разветвленной структурой макромолекул

(15-20 ответвлений на 1000 атомов углерода цепи).



- $M=30-50$ тыс. Плотность: $910-935 \text{ кг/м}^3$
 $T_{пл}=108-110^\circ\text{C}$, $T_{дестр}= 320^\circ\text{C}$

- ПЭНП способен кристаллизоваться (степень кристалличности-до 40% из-за разветвлений)
- ПЭНП – неполярный полимер:
- При 20°C – не растворяется в известных органических растворителях.
- Выше 80°C – растворяется в ароматических растворителях.
- Стоек к щелочам и кислотам, но нестоек к сильным окислителям.
- Полиэтилен низкой плотности - пластичный, слегка матовый, воскообразный на ощупь материал.

Свойства ПЭНП (технологические)

- Термопласт общетехнического назначения;
- Сравнительно дешевый;
- Морозостоек;
- Сохраняет эластичность до -70°C ;
- Высокая химическая стойкость (используется для изготовления тары для агрессивных сред);
- Малое водопоглощение;
- Инертен к физиологическим средам и пищевым продуктам (кроме жиров);
- Является электроизоляционным материалом

Недостатки ПЭНП

- Низкие температуры эксплуатации (невозможность термической стерилизации);
- Высокая газопроницаемость;
- Низкая маслостойкость;
- Нестоек к УФ-излучению;
- Низкая прочность;
- Низкая твердость
- Высокая горючесть
- Накопление электростатических зарядов

Применение ПЭНП

- Изготовление тары;
- Изделия медицинского назначения;
- Изделия культурно-бытового назначения;
- Пленки для упаковки;
- Пленки для с/хозяйства.



Марочный состав ПЭНП

- В названиях базовых марок – 8 цифр.
- первая цифра - способ производства:
 - 1 - высокое давление при полимеризации (до 350 МПа).
- Две последующие цифры - метод производства базовой марки.
 - автоклавный метод - порядковые номера от 01 до 49;
 - с использованием трубчатого реактора - от 50 до 99.
- Четвертая цифра указывает на способ усреднения полимера: холодным смешением - 0, в расплаве - 1.
- Пятая цифра обозначает группу плотности ПЭНП.

- Цифры, расположенные после тире, указывают на значение показателя текучести расплава (ПТР), увеличенное в 10 раз.

- Пример

обозначение **10703-020**:

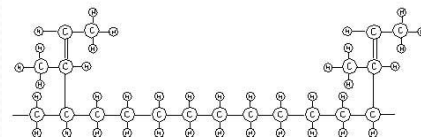
показывает, что это базовая марка ПЭВД (1),
полученная автоклавным синтезом (07),
усредненная холодным перемешиванием гранул (0)
и с плотностью третьей группы (3).

ПТР этой марки составляет 2 г/10 мин.

ПЭНП выпускается в виде гранул, реже – в виде порошка

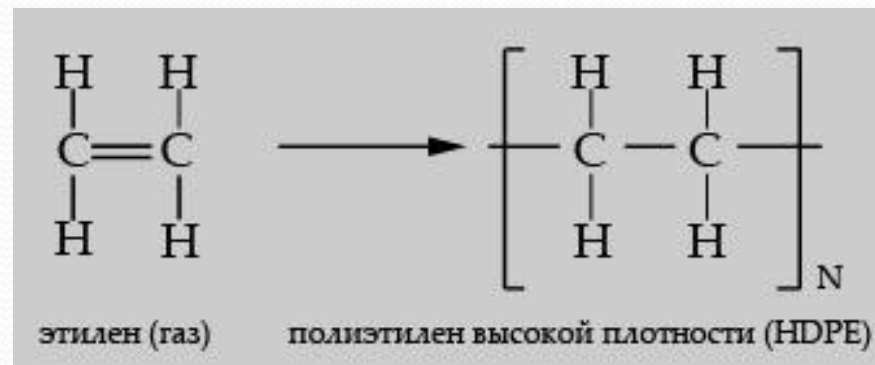
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП или ПЭНД)

- Получают в присутствии катализаторов Циглера-Натта (триэтилалюминия или четыреххлористого титана);
 - $M=50-3500$ тыс. (обычное значение не более 800 тыс.)
 - $T_{пл}=120-125^{\circ}C$
 - Плотность: $945-955$ кг/м³
 - Высокая степень кристалличности (70-80%),
- Малая разветвленность (3-6 ответвлений на 1000 атомов углерода цепи);
- Высокая степень кристалличности (70-80%)



Способ получения ПЭВП

- получают в растворе:
- при температуре 160°С-250°С,
- при воздействии давления 3-5 МПа, чаще всего в растворе гексана и в присутствии катализатора (катализаторы, например, смесь $TiCl_4$ и AlR_3),
- время воздействия с которым колеблется от 10 до 15 минут.



Свойства ПЭВП

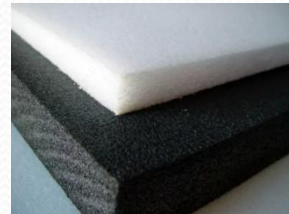
- Хороший комплекс свойств: теплостойкость, жесткость, твердость;
- Практически не течет;
- Большая стойкость к растворителям;
- Растворяется в ароматических растворителях при повышенных температурах;
- Стоек к кислотам и щелочам;
- Высокая морозостойкость
- Высокая химическая и радиационная стойкость

Марочный состав

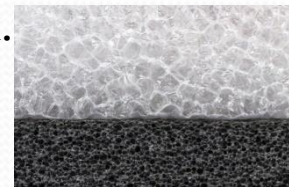
- Обозначается аналогично ПЭНП, но начинается с цифры «2».
- Из-за наличия в составе ПЭВП посторонних элементов и веществ (особенно катализаторов) он чаще всего используется в промышленных целях.
- Нельзя использовать в контакте с пищевыми продуктами!

Применение

- **Методом экструзии производятся:**
- Различные пленки: гладкие и пузырьковые, пленочный рукав для изготовления пакетов, коммуникационные трубы,
- изоляции электрокабелей, листовые и сеточные материалы.
- **Из него выдувают емкости для бытовой химии, канистры, бочки и т.п.**
- **Под давлением отливают:**
- товары бытового назначения (игрушки, посуду, инвентарь, изделия для кухни и ванной, крышки для банок, бутылочной тары и т.п.), швейную и мебельную фурнитуру,
- комплектующие для различной техники (авто, бытовые приборы и др.).
- **Формируют методом ротора:**
- Баки, дорожные блоки,
- Масштабные конструкции в виде игровых площадок, колодцев, эстакад.
- При вспенивании ПЭВП получают продукт – пенополиэтилен,
Который применяется в теплоизоляционных строительных работах.



<https://youtu.be/fj4a6tvDCZ8>



Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

- Второе название — высокомолекулярный полиэтилен
- **Выпускают марки:**
- PE-500 и PE 1000 (PE-UHMW, Ultra High Molecular Weight)
- Основные свойства:
- обладает самой высокой стойкостью из всех видов полиэтилена.
- По стойкости он *превосходит* даже большинство марок углеродистых и нержавеющей сталей.
- обладает большой ударопрочностью и износостойкостью в отношении образования зазубрин
- минимальным коэффициентом трения при скольжении.

● Преимущества перед другими полиэтиленами:

- высокая стойкость к появлению сколов и трещин;
- широкий температурный диапазон эксплуатации (может использоваться при очень низких и при экстремально высоких температурах);
- устойчив к воздействию влаги (водопоглощение – до 0,05%);
- выдерживает воздействие агрессивных химических веществ (т.к. в составе отсутствуют чувствительные к ним эфиры и амиды, исключение — окислители, их воздействия не выдерживает);
- не теряет свойств от нахождения на солнечном свете;
- высокая степень гигиеничности (его не могут атаковать патогенные бактерии, на нем не могут жить грибки и плесень);
- обладает диэлектрической и электро-изоляционной способностью;
- выдерживает воздействие радиацией.

Недостатки СВМПЭ

- Невысокая температура плавления — около 150°C
- по этой причине его разрешено использовать при температурном режиме до 100°C
- Примерно на 140°C начинает превращаться в *вязкую субстанцию*, поэтому рабочие температуры не превышают 100°C

ИЗДЕЛИЙ

- **Прессование горячего типа и спекание:**

- делают монолитные конструкции, цилиндры и пласти (получаются заготовки — блоки, пласти и другие).

1. Сначала порошок-полимер подвергается холодному прессованию,
2. Затем -спекание на температуре 200 градусов.
3. Далее их обрабатывают механически, чтобы сделать разные детали, строганую ленту.

- **Плунжерная экструзия:**

1. Сначала исходное сырье плавится на высокой температуре и становится однородной массой, похожей на резину.
2. Затем из него разными устройствами с насадками выдавливают трубы, стержни, ленты.



- **Гель-прядение** (самый популярный способ обработки):

- Осуществляют в несколько этапов:

- сырье растворяют в парафиновом масле,
- получившееся вещество продавливается через тонкие отверстия, как из мясорубки, и попадает в воду (так получают волокна)



- волокна обжигают в специальной печи, параллельно вытягивая и удаляя растворители из общей массы.

Полученное волокно обладает высочайшей прочностью

Области применения

- **Медицина:**

1. зубные импланты в стоматологии,
2. изготавливают протезы-заменители тазобедренного сустава для хирургии.
3. Также вещество используется в ортопедии, из него делают приспособления, которые должны обладать повышенной жесткостью.



- **Пищевая, химическая, легкая промышленность:**

1. для производства оборудования и комплектующих для него в пищевом сегменте.
2. производство емкостей, цистерн и бочек для хранения веществ с агрессивными химическими свойствами.



- производство флаконов для косметических средств и бытовой химии.

1. **Военное дело:**

2. Из высокопрочных волокон делают средства индивидуальной защиты (в основном каски и бронежилеты).

- создание брони для спецтехники.



● **Машиностроение:**

1. делают втулки, подшипники, разные шестеренки, вкладыши (основное свойство: очень прочные к механическому воздействию).
2. РЕ-1000 применим для выпуска деталей пневмо- установок, работающих под высоким давлением.



● **Оборудование для спорта:**

1. Присутствует в лыжах, сноубордах, оборудовании для альпинистов, костюмах для фехтовальщиков.
2. Используется при создании детских спортивно-игровых комплексов, выпуска самого разнообразного инвентаря для детей и взрослых.

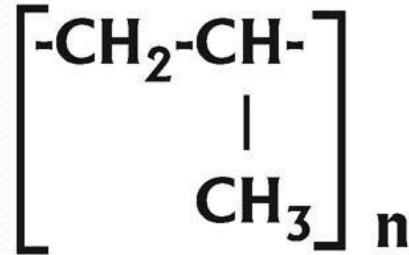


● **В быту:**

1. товары для цветоводства, садовый инвентарь,
2. оборудование для ванных комнат, мебель, детские игрушки.
3. присутствует даже в сложной технике, например, в каждом смартфоне.

Полипропилен (ПП)

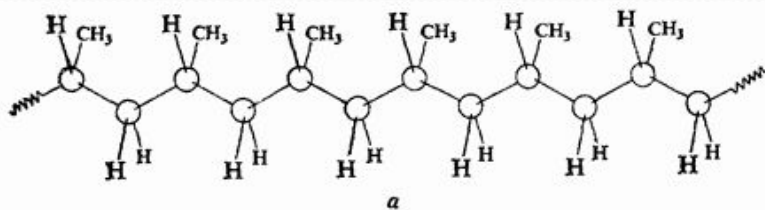
- Структурная формула:



- Получают на катализаторах Циглера-Натта
- Различают несколько видов полипропилена, применяемых в производстве:
 - Изотактический.
 - Атактический.
 - Синдиотактический.

**Наиболее востребованный в производстве -
изотактический ПП.**

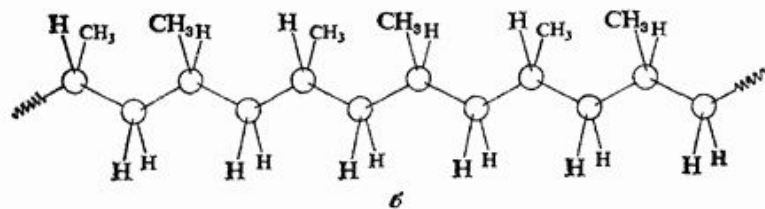
Свойства ПП



а- изотактический

б- синдиотактический

в- атактический



Свойства изотактического ПП:

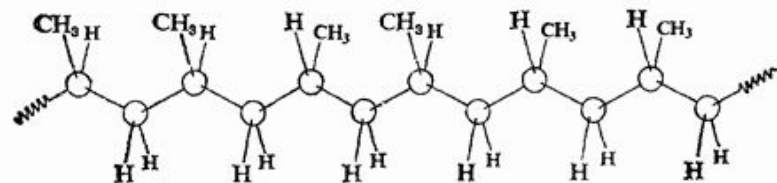
окая кристалличность

чность,

эдность,

способность сохранять форму при

высоких температурах



- Промышленно выпускаемый ПП имеет линейную регулярную структуру
- $M=60-200$ тыс. $T_{пл}=165-170^{\circ}C$
- Способен кристаллизоваться (степень кристалличности – 73-75%)
- Маслостойкий; стоек к щелочам и кислотам.
- **Недостатки ПП:**
- низкая морозостойкость
- чувствительность к внешнему световому воздействию, а также к взаимодействию с кислородом.

Основные методы переработки

- экструзия (пленки, листы, трубы, нити и волокна),
- литье под давлением (ТНП, тара, медицинские изделия, автокомплектующие и аккумуляторные батареи, фитинги),
- выдув (пленки, емкости),
- ротоформование (емкости, крупные пластиковые изделия)
- вспенивание (изоляционные материалы)

Марочный состав

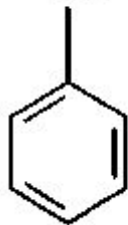
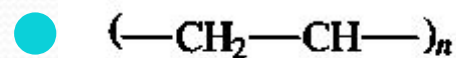
- Обозначение состоит из пяти цифр:
 - первая цифра **2** или **0** указывает на давление, при котором происходит процесс синтеза, соответственно, низкое или среднее.
 - Вторая цифра указывает на вид материала:
 - 1** - гомополимер,
 - 2** - блоксополимер,
 - 3** – статсополимер.
 - Три последующие цифры обозначают десятикратное значения показателя текучести расплава (ПТР) .

пример

- марка **21180-16,Т20** обозначает:
ПП, полученный на металлоорганических катализаторах при низком давлении, ПТР составляет 18 г/10 мин,
- В обозначении композиции через тире указывают номер рецептуры стабилизации и далее, через запятую, цвет и число рецептуры окрашивания.
- рецептура добавки №16 - антикоррозионная, материал содержит 20 % талька.

Полистирол (ПС)

- относится к полимерам общетехнического назначения



прозрачный, хорошо окрашиваемый, легко перерабатываемый материал.

- Получается полимеризацией:
 - в массе;
 - в эмульсии (в водной среде),
 - в суспензии (реже).

Свойства ПС

$M = 500-2000$ тыс

(Наилучшую M имеет эмульсионный ПС)

Высокая степень разветвленности

Аморфный полимер

$T_{ст} = 100^{\circ}C$

Прозрачный (т.к. нет кристаллической фазы)

Коэффициент светопропускания до 90%

- обладает низким влагопоглощением,
- устойчив к радиоактивному излучению,
- устойчив к кислотам и щелочам,
- На воздухе при УФ облучении полистирол подвергается старению: появляются желтизна и микротрещины, происходит помутнение, увеличивается хрупкость.
- отличные электрофизические свойства – низкие диэлектрические потери, высокая электрическая прочность, высокое объемное сопротивление.

Недостатки:

- хрупкость и низкая теплостойкость.
- Небольшое сопротивление ударным нагрузкам.
- При температурах выше 60°C снижается формоустойчивость.

Марочный состав

- Определяется способом получения:
 - Полимеризация в массе – ПСМ;
 - Полимеризация в суспензии – ПСС;
 - Полимеризация в эмульсии – ПСЭ.

Далее цифровое обозначение марки, указание рецептуры светостабилизации, наименование цвета, указания рецептуры окрашивания цвета, сорта и обозначения стандарта.

В обозначение поверхностно обработанного полистирола вводят буквенный эквивалент «С» перед указанием сорта.

Пример

ПСМ-111-20, красный, рец. 136П,
высший сорт ГОСТ 20282-86.

полистирол общего назначения блочного марки 111,
светостабилизированного, красного цвета,
высшего сорта по ГОСТ 20282-86

4. Ударопрочный полистирол (УПС)

В зависимости от содержания стирола и каучука в сополимере или смеси получают материалы с различной стойкостью к ударным нагрузкам.

Можно выделить три основных вида УПС:

- *Сверхударопрочный полистирол* (10-15% каучука);
- *ударопрочный полистирол* или полистирол высокой ударной прочности (92,5-91% стирола и 7,5-9% каучука);
- *полистирол средней ударной прочности* (96,5-95% стирола и 3,5-4,5% каучука).

Марочный ассортимент

- В зависимости от способа получения:
состоит из букв УП – ударопрочный,
за которыми указывается метод синтеза полистирола:
М – полимеризацией в массе,
Э – полимеризацией в эмульсии,
С – полимеризацией в суспензии.
Далее через тире две цифры обозначают ударную вязкость.
Следующие две цифры - удесятеренное содержание остаточного мономера.
Также в марку может включаться буква, означающая предпочтительный способ переработки.

Пример

УПМ-0703 Э

Что обозначает?

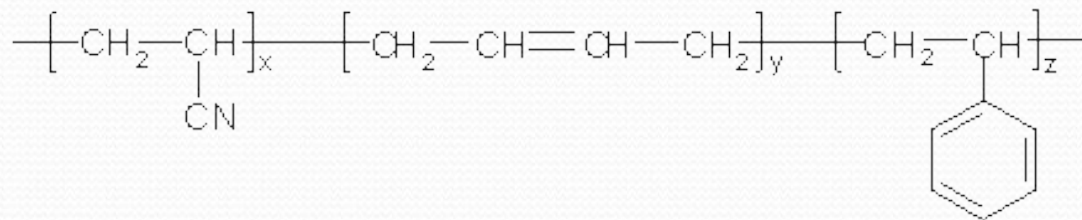
Это условное обозначение ударопрочного полистирола, полученного полимеризацией в массе с ударной вязкостью 7 кДж/м² и остаточным содержанием мономера 0,3 %, предназначенного для переработки экструзионным методом

Применение УПС

- В радио-, электро-, приборостроении: для изготовления крупногабаритных корпусных деталей и технических изделий.
- Для изготовления одноразовой посуды и тары

АБС-пластики

- Продукт привитой сополимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком.



- Название АБС является сокращением по первым буквам трех мономеров: **акрилонитрил, бутадиен, стирол**
- В конечном продукте содержится 65% стирола, 20% акрилонитрила, 15% каучука.

Свойства АБС

- Обладает высокими показателями износостойкости и прочности в сочетании с эластичностью;
- Долговечность эксплуатации без воздействия ультрафиолетовых лучей;
- высокая сопротивляемость воздействию моющих средств и щелочных составов;
- устойчивость к воздействию влаги, кислот и масел;
- в нормальных условиях материал не токсичен;
- может эксплуатироваться при температурах от -40°C до $+90^{\circ}\text{C}$ с сохранением технических характеристик;
- при помощи пигментных добавок может окрашиваться в любые цвета и становиться прозрачным.

Применение

- изготавливают большое количество **автомобильных деталей** (внутренняя обшивка кабин, панели приборов, рукоятки рычагов переключения скоростей, ручных тормозов).
- для производства корпусов домашней **быттехники**: пылесосов, кухонных комбайнов, телефонных аппаратов, компьютерной и оргтехники
- все виды **канцелярских товаров**: авторучки, стиплеры, маркеры, подставки для карандашей, держатели для документов и др.

