

# ФИЗИКОХИМИЯ

## ЛЕТЕН СЕМЕСТЪР ЛЕКЦИЯ XIII

### ПОЛИМЕРИ

- Класификация на полимери
- Морфология на полимери
- Средна молекулна маса и полидисперсност
- Разтворимост и разтваряне на полимери
- Реология на полимерни разтвори
- Термични свойства на полимери
- Механични свойства на полимери

### ИСТОРИЧЕСКИ ПРЕГЛЕД

Най-ранни практически приложения на полимери

- мерсеризиране на памук (третиране на влакната със силна основа с цел омрежване, повишаване на здравината и афинитета към багрила)
- нитриране на целулоза до пироксилин
- производство на целулоид (стапяне на нитрирана целулоза, пластифицирана с камфор)
- ацетилиране на целулоза и получаване на водоразтворими целулозни деривати

1839 - *Goodyear* открива вулканизацията на каучук

1910 - първа напълно синтетична пластмаса – бакелит (фенол + формалдеhid)

1920 - *Staudinger* - първи хипотези за химичната природа на полимерите - макромолекули

1930 - Лаборатории Du Pont - синтезирани първите линейни полимери

Носители на Нобелова награда за принос в областта на полимерите

1953 (химия) *Herman Staudinger* за принос към изясняването на химията на макромолекулите

1963 (химия) *Giulio Natta* и *Karl Ziegler* за принос към синтеза на полимери (Ziegler-Natta катализа)

1974 (химия) *Paul J. Flory* за принос към теоретичната химия на полимерите

1991 (физика) *Pierre-Gilles de Gennes* за обща теория за фазовите преходи

2000 (химия) *Alan G. MacDiarmid*, *Alan J. Heeger* и *Hideki Shirukawa* за работа върху електроактивни полимери с приложение в електрониката

## ПОЛИМЕРИТЕ ВЪВ ФАРМАЦИЯТА

### Опаковки:

шишета (полиетилен, полиолефини), мускали (полистирен), запушалки и капачки (гума, пластмаси), торбички за кръв и iv разтвори (поливинилхлорид), спринцовки (полипропилен, поликарбонат), блистери (ламиниран полиетилен с алуминий или целофан, полиестерни филми)

### Помощни вещества:

обвивки на таблетки (хидроксипропилцелулоза, полиетиленгликол, повидон, натриева карбоксиметилцелулоза), свързващи вещества при производство на гранули (акация, желатин, натриев алгинат), дезинтегранти (нишесте, поливинилпиролон); уплътняване на суспензии и офталмологични разтвори; защитни колоиди за стабилизиране на емулсии и суспензии; приготвяне на водоразтворими гели и основи за кремове; матрици и мембрани при ЛФ с контролирано освобождаване и т. н.

**Желатин:** основна съставка на твърди и меки капсули; супозиторна основа; емулгатор, суспендиращ агент; съставка за микрокапсулиране (с акация) и др.

### Лекарства:

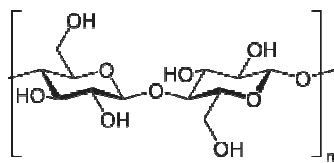
инсулин, хепарин и неговият антагонист, протамин сулфат, плазмени експандери (декстран, човешки серумен албумин), лаксативи (метилцелулоза, натриева карбоксиметилцелулоза, йонообменни смоли (колестипол хидрохлорид, холестирамин)

3

## ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ

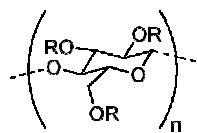
Полимери – високомолекулни съединения, изградени от голям брой повтарящи се структурни звена (мономери), свързани с ковалентни връзки.

**Природни (биополимери)**  
протеини, полипептиди, полинуклеотиди,  
полизахариди, естествен каучук)



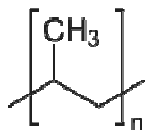
целулоза

**Полусинтетични**  
химично модифицирани  
целулозни деривати



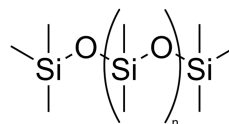
метилцелулоза

**Синтетични органични полимери**



полипропилен

**Неорганични (полисилоксани, силани)**

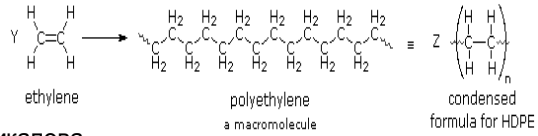


полидиметилсилоксан

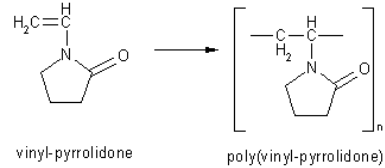
4

Според вида на изграждащите веригата мономерни остатъци

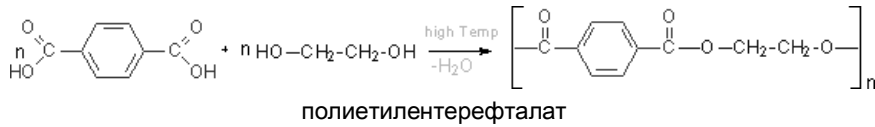
**Хомополимери**



**Полимеризация** - свободнорадикалова полимеризация - хомополимери присъединителни (адитивни полимери) адитивна молекулна маса **DP** - степен на полимеризация Полимери и олигомери



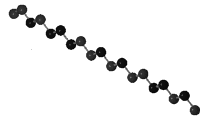
**Кополимери**



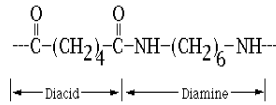
**Поликондензация** (степенна полимеризация) - най-малко два вида молекули, отделят се нискомолекулни вещества кополимери (кондензационни полимери) молекулна маса по-малка от сумата на съставлящите мономерни

Според начина на редуване на мономерните остатъци

произволни  
~ABVAAABAABVVABAABA~

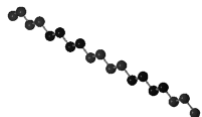


алтернативни  
~ABABABABABABABAB~

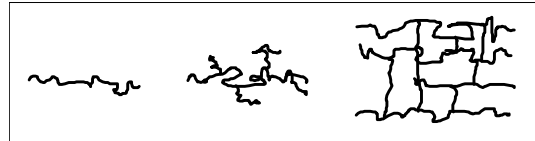


Найлон 6.6

блок кополимери  
~AAAA-BBBB~AAAA~BBB~



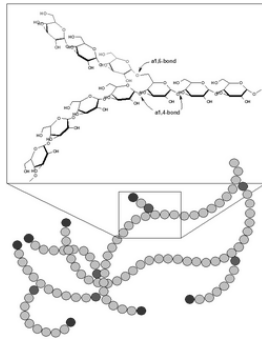
### Според формата на макромолекулите



линейни

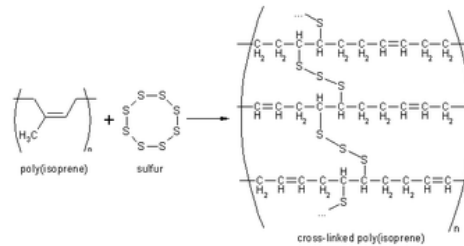
разклонени

омрежени (равнинно, пространствено)



Гликоген - разклонен полизахарид

вулканизацията като пример за омережаване



Ковалентни връзки между полимерните макромолекули – директни или чрез омережващи агенти

7

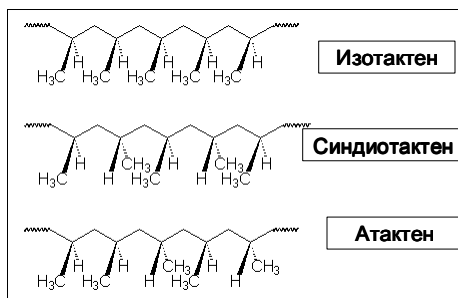
### Според конфигурацията на хиралните центрове в макромолекулата

Стереорегулярност (tacticity = подреждане, организация)

**Изотактни**  
Всички хирални центрове са с еднаква конфигурация (S или R)  
Заместиталите са разположени от едната страна на ВВ скелет.

**Синдиотактни**  
Редуване на хиралните центрове с R и S конфигурация  
Заместиталите са разположени последователно под и над равнината на ВВ скелет.

**Атактни**  
Няма последователност в подреждането на хиралните центрове



Полипропилен

Получаване на изотактни и синдиотактни полимери – стереоселективна полимеризация (Ziegler-Natta катализатори)

Стереорегулярността е определяща за степента на кристалност на полимера

Изотактните и синдиотактните полимери кристализират поради своите подредени структури. Атактните не кристализират.

8

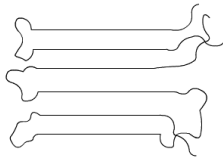
## МОРФОЛОГИЯ НА ПОЛИМЕРИТЕ

Надмолекулни структури



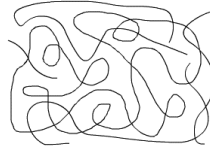
Пространствено групиране на макромолекулите в резултат на междумолекулни взаимодействия (дисперсионни, диполни, водородни връзки)

далечен порядък  
(еднотипно повтаряне на сегменти от макромолекулите на определено разстояние)  
⇒ **кристален строеж**



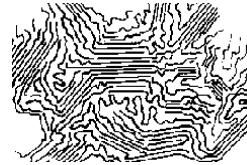
Малки разстояния между сегментите на прилежащите вериги, силни междумолекулни взаимодействия

липса на порядък  
хаотично разпределение  
⇒ **аморфен строеж**



Големи разстояния между сегментите на прилежащите вериги, слаби междумолекулни взаимодействия

полукристална структура  
редуване на аморфни и кристални области (кристалити)



Една полимерна верига обикновено преминава през няколко съседни кристални и аморфни области

9

## Кристализация на полимер

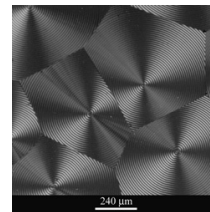
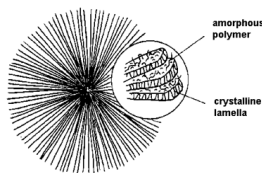
Охлаждане на стопилка или кристализация от разтвор

Зародиш (подреждане на няколко сегмента от произволно нагънатите и заплетени полимерни вериги) ⇒ нарастване до кристалити до пълно изпаряване на разтворителя или втвърдяване на стопилката. Части от полимерните вериги не могат да се подредят в кристална решетка ⇒ аморфни области.

Бавно охлаждане благоприятства кристализацията.

сферулити

Характерни за синтетични полимери



Сферични, радиално симетрични решетки от влакнести кристалити  
 $d = 1 \mu\text{m}$ -няколко  $\text{mm}$   
влакна или пера, излизащи от центъра на сферулита

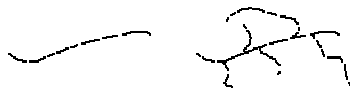
Границите на сферулитите са слаби области, податливи на разрушаване при прилагане на напрежения ⇒ сферулитите намаляват здравината на пластмасите, правят ги по-крехки.

10

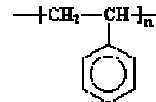
Степента на кристалност се определя от химичната структура на полимера: състав, форма, конфигурация.

Условие за висока степен на кристалност:

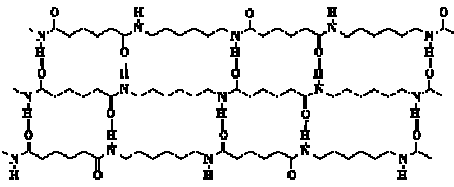
- Стереорегулярна структура с малки или без разклонения
  - Наличие на полярни групи за диполни взаимодействия или водородни връзки
- Разклонения, омрежване, атактни участъци намаляват степента на кристалност или напълно я изключват.



**Полиетилен**  
линеен – почти 100% кристален;  
разклонен – ниска степен на кристалност



**Полистирен**  
синдиотактен – висока степен на кристалност;  
атактен – напълно аморфен



Найлон 6.6 – водородни връзки между карбонилните O-атоми и амидните H-атоми ⇒ благоприятстват подреждането на макромолекулите в кристални участъци

Значимост на междумолекулните сили

11

### СРЕДНА МОЛЕКУЛНА МАСА. ПОЛИДИСПЕРСНОСТ

Нискомолекулни вещества  
Много биополимери

Монодисперсни

Захароза:  $M = 342.3 \text{ g/mol}$   
Човешки серумен  
албумин:  $M = 69\,000 \text{ g/mol}$

Синтетични полимери

Полидисперсни ⇒

Средна молекулна маса  
Разпределение по молекулни маси

Напр. Полистирен

фракция A:  $M_A = 1\,000 \text{ g/mol}$

фракция B:  $M_B = 100\,000 \text{ g/mol}$

$N_A = N_B = 0.5$

Бройно-средна молекулна маса

$$\bar{M}_n = \sum N_i M_i = N_A M_A + N_B M_B$$

Тегловно-средна молекулна маса

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_n = 0.5 \times 1000 + 0.5 \times 100000 = 50500 \text{ g/mol}$$

Чувствителна към нискомолекулни фракции

$w_i$  - тегловна част на i-та фракция

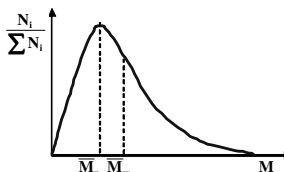
$$\bar{M}_w = 0.01 \times 1000 + 0.99 \times 100000 = 99010 \text{ g/mol}$$

Чувствителна към високомолекулни фракции

$$\bar{M}_w > \bar{M}_n$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} > 1$$

Мярка за полидисперсност  
T



Крива на разпределение на полимерни молекули около бройно-средната и тегловно-средната молекулна маса

12

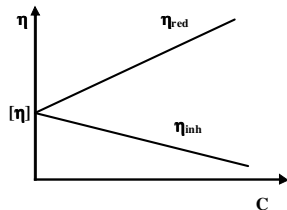
Средна молекулна маса, определена въз основа на вискозитета на полимерен разтвор (вискозитетно-средна молекулна маса)  $\bar{M}_v$

Относителен вискозитет  $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$       Специфичен вискозитет  $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$        $\eta$  - вискозитет на разтвора  
 $\eta_0$  - вискозитет на р-теля

Редуциран вискозитет  $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C$       Присъщ вискозитет  $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] - k_2 [\eta]^2 C$

$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$       Гранично вискозитетно число

Определя се от линейните зависимости  $\eta_{red}/C$  или  $\eta_{inh}/C$  чрез екстраполация при  $C = 0$ .



Уравнение на Mark-Houwink  $[\eta] = K \bar{M}_v^a$

$a, K$  - константи за дадена двойка полимер-разтворител

$a = 0.5 - 0.8; K = 0.2 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-4}$

Напр. поливинилалкохол във вода,  $30^\circ C$

$a = 0.64; K = 4.28 \times 10^{-4}$

Вискозитетно-средната молекулна маса има стойност между бройно-средната и тегловно-средната молекулна маса, по-близо до втората.

## СВОЙСТВА НА ПОЛИМЕРИ

Фактори, определящи свойствата на полимери

- Химичен състав      Вид и последователност на атомите и връзките
- Форма на молекулите      Линейни, разклонени, omрежени
- Стереорегулярност      Изотактни, синдиотактни, атактни
- Размер на молекулите      Средна молекулна маса; полидисперсност
- Организация на молекулите      Аморфни, полукристални, степен на кристалност

Междумолекулни сили



- Разтворимост
- Реологично поведение
- Термични свойства
- Механични свойства
- Оптични свойства
- Проницаемост

## РАЗВОРИМОСТ И РАЗТВАРЯНЕ НА ПОЛИМЕРИ

Не всички полимери се разтварят; разтварянето на полимерите е бавен процес

### Фактори, определящи разтворимостта

#### "Подобно се разтваря в подобно"

<b>Химична структура</b>	Полярни макромолекули (полиакрилова киселина, полиакриламид, поливинил алкохол, целулозни деривати) – разтворими във вода (диполни вз-я, Н-връзки). Неполарни или слабо полярни (полистирен, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, полиизобутилен) - разтворими в неполарни разтворители.
<b>Молекулна маса</b>	Разтворимостта в даден разтворител намалява с нарастване на молекулната маса (по-здрави дисперсионни взаимодействия между полимерните вериги)
<b>Степен на омрежване</b>	Разтворимостта в даден разтворител намалява с увеличаване на степента на омрежване (отслабват силите на взаимодействие между полимерните молекули и молекулите на разтворителя)
<b>Степен на кристалност</b>	Разтворимостта в даден разтворител намалява с увеличаване на степента на кристалност (по същите причини).
<b>Разклонения на веригата</b>	Разклонени полимери имат по-голяма разтворимост (по-слаби кохезионни взаимодействия). Скоростта на разтваряне зависи от дължината на страничните вериги. Макромолекули с дълги странични вериги се преплитат в голяма степен, което затруднява проникването на молекулите на разтворителя => по-бавно разтваряне в сравнение с макромолекули с къси странични вериги.

### Механизъм на разтваряне

Полимер в твърдо състояние



Дълги вериги, съставени от голям брой сегменти, организирани в повече или по-малко подредена структура (кристална или аморфна) в резултат на различни по сила межумолекулни взаимодействия



Полимер непосредствено след внасяне в разтворителя



I етап на разтваряне  
Солватиране на макромолекулите, разхлабване на спираловидната форма, набъбване

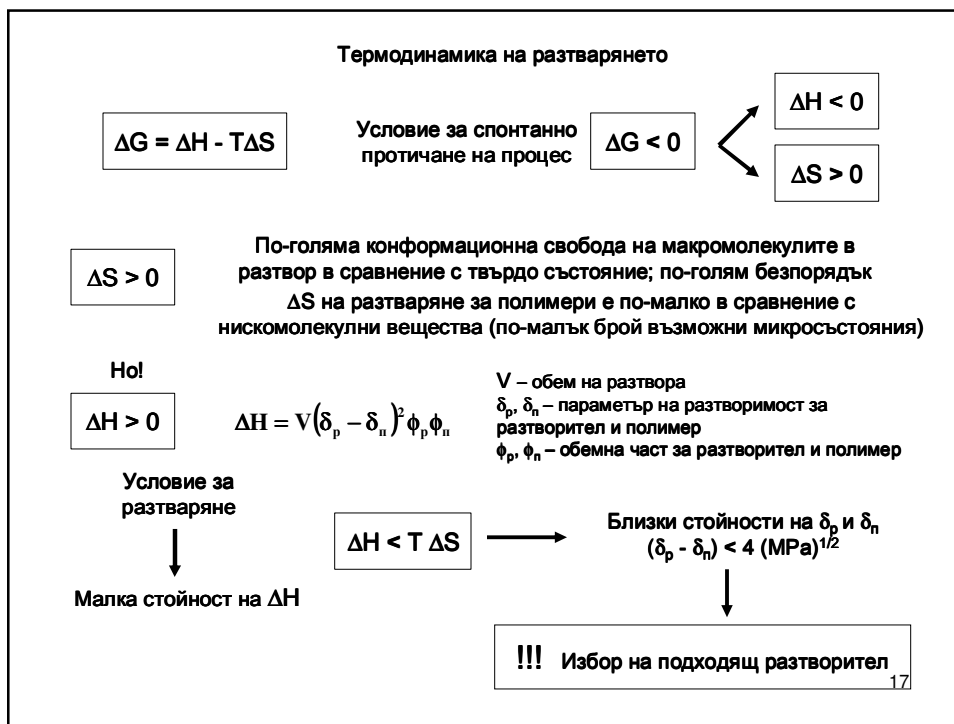


II етап на разтваряне  
Дифузия на солватираниите макромолекули във от набъбналата маса и диспергиране в разтворителя

Необходимо условие за разтваряне  
силите на взаимодействие полимер-разтворител  
> силите на взаимодействия полимер-полимер

Ако полимерът е с висока степен на кристалност, омрежване или здрави вътрешномолекулни водородни връзки, силите на взаимодействие полимер-полимер са достатъчно здрави и процесът спира на първия етап. Резултатът е набъбнал гел.

Ако доминират силите на взаимодействие полимер-разтворител, полимерът се разтваря. Нагънатите макромолекули, заедно с включените между сегментите молекули разтворител<sup>16</sup> приемат елипсовидна или сферична форма с т. нар. хидродинамичен обем.



**Параметър на разтворимост**

Мярка за кохезионната енергия; индикация за поведението при разтваряне.

$$\delta = \sqrt{u} = \left[ \frac{\Delta h - RT}{v} \right]^{1/2}$$

$u$  – моларна кохезионната енергия  
 $\Delta h$  – моларна топлина на изпарение  
 $v$  – моларен обем

$(\text{cal/cm}^3)^{1/2}; (\text{MPa})^{1/2}$   
 $1 (\text{cal/cm}^3)^{1/2} = 2.046 (\text{MPa})^{1/2}$

Определяне на  $\delta$

Малки молекули – по формулата

Полимери – термично разграждане при  $T < T_{\text{изп}} \Rightarrow$  индиректни методи

Например: Набъбване на дадена полимерна фракция при определена  $T$  в различни разтворители

$\Rightarrow$  максимално набъбване в разтворител с  $\delta_p$  най-близък по стойност на  $\delta_n$

Условие за разтваряне

- Отделяне на една молекула от нейните съседи
- Преодоляване на кохезионните сили на взаимодействие между молекулите от един вид

Енергията, необходима за отделяне на една молекула корелира с моларната топлина на изпарение

Колкото по-здрави са взаимодействията, по-голяма е стойността на  $\delta$ .

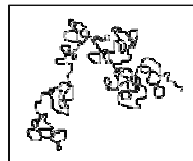
Разтворител	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	Полимер	$\delta_n$ (MPa <sup>1/2</sup> )
n – хексан	14.9	полиизобутилен	14.5–16.5
хлороформ	19.0	полиетилен	15.8–18.0
метанол	29.7	полиакрилонитрил	25.3–31.5
вода	47.9	Найлон 6.6	27.8

17

θ-състояние, θ-температура, θ-разтворител

Полимерна молекула в разтвор

- голям брой ротационни връзки
- множество възможни конформации, преминаващи една в друга
- гъвкава макромолекула
- ⇒ форма на произволна, постоянно променяща се спирала



Взаимодействия

- полимер-полимер (между отделните сегменти в спиралата)
- полимер - разтворител

“добър разтворител”

$$F_{п-р} > F_{п-п}$$

Макромолекули в разгъната конформация, солватирани

“лош разтворител”

$$F_{п-р} < F_{п-п}$$

Макромолекули в свита конформация, незначителна солватация

Екстремно “лош разтворител”  
 (“неразтворител”)  
 θ-разтворител

Силно свита молекула ⇒ *преципитация*  
 (фазово разслояване)

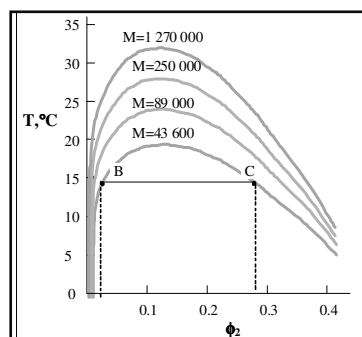
$$\Delta G = 0$$

$$\Delta H = T \Delta S$$

→ θ-състояние

19

Зависимост на разтворимостта на полимер от Т и М



Фазови диаграми на смеси от 4 фракции полистирен с разтворител циклохексан  
 4 криви – разтворимост на П в Р и на Р в П за дадена температура

Над кривата – хомогенна област, разтвори

Под кривата – две фази  
 - почти чист разтворител  
 - преципитат (концентриран разтвор на полимер)

Повишаването на Т благоприятства разтварянето

$T_c$  - критична температура  
 При  $T < T_c$  настъпва фазово разслояване

Фракция М 43 600

$T_c = 19^\circ\text{C}$

При  $15^\circ\text{C}$  – 2 фази

В:  $\phi_2 = 0.02$  – почти чист разтворител

С:  $\phi_2 = 0.28$  – преципитат

θ-температура → Т, при която започва фазово разделяне

≡  $T_c$  за фракция с  $M \rightarrow \infty$

За разглежданата система  
 циклохексан  $\delta = 16.8 \text{ (MPa)}^{1/2}$   
 полистирен  $\delta = 17.4\text{-}21.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$   
 θ-температура 34-35° C

Полимерен разтвор достига θ-състояние при:

- Понижаване на Т
- Прибавяне на θ-разтворител ( $\Delta H \uparrow$ )
- Повишаване на М ( $\Delta S \downarrow$ )

20

## Гелообразуване

Характерно за концентрирани разтвори на полимери

Гели: полутвърди системи от две взаимно проникващи непрекъснати фази: твърда (асиметрични частици с голяма свободна повърхност) и течна. Полимерните макромолекули са свързани в 3D мрежа в резултат на сравнително здрави взаимодействия, ненарушавани от топлинното движение. Разтворителят прониква в твърдия скелет, изпълвайки празните пространства.

Необратимо гелообразуване  $\Rightarrow$  ковалентни връзки (3D полимеризация, химично omрежване)

Обратимо гелообразуване  $\Rightarrow$  физическо omрежване, междумолекулни взаимодействия (преципитация)

Преципитация - фазово разделяне до преципитат (10-20% полимерен разтвор) и почти чист разтворител.

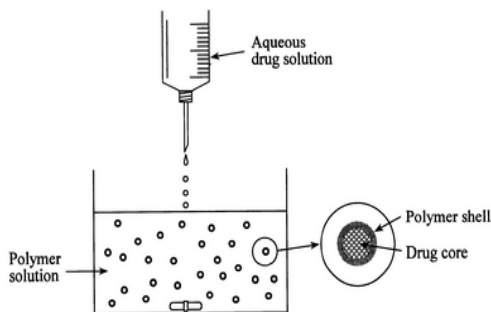
- охлаждане до  $T < T_c$
- прибавяне на "неразтворител"
- при водни полимерни разтвори - изсолване (прибавяне на соли, които отнемат хидратната обвивка на полимерните макромолекули)

Синерзис – свиване на гел поради отделяне на разтворителя. Резултат от възникване на допълнителни взаимодействия между макромолекулите при стареене (кристализация).

21

Коацервация - Отделяне от полимерен разтвор на малки капки богата на полимер втора течна фаза.

Микрокапсулиране - процес, при който малки частици или капки се обвиват в капсула



Микрокапсули - диаметър 5-500  $\mu\text{m}$   
дебелина на обвивката 1-10  $\mu\text{m}$

- Лекарството (прах или микронизирано) се диспергира (емулгира) в полимерния разтвор. Трябва да бъде неразтворимо в разтворителя.
- При непрекъснато разбъркване се прибавя неразтворител и/или изсолващ електролит. Това води до коацервация на полимерния разтвор.
- Върху повърхността на лекарствените частици се образува коацерватна обвивка (богата на полимер течна фаза).
- Необходимо е разбъркване на предотвратяването на коалесценция
- Коацерватната фаза трябва да бъде достатъчно течна, за да обвие лекарствените частици, но и достатъчно вискозна, за да предотврати разкъсването на обвивката при разбъркване.
- Системата се охлажда, капсулите се измиват и изсушават.

22

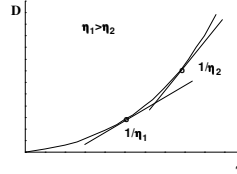
## РЕОЛОГИЯ НА ПОЛИМЕРНИ РАЗТВОРИ

Голям относителен вискозитет  $\Rightarrow$   $\uparrow$  с повишаване на концентрацията !!! Приложение за  $\uparrow \eta$  на колоидни разтвори  $\Rightarrow$  понижаване на скорост на седиментация

1. Значителна степен на солватация
2. Голямо количество разтворител, механично включен във вътрешността на нагънатата макромолекула
3. Кооперативна природа на течене на преплетените, свързани с междумолекулни сили макромолекули

### Псевдопластично поведение

Проявяващият се вискозитет намалява постепенно с увеличаването на напрежението при отместване  $\tau$ .



малки напрежения при отместване  $\tau \Rightarrow$  преобладава **Брауново движение**, макромолекулите - произволно нагънати и преплетени спирали с голямо количество включен разтворител  
 $\Rightarrow$  обемиста течаща единица  
 $\Rightarrow$  голямо съпротивление на течене  
 $\Rightarrow$  голям проявяващ се вискозитет

### увеличаване на $\tau$

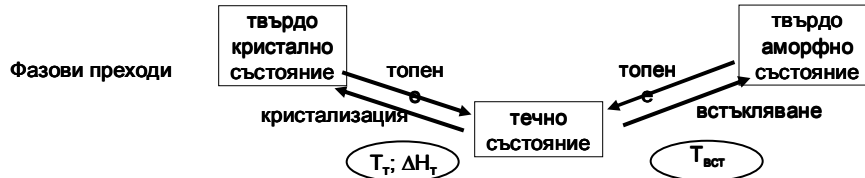
разгъване на макромолекулите и подреждане по посока на течението  
 намаляване на триенето, освобождаване на включения разтворител  
 $\Rightarrow$  намаляване размера на частицата  
 $\Rightarrow$  намаляване съпротивлението на течене  
 $\Rightarrow$  намаляване на проявяващия се вискозитет



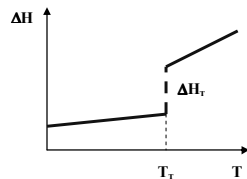
## ТЕРМИЧНИ СВОЙСТВА

Термореактивни полимери  
(не се стапят)

Термопластични полимери  
(стапят се)



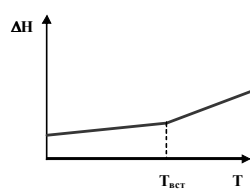
Топене – фазов преход I род  
Рязка промена на свойствата на системата при  $T_r$



$\Delta H_r > 0$  ендотермен процес

Необходима енергия за преодоляване на междумолекулните взаимодействия в кристала

Встъпяване – фазов преход II род  
Свойствата се променят постепенно; няма  $T_t$ , а област на топене (десетки  $^{\circ}\text{C}$ )

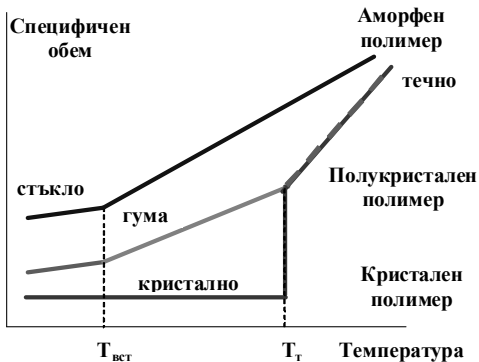


$T < T_{вст} \Rightarrow$  "замръзнали" конформации; няма ротационно и Брауново движение  
 $T \geq T_{вст} \Rightarrow \uparrow E_k$ ; приплъзване на макромолекулите една спрямо друга  
 преход стъкло-гума не е същинско топяне, а омекване

Полукристален полимер

- два фазови прехода:  
 - встъпяване при  $T_{ст}$  за аморфната част  
 - топене при  $T_T$  за кристалната част  
 $T_{вст} < T_T$

Зависимост специфичен обем-температура за аморфен, кристален и полукристален полимер



Кристален полимер  
 Мигновено преминава в течно състояние при  $T_T$

Аморфен и полукристален  
 Преход стъкло-гума при  $T_{вст}$

Полукристален  
 При  $T=T_T$  – стапяне на кристалните области – рязко увеличаване на специфичния обем (стопилка с по-малка плътност в сравнение с кристалните участъци)

МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА

Механични свойства

→ Деформация под действие на външна сила

- опън
- огъване
- срязване
- усукване
- компресия

$\sigma$  - напрежение при опън

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

→  $\epsilon$ - деформация, удължаване

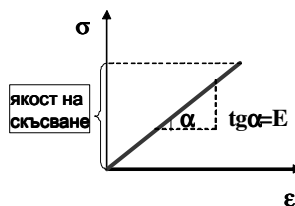
$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100, \%$$

Идеалните (еластични) твърди тела се деформират при прилагане на напрежение, но възстановяват форма и размери след освобождаване на напрежението.

Закон на *Hook*  $\sigma = E\epsilon$

$E$  - модул на *Young*, модул на еластичност;  
 мярка за якост  
 Якост на скъсване – приложеното напрежение, необходимо за скъсване на пробата

Удължаване при скъсване (пределна деформация) – най-голямото възможно удължаване на пробата преди скъсване

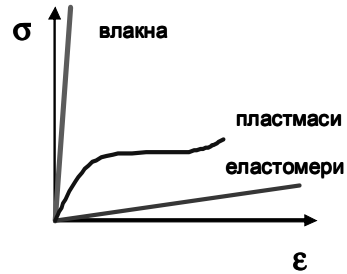


### Влакна

Висока степен на кристалност  
 Голяма якост на опън; голям модул на еластичност  
 ⇒ Малко удължаване при скъсване  
 Здрави, но крехки; изтегливи

### Еластомери

Аморфни; ниска степен на omрежване (~ 1%)  
 Малка якост на опън; малък модул на еластичност  
 ⇒ Голямо удължаване при скъсване  
 Еластични, жилави, подобни на гума.  
 Над 30 % полимерът става твърд и крехък.



Криви напрежение-деформация за различни видове полимери

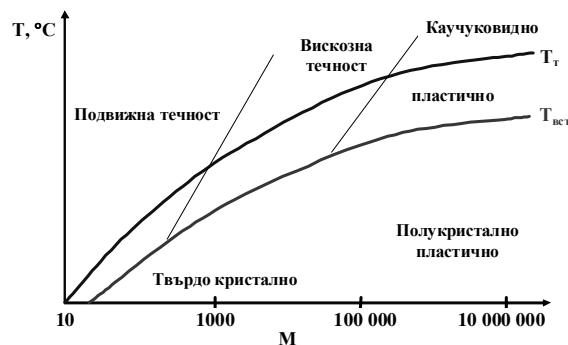
Тип полимер	Якост на опън, МПа	Модул на Young, МПа	Удължение при скъсване, %
Еластомер Естествен каучук	7-28 20.3	0.07-2.8 1.33	300-900
Пластмаса Полиетилен – HD Полиетилен - LD	14-84 37.1 15.4	70-3500 1190 252	20-200
Филм/влакно Найлон 6.6	70-700 70	700-7 000 2 000	10-50
Стомана	420	224 000	

### Пластмаси

Междинни показатели  
 Необратима еластичност;  
 могат да се моделират при подходящи условия - налягане и температура.

### Влияние на молекулната маса върху свойствата

- ↑ M →
- ↓ Разтворимост и скорост на разтваряне
  - ↑ Вискозитет на разтвора и стопилката
  - ↑ Термична стабилност; по-високи  $T_g$  и  $T_{вст}$
  - ↑ Якост на опън и модул на еластичност
  - ↑ Якост на удар и др. видове деформации
  - ↓ Удължение при скъсване (пределна деформация)



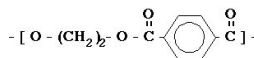
### Влияние на степента на кристалност върху свойствата

↑ Степен на кристалност →

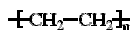
- ↓ Разтворимост
- Непрозрачни – различен индекс на пречупване на светлината от кристалните и аморфните области
- ↑ Плътност
- ↑ Барьерни свойства (малки молекули и йони не могат да дифундират през кристалните области)
- ↑ Якост на опън и модул на еластичност
- ↑ Якост на удар и др. видове деформации
- ↓ Удължение при скъсване (пределна деформация)
- ↑ Твърдост, ↓ Гъвкавост
- ↑ Химична резистентност



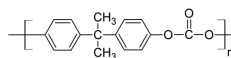
**Политетрафлуоретилен**  
- висока степен на кристалност,  
- бял, непрозрачен



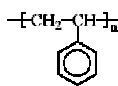
**Полиетилентерефталат**  
- висока степен на кристалност,  
- непрозрачен



**Полиетилен**  
• LDPE - ниска степен на кристалност, прозрачен  
• HDPE – висока степен на кристалност, непрозрачен (освен в тънък филм)



**Поликарбонат**  
- ниска степен на кристалност,  
- прозрачен



**Полистирен**  
- много ниска степен на кристалност,  
- прозрачен