

# Фазовые переходы и фазовые состояния полимеров

# ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

---

Вещество может находиться в **трех агрегатных состояниях**: газообразном, жидком и твердом. (Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки.)

Для *газообразного* состояния вещества характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. При температурах, превышающих критическую, расстояния между молекулами велики, т. е. плотность упаковки молекул мала.

Для *твердого* состояния характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки). Поступательное движение молекул практически отсутствует. Молекулы или группы атомов колеблются около неподвижных центров равновесия с частотой порядка  $10^{13}$ - $10^{14}$  колебаний в секунду. Малой подвижностью молекул или атомов объясняется сопротивление твердого тела изменению формы - его твердость.

*Жидкое* агрегатное состояние занимает промежуточное положение между газообразным и твердым. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки - к твердым телам. Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение. Поэтому жидкость легко меняет форму: течет под влиянием небольших напряжений.

# ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

---

Существует структурное и термодинамическое понимание термина «фаза».

В термодинамике фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы.

Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других ее термодинамических свойствах.

С точки зрения структуры фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное.

- *Кристаллическое фазовое состояние* характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в расположении атомов или молекул. *Дальним порядком* называется порядок, соблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни и тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях.
- *Жидкое фазовое состояние* характеризуется отсутствием кристаллической решетки; его часто называют *аморфным*. В этом состоянии плотность упаковки молекул или атомов примерно такая же, как и в кристаллическом. В аморфном состоянии наблюдается ближний порядок, т. е. такой, который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул. В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температурах выше температуры плавления и все твердые аморфные вещества. Поскольку силикатное стекло не имеет кристаллической решетки, принято все твердые аморфные тела называть *стеклообразными* или *стеклами*. Кристаллические и стеклообразные тела находятся в твердом состоянии.
- *Газообразные* агрегатное и фазовое состояния практически совпадают.

Твердому агрегатному состоянию соответствуют два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное(стеклообразное). Жидкому фазовому состоянию могут отвечать два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

# 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.*** К таким переходам относятся процессы кристаллизации, плавления, конденсации, возгонки.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

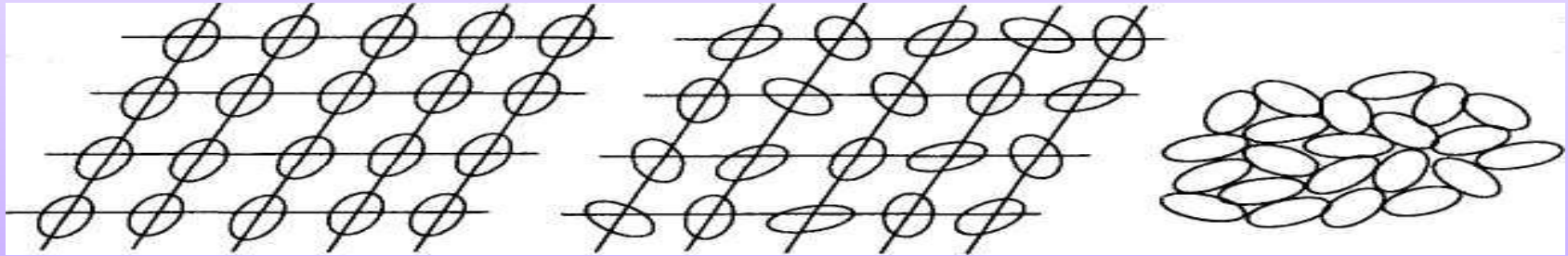
***Фазовыми переходами второго рода называются переходы, при которых изменение фазы сопровождается непрерывным изменением внутренней энергии, энтальпии, объема и энтропии, т. е. теплота не выделяется и не поглощается.***

Примеры таких переходов - переход жидкого гелия I в жидкий гелий II, многие превращения в кристаллах, переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние и др.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\frac{C_P}{T}$$

# ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные вещества могут находиться только в конденсированном состоянии – жидком или твердом. В полимерах существует два типа структурных элементов – цепи и звенья. Поэтому необходимо указывать по отношению к какому из этих элементов создается упорядоченное состояние



**а**

**б**

**в**

**Различные варианты упаковки цепных молекул (овалом обозначена проекция звена цепи полимера):**

**а** - дальний порядок размещения и цепей, и звеньев в трех измерениях;

**б** - упорядоченное расположение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений (оси цепей образуют правильную решетку, звенья расположены беспорядочно);

**в** - «жидкостное» расположение цепей (дальний порядок расположения звеньев вдоль каждой цепи и ближний порядок расположения самих цепей).

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ.

Поскольку твердые тела могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии, существуют два принципиально возможных пути перехода из равновесного жидкого состояния в твердое: **кристаллизация и стеклование.**

**Кристаллизация** - это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т. е. процесс образования новой фазы. Кристаллизация является фазовым переходом первого рода.

**Стеклование** - это процесс перехода легкоподвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т. е. с сохранением ближнего порядка; следовательно, стеклование не является фазовым переходом. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательных движений атомов в составе цепи.



- **температурой стеклования ( $T_c$ )- называют среднюю температуру области перехода, в которой теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твердого тела.**
- **высокоэластическим** состояние аморфного полимера - называют состояние, при котором при нагревании выше  $T_c$  начинают проявляться крутильные колебания звеньев, цепь приобретает способность изгибаться.
- **температурой текучести ( $T_T$ )- называется средняя температура области, в которой реализуется подвижность цепи как целого.**

**ПОЛИМЕ  
р**

*кристаллический,*  
находящийся при  
данных условиях  
в кристаллическом  
состоянии,

*кристаллизующийся,*  
т. е. способный  
к кристаллизации

Некристи  
аллизирую  
щийся

При  
охлаждение

Криста  
ллизирую  
щийся

При резком  
охлаждение  
при  $T_c < T_{кр}$

**стеклование**

**При охлаждении расплавленных некристаллизующихся полимеров при определенной температуре, он переходит в твердое стеклообразное состояние, которое является единственно возможным для него твердым состоянием.**

**Если кристаллизующийся полимер охлаждать очень быстро, то он не успевает закристаллизовываться и переохладиться. При определенных температурах - такой полимер также стеклуеться.**



## Способность полимеров к кристаллизации

**зависит от** регулярности их цепи и возможности образования ими плотной упаковки.

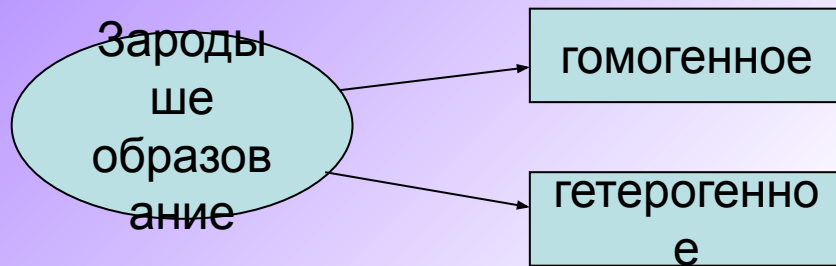
1. Кристалл должен иметь дальний порядок, т. е. сама цепь должна быть построена достаточно регулярно.
2. Существует несколько возможностей образования плотной упаковки полимерных цепей.
  - это кристаллическая структура, построенная по принципу плотной упаковки шаров. (у глобулярных белков, глобулы которых остаются устойчивыми даже при непосредственном контакте друг с другом.) Возможность образования кристаллической структуры при этом обусловлена одинаковым размером всех шаров, что связано с мономолекулярностью природных высокомолекулярных соединений.
  - это упаковка спиралевидных макромолекул. В этом случае выпуклость одной спирали входит во впадину другой.
  - это упаковка длинных распрямленных цепей. В этом случае существенна конфигурация цепи: боковые заместители не должны препятствовать правильной укладке соседних цепей. (длинные заместители в гребнеобразных полимерах сами могут образовывать ориентационный, жидкокристаллический порядок.)
  - длинные макромолекулы складываются и образуют монокристаллы.

Для кристаллизации необходимы условия обеспечивающие подвижность звеньев цепи. Кристаллизация каждого полимера возможна только в определенном, характерном для него интервале температур, где обеспечивается *оптимальная гибкость цепи*: от температуры стеклования до температуры плавления.

# Механизм и кинетика кристаллизации

*Механизм* заключается в образовании в аморфной жидкой фазе зародышей кристаллизации и в их росте и носит название механизма *нуклеации*.

• **Зародышеобразование.** при быстром охлаждении расплава полимера ниже температуры плавления происходит хаотическое зародышеобразование.

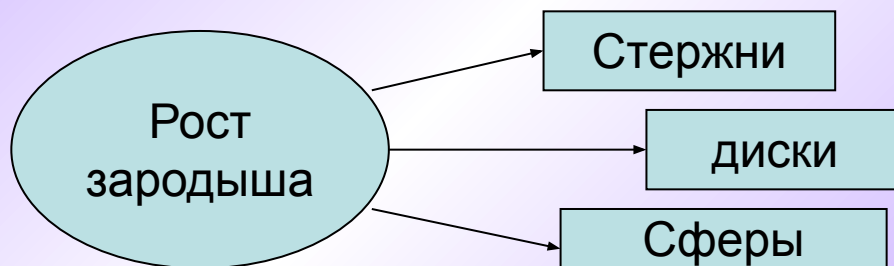


$$n = v_3 t$$

где  $n$  - число зародышей в момент времени  $t$  в единице объема;  
 $v_3$  – скорость зародышеобразования.

• **Рост зародышей.** Образовавшиеся зародыши начинают расти. Принято считать, что рост зародышей может быть одномерным, двумерным или трехмерным. При этом образуются соответственно стержни, диски или сферы.

$$r = V_p t$$



где  $r$  – линейные размеры образований,  
 $V_p$  – скорость роста

# Скорость кристаллизации

**Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста.**

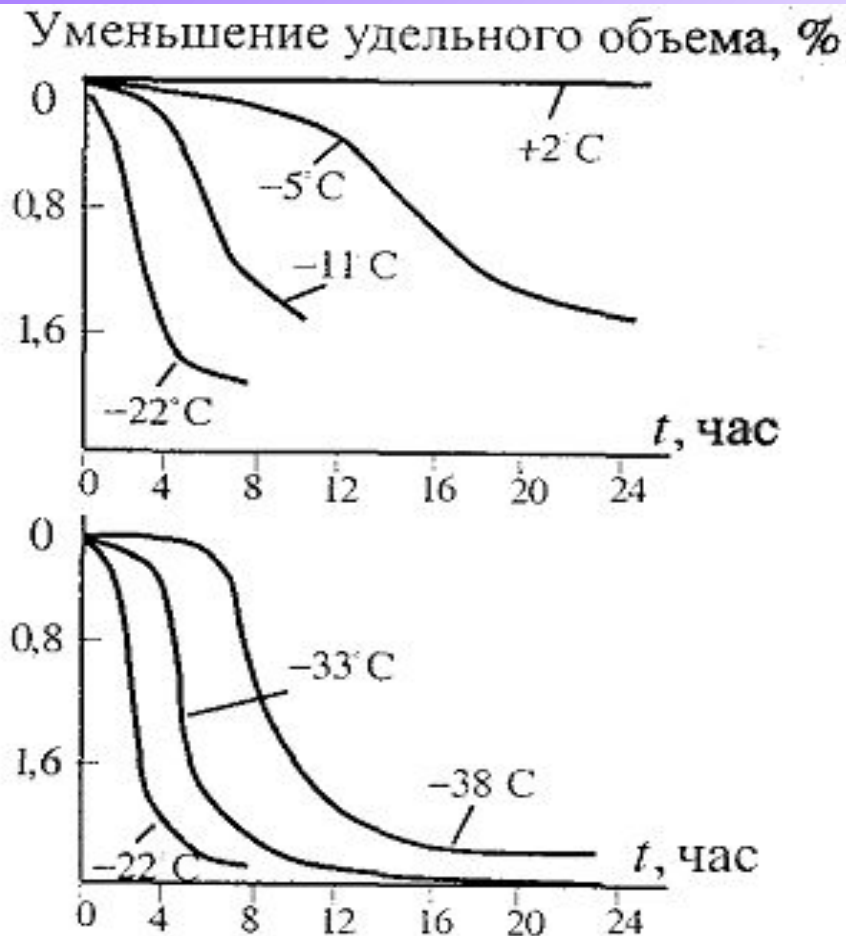


Рис. Изменение удельного объема натурального каучука во времени при разных температурах.

Данные о скорости кристаллизации полимеров были получены на основании дилатометрических измерений, т. е. измерений объема полимера во времени при постоянных температурах.

Из рисунка следует, что в определенном интервале температур уменьшение объема при кристаллизации происходит быстро, а при более низких и более высоких температурах объем полимера изменяется значительно медленнее. На основании этого можно построить кривую зависимости скорости кристаллизации от температуры.

# Скорость кристаллизации

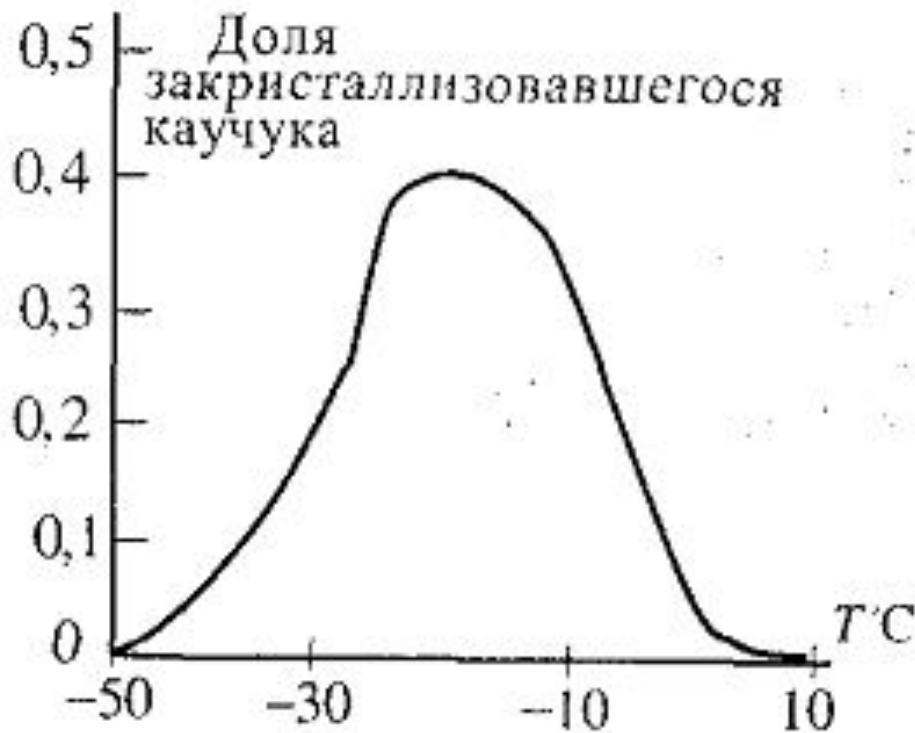


Рис. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры

Характер такой зависимости обусловлен двумя факторами: образованием зародышей и их разрушением под влиянием **теплового движения**.

При высокой температуре, скорость образования зародышей кристаллизации равна нулю, и она возрастает при понижении температуры. Но возрастание происходит до определенной температуры, начиная с которой резко увеличивается **вязкость системы**. Это препятствует переупаковки молекул, необходимой для образования порядка.

# Скорость кристаллизации

---

Скорость кристаллизации полимеров хорошо описывается уравнением Авраами:

$$a = 1 - e^{-k_0 t^n}$$

где  $a$  — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению ко времени  $t$ ;  $n$  - константа, характеризующая для данного вещества тип зародышеобразования и тип растущих структур, которая может принимать значения от 1 до 4;  $k_0$  - константа скорости процесса.

Уравнение Авраами достаточно хорошо описывает кинетику изотермической кристаллизации полимеров, если под  $a$  следует подразумевать закристаллизованную часть полимера.

# Скорость кристаллизации

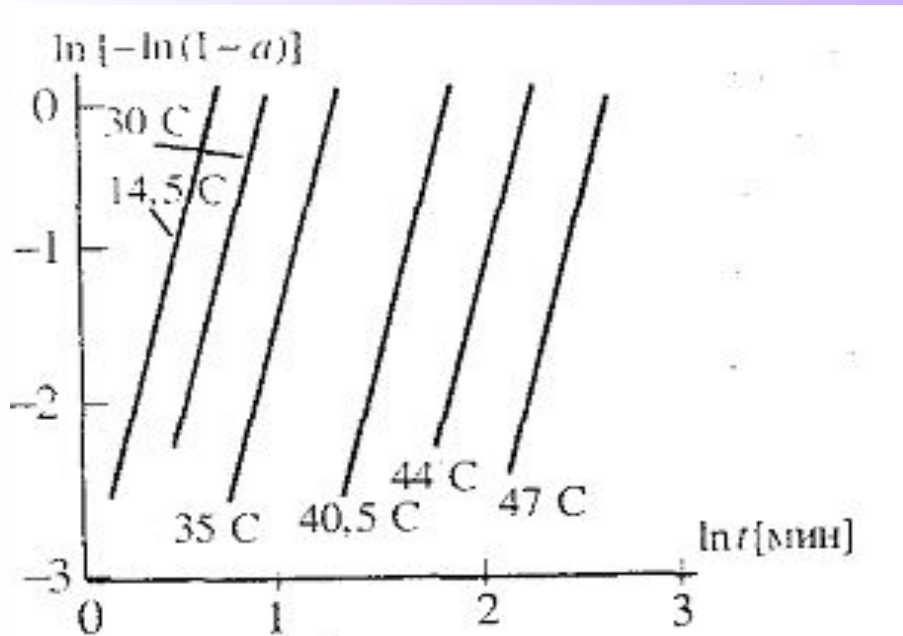


Рис. Графики в координатах уравнения Авраами для процесса кристаллизации фракционированного полиэтиленадипината при разных температурах.

$$1 - a = \frac{h_t - h_{\infty}}{h_{(t)} - h_{\infty}}$$

Если уравнение дважды прологарифмировать, то получим:

$$\ln[-\ln(1 - a)] = \ln k_0 + n \ln t$$

Следовательно, в координатах  $\ln[-\ln(1 - a)]$  от  $f(\ln t)$  получается прямая линия из наклона которой можно определить значение  $n$ , а из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат - значение константы  $k_0$ .

Величина  $(1 - a)$  представляет собой долю не превращенного жидкого полимера.

$h_t$  - высота мениска жидкости в момент времени  $t$ ;

$h_0$  и  $h_{\text{беск}}$  - высоты менисков, соответствующие началу и концу процесса.

## Термодинамика плавления и кристаллизации

Плавление - это процесс перехода полимера из упорядоченного состояния в состояние жидкого расплава. Плавление полимеров обычно рассматривают как фазовый переход первого рода. Для полимеров температурный интервал плавления очень велик и может достигать  $100^{\circ}\text{C}$ .

*частичное плавление* - процесс постепенного уменьшения степени кристалличности полимера

*равновесная температура плавления* ( $T^{\circ}_{пл}$ ) - температура, при которой полностью исчезают следы кристалличности, температура плавления равновесных полимерных кристаллов бесконечно большого размера.

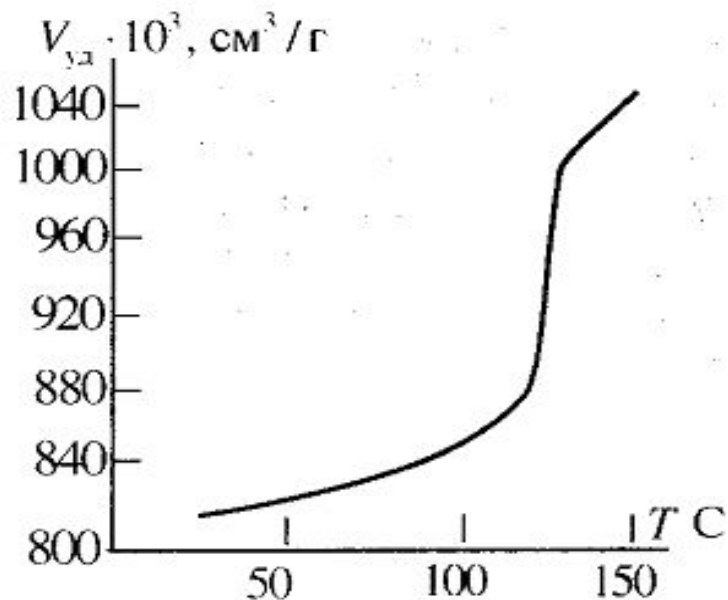


Рис. Изменение удельного объема при плавлении полимеров с температурой.

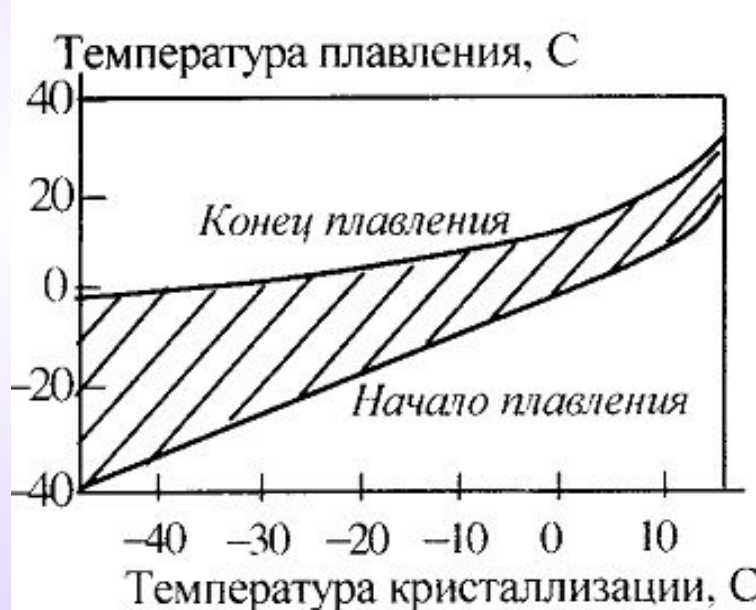


Рис. Температура плавления кристаллического каучука как функция температуры кристаллизации.

## Термодинамика плавления и кристаллизации

Температура плавления таких кристаллов связана с размером складки  $L$  макромолекул

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{\text{пл}} L d_{\text{к}}} \right)$$

где  $\sigma$  - поверхностная энергия;  
 $\Delta H_{\text{пл}}$  - удельная теплота плавления;  
 $d_{\text{к}}$  - плотность кристалла.

Равновесная температура плавления - может быть определена из графика зависимости экспериментально измеренной  $T_{\text{пл}}$ , от  $1/L$  путем экстраполяции прямой к  $1/L = 0$ , т. е. на  $L \rightarrow \text{беск}$

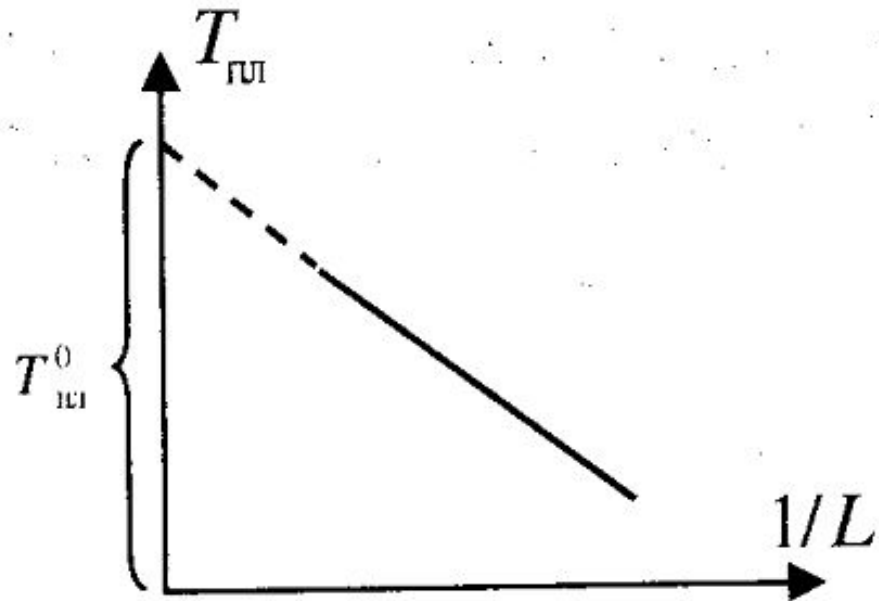


Рис. Зависимость наблюдаемой температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  от размера складки монокристалла полимера.



## Методы определения равновесной температуры плавления.

Построению графической зависимости экспериментально наблюдаемых значений  $T_{пл}$  и  $T_{кр}$ . Зависимость наблюдаемой температуры плавления от температуры кристаллизации выражается прямой 2. Пересечение прямых дает значение равновесной температуры плавления.

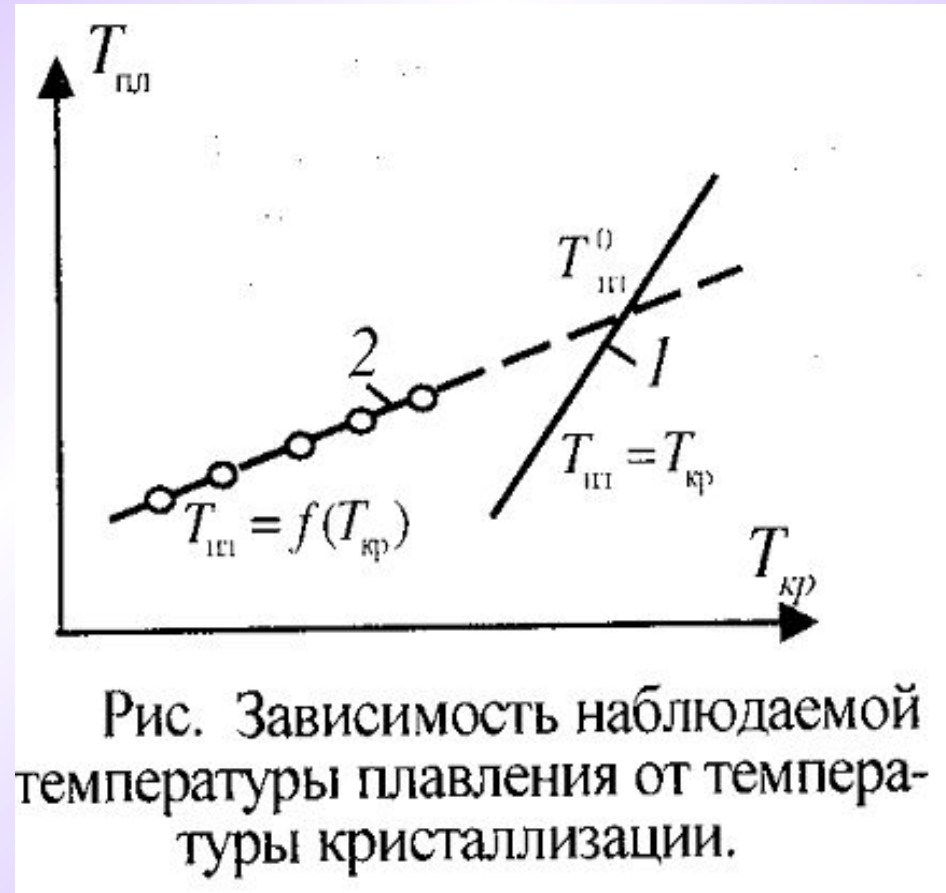
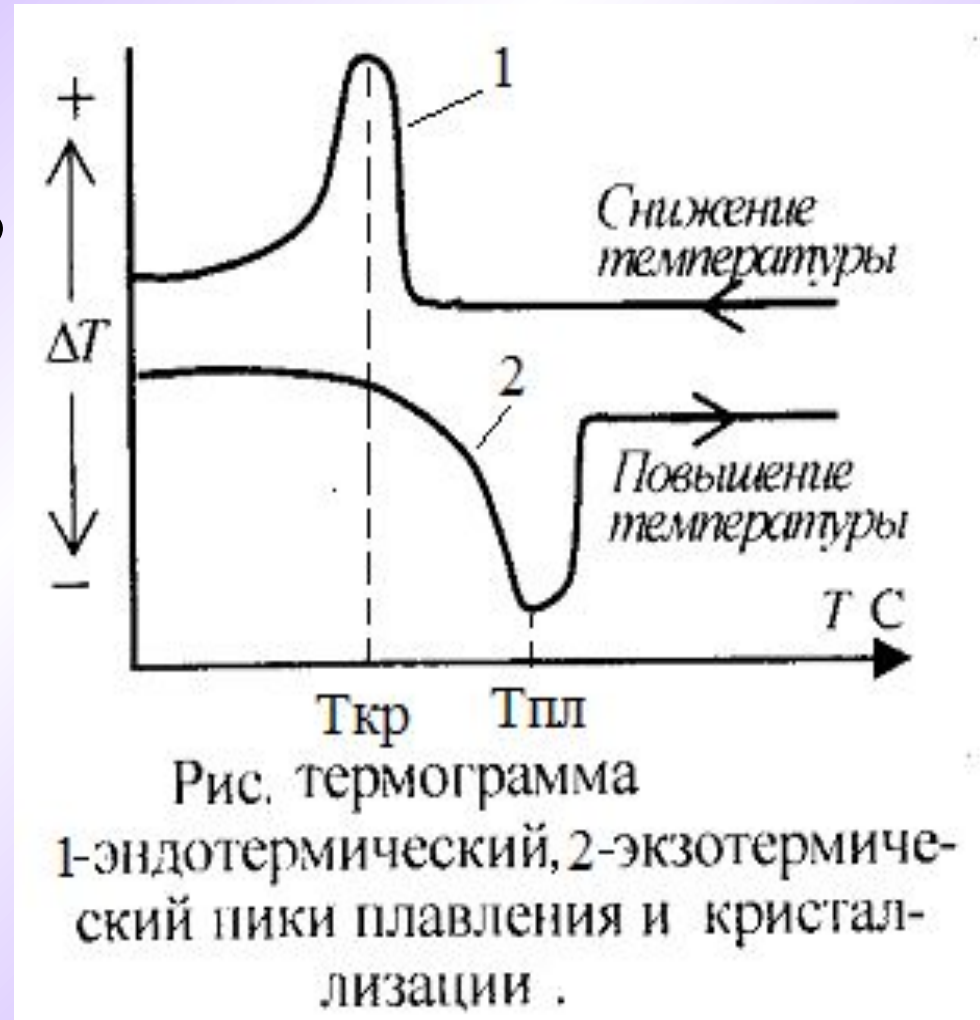


Рис. Зависимость наблюдаемой температуры плавления от температуры кристаллизации.

## Методы определения равновесной температуры плавления.

Температуры и теплоты кристаллизации часто определяют с помощью метода дифференциально-термического анализа (ДТА), при фазовых превращениях на кривой зависимости  $\Delta T = f(T)$  появляются пики.

Положение пиков по оси температур дает информацию о температурах кристаллизации ( $T_{кр}$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ). Отчетливо видно, что  $T_{кр} < T_{пл}$



## Методы определения равновесной температуры плавления.

Наилучшую информацию о теплотах плавления и кристаллизации полимера дает *калориметрический метод* с помощью которого можно также судить и о скорости кристаллизации. О доле закристаллизовавшегося полимера судят по степени завершенности теплового потока.

$$T_{\text{пл}}^0 = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$$

термодинамические параметры плавления некоторых полимеров.

| полимер                           | $T_{\text{пл}}^0$ °С | $\Delta H_{\text{пл}}$ Дж/моль | $\Delta S_{\text{пл}}$ |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------|
| полиэтилен                        | 145,5                | 4,0                            | 9,8                    |
| полипропилен                      | 176                  | 10,9                           | 24,3                   |
| цис-1,4-полиизопрен(натур.каучук) | 28                   | 4,4                            | 14,7                   |
| транс-1,4-полиизотрен(гуттаперча) | 74                   | 12,7                           | 36,9                   |
| полистиол изотактический          | 239                  | 8,4                            | 16,3                   |
| полидекаметиленсебацинат          | 80                   | 50,3                           | 142,5                  |
| полидекаметилентерефталата        | 138                  | 46,1                           | 113,1                  |

Низкие значения  $T_{\text{пл}}$  обычно связаны с повышенной гибкостью цепей и возможностью образования большого числа конформаций в расплаве. Это обуславливает высокие значения энтропии плавления. Корреляции между температурой и теплотой плавления не существует.

# Как зависит температура плавления от строение макромолекулы?

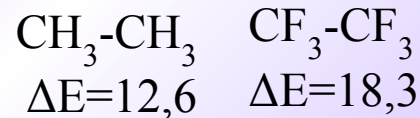
$T_{\text{пл}}$  зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия (энергии когезии) и внутренней подвижности молекул, т. е. способности их к конформационным превращениям.

Об энергии межмолекулярного взаимодействия можно судить по значениям энергии когезии атомных группировок, о гибкости цепи - по величинам потенциальных барьеров вращения. В каждом конкретном случае  $T^{\circ}_{\text{пл}}$  определяется соотношением этих величин.

Примеры:

1. Политетрафторэтилен  $T_{\text{пл}} = 330^{\circ}\text{C}$       Полиэтилен  $T_{\text{пл}} = 145^{\circ}\text{C}$

За счет потенциального барьера



2.  $T_{\text{пл}}$  цис-изомера  $<$   $T_{\text{пл}}$  транс- изомера

цис- 1,4-бутадиен =  $1^{\circ}\text{C}$       транс- 1,4-бутадиен =  $148^{\circ}\text{C}$

3.  $T_{\text{пл}}$  мета положение  $>$   $T_{\text{пл}}$  пара положение

Если кольца связаны в мета-положении, то число конформаций, которые цепь может принять, увеличивается.

$T_{\text{пл}}$  п-пентафенилена ( $395^{\circ}\text{C}$ )  $T_{\text{пл}}$  м-пентафенилена ( $112^{\circ}\text{C}$ ).

# СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ПОЛИМЕРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Свойства полимеров, определяются

- природой атомов, входящих в состав молекулы,
- взаимным расположением атомов в пространстве,
- расстояниями между атомами, от которых зависят энергия межмолекулярного взаимодействия и подвижность элементов структуры.

Наличие расстояний между молекулами приводит к *свободному объему* вещества - части объема тела незанятой его массой. - в противоположность занятому, или *собственному\**, объему  $V_w$  (или  $V_{соб}$ ) самих молекул.

Различают:

**Объем расширения**, равный разности мольного объема тела при данной температуре ( $V_T$ ) и объема 1 моля его при абсолютном нуле ( $V_0$ ):

$$V_f = V_T - V_0$$

**Пустой объем  $V_E$** , равный разности между объемом 1 моля тела при данной температуре и собственным объемом его молекул ( $V_w$ ):

$$V_E = V_T - V_w$$

**Флуктуационный объем**- являющийся произведением объема, возникающего в результате отклонений молекулы от ее центра тяжести при тепловом движении ( $\Delta V_a$ ) на число молекул в 1 моле ( $N_a$ )

$$V_\phi = N_a * \Delta V_a$$

Неплотности, имеющиеся в жидких и твердых телах, оценивают **коэффициентом упаковки  $K$** , - отношение собственного объема молекул, находящихся в 1 моле вещества, к его мольному объему, измеренному при данной температуре ( $V$ ):

$$K = V_w / V_T = V_w / M * d$$
$$1 - K = V_T - V_w / V_T = V_E / V_T$$

$V_E / V_T$  - относительный "пустой" объем.

Объем полимера  $V_T$ , при данной температуре определяют дилатометрически или рассчитывают из данных по плотности, измеренной в пикнометрах.

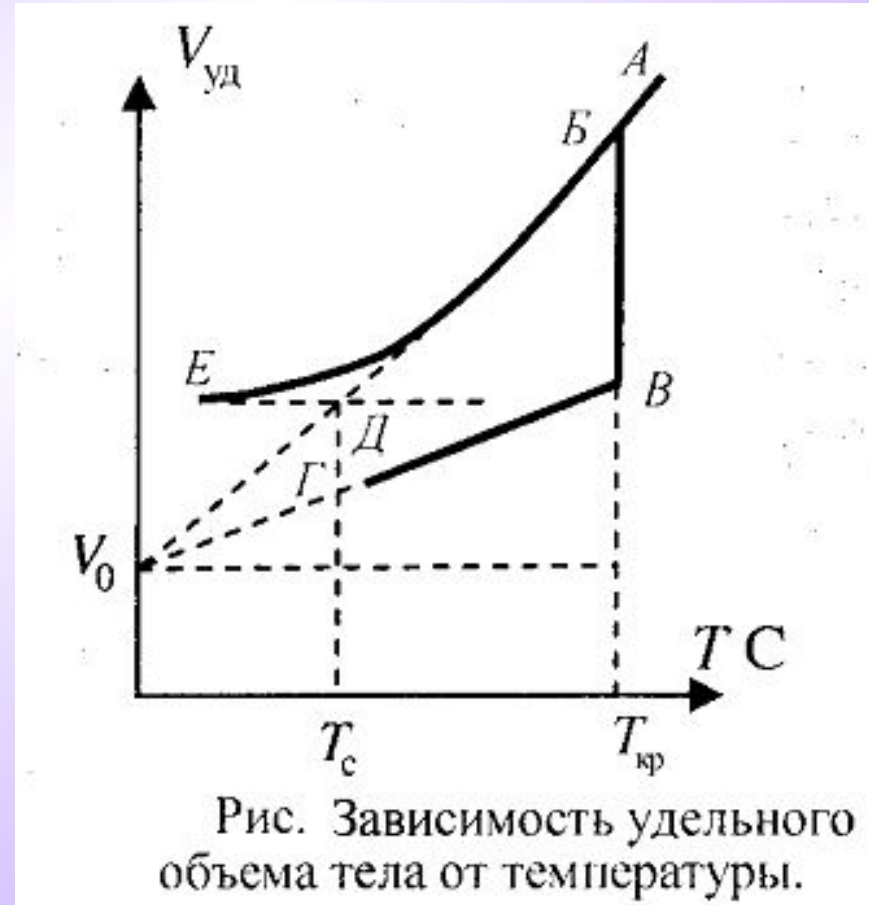
Объем расширения рассчитывают из данных по температурной зависимости удельного объема полимера,

Можно предположить, что термический коэффициент расширения останется таким же вплоть до абсолютного нуля, и экстраполировать прямую  $BГ$  до  $T = 0$ .

Разность между объемом тела при данной температуре и объемом при абсолютном нуле и есть объем расширения

$$V_f = V_T - V_0$$

Для полимеров определение  $V_0$  значительно сложнее, так как возникают трудности, связанные со стеклованием полимера.



Собственный объем молекул рассчитывают как сумму объемов атомов или атомных группировок, входящих в данную молекулу.

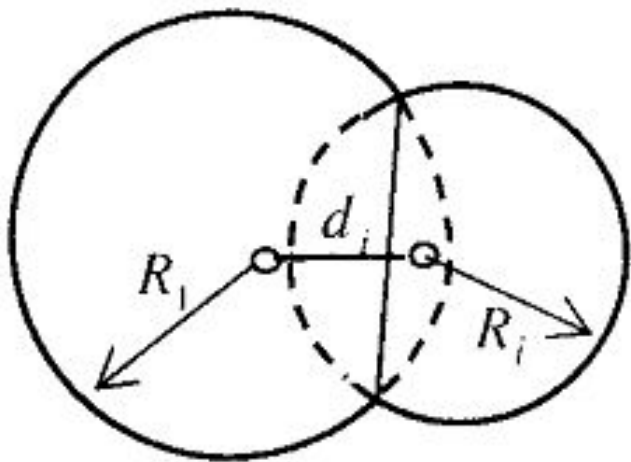


Рис. Схема химического соединения атомов

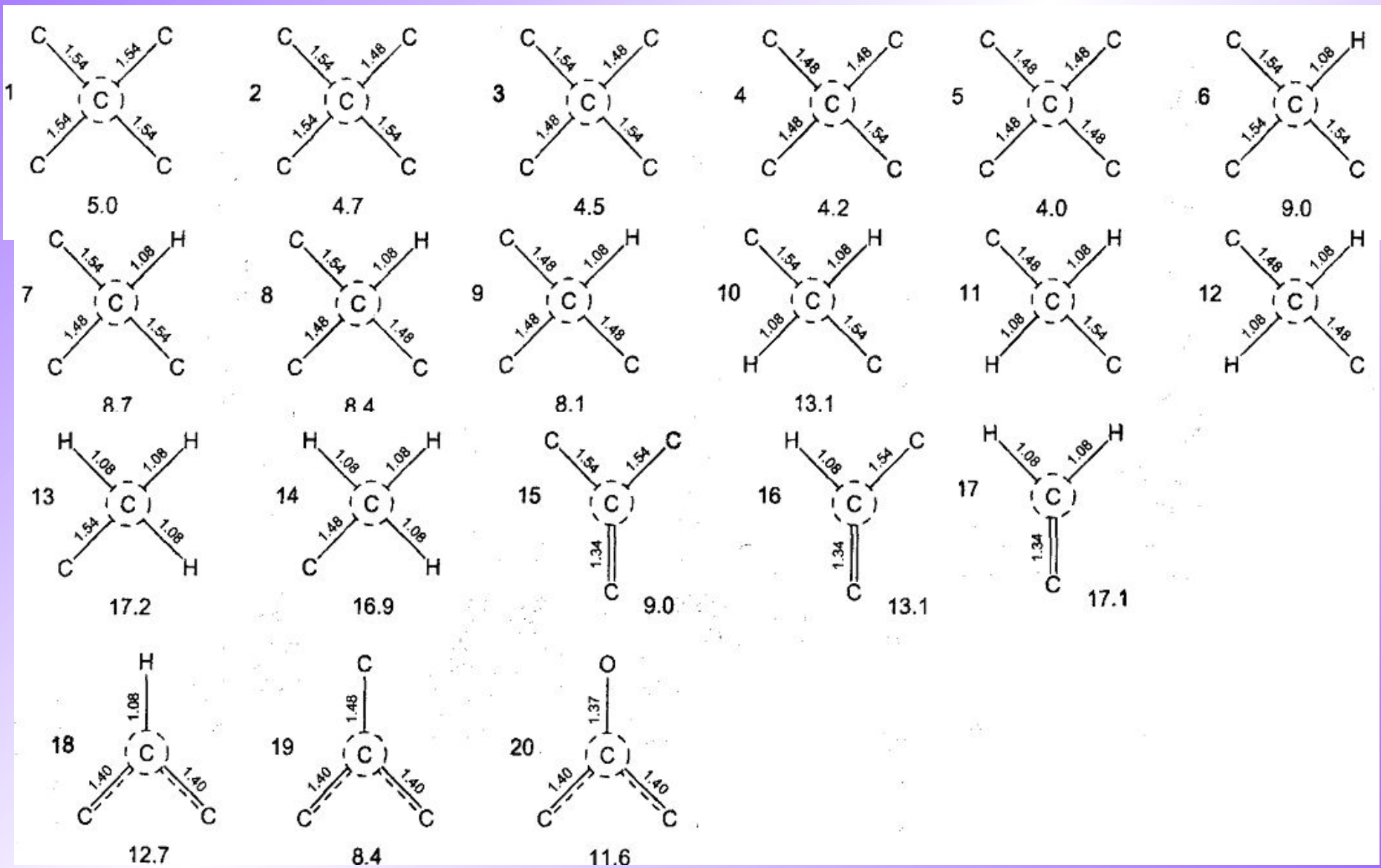
$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i)$$

Если данный атом химически связан с другими атомами, оба атома отсекают друг от друга части сфер. Расстояние между атомами равно длине химической связи

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}$$

где  $h_i$  - высота сегмента, которую рассчитывают по формуле

Объем атома или атомной группировки зависит от их окружения. Объем атомной группировки СН зависит от того, находится ли она в алифатическом углеводороде или в ароматическом, зная инкременты объемов различных атомных группировок, можно рассчитать собственный объем моля звеньев полимера.

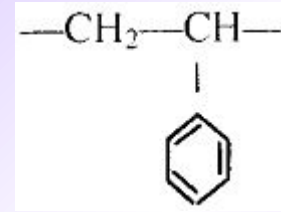




## Пример расчета

Рассчитаем собственный объём моля звеньев полимера.

Так, собственный объём повторяющегося звена цепи полистирола складывается из



инкрементов объемов одной группы CH<sub>2</sub>, пяти ароматических групп CH, одного ароматического атома углерода и одной алифатической группы CH, присоединенной к ароматическому ядру, т. е.

$$\Sigma \Delta V_i = 17,1 + 5 \cdot 14,7 + 8,4 + 10,6 = 109,6 \text{ А}^\circ$$

Умножая полученную величину на число Авогадро ( $N_A \Sigma \Delta V_i$ ), получаем собственный объём 1 моля звеньев полистирола, равный 66,0 см<sup>3</sup>/моль.

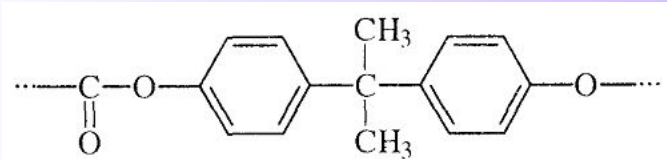
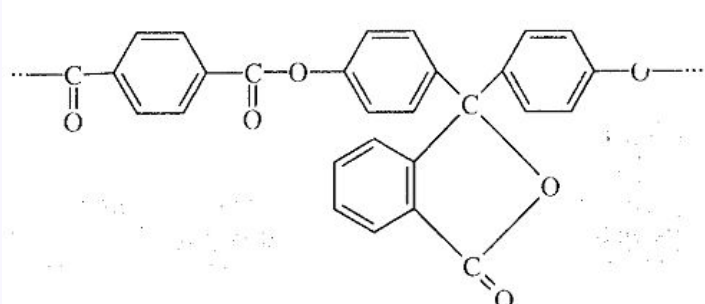
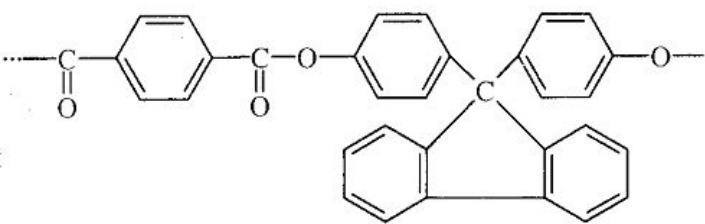
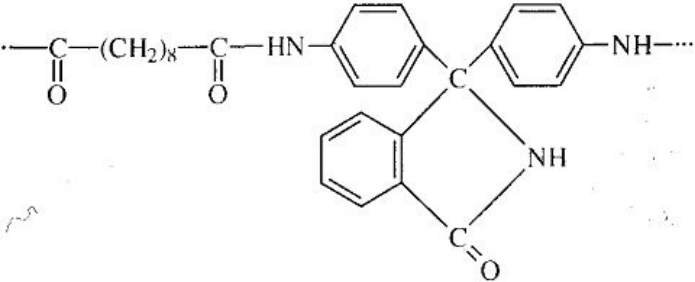
Коэффициент упаковки полимера рассчитывают по уравнению

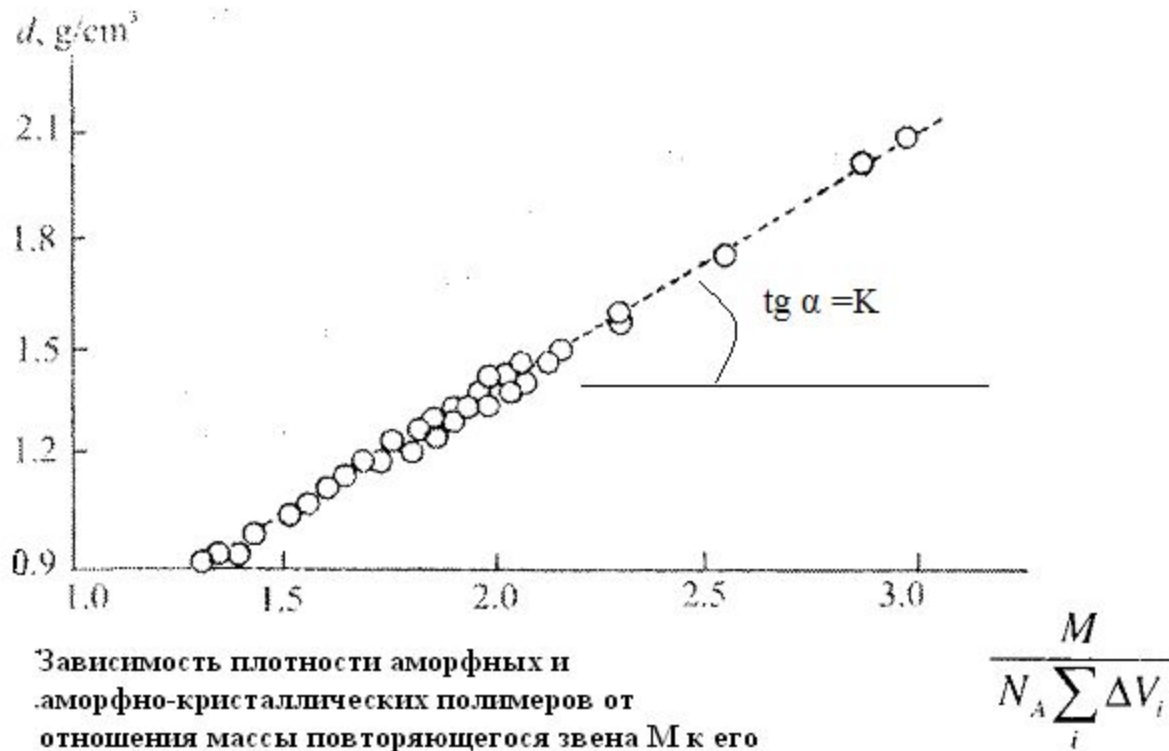
$$K = \frac{V_W}{V_T} = \frac{N_A \Sigma \Delta V_i}{M / d}$$

где  $M$  - молекулярная масса основного звена;  $d$  - экспериментально определенное значение плотности полимера.

## Химическое строение и коэффициенты молекулярной упаковки для ряда аморфных стеклообразных полимеров

| <i>Структурная формула повторяющегося звена полимера</i>                                                                                            | <i>Объём звена</i> | <i>Коэффициент упаковки</i> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots\text{CH}_2\text{---C}\cdots \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                           | 41,6               | 0,678                       |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \cdots\text{CH}_2\text{---C}\cdots \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$                                   | 32,6               | 0,682                       |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots\text{CH}_2\text{---C}\cdots \\   \\ \text{C}\text{---O---CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$          | 58,5               | 0,684                       |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots\text{CH}_2\text{---C}\cdots \\   \\ \text{C}\text{---O---C}_2\text{H}_5 \\    \\ \text{O} \end{array}$ | 69,1               | 0,68                        |

| <p><i>Структурная формула<br/>повторяющегося звена полимера</i></p>                 | <p><i>Объём звена</i></p> | <p><i>Коэффициент упаковки</i></p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
|    | <p>144,3</p>              | <p>0,679</p>                       |
|    | <p>234,7</p>              | <p>0,679</p>                       |
|   | <p>263,1</p>              | <p>0,68</p>                        |
|  | <p>277,5</p>              | <p>0,688</p>                       |



Зависимость плотности аморфных и аморфно-кристаллических полимеров от отношения массы повторяющегося звена  $M$  к его собственному молярному объему.

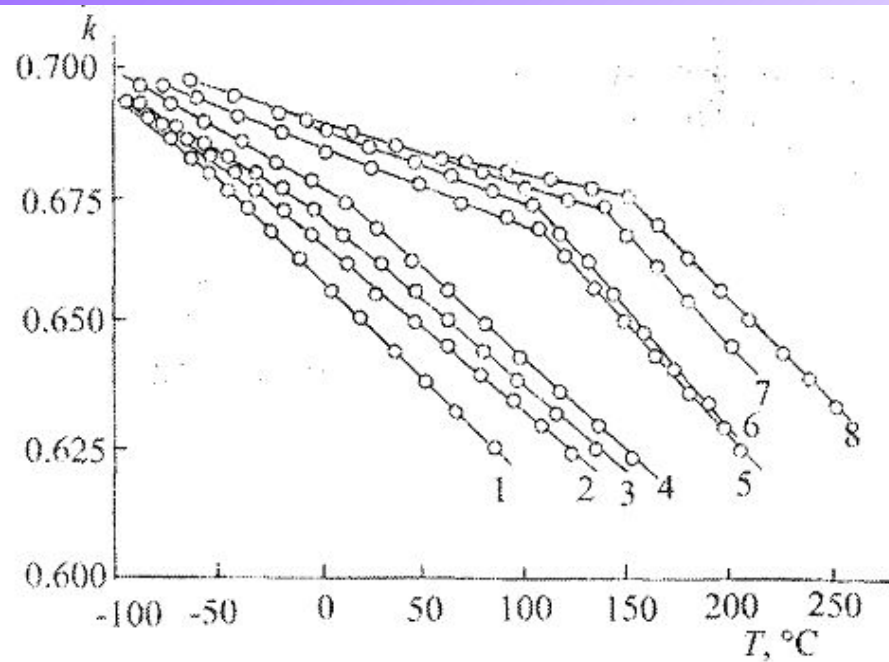
Наклон этой зависимости и представляет, коэффициент молекулярной упаковки  $K$ , который в случае аморфных монолитных систем выступает в роли универсальной константы.

плотность полимера  $d$  может быть рассчитана по уравнению

$$d = \frac{kM}{N_A \sum_i \Delta V_i}$$

изменение химического строения полимера не может существенно повлиять на долю занятого объема в аморфном полимерном теле, а сама величина плотности зависит практически только от соотношения массы и объема повторяющегося звена.

# температурные зависимости коэффициентов упаковки стеклообразных полимеров.

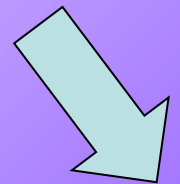


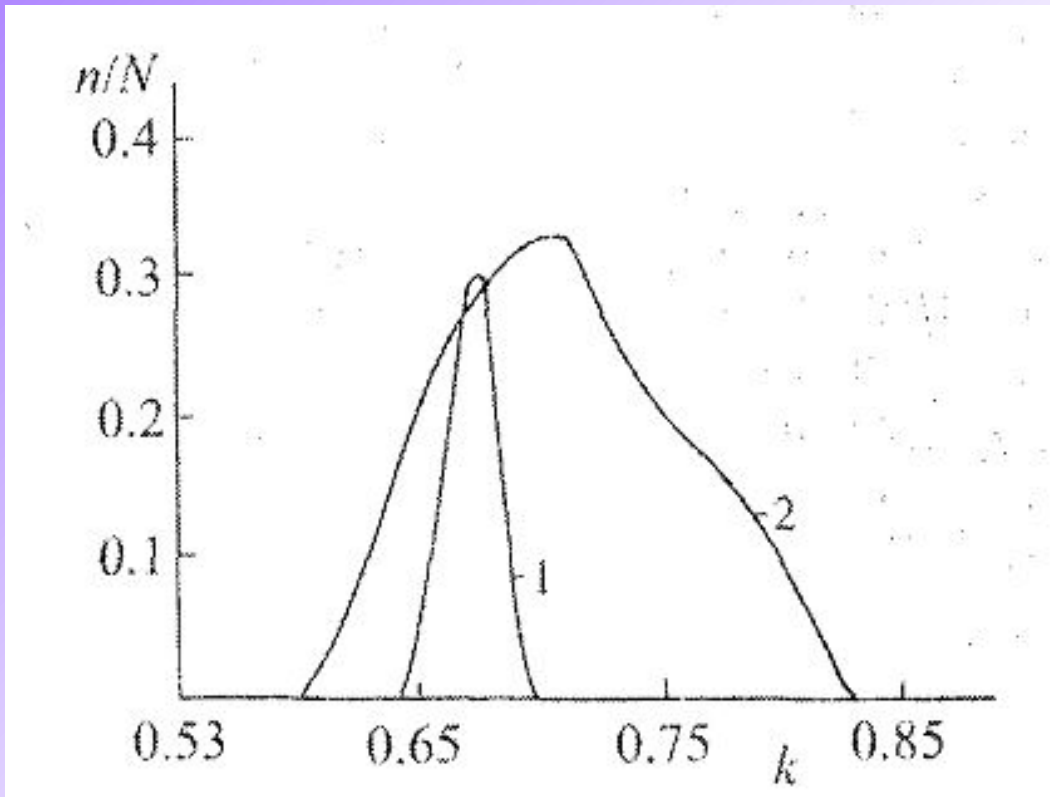
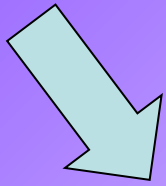
**Температурные зависимости  
коэффициента молекулярной упаковки  
для ряда стеклообразных полимеров:**

- 1 - полигексилметакрилат;
- 2 - полиметилакрилат;
- 3 - поли-н-бутилметакрилат;
- 4 - поли-н-пропилметакрилат;
- 5 - полиэтилметакрилат;
- 6 - полистирол;
- 7 - полиметилметакрилат;
- 8 - поликарбонат на основе бисфенола А.

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M v_g [1 + \alpha_G (T - T_g)]} \quad (T < T_g)$$
$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M v_g [1 + \alpha_L (T - T_g)]} \quad (T > T_g)$$

где  $v_g$  - удельный объем полимера при температуре стеклования  $T_g$ ,  $\alpha_g$  и  $\alpha_L$  - коэффициенты объемного расширения полимера соответственно до и после температуры стеклования.





**Кривые распределения по коэффициентам молекулярной упаковки для большого числа полимеров:**

1 - аморфные полимеры;

2 - полностью кристаллические полимеры.

| Название полимера                                       | Тип элементарной ячейки                        | Химическая формула                                                                       | $d$ , г/см <sup>3</sup>          | $K$                              |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Полиэтилен                                              | Ромбическая<br>Псевдомоноклинная<br>Триклинная | —CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> —                                                      | 1.000<br>1.014<br>0.965<br>1.013 | 0.736<br>0.746<br>0.710<br>0.745 |
| Полипропилен:<br>-Изотактический<br>- синдиотактический | Моноклинная Моноклинная                        | $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$               | 0.936 0.910                      | 0.693<br>0.674                   |
| 1,4- <i>транс</i> -полибутадиен                         | Псевдогексагональная                           | —CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —                                                | 1.020                            | 0.733                            |
| 1,4- <i>цис</i> -полибутадиен                           | Моноклинная                                    | —CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —                                                | 1.010                            | 0.726                            |
| 1,4- <i>цис</i> -полиизопрен                            | Моноклинная                                    | $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH=C—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1.000                            | 0.725                            |
| Полиамид 6                                              | Моноклинная                                    | $\begin{array}{c} \text{—C—HN—(CH}_2\text{)}_5\text{—} \\    \\ \text{O} \end{array}$    | 1.230                            | 0.758                            |
| Полиамид 11                                             | Триклинная                                     | $\begin{array}{c} \text{—C—HN—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—} \\    \\ \text{O} \end{array}$ | 1.192                            | 0.789                            |
| Политетрафторэтилен                                     | Псевдогексагональная<br>Гексагональная         | -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -                                                      | 2.400 2.360                      | 0.794 0.781                      |
| Поливинилфторид                                         | Гексагональная                                 | -CH <sub>2</sub> -CHF-                                                                   | 1.440                            | 0.742                            |
| Полиоксимети-лен                                        | Гексагональная                                 | -CH <sub>2</sub> -O-                                                                     | 1.506                            | 0.808                            |
| Полиэтилен-оксид                                        | Гексагональная                                 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-                                                    | 1.205                            | 0.723                            |

**Фазовые состояния и фазовые переходы** имеют большое практическое значение для технологии переработки и для эксплуатации полимерных материалов. Взаимное расположение цепей и плотность их упаковки определяют все механические характеристики волокон, пленок, каучуков, пластических масс, и задача получения полимерных материалов с заданными свойствами в очень большой степени зависит от структуры, которая придается материалу в процессе переработки.

Пластические массы и волокна эксплуатируются в твердом состоянии - кристаллическом или стеклообразном (аморфном). Выше температур плавления или стеклования они размягчаются, поэтому температуры их плавления или стеклования определяют верхний температурный предел эксплуатации, их **теплостойкость**.

Получаемые из каучуков различные резиновые изделия эксплуатируются в высокоэластическом состоянии. Для этих полимеров температура стеклования или кристаллизации в ряде случаев является нижним температурным пределом их работоспособности и определяет **морозостойкость** таких материалов.

Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. В большинстве случаев в процессе переработки в изделия (формования) полимеры находятся в вязкотекучем состоянии.

Таким образом, для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо знать особенности поведения полимеров в кристаллическом, стеклообразном и высокоэластическом состояниях и закономерности их переходов из одного физического состояния в другое.