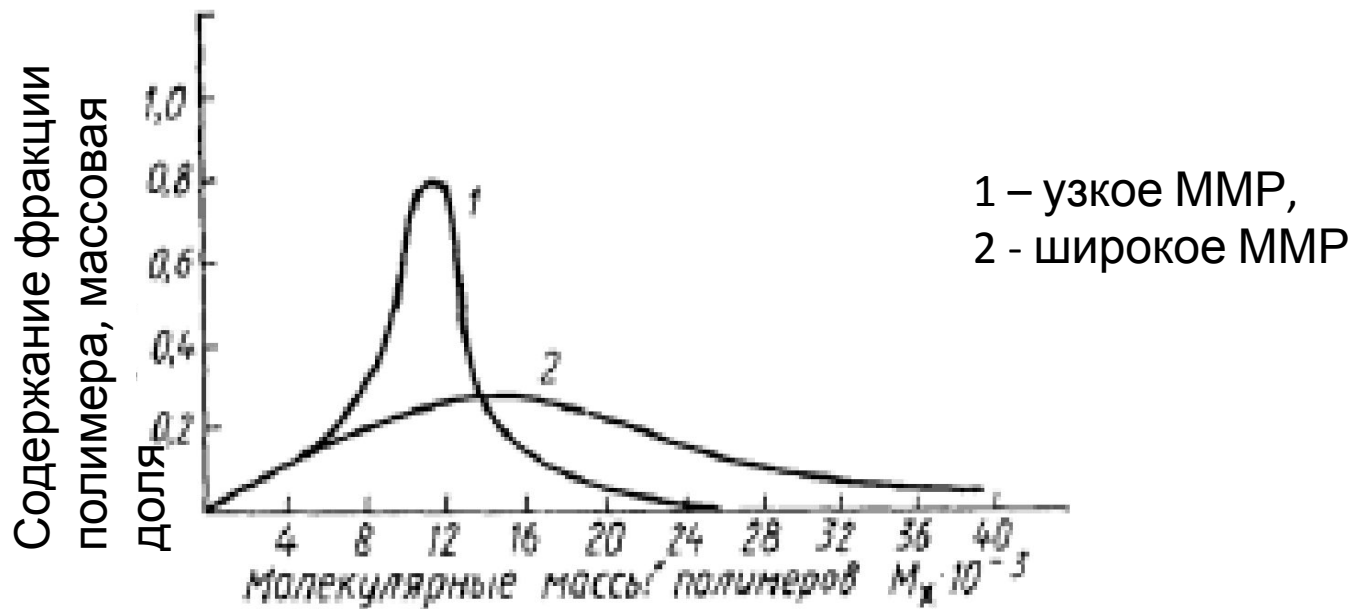


## 2. Неоднородность по молекулярной массе. Полидисперсность.

Полимеры полидисперсны (ПД), т.е. представляют собой смесь полимергомологов макромолекул одного химического строения, но разной молекулярной массы. Полидисперсность является следствием случайного характера реакций образования полимера.

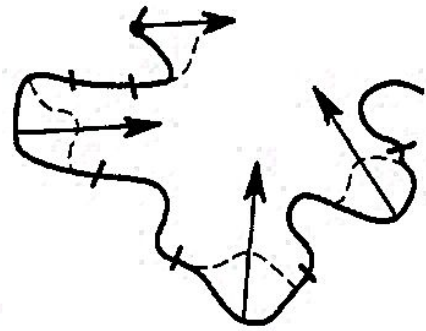
\* **ММР** - молекулярно-массовое распределение



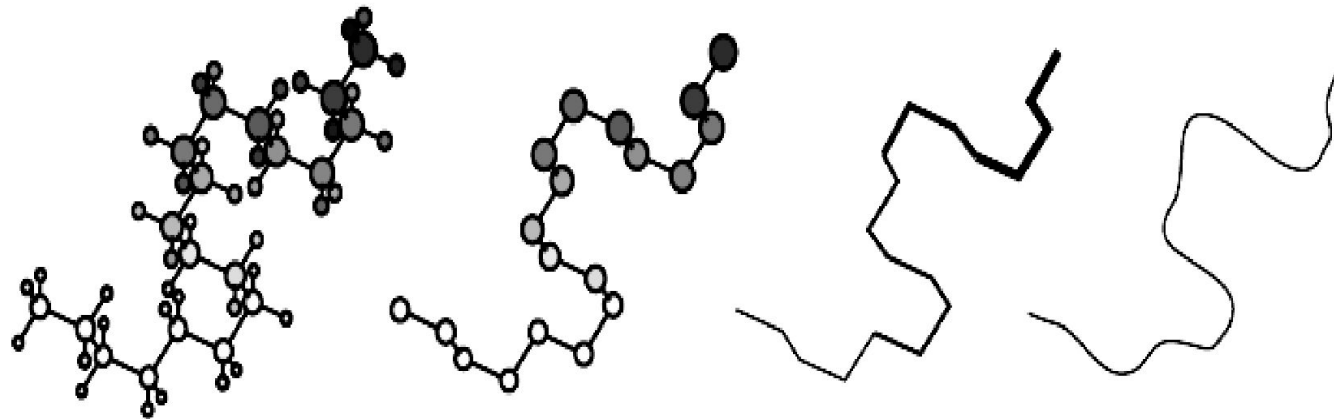
- **ПД** оказывает значительное влияние на свойства полимеров. НМ-фракции ухудшают механические, но улучшают технологические свойства полимеров, а ВМ-фракции оказывают обратное влияние – обеспечивают высокий уровень прочности, твердости, но затрудняют переработку.

# Гибкость полимерной цепи -

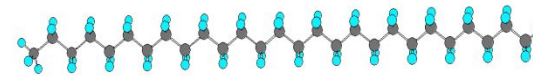
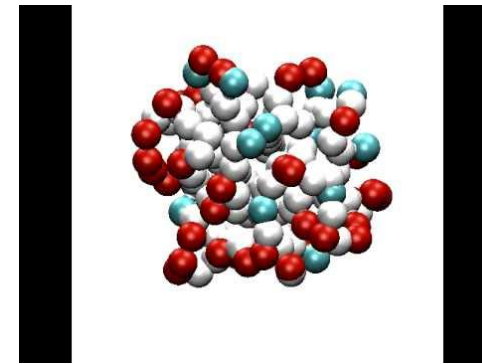
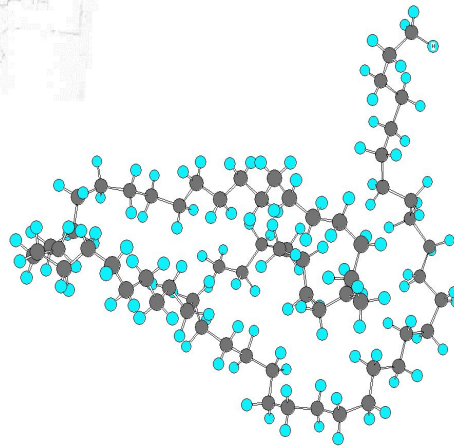
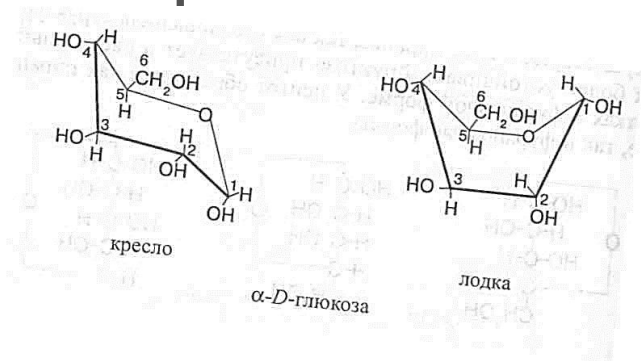
это способность ММ изменять форму (конформацию) под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое помещён полимер



*Рис. 1.3.* Перемещение сегмента макромолекулы под действием направленного импульса теплового движения



Изменение формы ММ под влиянием теплового движения, не сопровождающееся разрывом хим.связей называется конформационным превращением, а формы ММ –



Клубок	Спираль	Глобула	Стержень	Складки	Коленивал
					

# Виды гибкости

- **термодинамическая гибкость** – способность цепи изгибаться под влиянием тепловой энергии
- **кинетическая гибкость** – отражает скорость перехода цепи из 1го состояния во 2е.

Факторы, определяющие кинетическую гибкость макромолекул:

1. Потенциальный барьер внутреннего вращения.

зависит от величин внутри- и межмолекулярного взаимодействия и определяется строением цепи и химической природой атомов, входящих в нее.

2. Молекулярная масса полимера.

С увеличением молекулярной массы возрастает число возможных конформаций, поэтому даже жесткие цепи (т.е. имеющие высокие потенциальные барьеры внутреннего вращения) могут сворачиваться.

3. Частота пространственной сетки полимера.

С увеличением числа сшивок длина отрезка, сохраняющего гибкость, уменьшается. В сетчатом полимере с очень развитой пространственной структурой гибкость цепей утрачивается.

4. Размер заместителей.

Конформационные превращения цепей, содержащих большие по размерам и по массе заместители, требуют значительного времени и энергии.

5. Температура.

Тепловая энергия увеличивает подвижность сегментов.

## **Агрегатные, фазовые и физические состояния высокомолекулярных соединений**

- В *термодинамике* **фаза** – часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от нее термодинамическими параметрами (температурой, давлением и т.д.).
- С точки зрения *структуры* **фазы** отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул. В этом случае различают три основных фазовых состояния: ***кристаллическое, аморфное и газообразное.***

**Кристаллическое фазовое состояние** характеризуется трехмерным дальним порядком в расположении атомов в молекуле. Плавление кристаллических полимеров является фазовым переходом, так как при плавлении теряется дальний порядок в расположении макромолекул;

**Аморфное фазовое состояние** – наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего;

**Газообразное фазовое состояние** – отсутствием какого-либо порядка

# Релаксационные (физические) состояния аморфных полимеров

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех состояниях, которые обычно называют релаксационными или физическими состояниями полимеров:

- *Стеклообразном;*
- *Высокоэластическом;*
- *Вязкотекучем.*

Полимер	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С
Полистирол (ПС)	101	—
Поливинилхлорид (ПВХ)	80	—
Полиметилметакрилат (ПММА)	105	—
Акрилонитрил/бутадиен/стирол (сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола) (АБС)	115	—
Поликарбонат (ПК)	150	—
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	-120/-90	120
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	-120/-90	130
Полипропилен (ПП)	-10	175
Полиамид-6 (ПА6)	50	225
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	70	275
Полибутилентерефталат (ПБТФ)	45	250
Поливинилиденфторид (ПВДФ)	-40	170
Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена (ФЭП)	70	275



Температуры стеклования некоторых полимеров и методы их определения

Полимер	$T_c$ , °C	Метод
Натуральный каучук	-70	По изменению теплоемкости [10]
Полиизобутилен	-70	По изменению деформации [8]
	-74	По изменению теплоемкости [10]
Бутилкаучук	-75	По изменению деформации [11]
	-69	То же [12]
Полиизопрен (каучук СКИ)	-70	» [13]
Полибутадиен (каучук СКБ)	-40	» [14]
Полихлоропрен	-40	» [8]
Полистирол	81	Дилатометрический [10]
	100	По изменению деформации [15]
Поливинилхлорид	80	То же [16]
Полиметилметакрилат	100	» [17]
	125	» [8]
Поливинилацетат	28	По изменению теплоемкости [10]
Поливиниловый спирт	85	То же [10]
	130	По изменению деформации [19]
Полиэтилен	-70	То же [20]
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	-150	» [21]
Силиконовый каучук	-120	» [22]
Целлюлоза	Выше темп. разл.	» [23]
Нитрат целлюлозы	То же	» [17]
Ацетат целлюлозы	»	» [17]
Полиакрилонитрил	»	» [17]
Поливинилиденхлорид	-17	» [10]

## Стеклообразное состояние полимеров

- существует только колебательное движение атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия, а колебательного движения звеньев и перемещения цепи как единого целого практически нет.
- энергия межмолекулярного взаимодействия больше энергии теплового движения
- характерны небольшие по величине и полностью обратимые упругие деформации, возникающие в момент приложения нагрузки и исчезающие в момент снятия нагрузки.

## Высокоэластическое состояние полимеров

- существует колебательное движение звеньев и отдельных частей макромолекул – кинетических сегментов. Перемещения цепи как единого целого практически нет. Но – мол-ный клубок расширяется, свободный объём увеличивается, межмол-е связи ослабляются и рвутся, появляются группы, не вовлечённые в межмол-е связи.
- энергия межмолекулярного взаимодействия соизмерима с энергией теплового движения
- характерны большие по величине и обратимые высокоэластические деформации, которые, в отличие от упругих, развиваются во времени, начиная с момента приложения нагрузки.

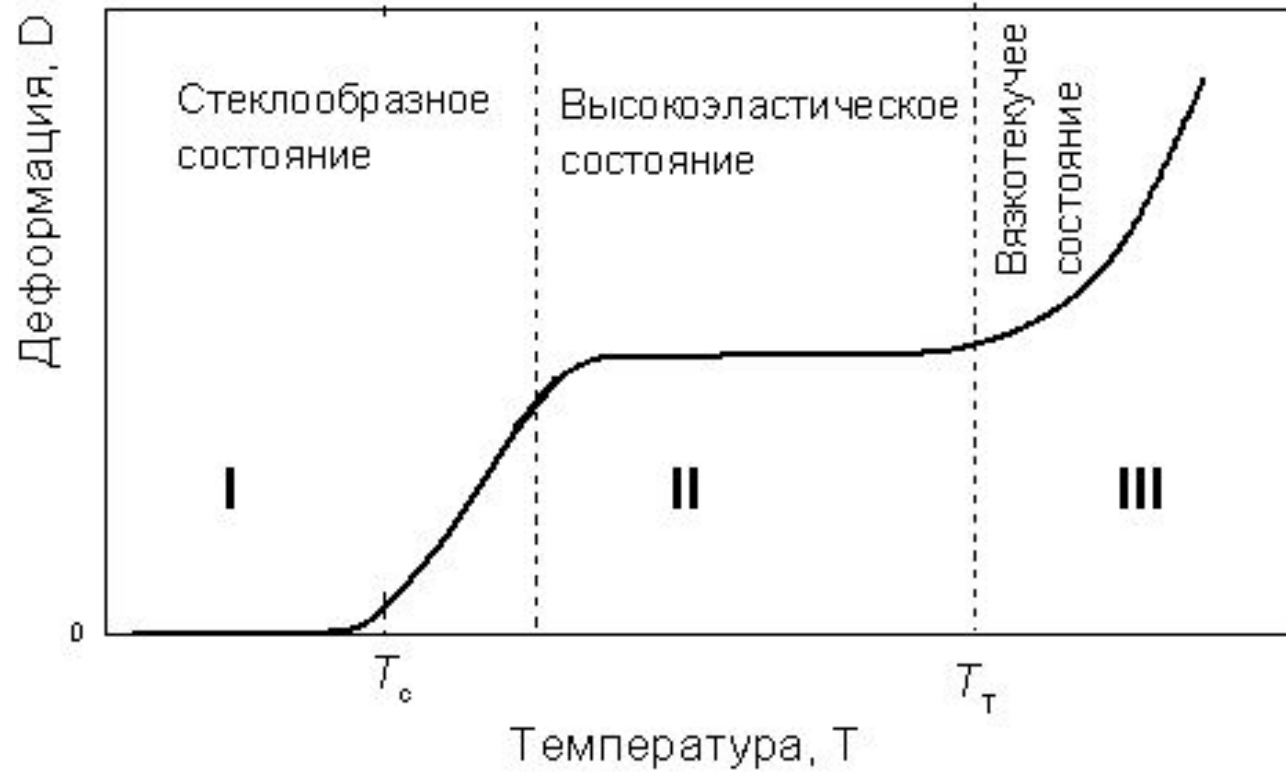
## Вязкотекучее состояние полимеров

- подвижностью обладает вся макромолекула как целое.
- энергия теплового движения больше энергии межмолекулярного взаимодействия
- характерны большие по величине необратимые пластические деформации, на использовании которых базируется переработка расплавов полимеров в изделия.

# Термомеханические кривые полимеров

- Для определения температур перехода из одного физ. состояния в другое обычно используют так называемый термомеханический метод.
- Наиболее простая модификация этого метода основана на измерении величины деформации полимерного образца под действием постоянной нагрузки в условиях равномерного повышения температуры (обычно со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  в минуту).
- При снятии термомеханической кривой (ТМК) линейного аморфного полимера на ней наблюдаются три участка с различными величинами деформации

# Общий вид ТМК для аморфных полимеров



**ТМК аморфных полимеров**

# Температуры переходов в полимерах

- Аморфные области кристаллизующего полимера (также как и аморфные полимеры вообще) имеют два температурных перехода:
  - **Температуру стеклования** – средняя температура области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.
  - **Температуру текучести** – средняя температура области перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние и обратно.
- Для кристаллических областей наблюдается только один температурный переход – их **плавление**.
- Таким образом, для кристаллизующихся полимеров при повышении температуры выше температуры стеклования меняется лишь состояние аморфных областей, а состояние кристаллических областей вплоть до температуры плавления (кристаллизации) остается неизменным.

# Факторы, влияющие на температуру стеклования

- **Гибкость полимерной цепи.**

С увеличением жесткости макромолекулы повышается температура стеклования. Так, в углеводородных полимерах с этиленовой основной цепью температура стеклования сильно зависит от строения и частоты пришивки боковых заместителей: чем чаще расположены заместители и чем они объемнее, тем жестче цепь и, соответственно, выше температура стеклования.

- **Молекулярная масса.**

Температура стеклования растет с увеличением молекулярной массы полимера.

- **Наличие полярных групп атомов.**

- влияет на гибкость цепи - она уменьшается вследствие отталкивания одноименно заряженных атомов; на энергию межмолекулярных взаимодействий - увеличение доли полярных групп приводит к её усилению и следовательно повышению температуры стеклования. При симметричном расположении полярных групп их электрические поля взаимно компенсируются, что приводит к понижению температуры стеклования. (ПВХ, в котором полярные группы (атомы хлора) расположены несимметрично, имеет более высокую  $T_g = +80^\circ\text{C}$ , чем поливинилиденхлорид, в котором полярные заместители расположены



## **•Стереорегулярность.**

Изотактические полимеры имеют более низкую температуру стеклования, чем синдиотактические. Так, для изотактического полиметилметакрилата  $T_c = 43^\circ\text{C}$ , а для синдиотактического  $T_c = 160^\circ\text{C}$

## **•Сшивание**

макромолекул приводит к повышению  $T_c$

## **•Введение низкомолекулярных веществ**

(мономеров, растворителей, пластификаторов, примесей) приводит к уменьшению температуры стеклования.

# Вязкость полимеров

- **Вязкость** – это сопротивление полимера сдвигу, или его внутреннее трение.
- При низких скоростях течения дезориентация кинетических сегментов протекает быстрее, чем ориентация макромолекул. Макромолекулы перемещаются без ориентации, и полимер ведет себя как низкомолекулярная жидкость, что соответствует ньютоновскому течению.
- В реальных процессах течения полимеров (при высоких скоростях сдвига) вязкость зависит от скорости течения, т.е. не подчиняется закону Ньютона. Вязкость, изменяющаяся в зависимости от напряжения и скорости сдвига, называется **эффективной**, или **структурной вязкостью**.

• Жидкости у которых зависимость скорости сдвига от напряжения

# Вязкотекучее состояние

## *Особенности расплавов полимеров:*

- высокая вязкость, возникающая вследствие длинноцепочечного строения полимеров;
- маскировка истинного вязкого течения сопутствующими ему процессами высокоэластической деформации;
- возрастание (при определенных условиях) вязкости расплавов полимеров в процессе их течения;
- специфический механизм процесса течения полимеров, отличный от механизма течения низкомолекулярной жидкости – *сегментальный* механизм;
- возможность протекания в процессе течения расплавов полимеров механохимических процессов.

# Особенности течения

## полимеров

- Длинные гибкие цепные молекулы не могут перемещаться как единое целое вследствие сильного суммарного межмолекулярного взаимодействия. Как упругая высокоэластическая деформация, так и деформация вязкого течения осуществляются путем последовательного перемещения сегментов макромолекул, т.е. **механизм течения полимеров сегментальный**.
- В полимергомологическом ряду возрастание энергии активации вязкого течения наблюдается до определенного значения молекулярной массы. Дальнейшее нарастание длины макромолекул не сопровождается изменением энергии активации. Как только полимерная цепь превысит длину сегмента, энергия активации перестает зависеть от молекулярной массы полимера – доказательство сегментального характера механизма течения.

# Механическое стеклование

- **Механическое стеклование** заключается в увеличении вязкости полимера в процессе течения в условиях постоянного по величине напряжения и связано с распрямлением скрученных макромолекул.
- Течение полимера сопровождается разворачиванием и ориентацией свернутых макромолекул (т.е. высокоэластической деформацией).
- При течении полимера молекула распрямляется, вытягивается, расстояние между цепями сокращается, межмолекулярные взаимодействия возрастают, и в результате коэффициент вязкости увеличивается.
- Ориентация полярных и высокомолекулярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием может привести к **механическому стеклованию**. Это явление наблюдается при экструзии и истечении расплавов через тонкие отверстия.

## Химическое течение

- При увеличении вязкости и напряжения сдвига макромолекулы не успевают перегруппироваться и сориентироваться в направлении потока: возникает внутреннее напряжение,рывающее химические связи, что приводит к образованию макрорадикалов с пониженной молекулярной массой (в сравнении с исходным полимером). В результате вязкость снижается, текучесть возрастает – возникает **химическое течение** (перемещение образовавшихся при разрыве химических связей радикалов и их рекомбинация), которое сопровождается появлением новых структур и разветвлений.
- Таким образом, механизм течения полимеров двойственный – вязкий (физический) и химический. В случае высокой вязкости и интенсивного динамического воздействия внешних сил растет роль химического течения.

# Деформации в ВТ-состоянии

-носит необратимый характер и называется **пластической**.

- Эластичность в расплаве полимера, приводит к постепенному нарастанию напряжения в соответствии с развитием эластических деформаций.
- При экструзии может наблюдаться **искажение формы струи**, что является следствием развития больших высокоэластических деформаций, которые приводят к скольжению полимера по стенкам капилляра и срыву струи (полимер теряет связь со стенками вследствие утери способности к

## • Баррус-эффект –

разбухание» струи, увеличении ее поперечного сечения по сравнению с сечением канала

### Причины:

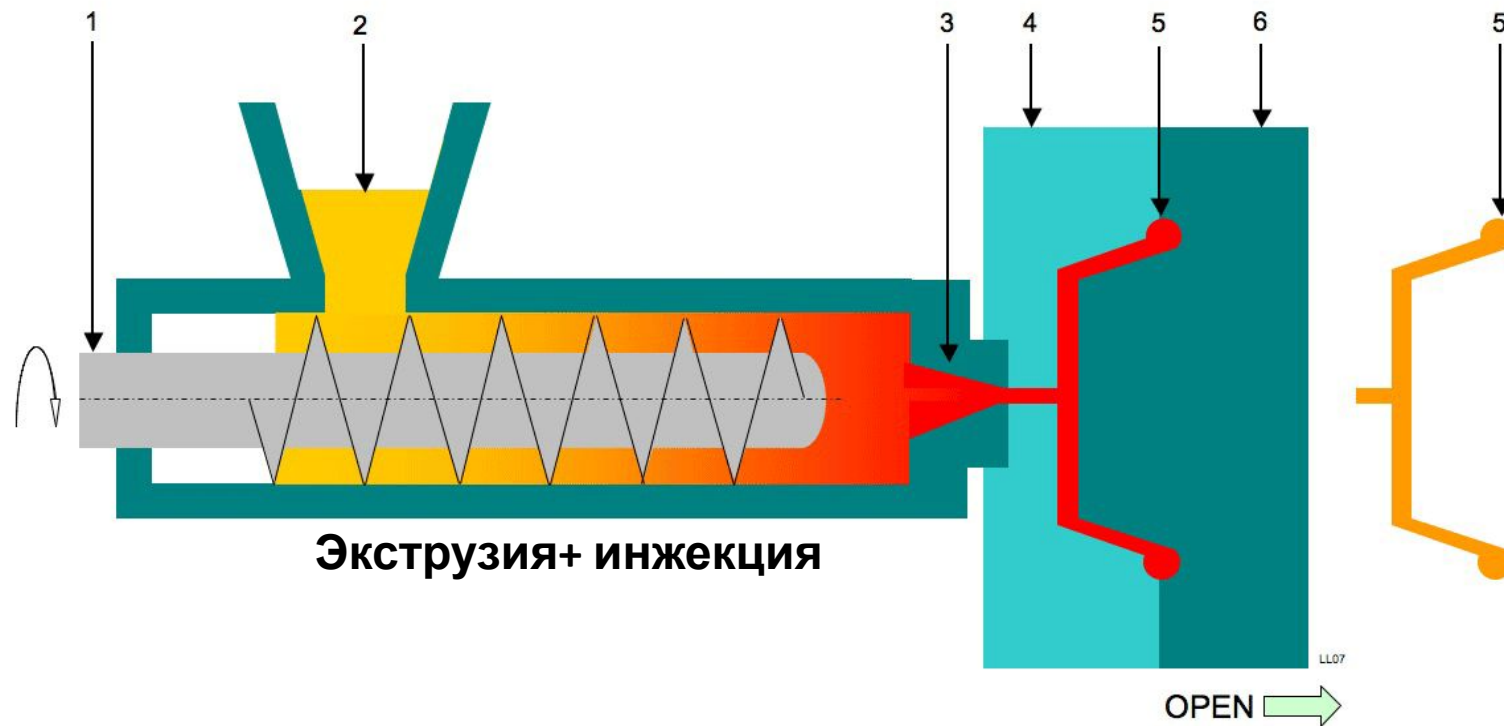
- Эластические деформации, накапливающиеся при течении, релаксируют при выходе из капилляра или головки экструдера. Чем выше эластичность расплава, тем больше увеличивается диаметр струи.
- Это явление приводит к необходимости сложных расчетов диаметра отверстия, которое обеспечит получение профиля экструдата необходимого диаметра и формы.
- Для снижения вышеперечисленных эффектов эластичность полимера снижают либо повышением температуры переработки, либо снижением молекулярной массы, либо рецептурными факторами, например, введением неэластичного наполнителя.



# Характеристики ВТ состояния

закономерности поведения полимеров в **вязкотекучем** состоянии необходимо знать, чтобы создавать высокоэффективные **процессы переработки их в изделия**.

На рисунке схематично изображен экструдер – оборудование для переплавки и формования полимера в готовую форму



# Показатель текучести расплава (ПТР)

- **Показатель текучести расплава** (индекс расплава) – условная величина, характеризующая поведение термопластичного полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделия.
  - **ПТР** определяется количеством материала (в граммах), выдавливаемого через стандартный капилляр экструзионного пластометра (вискозиметра) при определенных условиях и пересчитанного на время течения 10 мин.
  - **ПТР** определяют при условиях, регламентируемых **ГОСТ 11645–73**.
- \*По значениям ПТР можно ориентировочно оценить **вязкость расплава термопласта** в условиях испытаний.

# Экструзионный пластометр (вискозиметр)

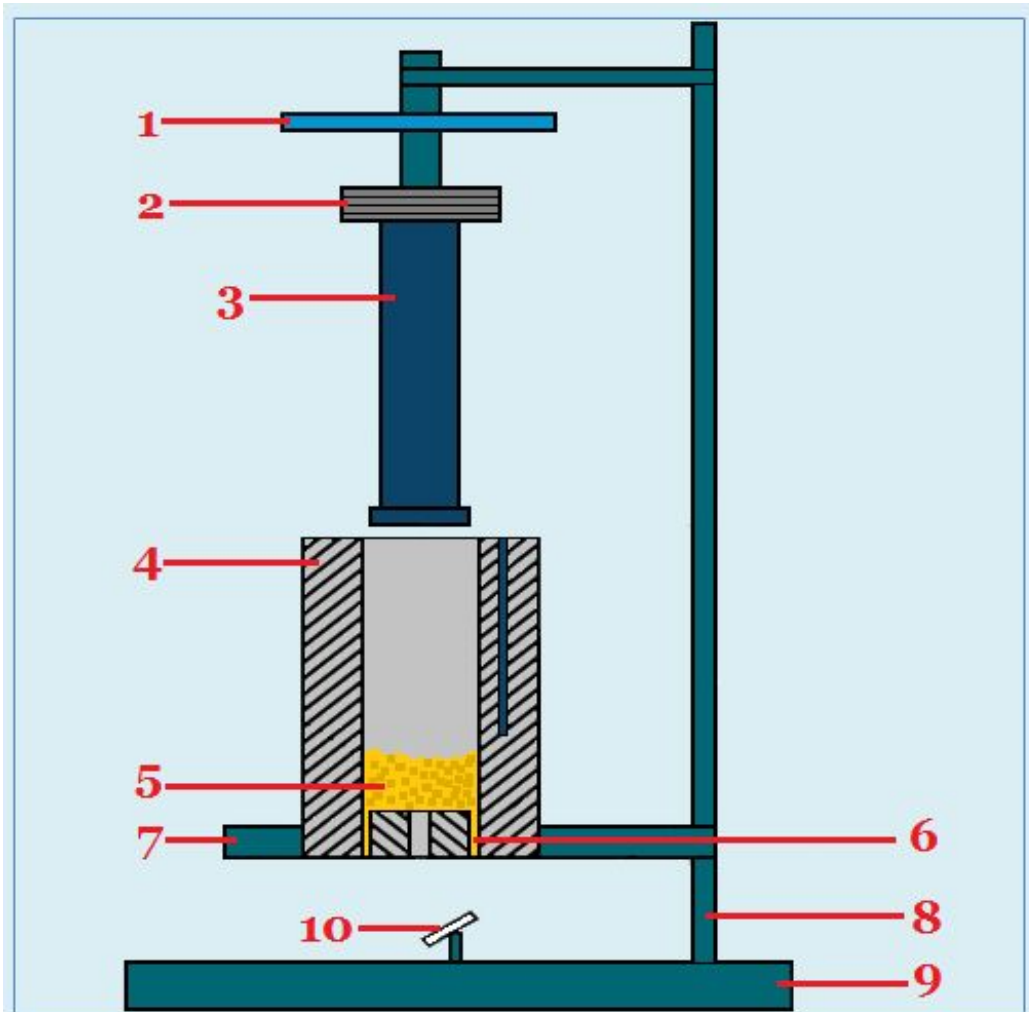


Рисунок 1: Схема вискозиметра для определения ПТР:  
1- штурвал; 2- грузы; 3- поршень; 4- цилиндр;  
5- полимер; 6- капилляр; 7- подставка; 8- стойка;  
9- основание; 10- зеркало;



## Типы деформаций полимеров в зависимости от физического состояния в аморфной фазе

Физическое состояние	Тип деформации	Молекулярный механизм деформации
<b>Стеклообразное</b>	<b>Упругая деформация</b>	Деформация валентных углов и связей
<b>Высокоэластическое</b>	<b>*Высокоэластическая деформация</b>	Молекулярные перестройки (транс-, гош-переходы), изменяется только энтропия
<b>Вязкотекучее</b>	<b>Пластическая деформация,</b> два типа деформации течения: физическое течение и химическое течение	Два механизма: физическое течение – скольжение макромолекул друг относительно друга; химическое течение – деформация за счет разрыва химических связей

- Высокоэластическая деформация имеет релаксационную природу. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации, необходимым для перестройки структурных элементов.
- Гош-переходы – вид «скошенной» конформации

