

Лекция 2. Физические и фазовые состояния полимеров

Агрегатные состояния вещества

Твердые

Жидкие

Газообразные

Эти состояния отличаются друг от друга плотностью упаковки, характером движения атомов и молекул и откликом на механическое воздействие.

В отличие от низкомолекулярных веществ **полимеры** существуют только в двух агрегатных состояниях: **твердом и жидком**

Твердые аморфные тела принято называть *стеклообразными*.

Жидкое агрегатное состояние полимеров называется *вязкотекучим*.

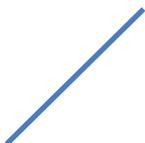
Состояние полимера, для которого характерны высокие обратимые деформации, называется *высокоэластическим*.

Фазовые состояния полимеров

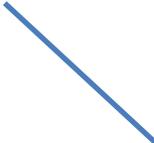
Фазовые состояния вещества
различаются упорядоченностью в

расположении частиц

Два фазовых состояния полимеров



Кристаллическое
фазовое состояние
характеризуется
наличием
кристаллической решетки
и трехмерным дальним
порядком в расположении
молекул.



Аморфное – ближний
порядок в
расположении молекул

Три физических состояния полимеров

• стеклообразное (или кристаллическое)

- высокий модуль упругости
- малые деформации
- полимер проявляет свойства упругого тела

высокоэластическое

- полимер способен к очень большим обратимым деформациям под влиянием очень небольших нагрузок (явление высокоэластичности)
- низкий модуль упругости

• вязкотекучее

- развивается деформация течения
- модуль упругости низкий

Под влиянием внешних воздействий (например, изменении температуры) полимеры легко переходят из одного состояния в другое.

Аморфные полимеры



$T_{стекл}$ – температура
стеклования

T_m – температура
текучности

Температура стеклования (T_c) – температура перехода жидкого полимера в твердое стеклообразное.

Температура текучести (T_f) – температура, при которой в полимере обнаруживается заметная деформация вязкого течения.

Термомеханические свойства полимеров.

Изменение физического состояния полимеров при изменении температуры

Кристаллические полимеры

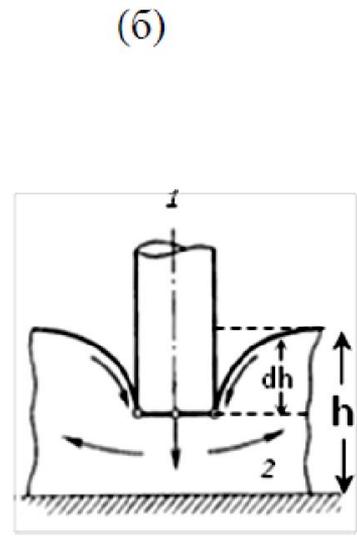
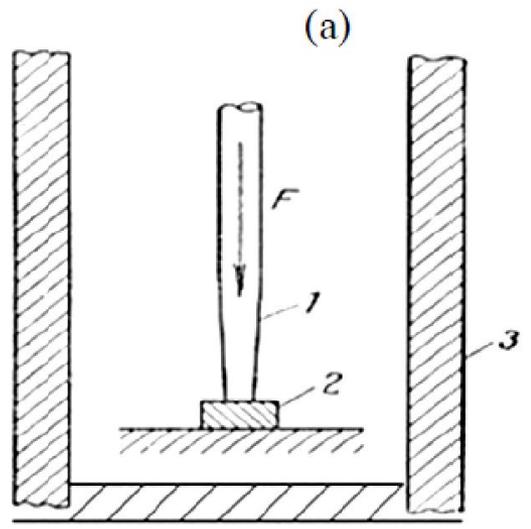
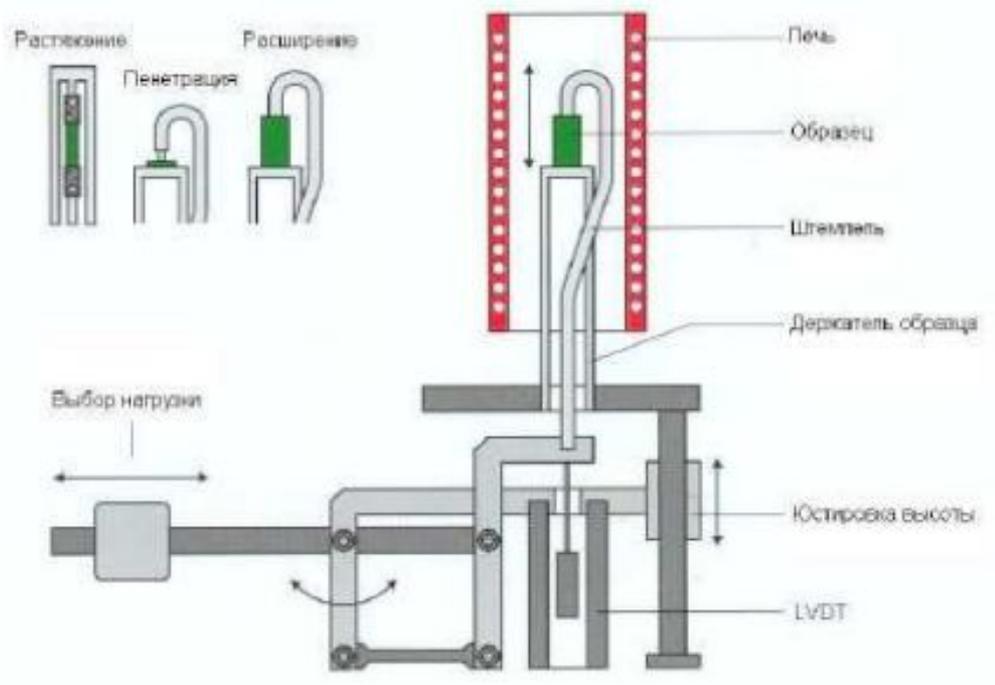


В зависимости от фазового или физического состояния при переработке и эксплуатации все полимерные материалы можно условно разделить на

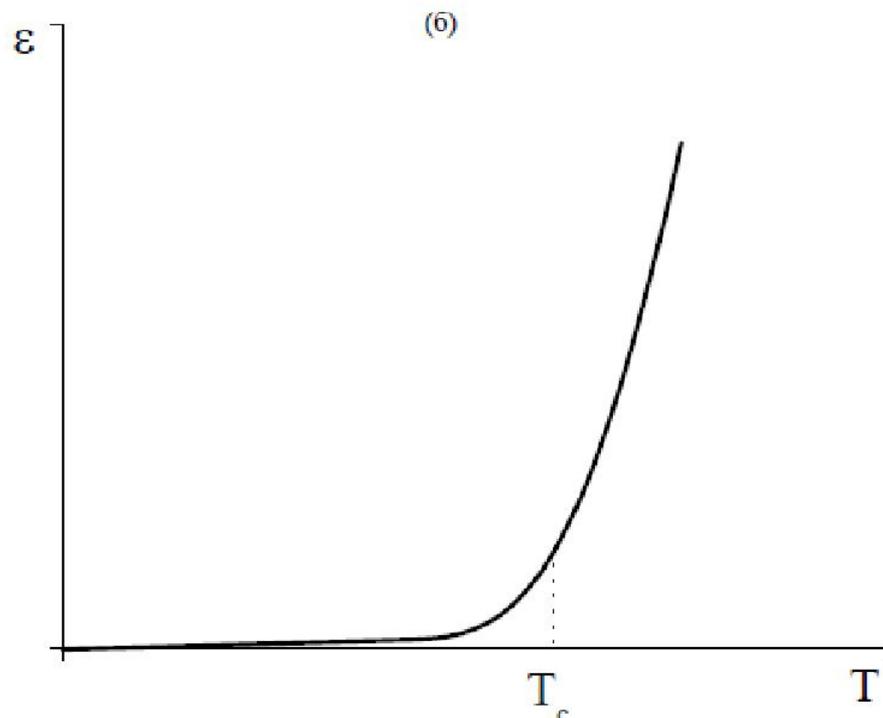
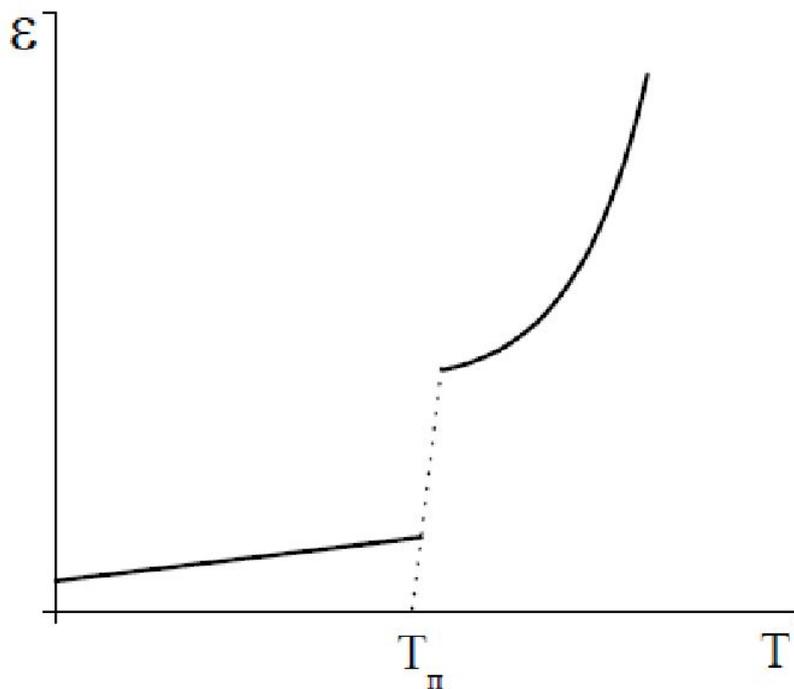
- **Пластические массы (пластмассы)** – линейные или разветвленные полимеры или олигомеры, которые при переработке находятся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или кристаллическом, т.е. температура стеклования или плавления пластмасс обычно выше комнатной. Пластмасса называется **термопластичной**, если при нагревании она переходит из стеклообразного или кристаллического состояния в вязкотекучее или высокоэластическое, т.е. из твердого в жидкое. При охлаждении происходит обратный переход. Если же при переработке полимер приобретает сетчатое строение (отверждается), то обратный переход в вязкотекучее состояние невозможен. Такие пластмассы называются **термореактивными**.
- **Эластомеры** – линейные или разветвленные полимеры или олигомеры, которые перерабатываются в вязкотекучем состоянии, затем сшиваются в трехмерную сетку и эксплуатируются в высокоэластическом состоянии. Не сшитые эластомеры называют каучуками, а сшитые чаще всего резинами.
- **Волокна** – так же как и пластические массы, при переработке находятся в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или кристаллическом. Их отличительной особенностью является высокая степень ориентации макромолекул и связанная с ней анизотропия свойств.

Схема термомеханического анализа

Схема термомеханических испытаний полимера:
1 - пуансон, 2 - образец, 3 – термостатируемая ячейка.



Термомеханические кривые низкомолекулярных веществ

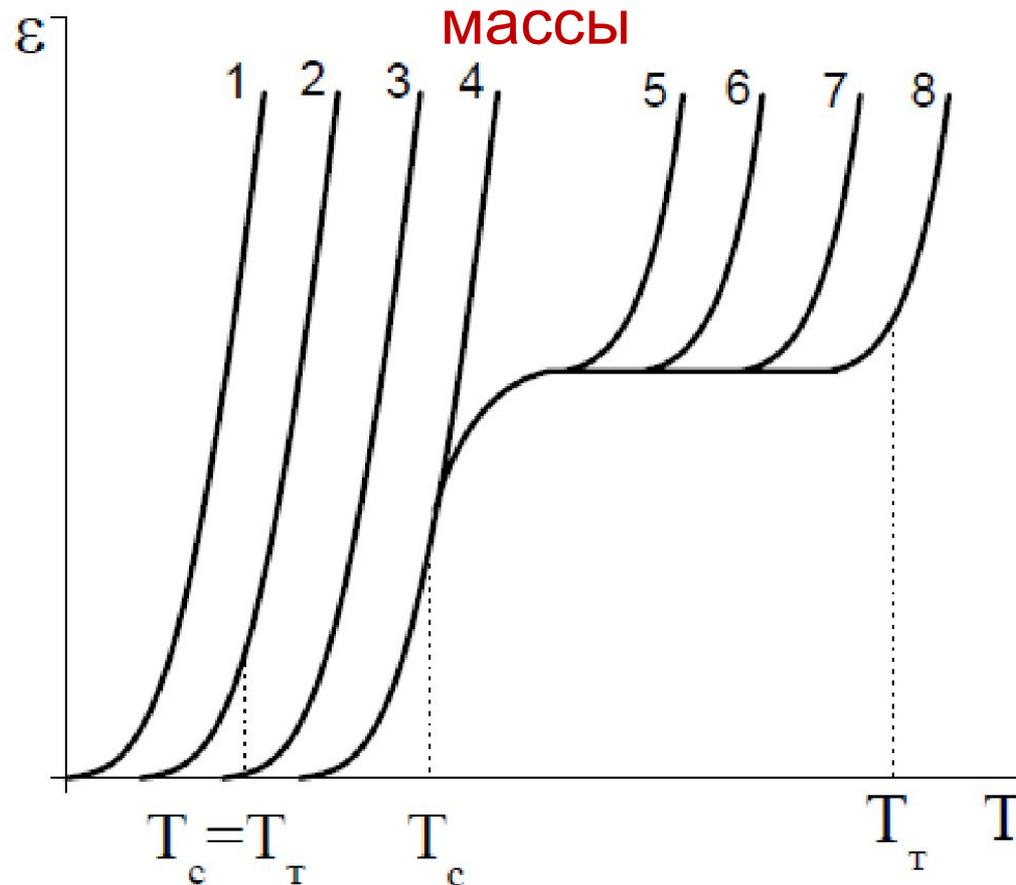


Термомеханическая кривая
низкомолекулярного кристаллического
вещества (а) и стеклующейся жидкости (б).

Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера



Термомеханические кривые линейных аморфных полимеров зависят от молекулярной массы

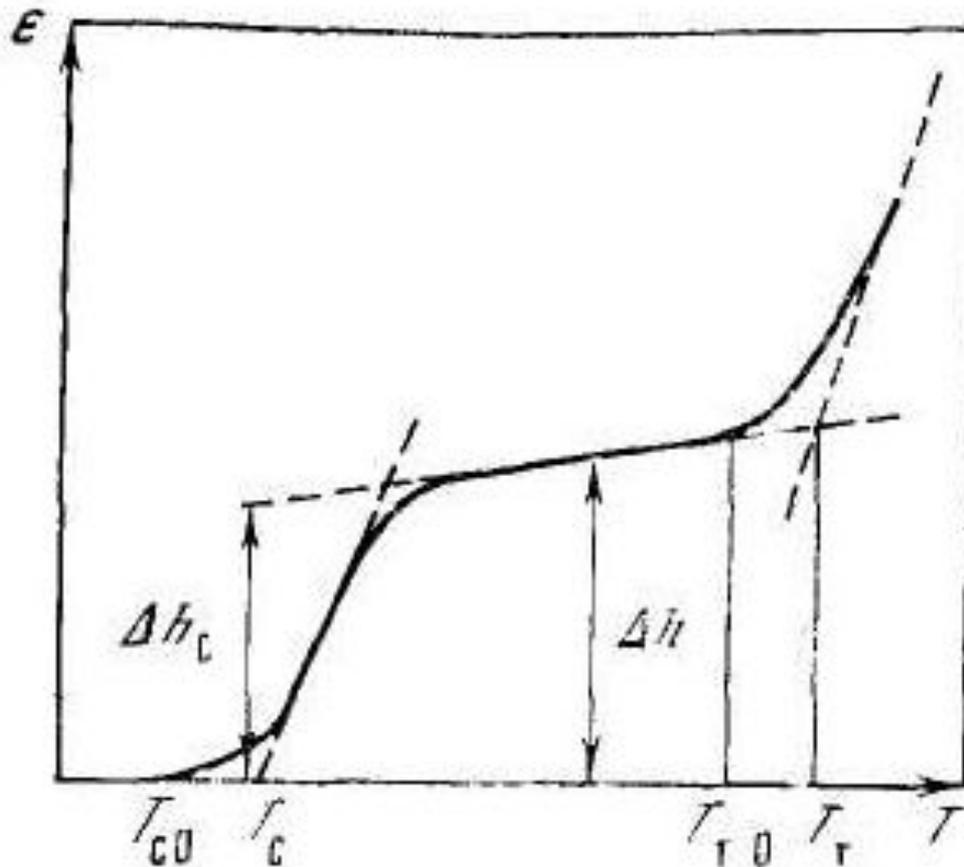


Термомеханические кривые для ряда линейных полимергомологов. Номера кривых отвечают полимергомологам разной молекулярной

массы;

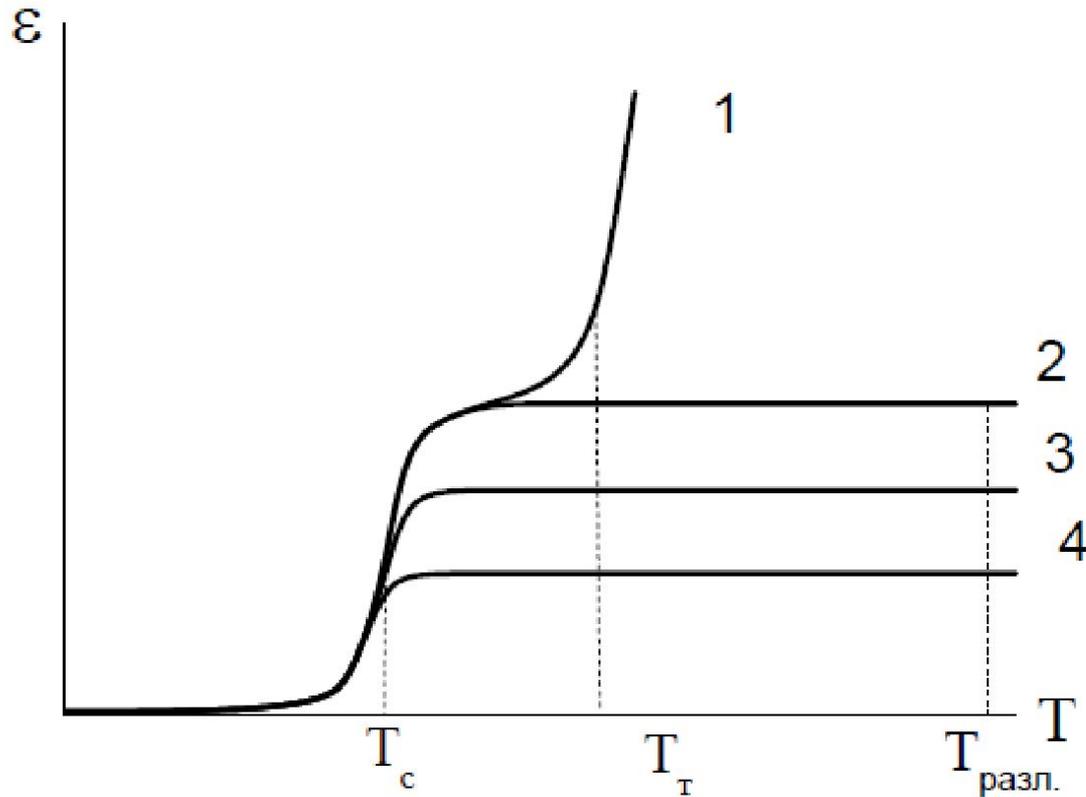
возрастание номера соответствует увеличению степени полимеризации ($M_1 < M_2 < \dots < M_8$)

Характерные точки термомеханической кривой



К определению температур стеклования
и текучести

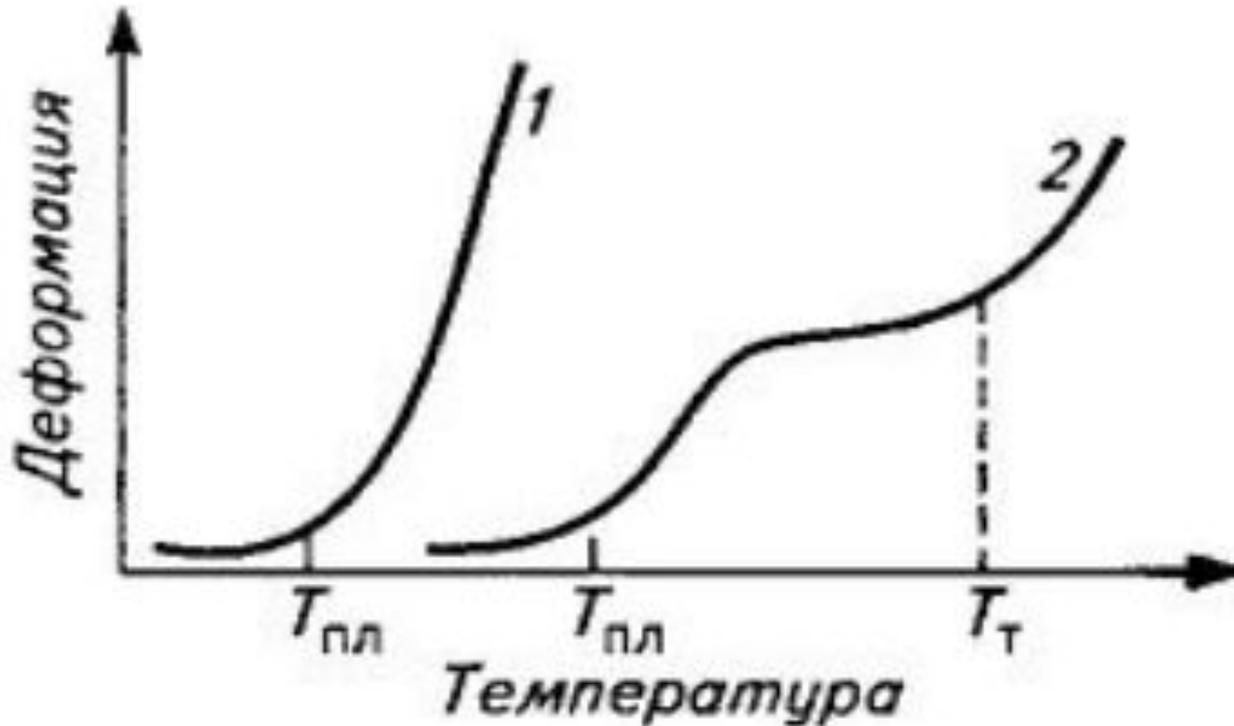
Влияние плотности сшивки



- T_c возрастает с увеличением плотности сшивки
- «Течение» наступает лишь в результате деструкции – разрыва сетки

Термомеханические кривые линейного (1) и сшитого (2–4) аморфного полимера
($M_{с2} > M_{с3} > M_{с4}$)

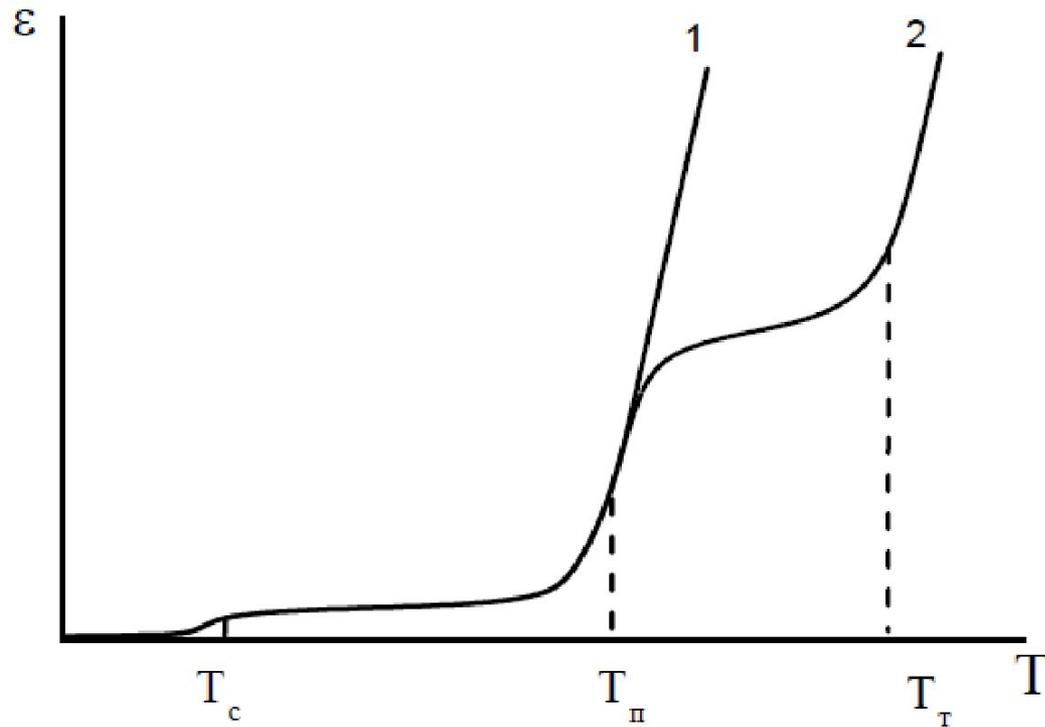
Термомеханические кривые кристаллических полимеров



1: $T_T < T_{пл}$ (после плавления полимер сразу переходит в вязкотекучее состояние),

2: $T_T > T_{пл}$ после плавления полимер переходит в высокоэластическое состояние

Термомеханические кривые кристаллических полимеров



1: $T_T < T_{пл}$ (после плавления полимер сразу переходит в вязкотекучее состояние),

2: $T_T > T_{пл}$ после плавления полимер переходит в высокоэластическое состояние

Характеристики состояний полимеров

| | | | | |
|--|--|--|---|---|
| Релаксационное (деформационное) состояние | Вязкотекучее | Высокоэластическое | Стеклообразное | Кристаллическое |
| Агрегатное состояние | Жидкое | Твердое | | |
| Фазовое состояние | Аморфное | | | Кристаллическое (аморфно-кристаллическое) |
| Характеристика полимера по отношению к деформирующему усилию | Мягкое, податливое | | Жесткое | |
| Масштабы деформаций и их обратимость | Большие необратимые (пластические, $\epsilon_{\text{пласт}}$) | Большие обратимые (высокоэластические, $\epsilon_{\text{вэл}}$) | Малые обратимые (упругие, $\epsilon_{\text{упр}}$) | |
| Характер изменений деформации ϵ со временем t под | $\epsilon \rightarrow \epsilon_{\infty}$; | $\epsilon \rightarrow \epsilon_p$, после чего | $\epsilon = \text{const}$ (в ТМА обычно | |

Фазовые переходы

Фазовыми переходами называются переходы из одного фазового состояния в другое, т.е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовым переходом **первого рода** называется переход, сопровождающийся изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом (примеры: процессы кристаллизации, плавления, конденсации).

Фазовыми переходами **второго рода** называются переходы, при которых изменение фазы сопровождается непрерывным изменением внутренней энергии, энтальпии, объема и температуры, а тепло не выделяется и не поглощается.

Но **вторые производные** свободной энергии по температуре и давлению претерпевают скачок (отсюда и название – **переход второго рода**), следовательно, скачкообразно изменяются теплоемкость вещества, его термический коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость (пример: превращение

Кристаллизация

- **Кристаллизация** – это фазовый переход первого рода, который характеризуется изменением порядка в расположении макромолекул и их термодинамических свойств (внутренней энергии, объема, энтропии) и сопровождается экзотермическим эффектом.
- Кристаллизация полимеров происходит из раствора или расплава.
- Способность полимеров к кристаллизации обусловлена особенностями их структуры.

Механизм кристаллизации

- Зародышеобразование
- Рост кристаллов

Расчет кинетики кристаллизации (уравнение Колмогорова-Аврами):

$$\frac{W_{кр}}{W_0} = 1 - e^{-zt^n}$$

где $W_{кр}$ – масса кристаллической части; W_0 – общая масса образца; t – время кристаллизации; z – константа кристаллизации (зависит от свойств кристаллизующегося полимера); n – зависит от типа кристаллической структуры

Механизм кристаллизации

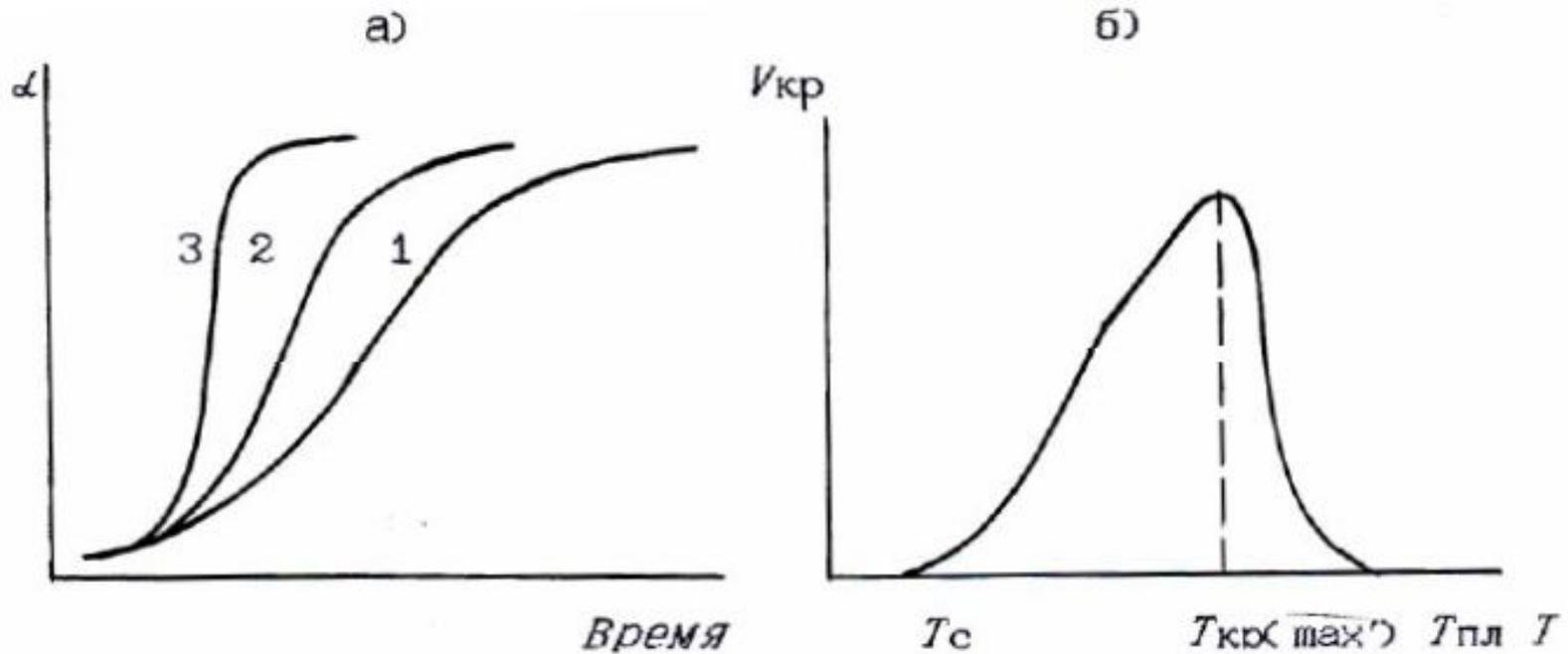
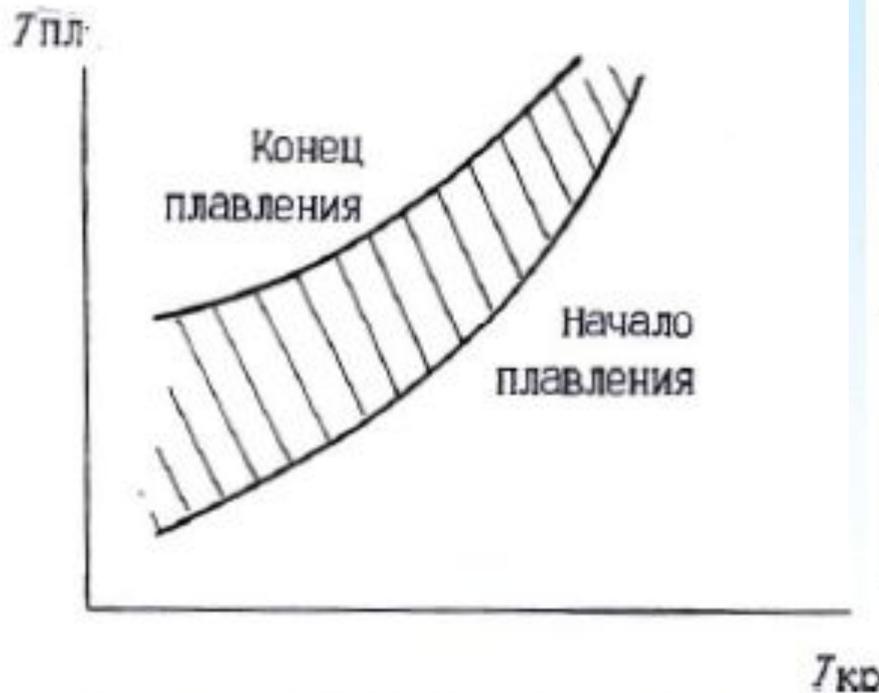


Рис. 4.1. Зависимость степени кристаллизации α полиэтилентерефталата от продолжительности кристаллизации t при различных температурах (а) и скорости кристаллизации от температуры (б): температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$: 1 - 110; 2 - 245; 3 - 236 (температура максимальной скорости кристаллизации)

Плавление кристаллов

Плавление кристаллов – происходит с поглощением тепла и тоже является фазовым переходом первого рода.



| Полимер | $T_{пл}$, К |
|-----------------------------|--------------|
| Полиэтилен | 373-393 |
| Полиэтиленоксид | 355 |
| Поли- <i>пара</i> -ксилилен | 475 |
| Полипропилен | 415-425 |
| Полистирол | 500 |
| Полиамид-3 | 610 |
| Полиамид-4 | 535 |
| Полиамид-6 | 510 |
| 1,4-полиизопрен | |
| <i>цис</i> - | 300 |
| <i>транс</i> - | 345 |
| 1,4-полибутадиен | |
| <i>цис</i> - | 273 |
| <i>транс</i> - | 420 |

Рис. 4.2. Зависимость интервала плавления от температуры кристаллизации полимера

Особенности кристаллического состояния полимеров

- В закристаллизованном полимере нет границы, разделяющей аморфную и кристаллическую фазы. Отсюда исходит условность термина "степень кристалличности" для полимеров, характеризующая количественное содержание кристаллических областей в полимере.
- закристаллизованных полимеров является чрезвычайно резкое изменение всех свойств таких полимеров по сравнению с их аморфными аналогами.
- большая и разнообразная дефектность кристаллитов как в их строении, так и в разнообразии размеров и формы.
- для полимерных кристаллов, как и для многих низкомолекулярных веществ, характерен полиморфизм, т.е. один и тот же полимер может кристаллизоваться с образованием элементарных кристаллических ячеек разной структуры.