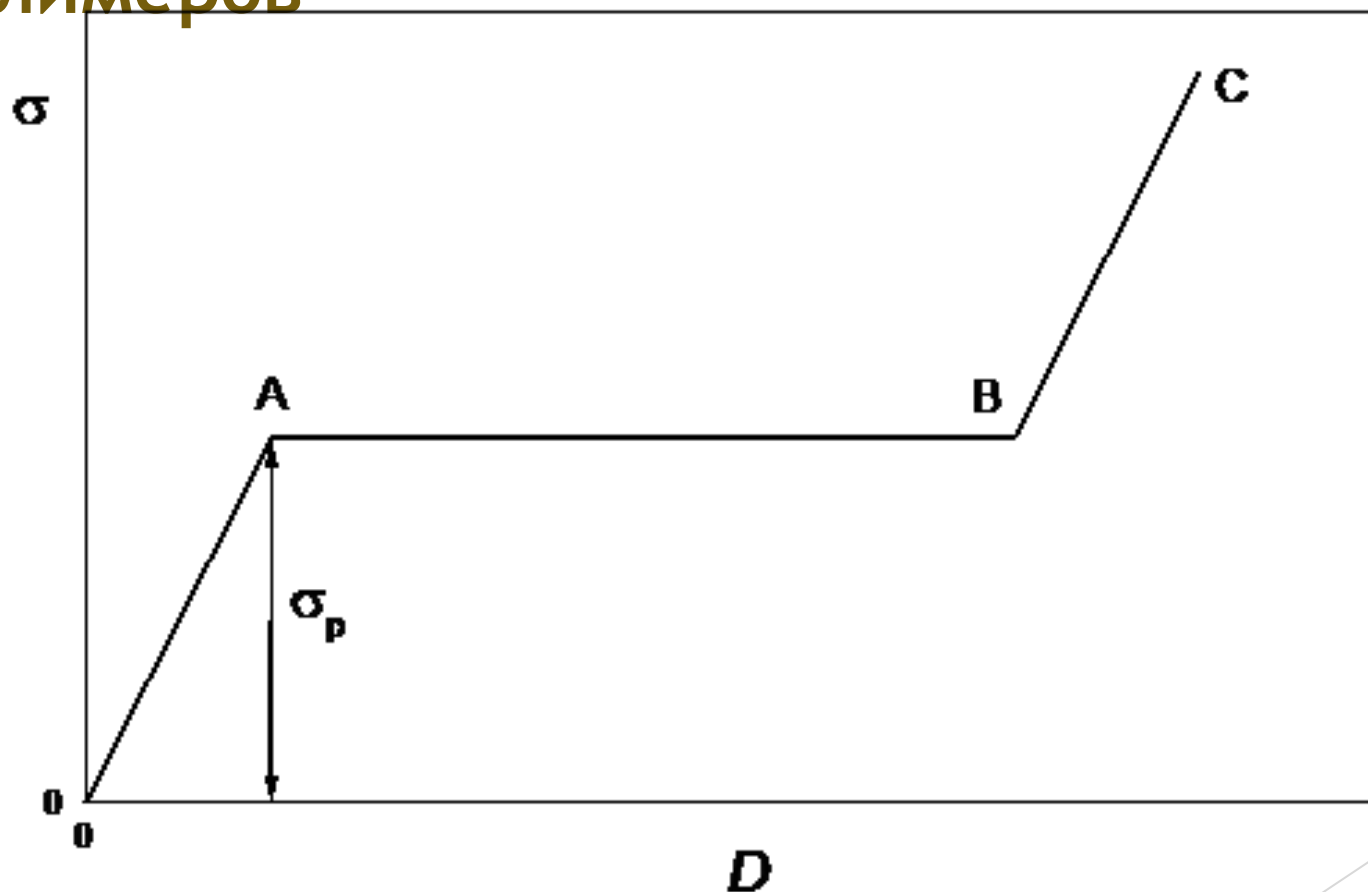


Деформация аморфных и кристаллических полимеров

Характер деформации кристаллических полимеров



Зависимость напряжения σ от
растяжения D для кристаллического
полимера

Характер деформации аморфных полимеров

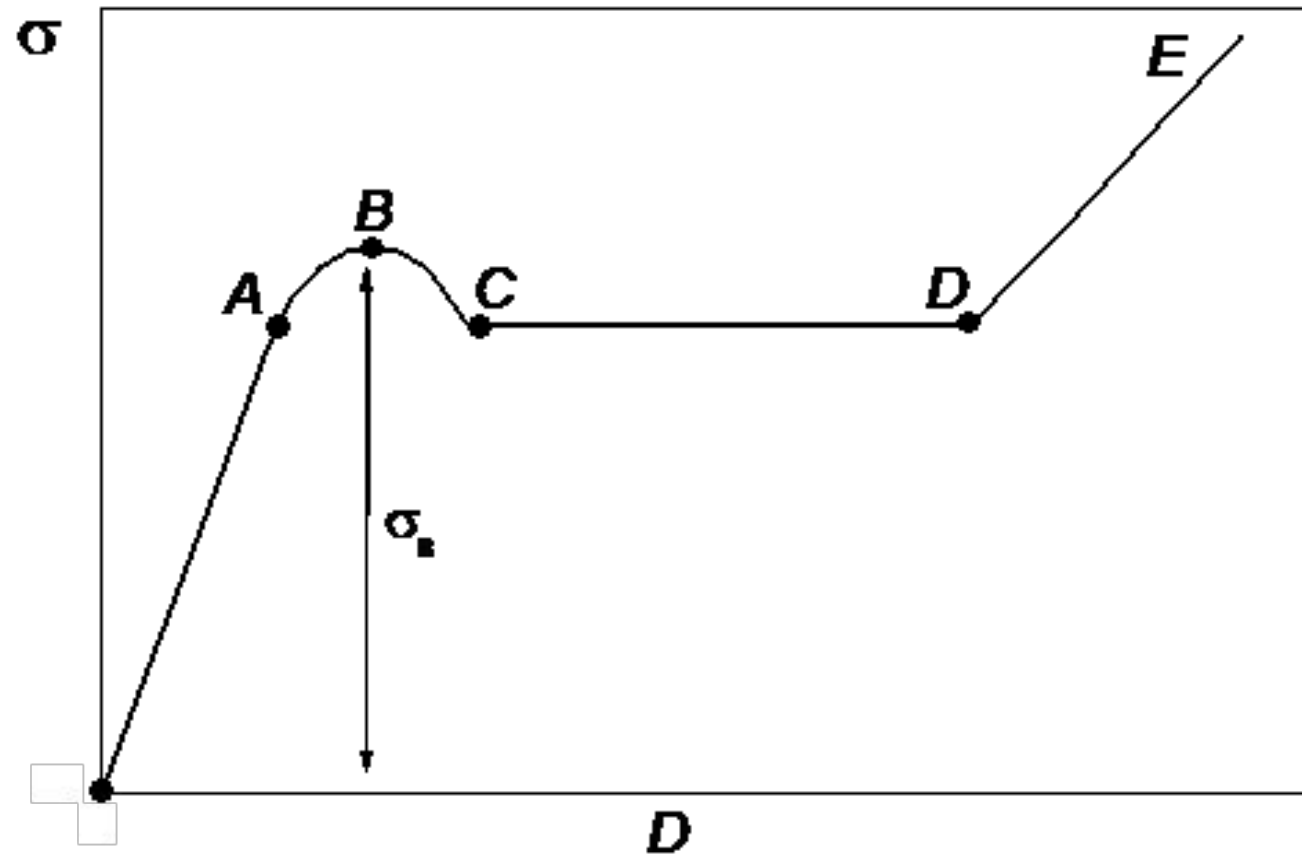


Рис. 1. Зависимость напряжения σ от деформации D для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии

Набухание и растворение полимеров

- ▶ Особенность растворения полимеров - наличие промежуточной стадии - набухания. Максимальная степень набухания обуславливается природой полимера и низкомолекулярной жидкости, условиями набухания, значением СК.
- ▶ Степень набухания

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

- ▶ Ограниченное набухание (двухфазная система)
- ▶ Неограниченное набухание (истинный раствор)

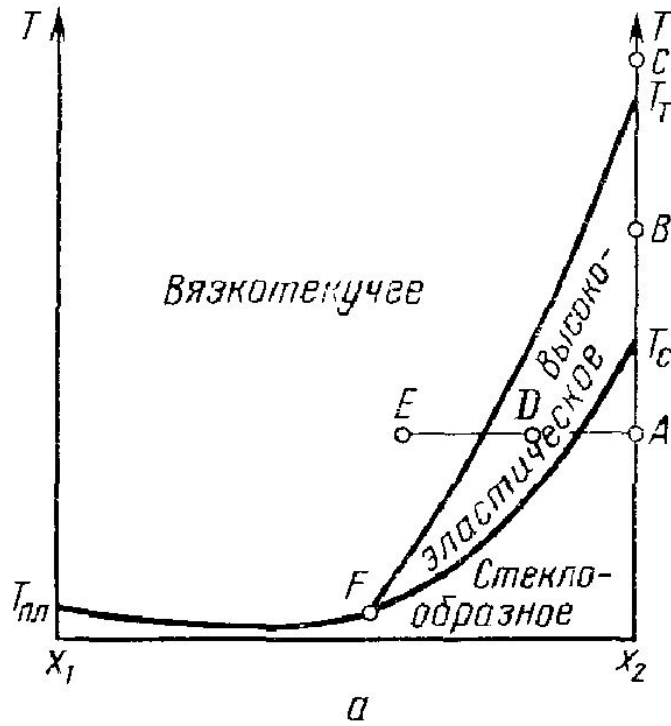
Механизм растворения

- ▶ При повышении температуры системы полимер/растворитель или увеличении концентрации растворителя связи между макромолекулами нарушаются и при достаточной гибкости цепей ограниченное набухание переходит в неограниченное (растворение). При этом макромолекулы полимера, пластифицированные растворителем, проникающим в надмолекулярную структуру полимера, переходят в вязко-текучее состояние, образуя истинный раствор.
- ▶ Растворение полимеров протекает медленно

Факторы, влияющие на способность полимера растворяться

- ▶ Природа полимера и растворителя
- ▶ Подвижность и гибкость цепи полимера
- ▶ Молекулярная масса
- ▶ Структура
- ▶ Сшивки
- ▶ Температура

Диаграмма физических состояний бинарной системы полимер - растворитель в областях:

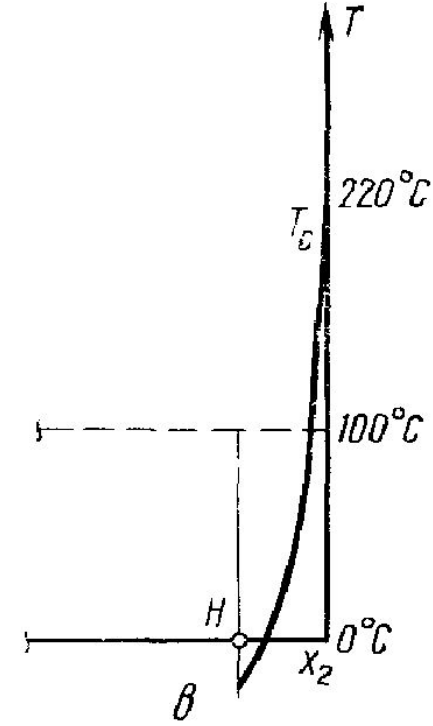


X_2 - 100% полимера

Неограниченного смешения

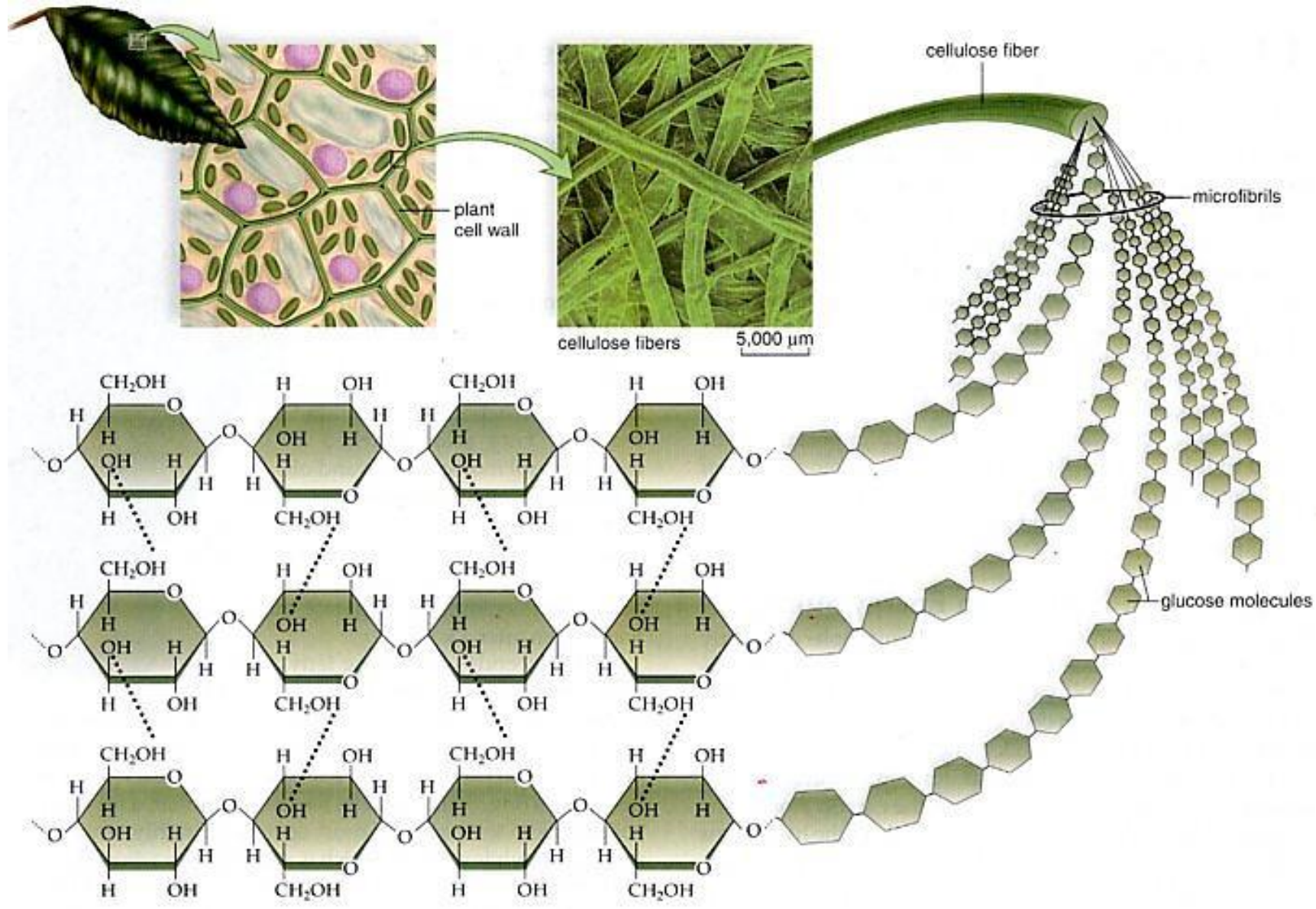


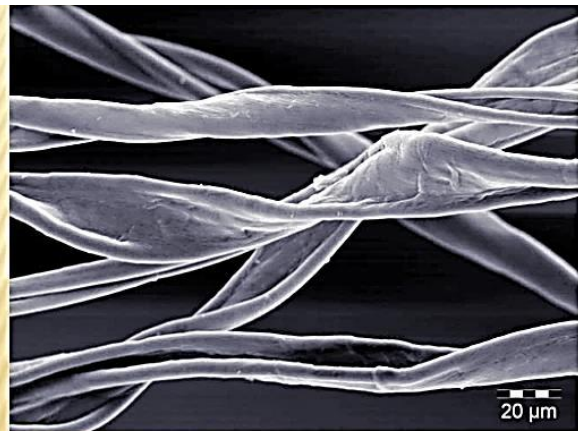
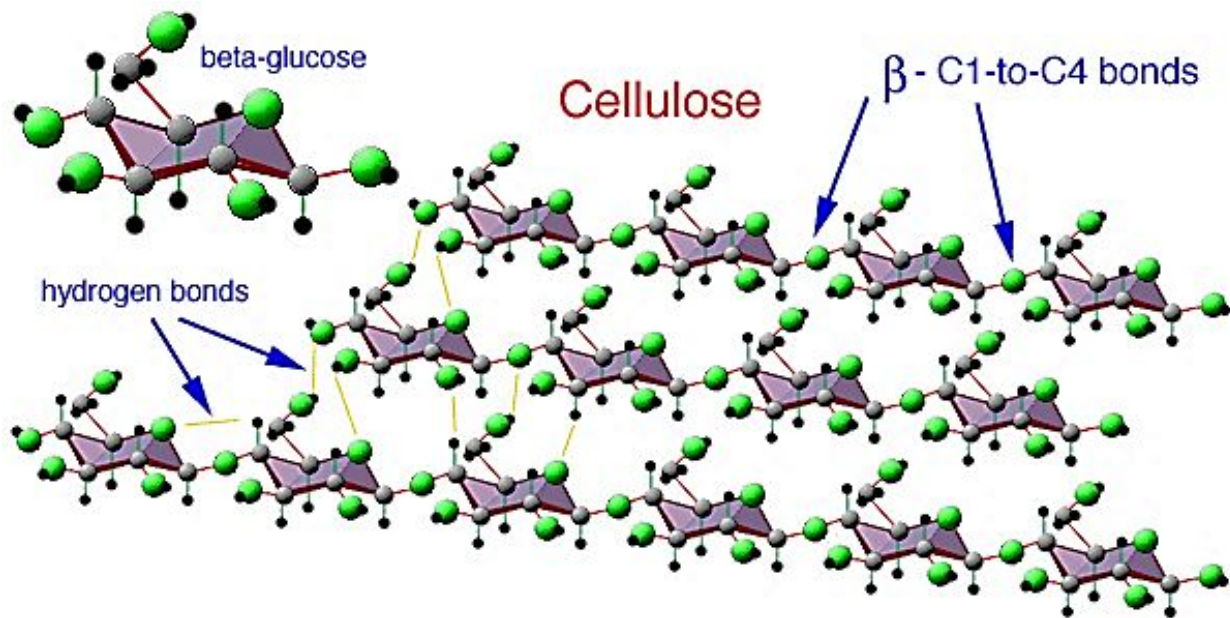
Ограниченных смешений (без растворения)



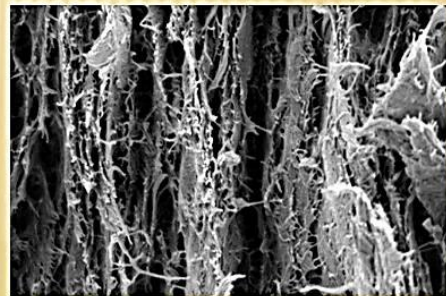
*Влияние воды на температуру стеклования целлюлозы

- ▶ Для сухой целлюлозы температура стеклования лежит выше температуры ее разложения и составляет 220 °С.
- ▶ Вода пластифицирует целлюлозу и снижает ее температуру стеклования ниже 0 °С.
- ▶ Аналогично снижается и температура стеклования гемицеллюлоз и лигнина.
- ▶ Биосинтез целлюлозы в природе осуществляется в среде воды, т.е. когда целлюлоза находится в высокоэластическом состоянии. Поэтому для целлюлозы высокоэластическое состояние является первичным, высушенное стеклообразное состояние - вторичным.
- ▶ Выделение целлюлозы из растительных тканей, ее переработка в бумагу осуществляется также в среде воды.





**ПУЧОК ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
ВОЛОКОН ПОД ЭЛЕКТРОННЫМ
МИКРОСКОПОМ.**



Деревянная целлюлоза

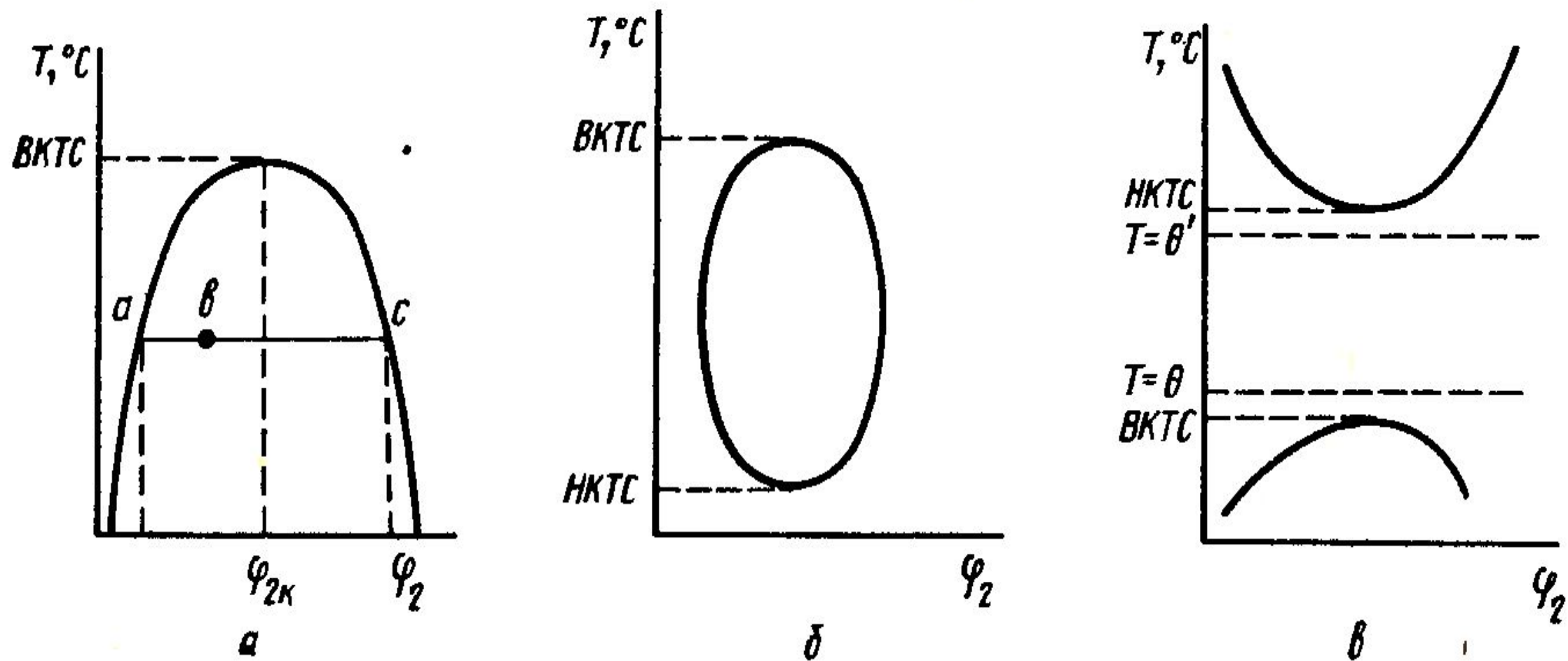


Рис. 16. Фазовые диаграммы состояния растворов полимеров температура — состав:

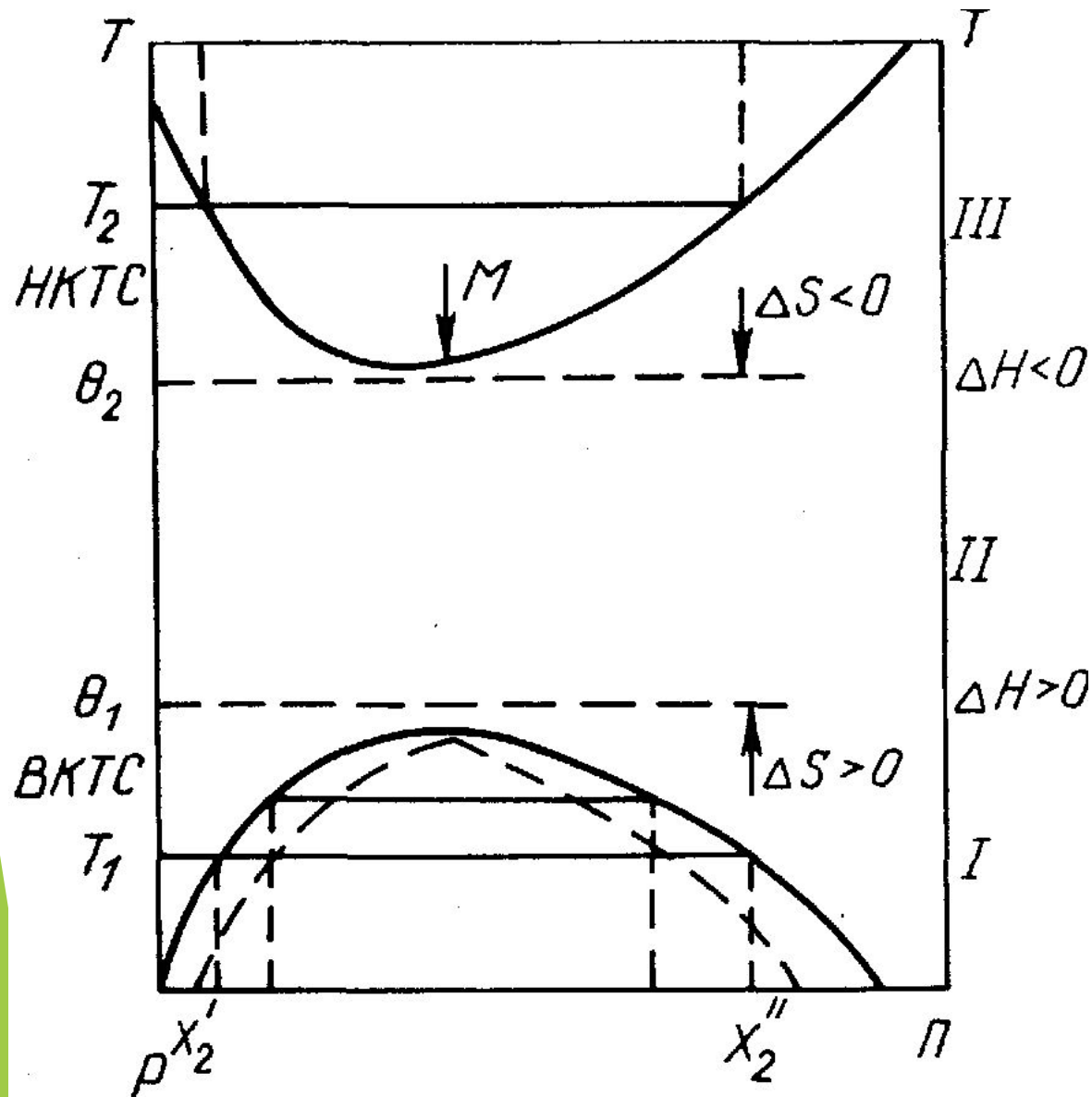
φ_2 — содержание полимера, об. долн; θ , θ' — тета-температуры

При определенных температурах ветви бинодали сходятся. Такие температуры называются критическими; в этих точках составы сосуществующих фаз равны. Максимум бинодали отвечает верхней критической температуре смешения (*ВКТС*), а минимум — нижней (*НКТС*). Тип диаграммы состояния раствора

концов приводит к $\Delta S > 0$. Следовательно, у рассматриваемых систем помимо *НКТС* должна наблюдаться *ВКТС*. Общей формой диаграммы состояния для таких систем является замкнутый контур, напоминающий овал (рис. 16, б). На практике такие диаграммы наблюдаются редко из-за наложения явлений кипения или кристаллизации растворителя.

4. В интервале между температурами кипения растворителя и критическими температурами перехода жидкость—пар в условиях значительного давления пара растворителя у многих полимеров обнаружена точка *НКТС* второго типа, которая лежит выше точки *ВКТС* (рис. 16, в, табл. 15). Это явление характерно для смеси веществ, близких по строению, но имеющих существенно различные молярные объемы. Существование двух критических температур смешения приводит к двум Θ -температурам (Θ и Θ' , рис. 16, в).

Диаграмма состояний системы полимер – растворитель с двумя бинодалями с пояснениями. (характерна ТОЛЬКО для полимеров)



область *неограниченного смешения* III (полной смешиваемости – образование *истинного р-ра*) и *области разделения фаз*

(ограниченного смешения, нестабильных составов), разделяемые *бинодалями* - кривыми сосуществования (взаимного смешения).

ВКТС – верхняя критическая T смешения (растворения);

НКТС – нижняя.

Внутри бинодали – двухфазный раствор. В критической T составы 2х фаз равны.

Таблица 15. Верхние и нижние (второго типа) критические температуры смешения для некоторых полимеров и растворителей

Полимер — растворитель	<i>ВКТС, К</i>	<i>НКТС, К</i>
Полистирол — циклогексан	303	453
Полистирол — этилбензол	278	423
Полиизобутилен — бензол	296	433
Поливинилацетат — метанол	270	479
Поливиниловый спирт — вода	343	504