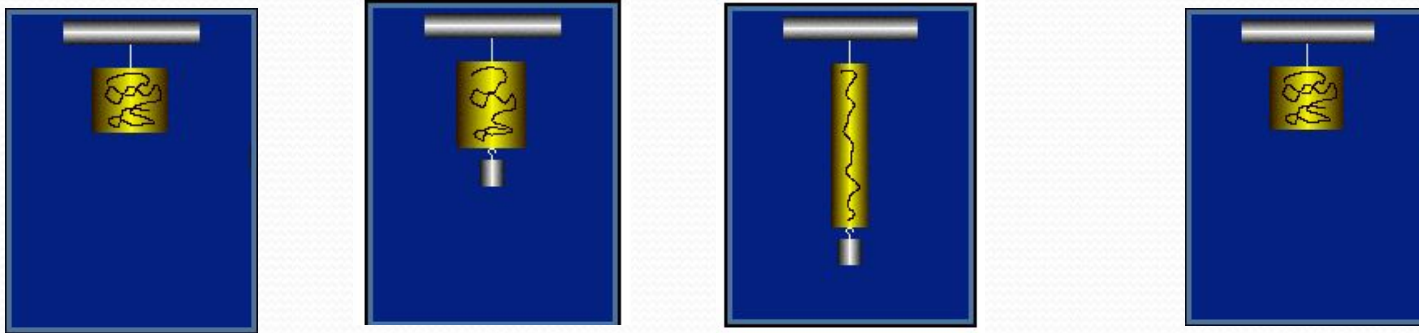




Физические свойства полимеров

Особые свойства полимеров

эластичность - способность к обратимым деформациям при нагрузке (каучуки).



Гибкость макромолекул — это их способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму.

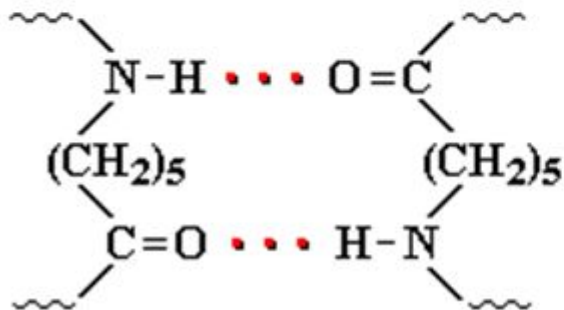
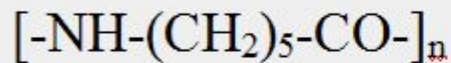
Особые свойства полимеров



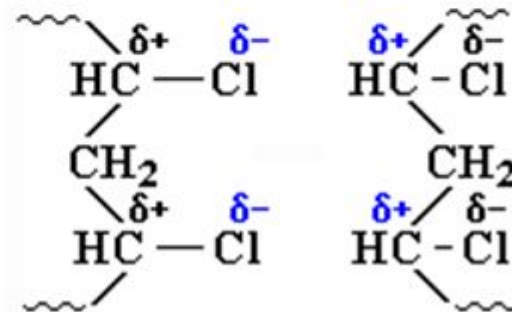
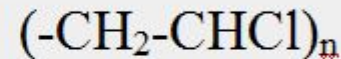
Особые свойства полимеров

Жесткоцепные полимеры

Межмолекулярные водородные
связи в капроне



Взаимодействие диполей
полярных связей C-Cl в
поливинилхлориде



Особые свойства полимеров

малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло) по сравнению с неорганическими стёклами.

способность макромолекул к **ориентации** под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок).

кристаллизация полимера усиливает межмолекулярные взаимодействия и его гибкость (эластичность) уменьшается. По этой причине гибкоцепной легко кристаллизующийся полиэтилен не проявляет свойств каучука.



Особые свойства полимеров

Способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием относительно малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

Особенности **растворов** полимеров:

высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;

растворение полимера происходит через стадию **набухания**.

Фазовые состояния

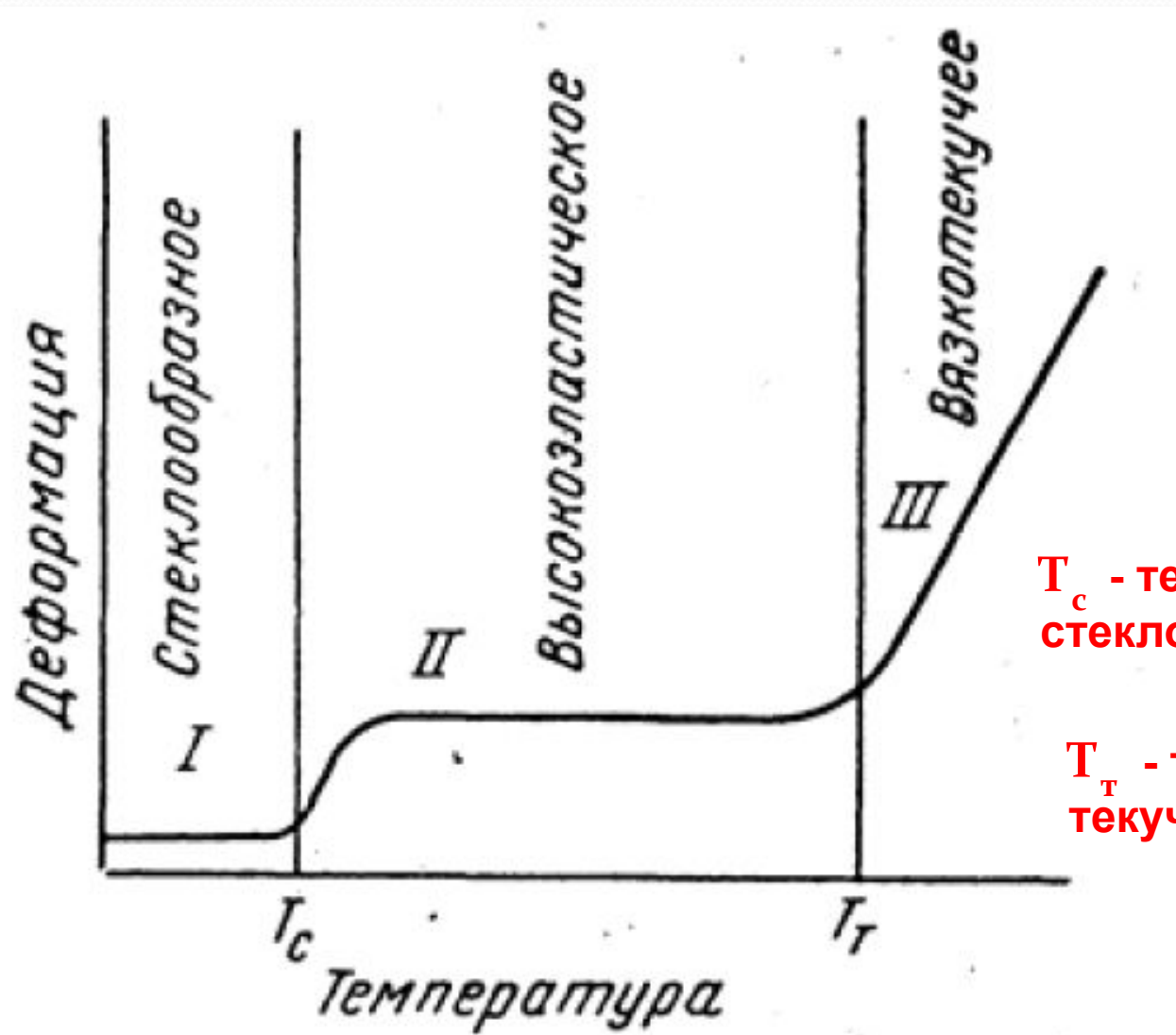
- *стеклообразное (СОС)* – твердое
- *вязкотекучее (ВТС)* – жидкое
- *высокоэластическое состояние (ВЭС)*
 - находится между СОС и ВТС.

Для **ВЭС** - характерны обратимые деформации.

Фазовые состояния



Фазовые состояния



T_c - температура
стеклования

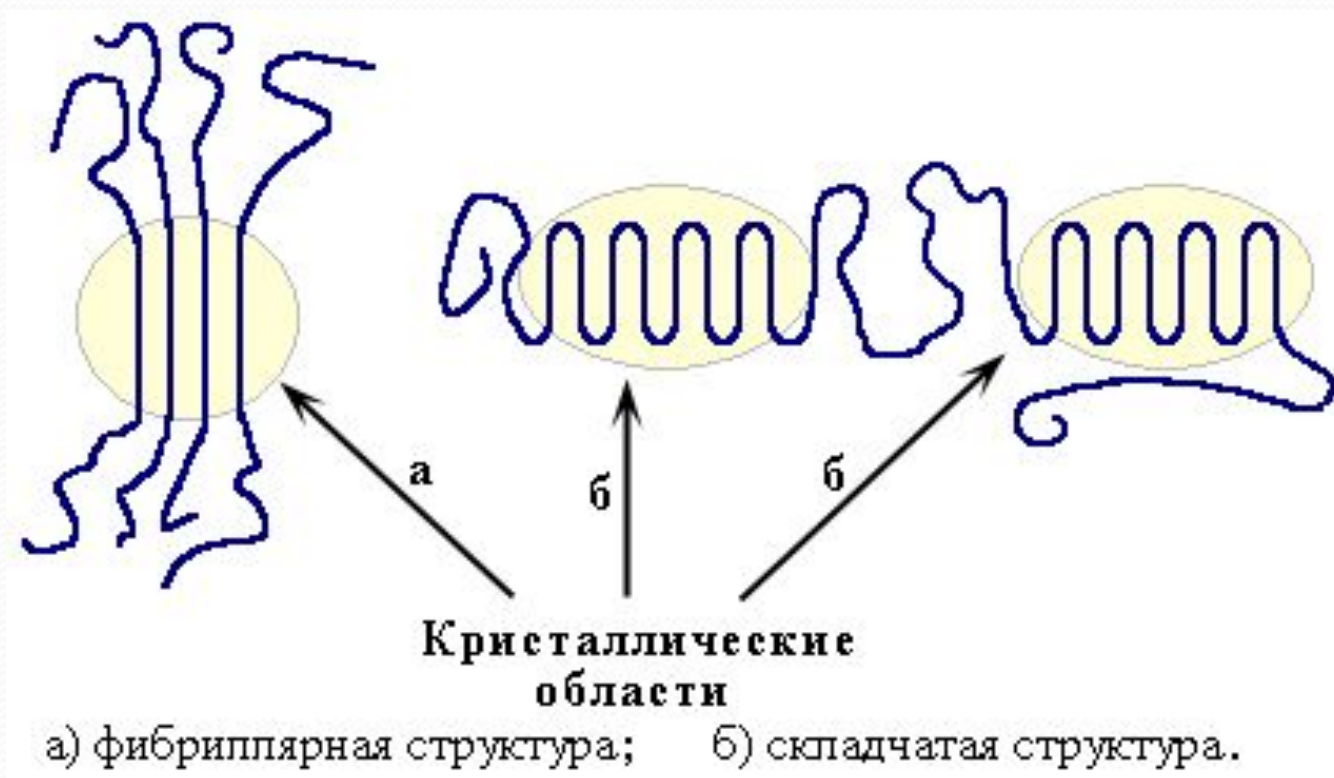
T_T - температура
текучести

Практическое применение полимеров определяется фазовым состоянием при температуре его использования.

- Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1-10%). Полимеры в стеклообразном состоянии применяют в производстве пластмасс.
- Высокоэластические полимеры способны обратимо деформироваться на сотни процентов. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров.
- В вязкотекучем состоянии полимер используется для переработки в изделия.

Фазовые состояния

кристалличность полимеров - упорядоченное расположение некоторых отдельных участков цепных макромолекул



Механические свойства полимеров

Прóчность – свойство полимера (материала) сопротивляться разрушению под действием внешних сил. Зависит от степени полимеризации. Заметная механическая прочность полимеров наблюдается уже при СП 50-100 и достигает максимума при СП выше 1000.

Твёрдость – свойство материала сопротивляться внедрению в него другого, более твёрдого тела.

Твёрдость определяется как отношение величины нагрузки к площади поверхности. Чем выше степень кристалличности полимера, тем тверже продукт.

Свойства полимеров

Для полимеров характерна более резко выраженная температурная зависимость механических свойств по сравнению с металлами.



Температура стеклования $T_{ст}$ и температура текучести T_T некоторых пластических полимерных материалов

Полимер	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен	-80	135
Полипропилен	-10	180
Полистирол	100	-
Поливинилхлорид	80	270
Поливинилиденхлорид	-20	190
Полиметилметакрилат	105	-
Полиакрилонитрил	105	310
Найлон-6 (капрон)	50	223
Найлон-6,6	57	270
Полиэтилентерефталат	69	265
Полиформальдегид (полиоксиметилен, параформ)	-85	180
Полиэтиленоксид		

ПЛАСТМАССЫ

сохраняют твердое состояние в интервале температур эксплуатации, а в процессе переработки находятся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии.

термопластичные

при изменении температуры свойства меняются обратимо: при нагревании они размягчаются, а при охлаждении вновь затвердевают (полиакрилаты, полистирол, целлулоид и др.).

термореактивные

Свойства термореактивных ВМС (реактопластов) при изменении температуры меняются необратимо: при нагревании эти ВМС переходят в неплавкое, твёрдое и нерастворимое состояние (фенолоальдегидные полимеры – полиамиды, полиуретаны, бутилкаучук и др.).

Эластомеры (каучуки, резины)

Полимеры, которые в широком интервале температур соответствующих условиям эксплуатации, обладают *высокоэластическими свойствами*, то есть под воздействием небольших внешних сил они подвергаются значительным необратимым или обратимым деформациям. Сырые каучуки обладают *пластичностью*. Резина - *эластичностью*.

Оптические свойства

Все аморфные полимеры прозрачны, тогда как в частично-кристаллических полимерах появляется некоторая мутность из-за различий в показателях преломления кристаллических и аморфных областей.

Электрические свойства полимеров

- Большинство полимеров относится к **диэлектрикам**. Наличие полярных групп в макромолекулах (Cl^- , OH^- , COOH^- , и т.п.), ухудшает их диэлектрические свойства. Увеличение молекулярной массы улучшает диэлектрические свойства.
- Некоторые полимеры обладают **полупроводниковыми свойствами**. К этому классу относятся полимеры с сопряженными двойными связями, например: полиацетилен $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$.

Истинные и коллоидные растворы полимеров

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание.

Набухание – это процесс поглощения (сорбции) полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций его макромолекул.

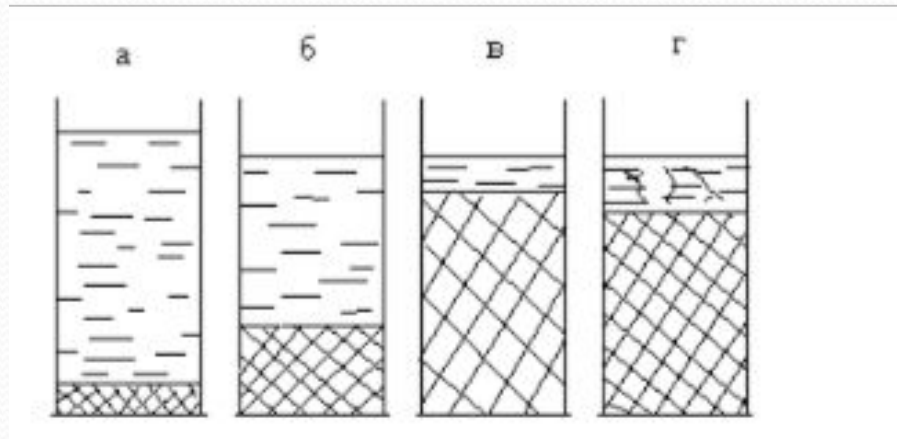
основные стадии набухания:

низкомолекулярный растворитель, диффундируя в высокомолекулярное вещество, сольватирует его макромолекулы

Основные стадии набухания

- низкомолекулярный растворитель, диффундируя в высокомолекулярное вещество, сольватирует его макромолекулы
- низкомолекулярный растворитель диффундирует в полимер и происходит смешивание больших и гибких макромолекул с молекулами растворителя (осмотическая стадия)
- происходит переход некоторого числа макромолекул в низкомолекулярный растворитель. Ограниченное набухание заканчивается на второй стадии, неограниченное набухание приводит к растворению полимера.

Основные стадии набухания



Стадии ограниченного набухания: а – система полимер-растворитель до набухания; б – первая стадия набухания; в – вторая стадия набухания; г – вторая стадия набухания с частичным растворением полимера.

Контрольные вопросы

1. Какие механические свойства отличают полимеры от низкомолекулярных соединений?
2. Что такое эластичность?
3. Какие особенности строения макромолекул полимеров объясняют их высокую гибкость и эластичность?
4. В каких физических состояниях существуют полимеры? Как влияет температура на эти состояния?
5. Что понимают под кристалличностью полимеров?
6. Почему у полимеров более резко выражена температурная зависимость механических свойств по сравнению с металлами?
7. Чем отличаются термопласты от реактопластов?
8. Какими электрическими свойствами обладают в основном полимеры?
9. С чем связан температурный интервал эксплуатации изделий из полимеров?
10. Какой полимер сохраняет свои механические свойства в наибольшем температурном интервале (практически от -100 до $+300$ °С).
11. Какие полимеры прозрачны, кристаллические или аморфные?