

Тема 7 Агрегатні і фазові стани полімерів

1. Термодинамическое понятие фазы. Агрегатные состояния полимеров. Кристаллизация и плавление как фазовые переходы первого рода.
2. Физические состояния аморфных полимеров. Температуры стеклования и текучести.
3. Способность полимера к кристаллизации (регулярность цепи, гибкость, плотность упаковки молекул). Степень кристалличности. Надмолекулярные структуры.

4. Термомеханические кривые для аморфных полимеров.
5. Температура стеклования и химическое строение полимеров.
6. Высокоэластичное состояние.
7. Вязкотекучее состояние.
8. Вязкоупругость полимерных систем. Теория рептаций.
9. Реология полимеров. Релаксационные свойства полимеров.

Модель Гука

Ньютоновская жидкость

Модель Максвелла

Модель Фойгта

Объединенная модель.

Фаза:
макроскопическая физически
однородная часть системы,
отделённая от других частей
системы поверхностями
раздела.

Кристаллизация и плавление как фазовые переходы первого рода:

$$\Delta S = ?$$

$$\Delta H = ?$$

За счет чего энтальпия именно такова?

Кристаллизация может происходить в следующих случаях:

- при охлаждении расплавов полимеров;
- осаждении полимеров из растворов;
- непосредственно в процессе полимеризации;
- при растяжении аморфного полимера.

1958 год



Рис. 37. Сферолиты полиэтилена.

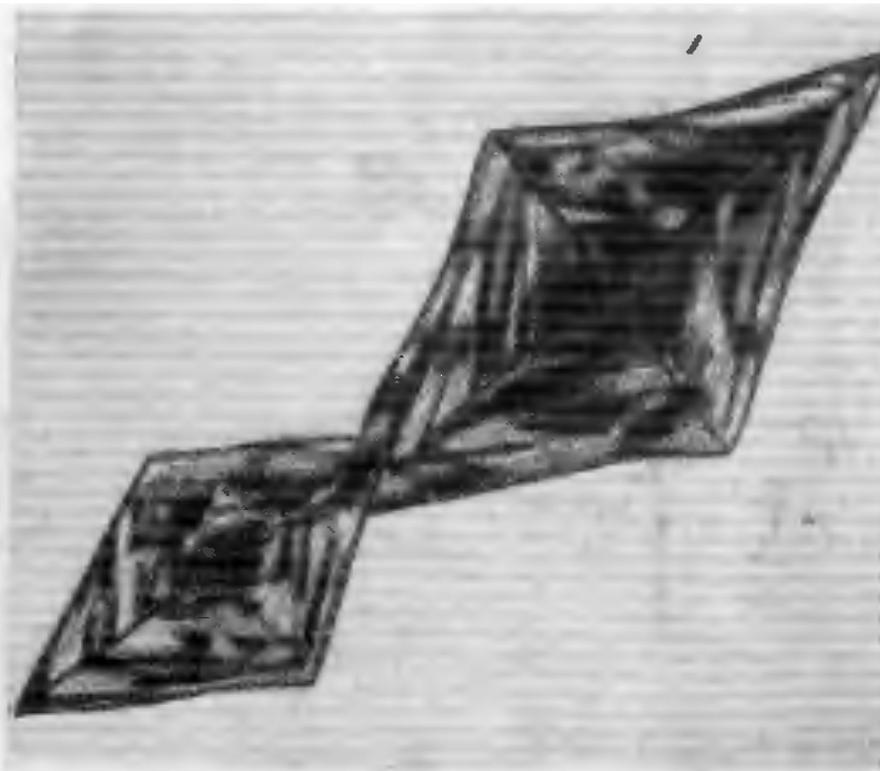


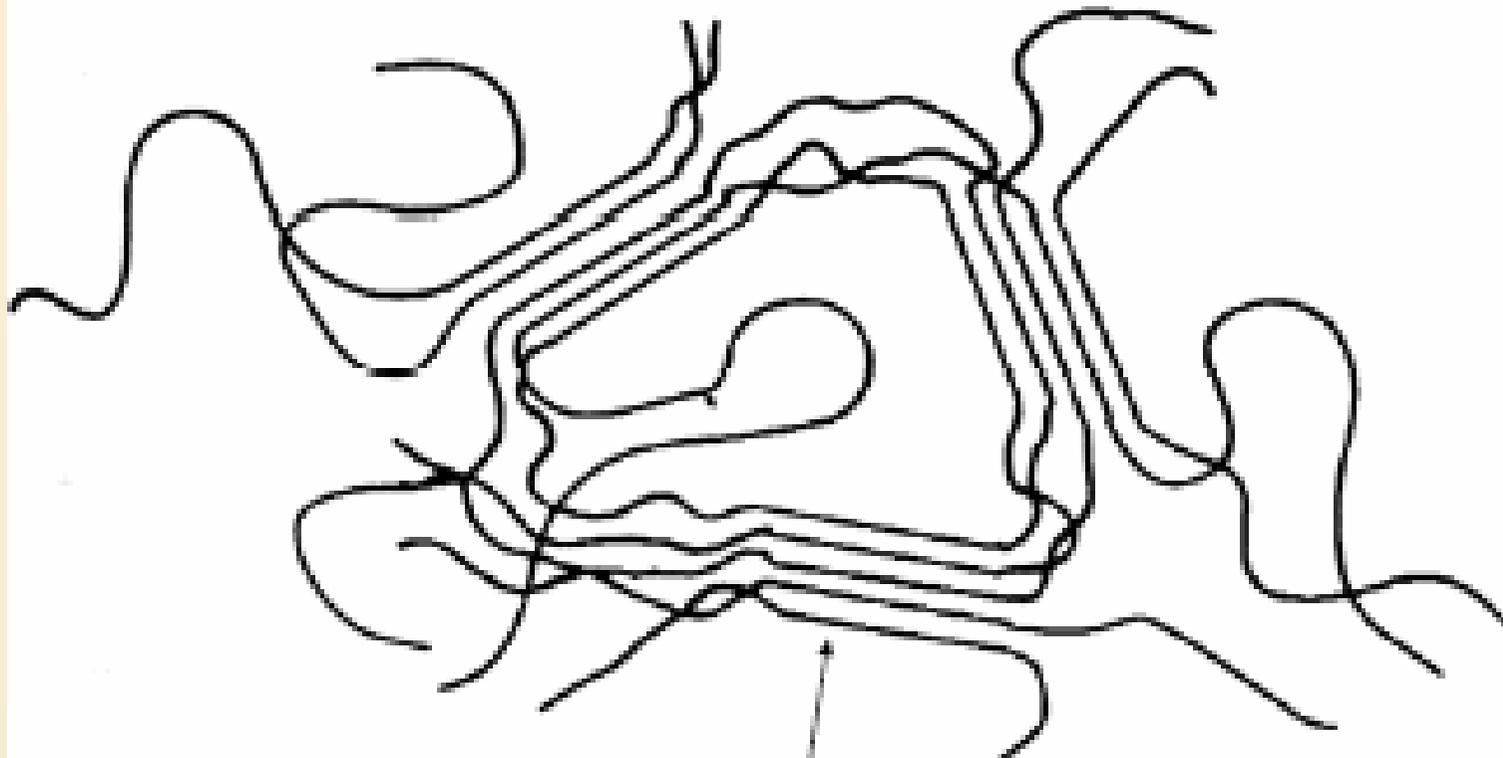
Рис. 38. Пластинчатые кристаллы полиэтилена.



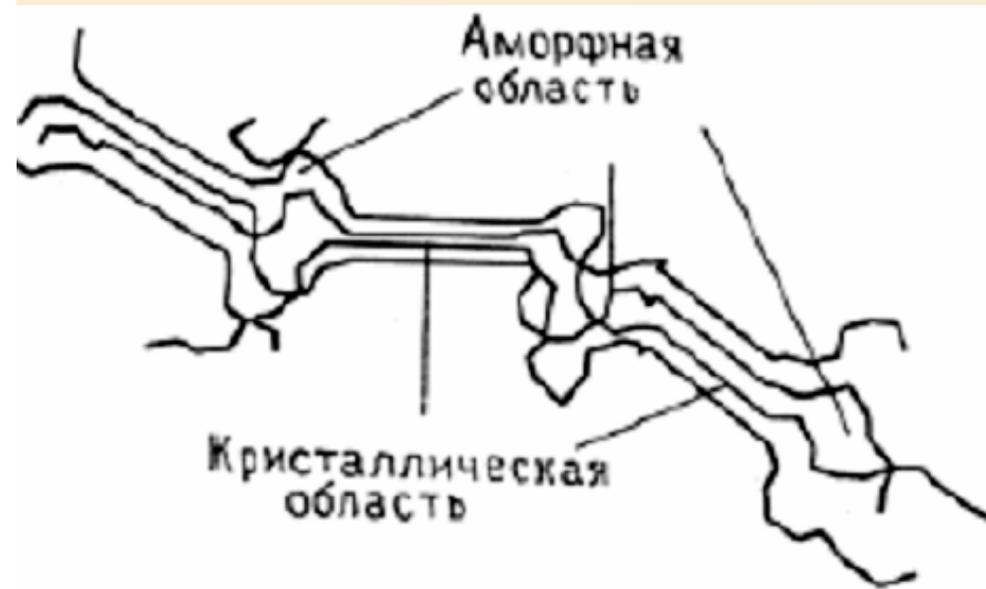
Рис. 39. Единичные кристаллы и сферолиты изотактического полибутилена.

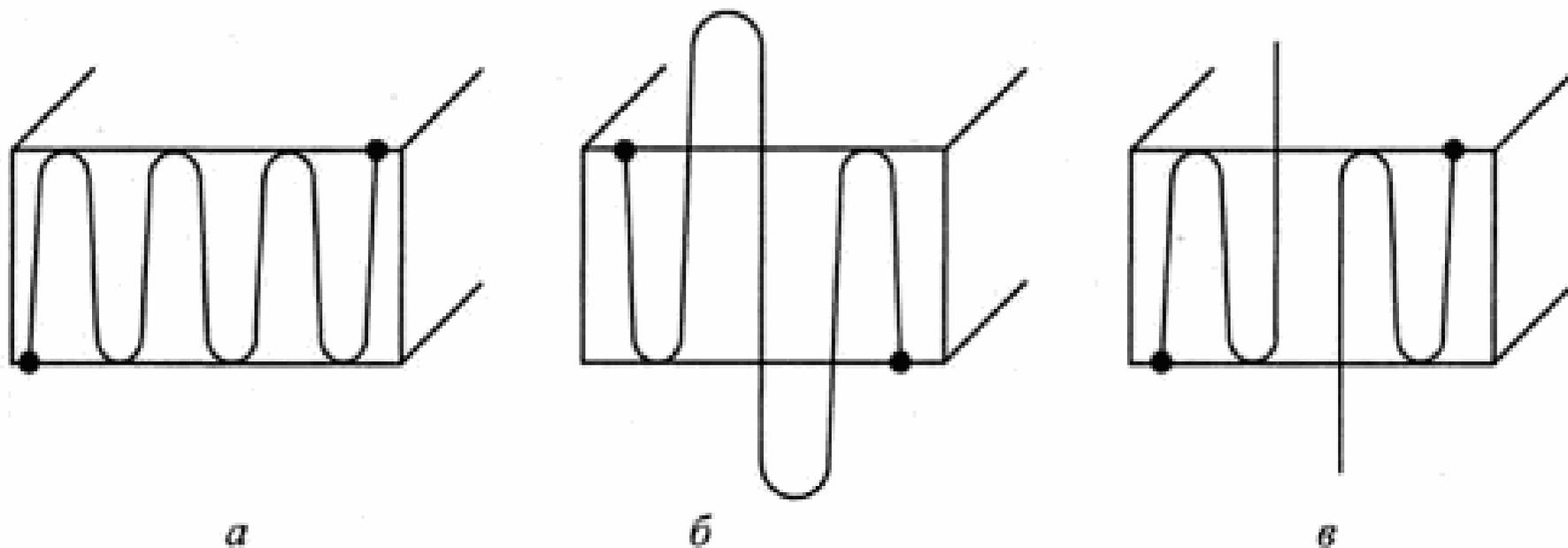
**Способность полимера к кристаллизации
(регулярность цепи, гибкость, плотность упаковки
молекул). Степень кристалличности.
Надмолекулярные структуры.**

Степень кристалличности

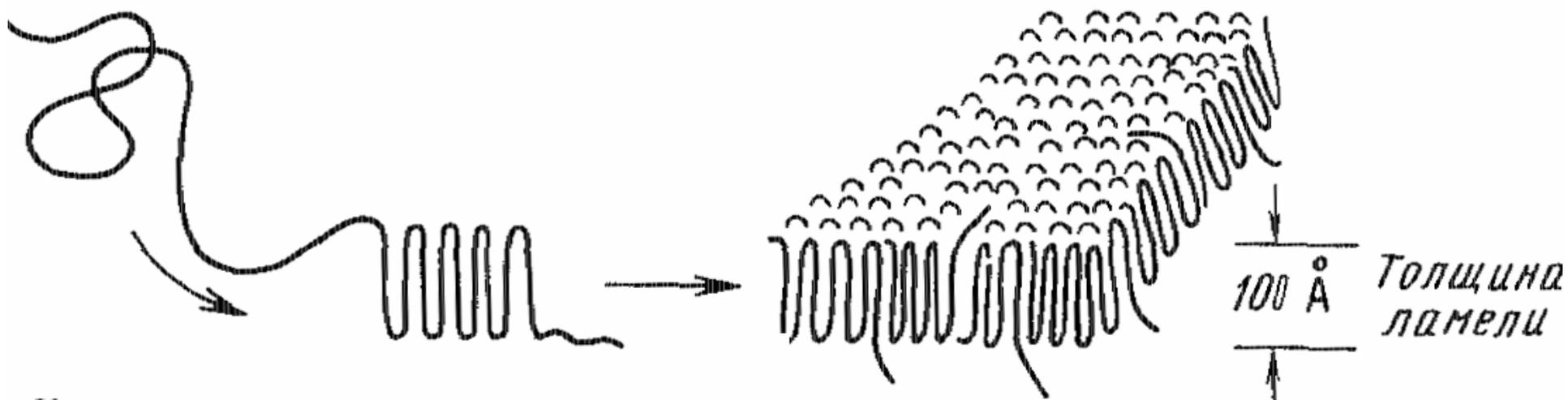


кристаллиты



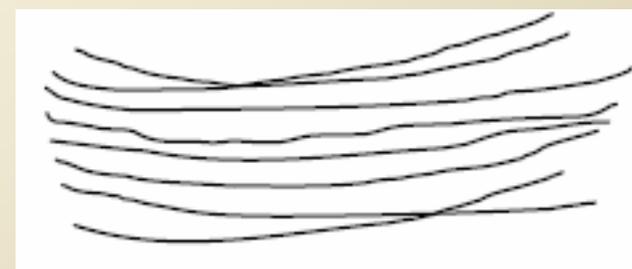
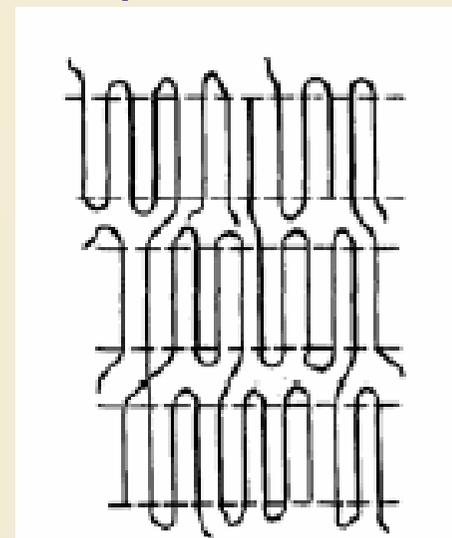
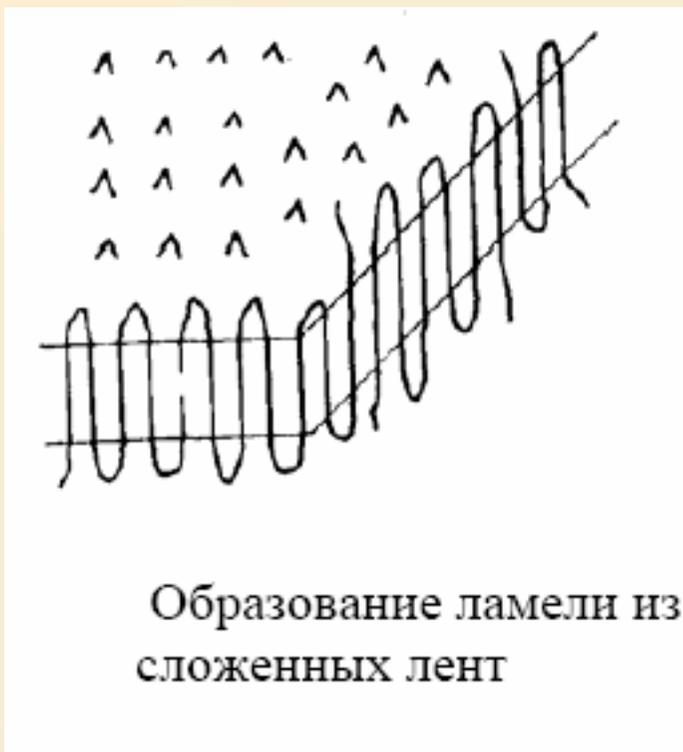


Складывание макромолекул в кристалле:
a – регулярное; *б, в* – нерегулярное



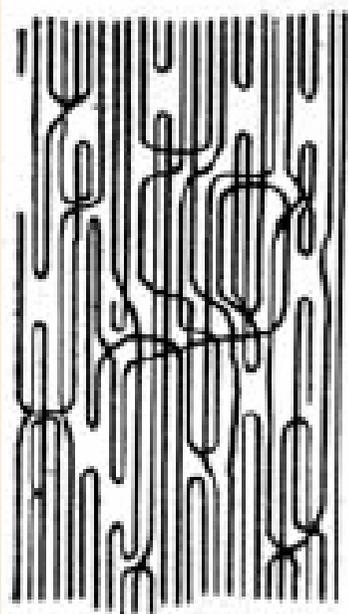
Пачки из развернутых глобул; линейных макромолекул

Пластинчатый и фибриллярный пути кристаллизации

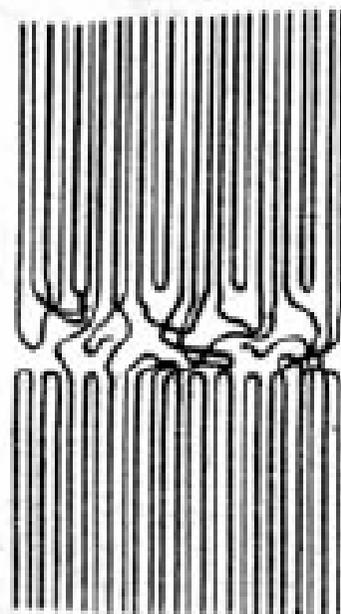


**Пачка – лента -
ламель**

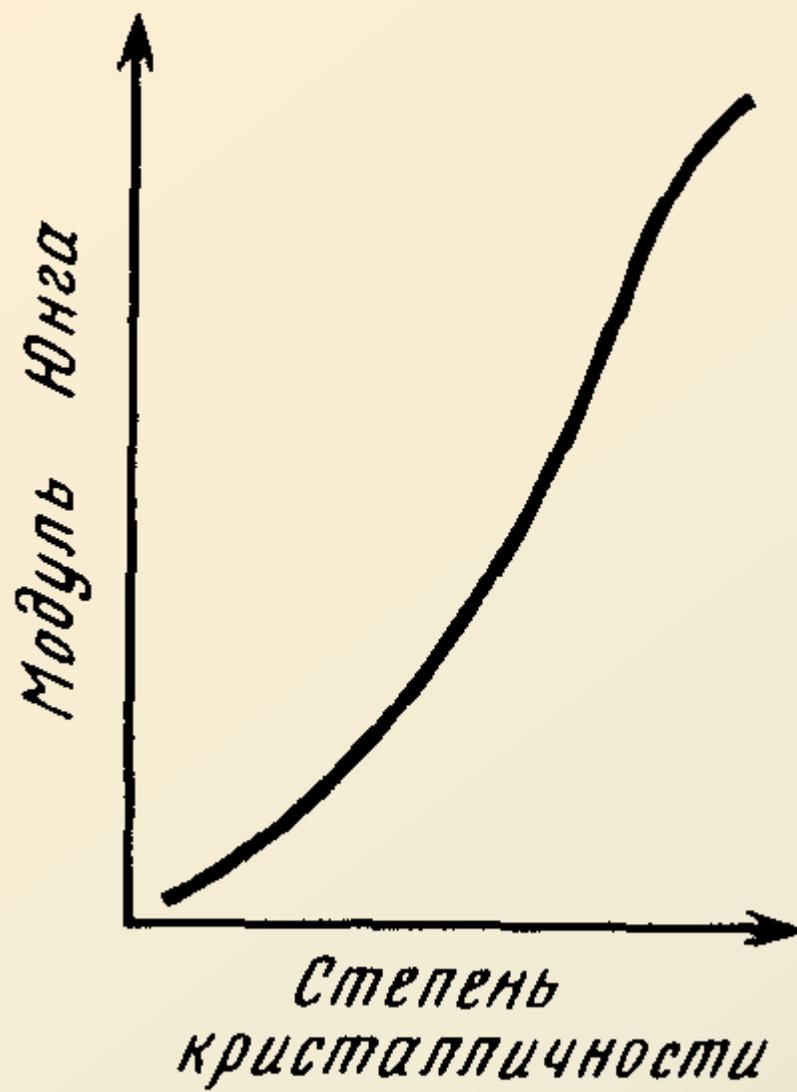
Ориентация кристаллитов при вытяжке и термообработке

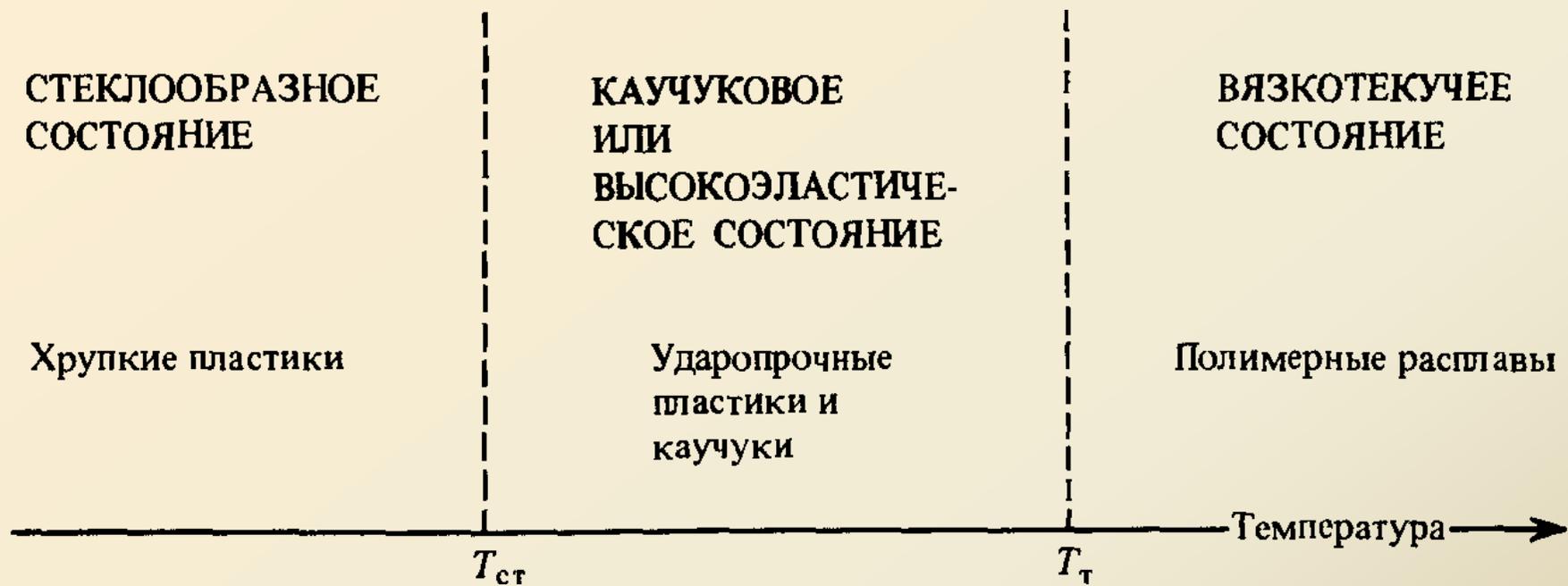


полиэтилен

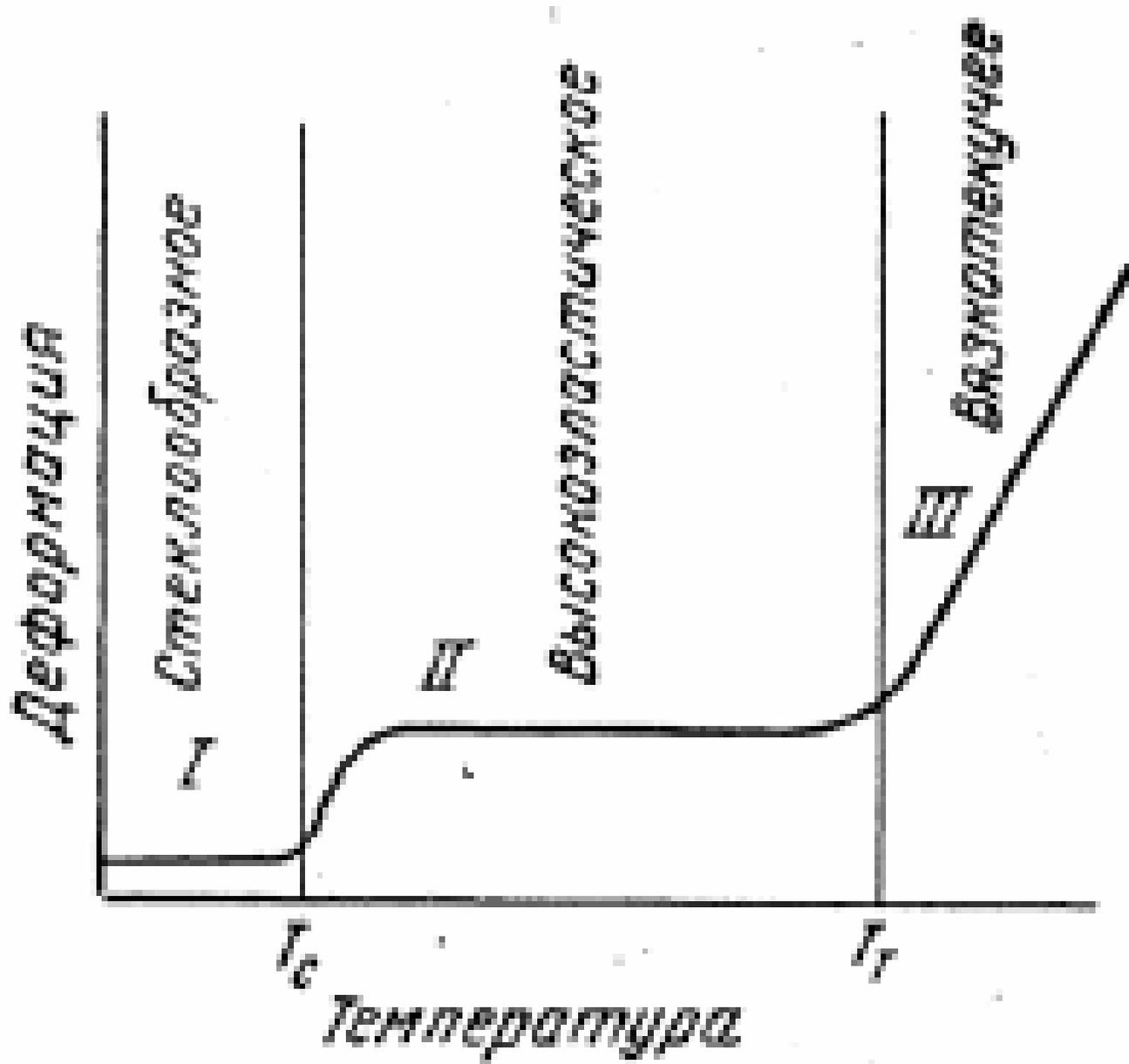


полиамид-6

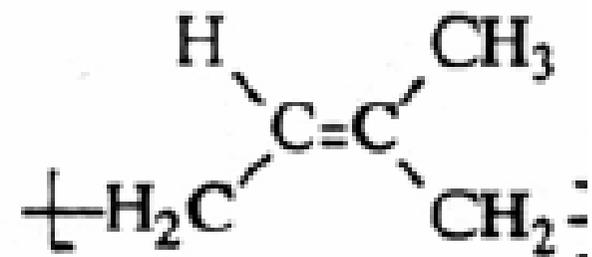
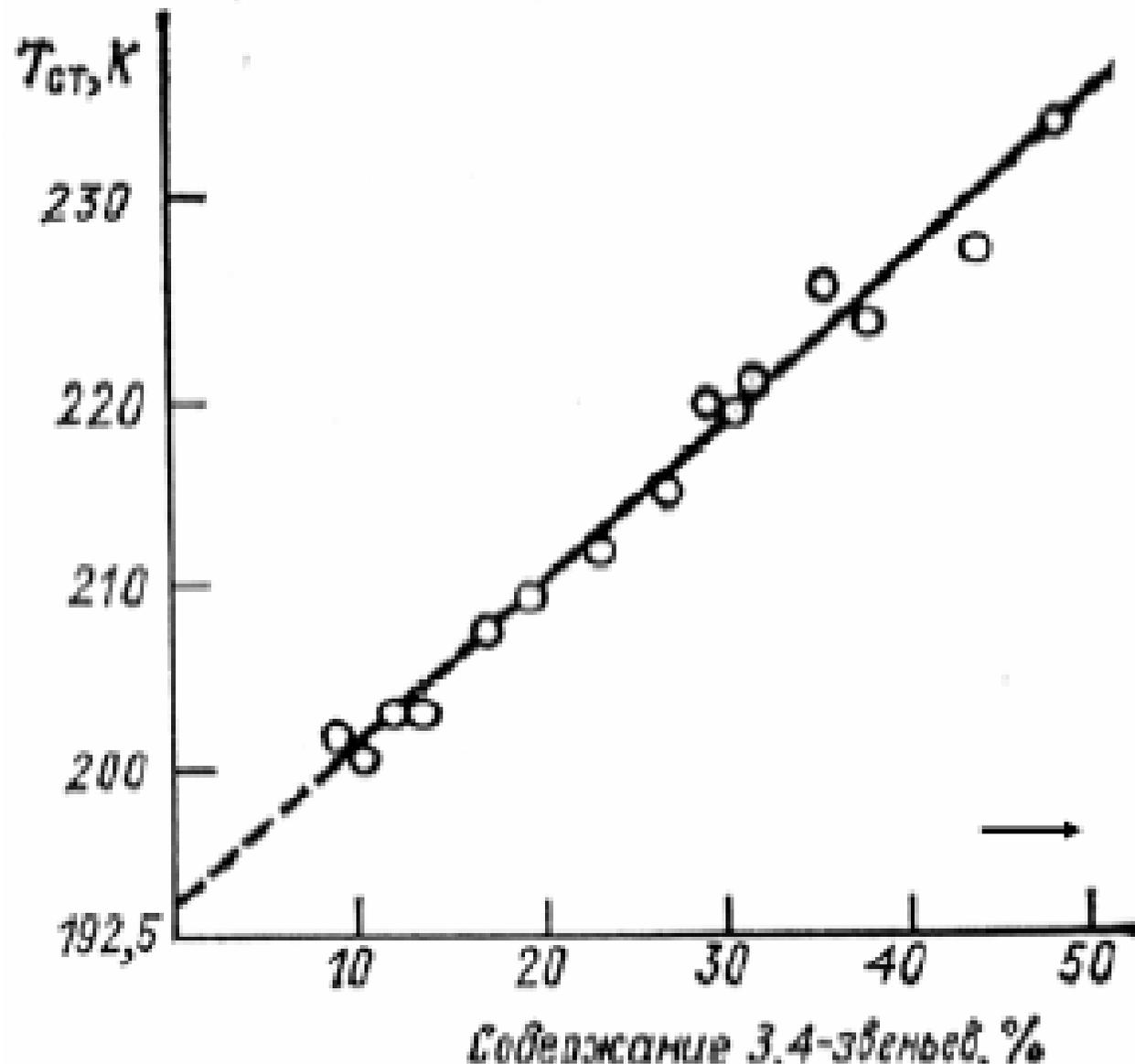




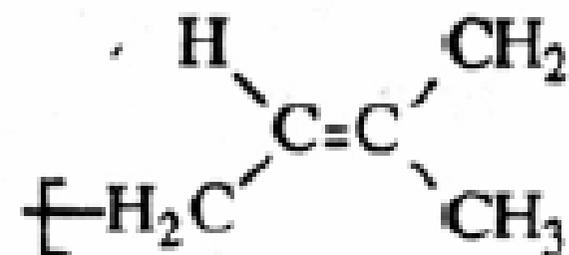




Связь $T_{ст}$ с жесткостью цепи



цис-1,4-Полиизопрен



транс-1,4-Полиизопрен

натуральный каучук $T_c = -70\text{ }^\circ\text{C}$,
полиизобутилен $T_c = -74\text{ }^\circ\text{C}$,
полибутадиен $T_c = -40\text{ }^\circ\text{C}$.

Высокая
кинетическая
гибкость

Сополимеры акрилонитрила и
бутадиена

СКН-18	$T_c = -50\text{ }^\circ\text{C}$,
СКН-26	$T_c = -30\text{ }^\circ\text{C}$,
СКН-40	$T_c = -20\text{ }^\circ\text{C}$.

Увеличение количества
полярных групп

Поливинил хлорид +80
Поливинилиденхлорид -17

Расположение полярных
групп

Боковые группы.

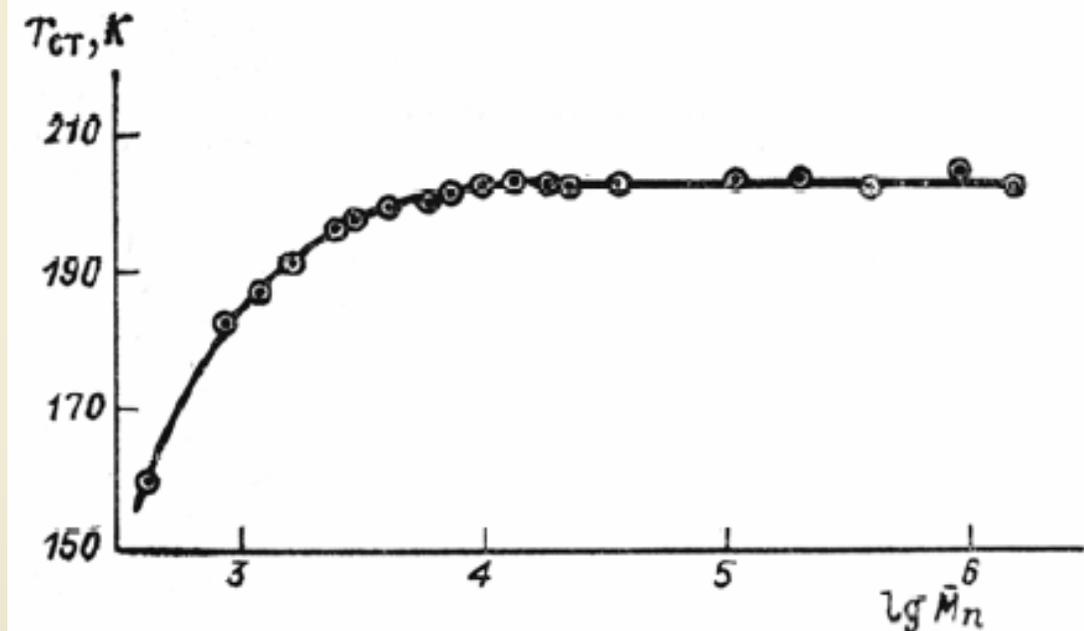
Сополимеры стирола и бутадиена

СКС-10	$T_c = -80\text{ }^\circ\text{C},$
СКС-30	$T_c = -72\text{ }^\circ\text{C},$
СКС-60	$T_c = -24\text{ }^\circ\text{C},$
СКС-70	$T_c = -4\text{ }^\circ\text{C},$
СКС-80	$T_c = +34\text{ }^\circ\text{C}.$

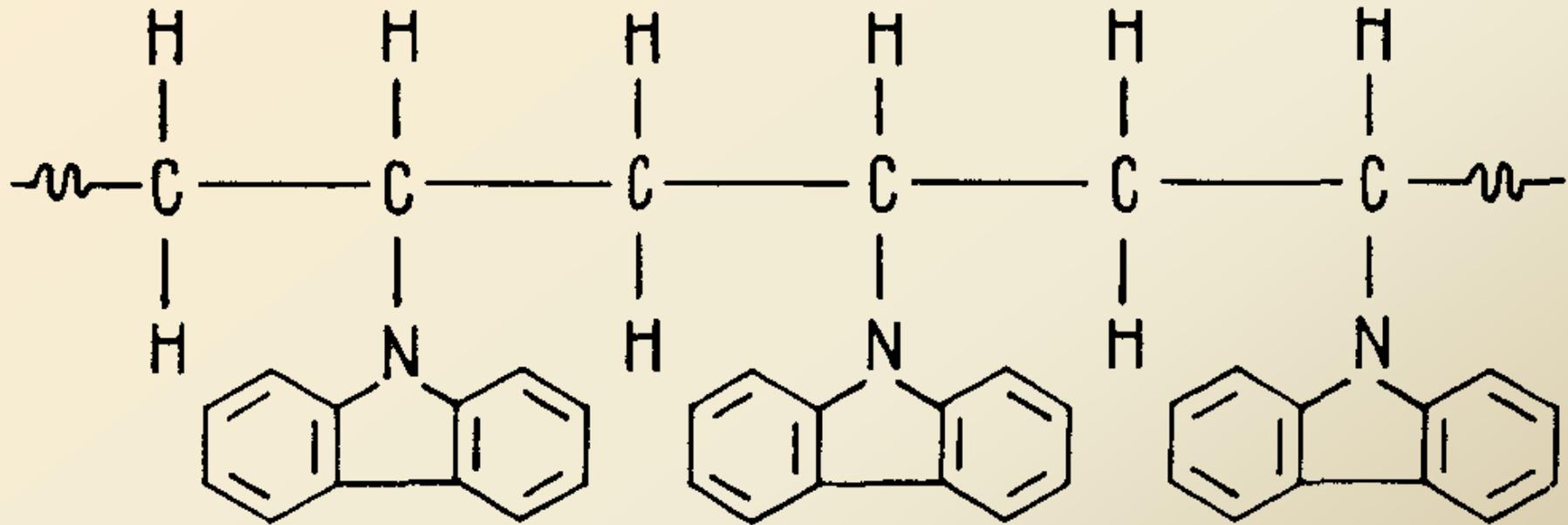
Молекулярная масса

$$T_c = T_c^0 - \frac{K}{M}$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_c^\infty} + \frac{A}{M}$$



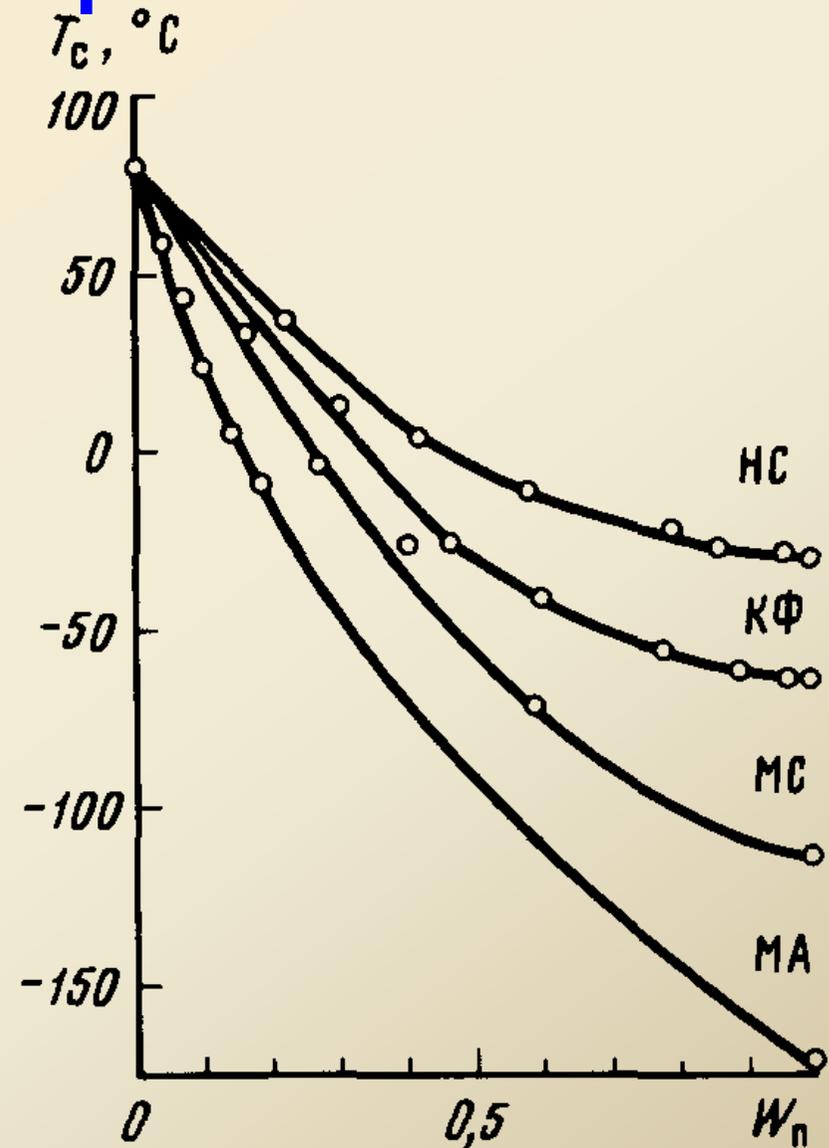
**Какова, по вашему мнению,
температура стеклования
поливинилкарбазола?**



Введение пластификаторов

Температура стеклования полистирола в присутствии

НС – нафтилсалицилата,
КФ – трикрезилфосфата,
МС – метилсалицилата,
МА – метилацетата



Температура стеклования сополимеров

$$\frac{1}{T_{AB}} = \frac{w_A}{T_A} + \frac{w_B}{T_B}$$

Температура стеклования и температура плавления

$$0.5 < T_c / T_{i\ddot{e}} < 0.67$$

Условия проявления высокоэластичности:

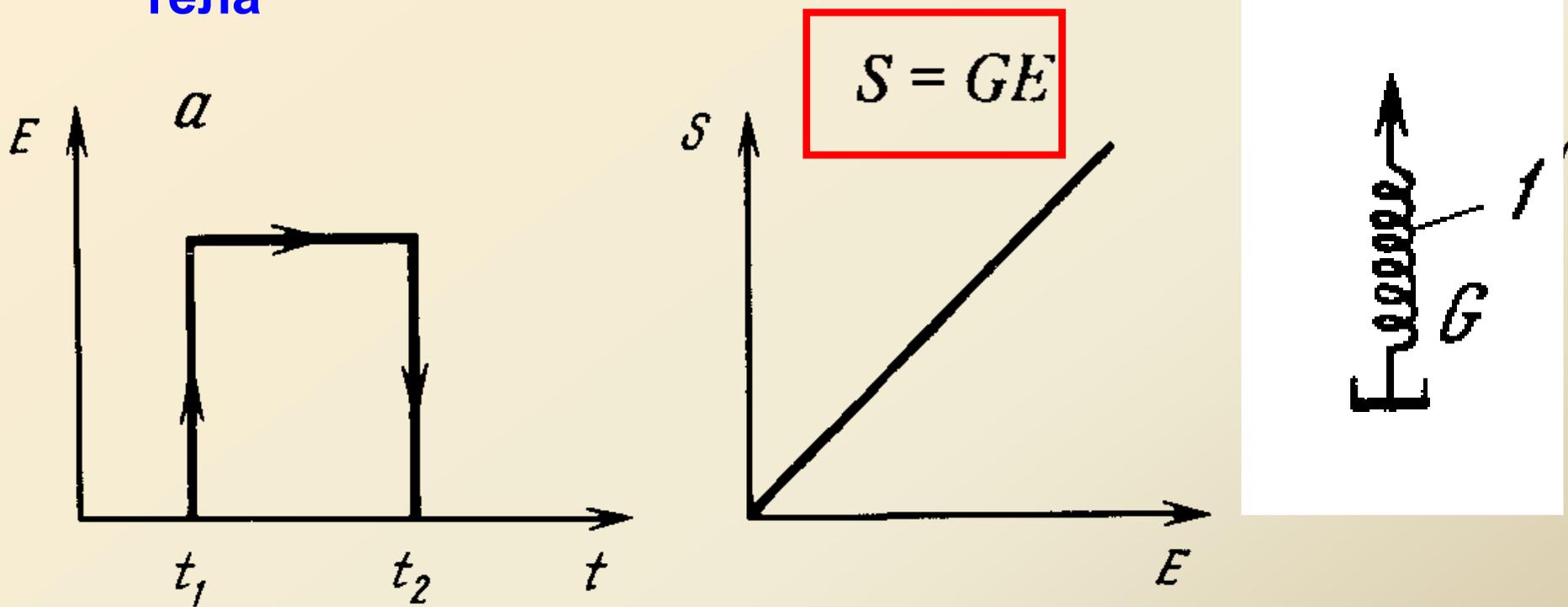
- 1) высокая гибкость макромолекул и их энергичное тепловое движение ($T > T_c$);
- 2) высокая степень полимеризации;
- 3) соединение макромолекул химическими поперечными связями с образованием пространственной сетки;
- 4) минимальное межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами (низкая энергия когезии);
- 5) минимальная степень кристаллизации полимера.

Вязкотекучее состояние

**Особенности течения полимерных
жидкостей**

Реология полимерных материалов

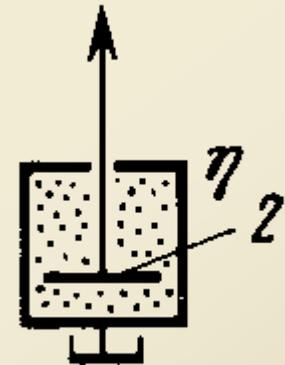
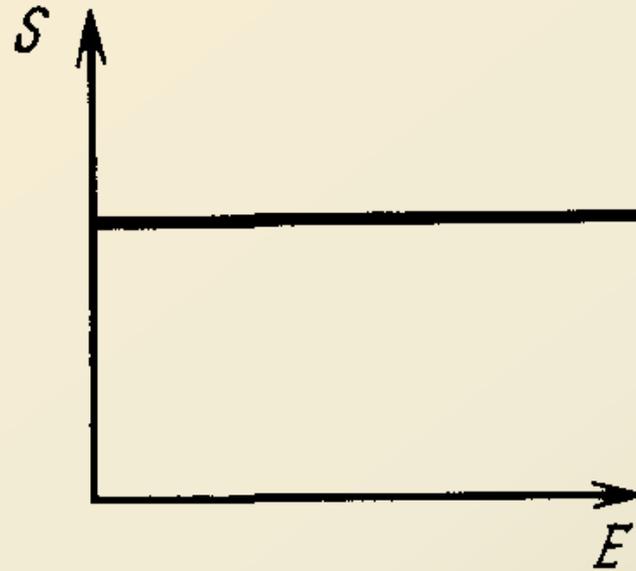
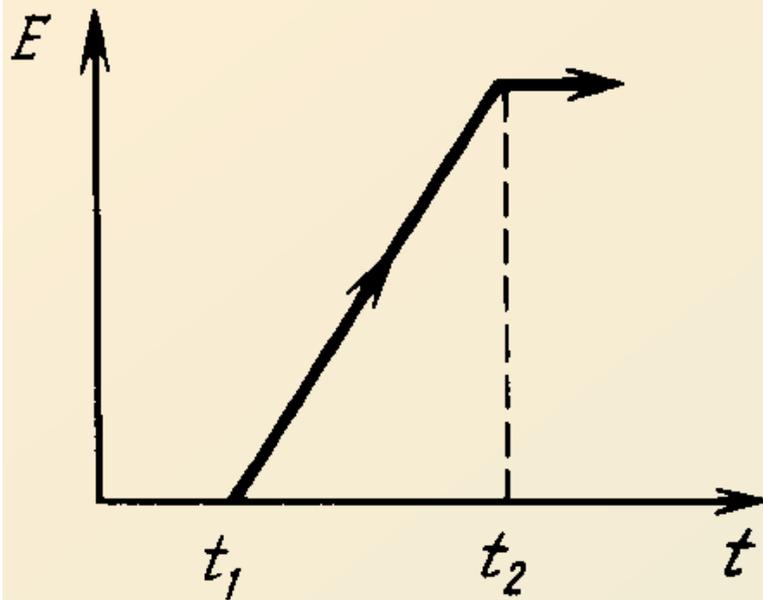
1. Закон Гука – модель идеального твердого тела



S – напряжение, **E** - деформация

$$E = S / G$$

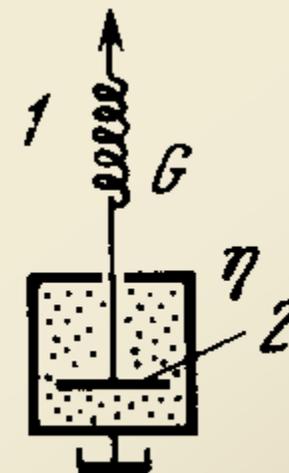
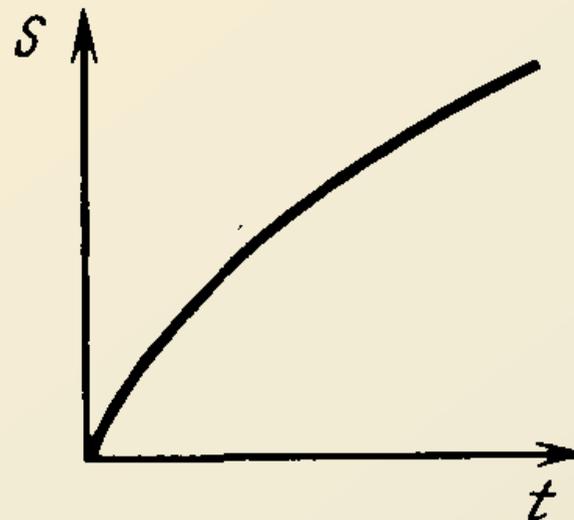
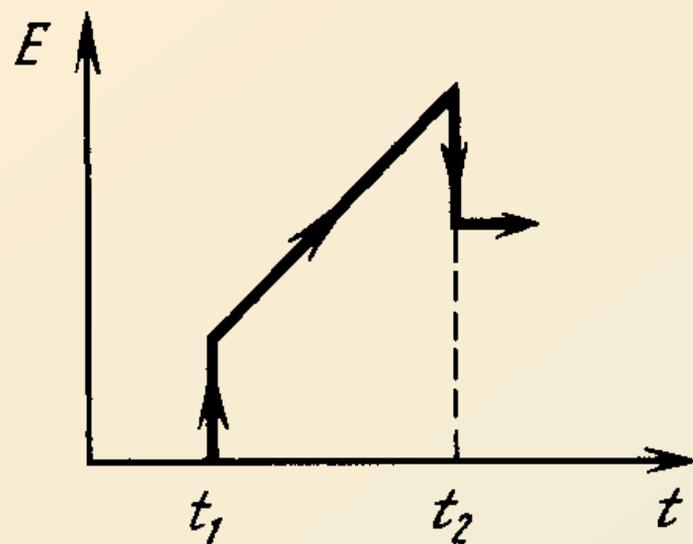
2. Закон Ньютона – течение идеальной жидкости



$$S = \frac{dE}{dt} \eta$$

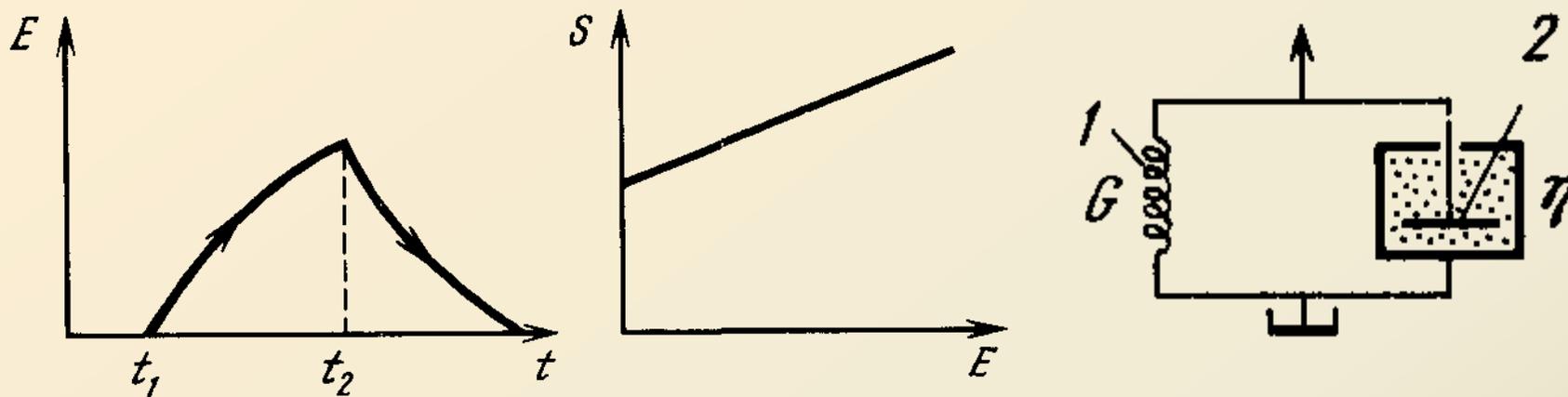
$$E = (S / \eta) * t$$

3. Модель вязкоупругости Максвелла (медь, свинец...)



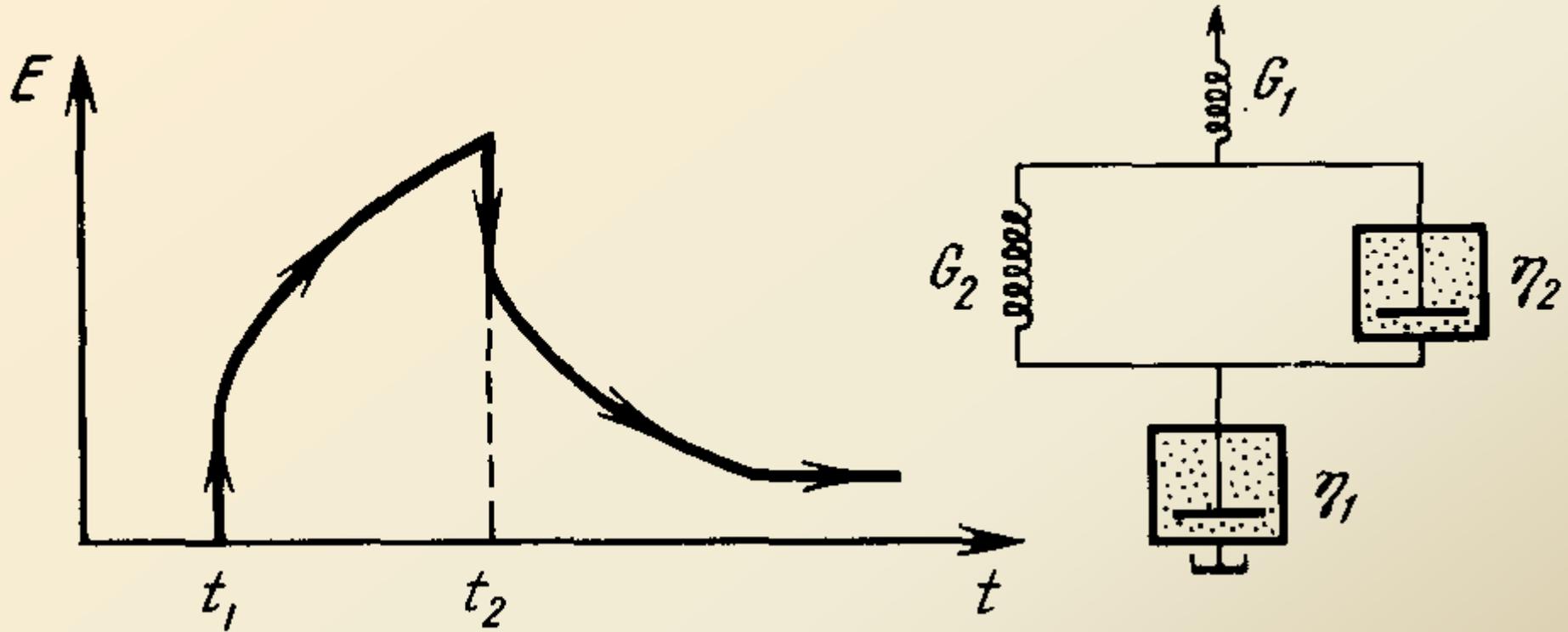
$$\begin{aligned} E_{\text{Максвелл}} &= E_{\text{Гук}} + E_{\text{Ньютона}} = \\ &= (S / G) + (S / \eta) * t \end{aligned}$$

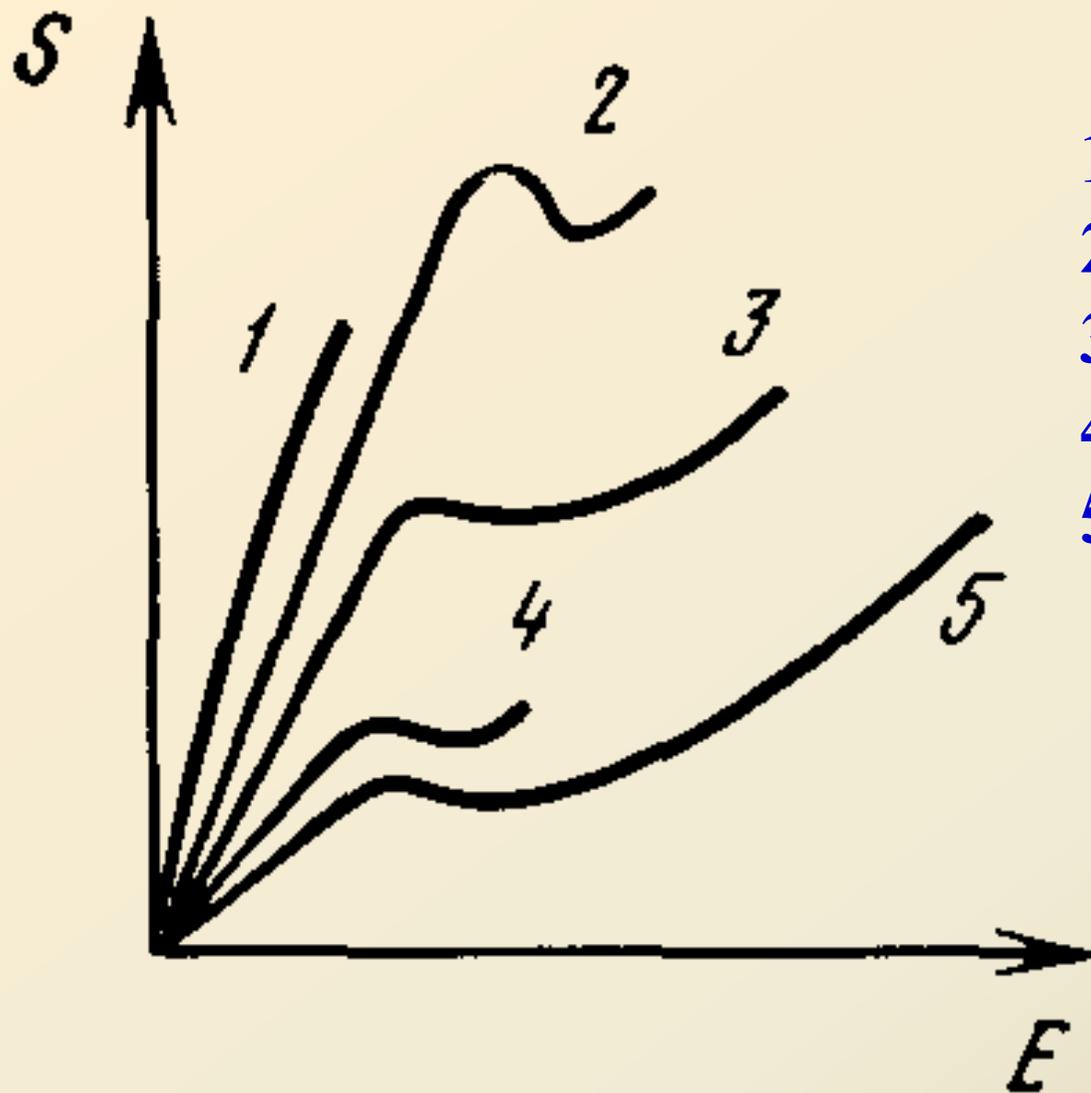
4. Модель вязкоупругости Кельвина-Фойгта (каучук)



$$\begin{aligned} S_{\text{Фойгт}} &= S_{\text{Гук}} + S_{\text{Ньютона}} = \\ &= G * E + \eta * (dE/dt) \end{aligned}$$

5. Объединенная модель вязкоупругости полимерных систем (модель Бюргера)





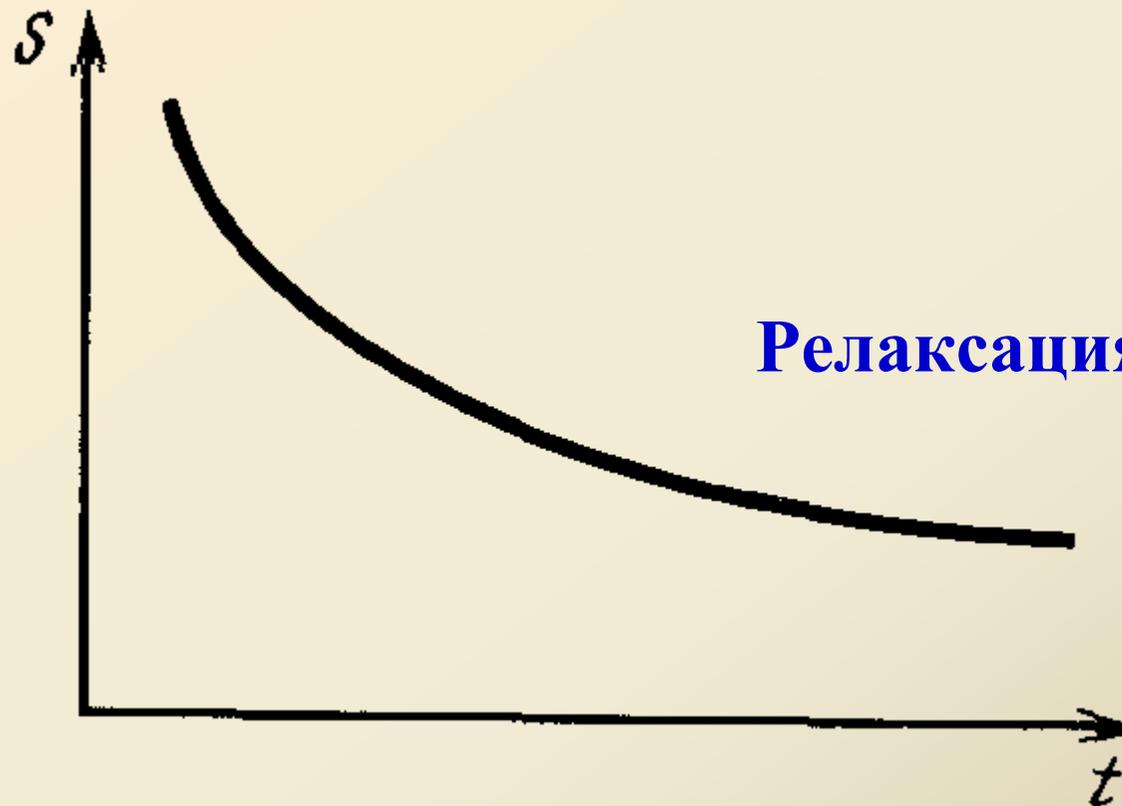
- 1: твердый и хрупкий**
- 2: твердый и прочный**
- 3: твердый и вязкий**
- 4: мягкий и непрочный**
- 5: мягкий и вязкий**

Классификация полимеров на основе их механического поведения

Классификация	Кристалличность	Температура эксплуатации	Типичный пример
Твердый и хрупкий	Аморфный	Ниже T_c	Хрупкие пластики (полистирол)
Твердый и прочный	Высококристаллический	”	Прочные волокна (наилон)
Твердый и вязкий	Частично кристаллический	Выше T_c	Прочные пластики (полиэтилен)
Мягкий и непрочный	Аморфный	”	Несшитые эластомеры (полиизобутилен)
Мягкий и вязкий	—	”	Сшитые эластомеры (вулканизированный каучук)

Релаксационные явления в полимерах

Деформация ϵ постоянна



Релаксация напряжения

Релаксационные явления в полимерах

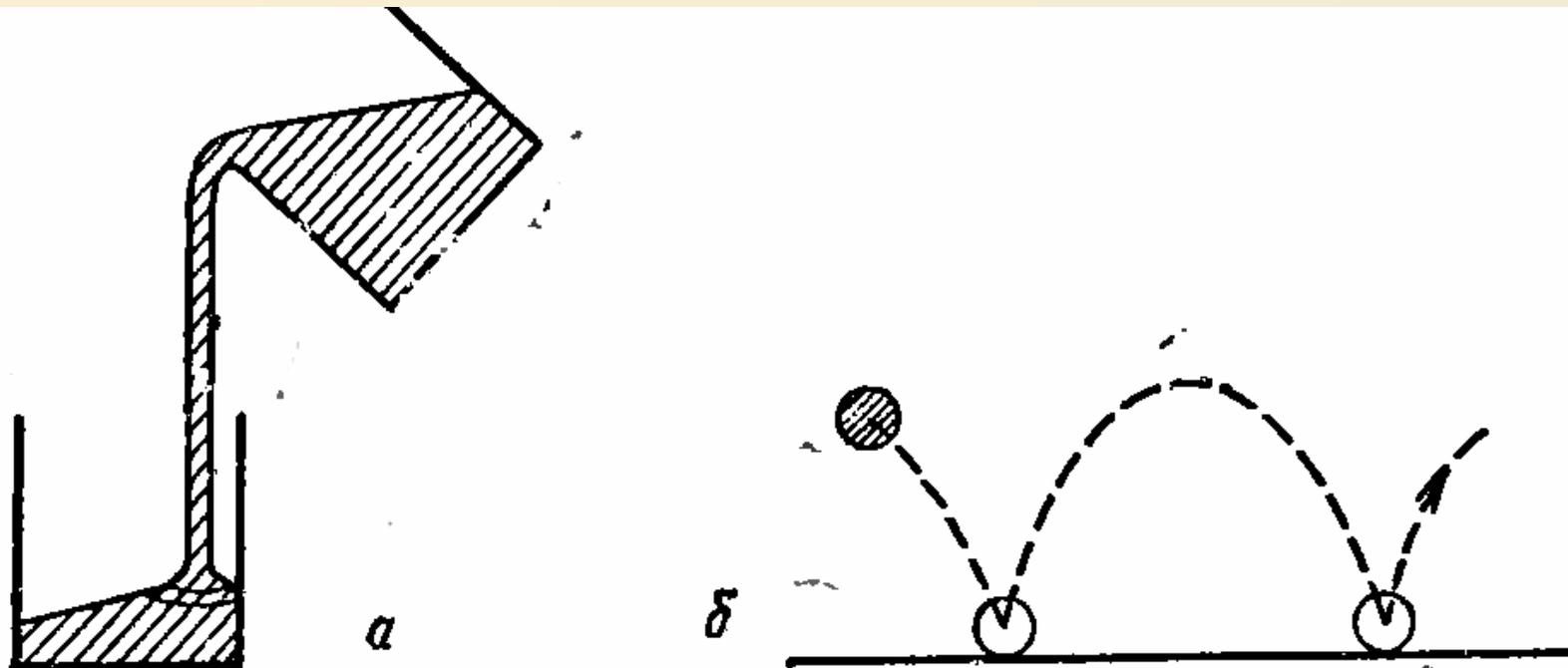


Механизм вязкого течения полимеров заключается в скольжении цепей друг относительно друга путем перемещения отдельных сегментов из одного равновесного положения в другое в результате теплового движения. Наличие внешней силы приводит к преимущественному перемещению сегментов в направлении силы, макромолекулы перестраиваются, вытягиваются и смещаются, а полимер в целом течет в направлении силы. При больших напряжениях возможны разрывы макромолекул с образованием свободных радикалов.

**И Винни-Пух полез из норы... Спустя некоторое время на воле
оказался его нос... потом уши... потом передние лапы...
потом плечн... а потом...**

***А. А. Милн*
«Винни-Пух и все-все-все»**

Вязкоупругость



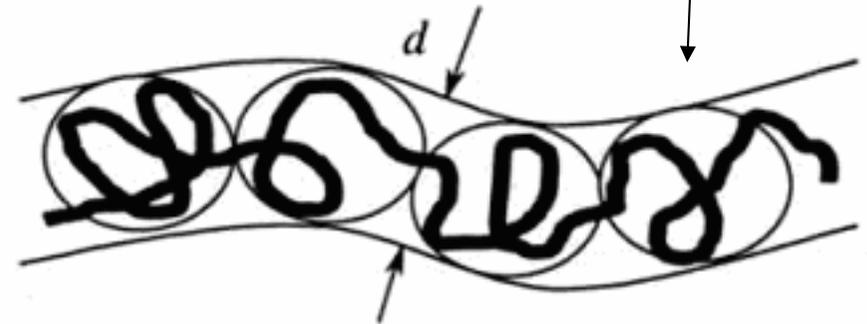
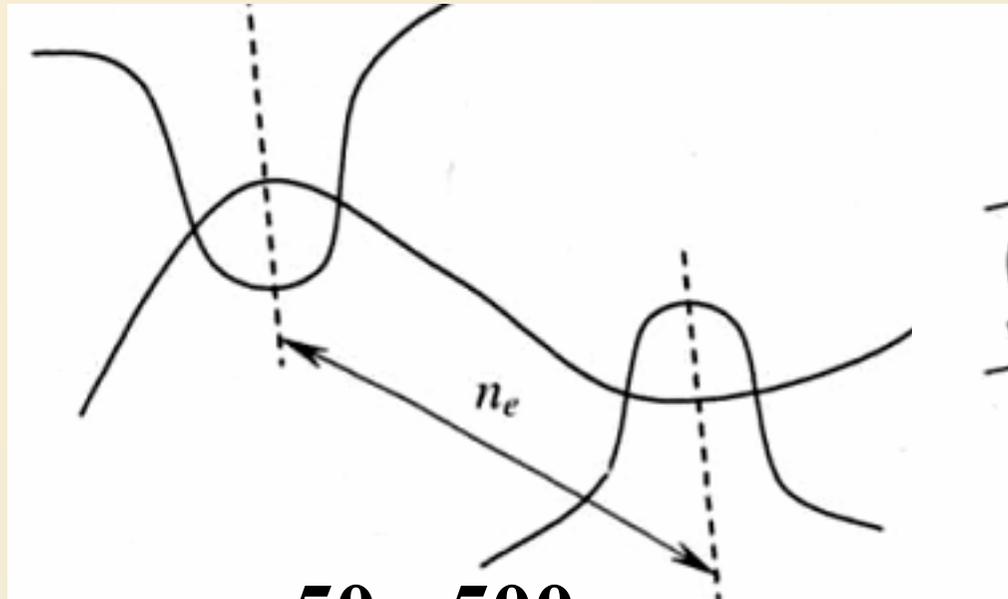
Силикон вытекает из сосуда (а), с другой стороны — силиконовый мячик обладает прыгучестью (б)

Теория рептации

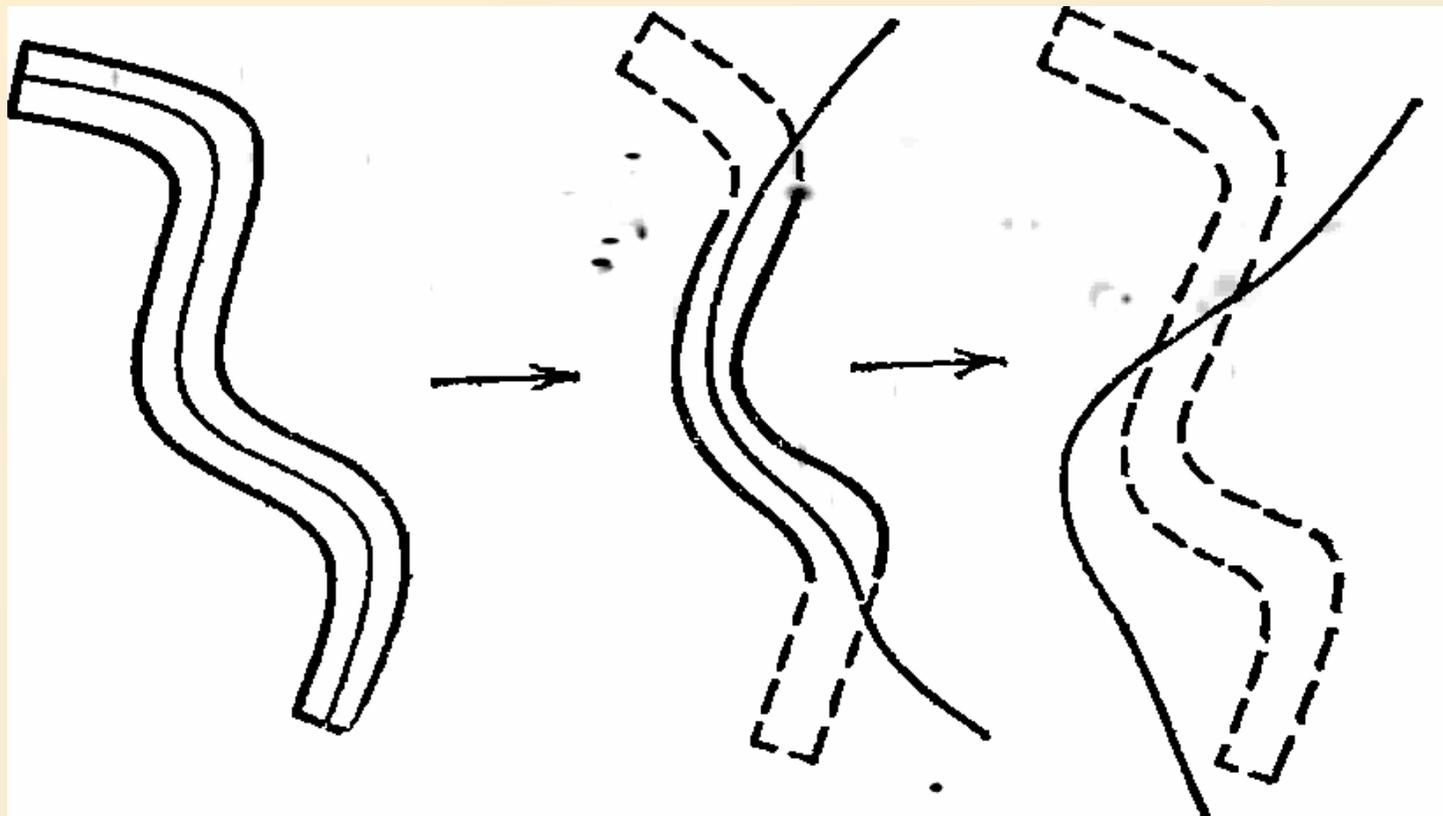
Модель вязкоупругой жидкости:

- а) сплошная сетка зацеплений;
- б) «уж в куче хвостов»

Блоб



$$n_e = 50 - 500$$



Время релаксации –
это...

$$\eta \sim M^3$$

Треба розуміти і знати:

- фазові стани полімерів,
- умови та способи кристалізації полімерів, ступінь кристалічності,
- фізичні стани аморфних полімерів, термомеханічні криві, температури склування (в тому числі, для співполімерів) та текучості, чинники, що впливають на ці температури,
- умови перебування полімеру у вискоеластичному стані,
- в'язкопружність, загальні уявлення про теорію рептацій,
- реологія (моделі Гука, Максвелла, Ньютона, Бюргера, Фойгта),
- релаксаційні явища.