

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.

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

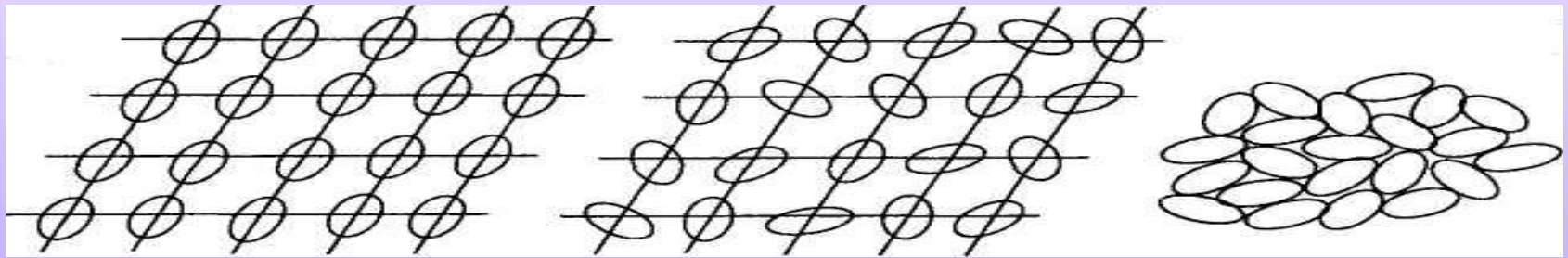
Фазовыми переходами второго рода называются переходы, при которых изменение фазы сопровождается непрерывным изменением внутренней энергии, энтальпии, объема и энтропии, т. е. теплота не выделяется и не поглощается.

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.

полимер

кристаллический,
находящийся при
данных условиях
в кристаллическом
состоянии,

кристаллизующийся,
т. е. способный
к кристаллизации

Некриста
ллизую
щийся

При
охлаждение

Криста
ллизую
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.

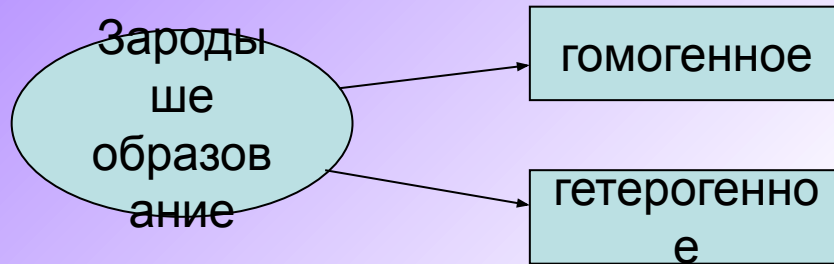
1. Кристалл должен иметь дальний порядок, т. е. сама цепь должна быть построена достаточно регулярно.
2. Существует несколько возможностей образования плотной упаковки полимерных цепей.
 - это кристаллическая структура, построенная по принципу плотной упаковки шаров. (у глобулярных белков, глобулы которых 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.

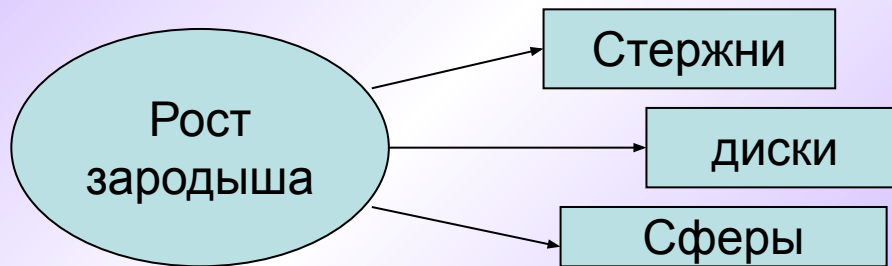


$$n = v_3 t$$

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

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

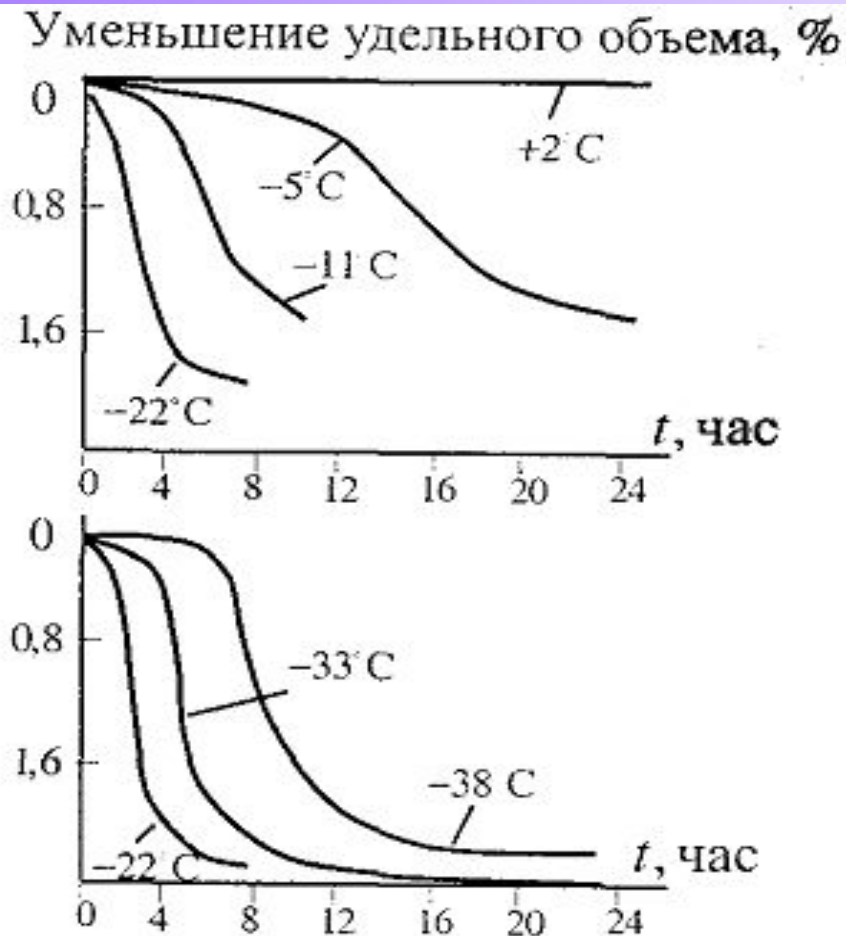


Рис. Изменение удельного объема натурального каучука во времени при разных температурах.

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

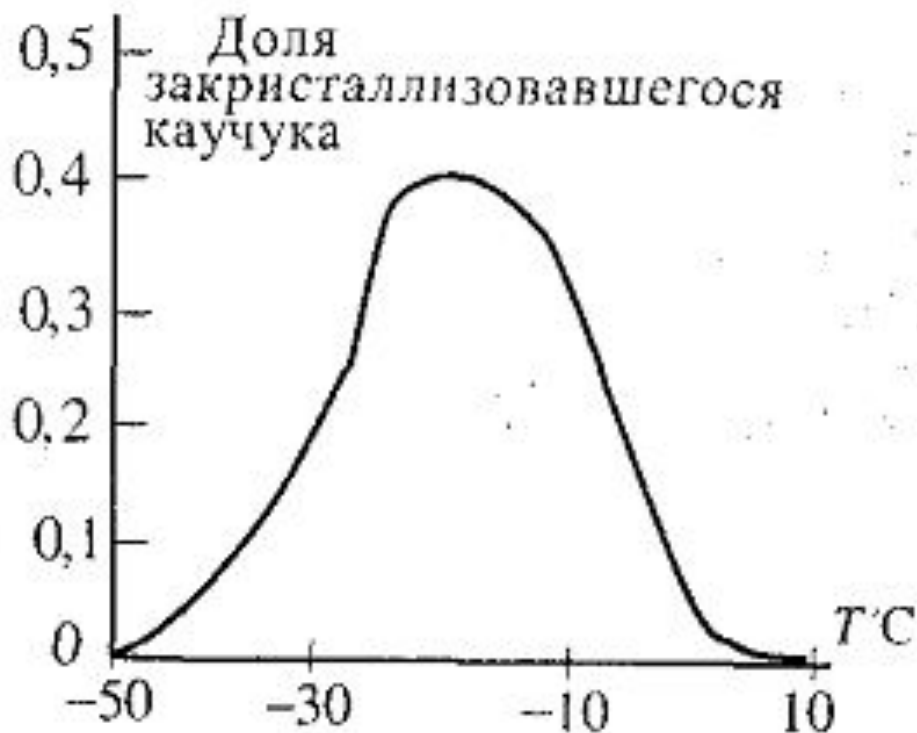


Рис. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры

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

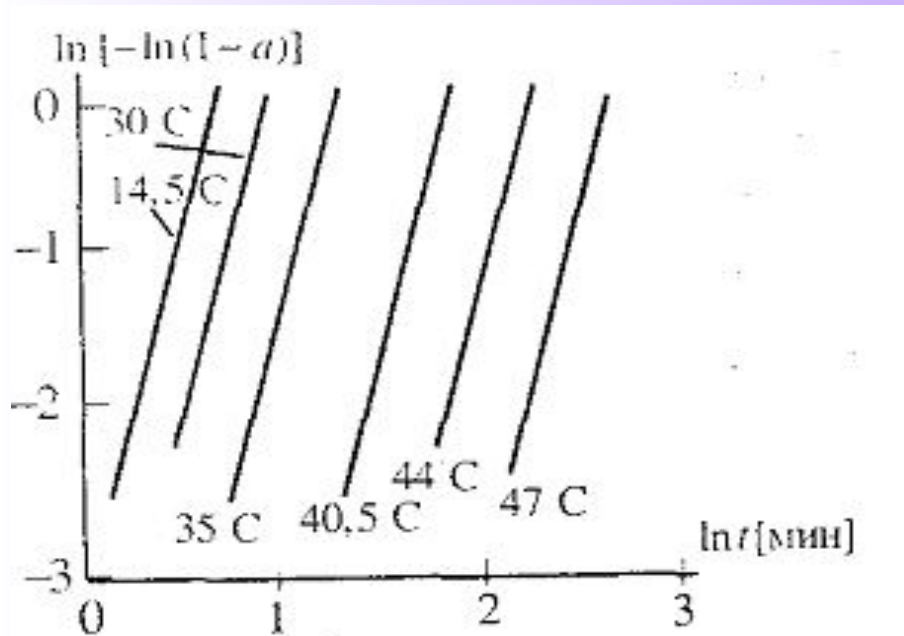


Рис. Графики в координатах уравнения Авраами для процесса кристаллизации фракционированного полиэтилена при разных температурах.

$$1 - a = \frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}$$

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°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.

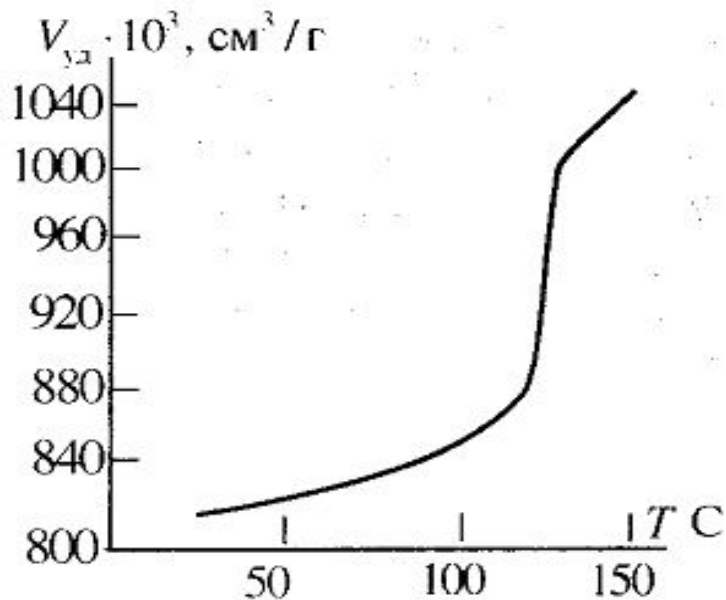


Рис. Изменение удельного объема при плавлении полимеров с температурой.

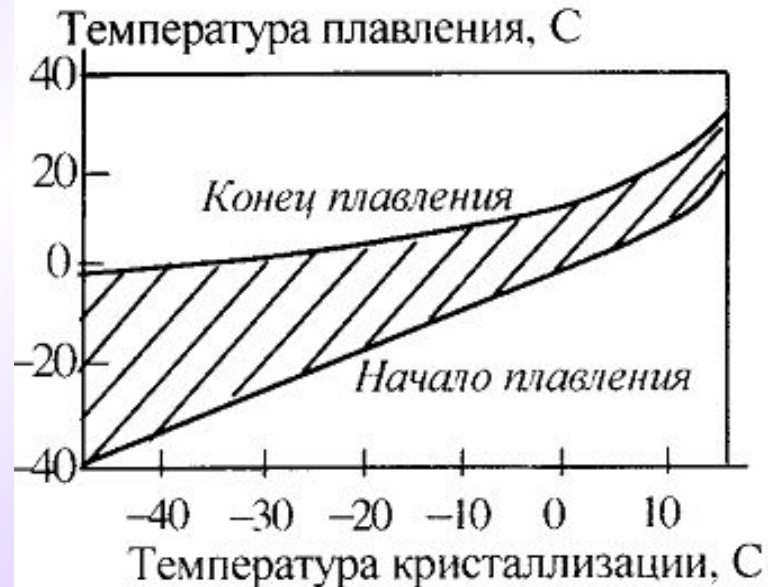


Рис. Температура плавления кристаллического каучука как функция температуры кристаллизации.

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 σ - 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 $L \rightarrow \text{беск}$

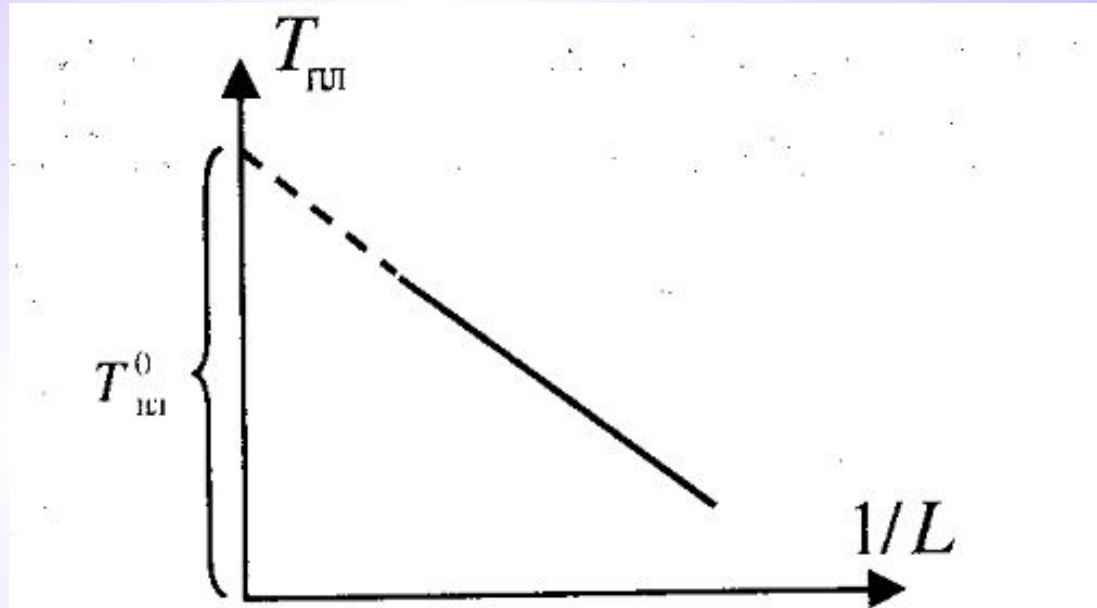
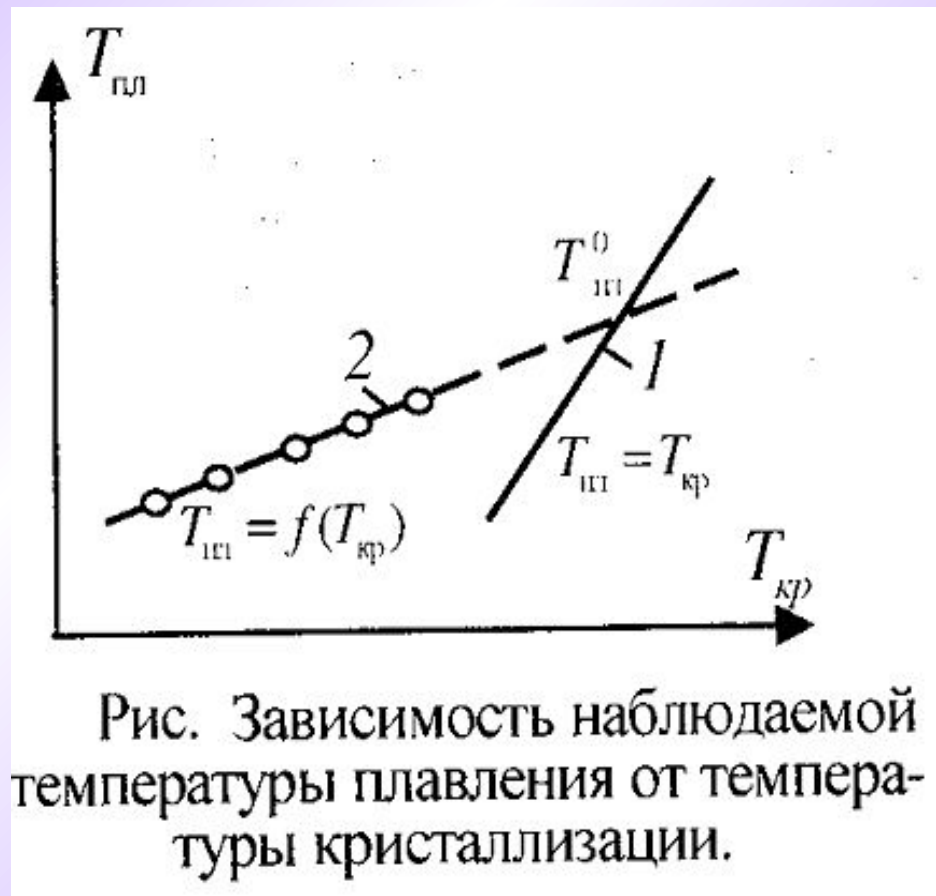


Рис. Зависимость наблюдаемой температуры плавления $T_{\text{пл}}$ от размера складки монокристалла полимера.

Методы определения равновесной температуры плавления.

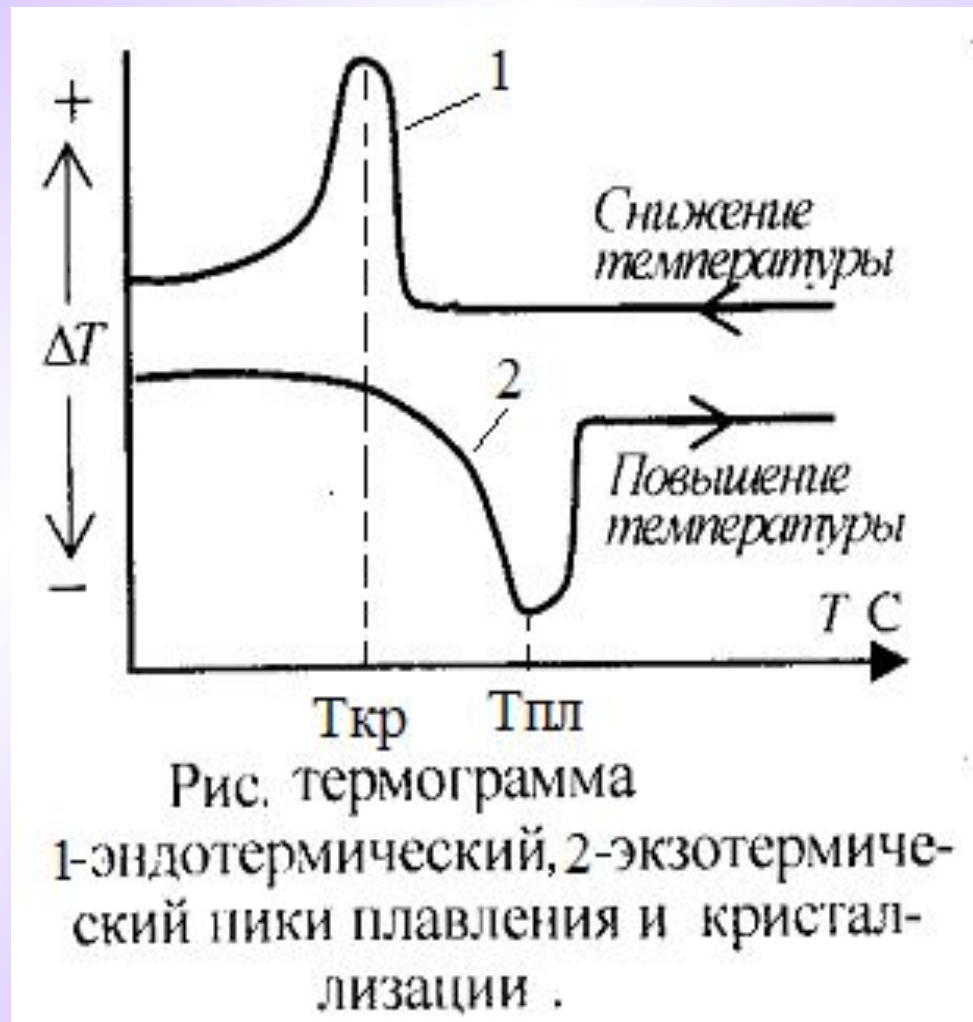
Построении **графической зависимости** экспериментально наблюдаемых значений $T_{пл}$ и $T_{кр}$. Зависимость наблюдаемой температуры плавления от температуры кристаллизации выражается прямой 2. Пересечение прямых дает значение равновесной температуры плавления.



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	$T_{\text{пл}}^0$ °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ 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
полидекаметиленсебацнат	80	50,3	142,5
полидекаметилентерефтала	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?

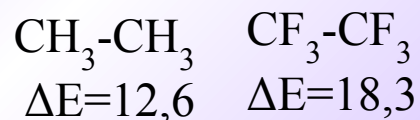
$T_{\text{пл}}$ зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия (энергии когезии) и внутренней подвижности молекул, т. е. способности их к конформационным превращениям.

Об энергии межмолекулярного взаимодействия можно судить по значениям энергии когезии атомных группировок, о гибкости цепи - по величинам потенциальных барьеров вращения. В каждом конкретном случае $T^0_{\text{пл}}$ 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°C транс- 1,4-бутадиен = 148°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°C) $T_{\text{пл}}$ м-пентафенилена (112°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 (ΔV_a) на число молекул в 1 моле (N_a)

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

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_T):

$$K = V_w / V_T = V_w / M \cdot d$$
$$1 - K = V_T - V_w / V_T = V_E / V_T$$

V_E / V_T -относительный "пустой" объем.

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

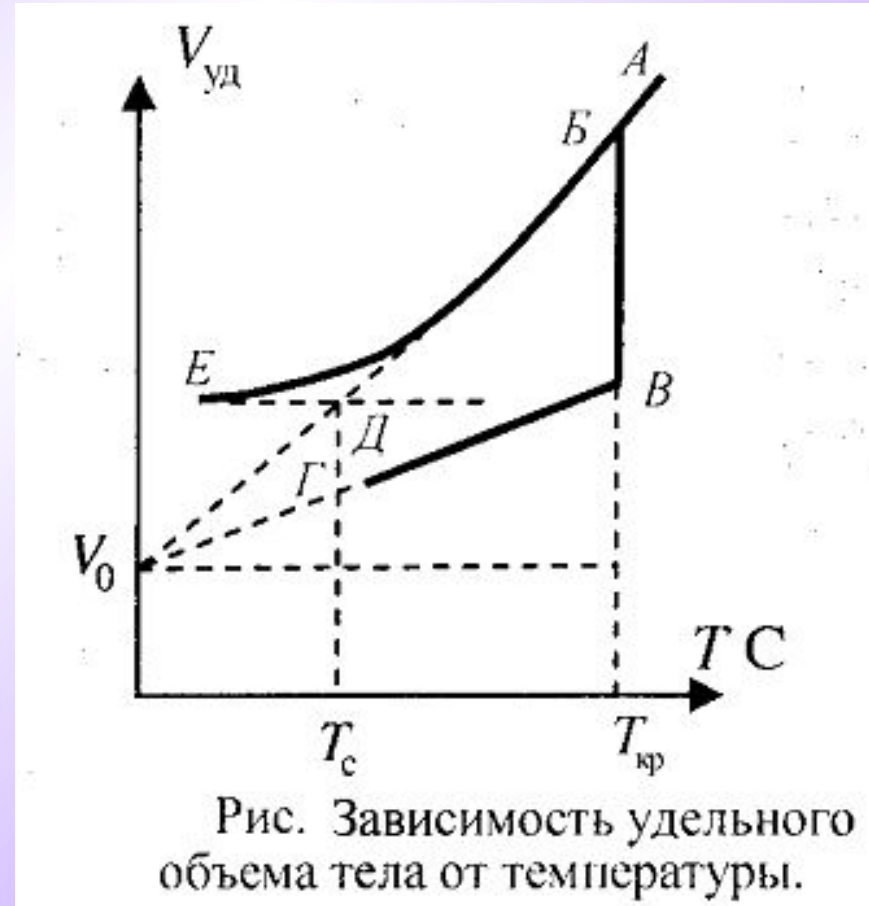
Объем расширения рассчитывают из данных по температурной зависимости удельного объема полимера,

Можно предположить, что термический коэффициент расширения останется таким же вплоть до абсолютного нуля, и экстраполировать прямую $B\Gamma$ 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.

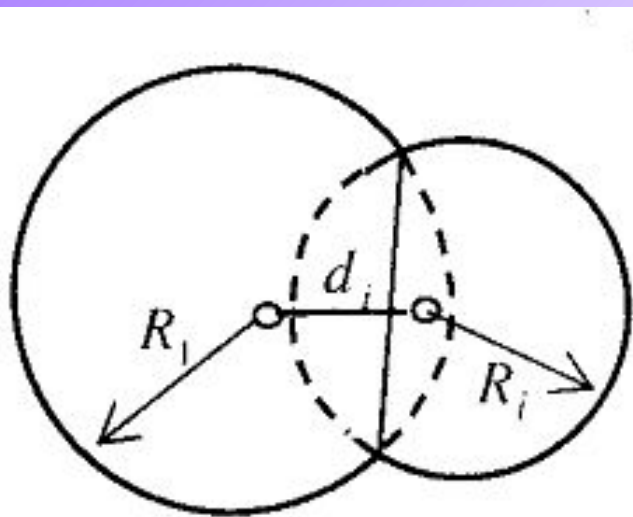


Рис. Схема химического соединения атомов

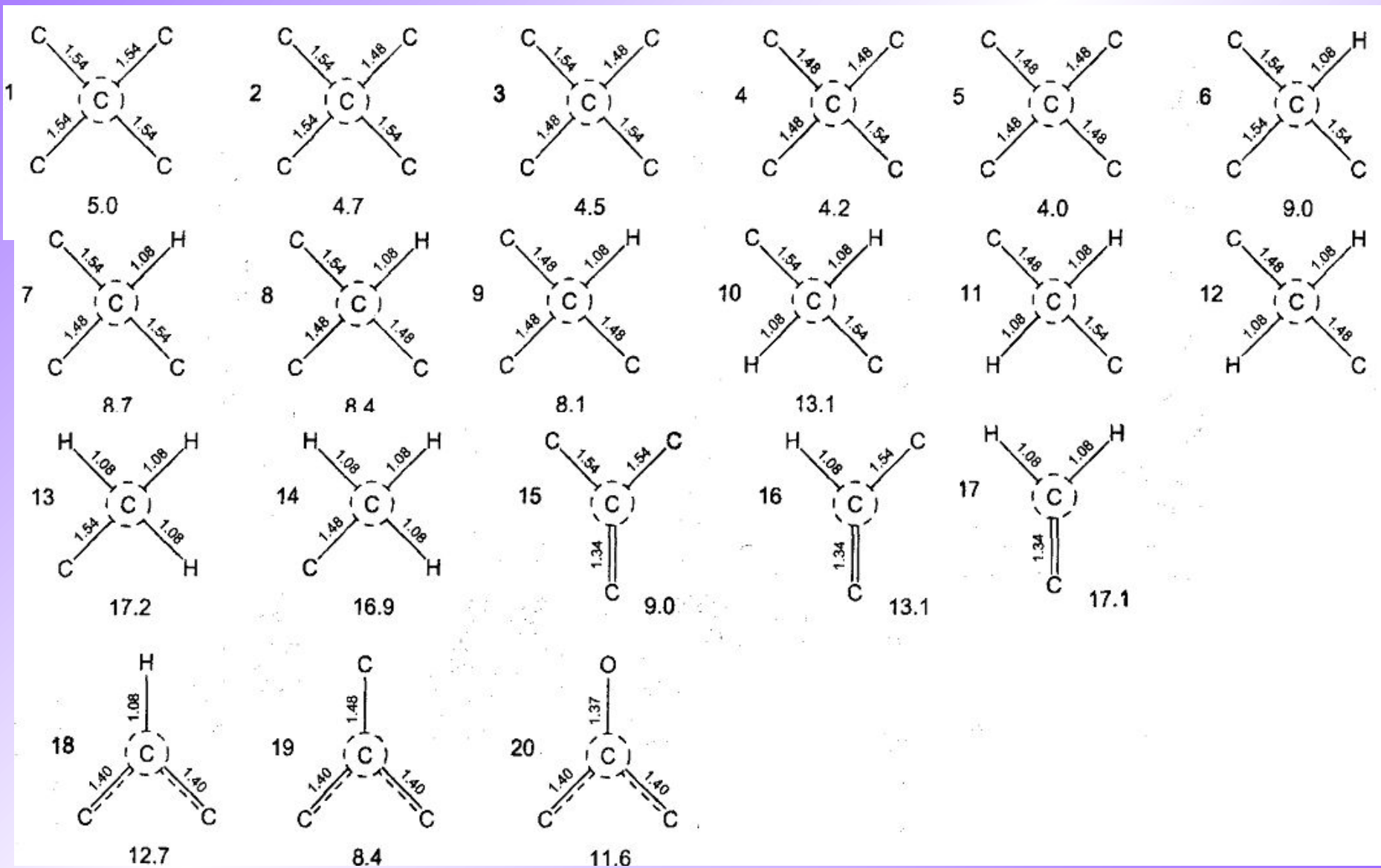
$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2 (3R - h_i)$$

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

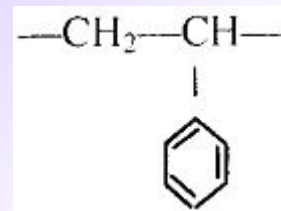
Объем атома или атомной группировки зависит от их окружения. Объем атомной группировки CH зависит от того, находится ли она в алифатическом углеводороде или в ароматическом, зная инкременты объемов различных атомных группировок, можно рассчитать собственный объем моля звеньев полимера.



Пример расчета

Рассчитаем собственный объём моля звеньев полимера.

Так, собственный объем повторяющегося звена цепи полистирола складывается из



инкрементов объемов одной группы CH_2 , пяти ароматических групп CH , одного ароматического атома углерода и одной алифатической группы CH , присоединенной к ароматическому ядру, т. е.

$$\Sigma \Delta V_i = 17,1 + 5 \cdot 14,7 + 8,4 + 10,6 = 109,6 \text{ Å}^3$$

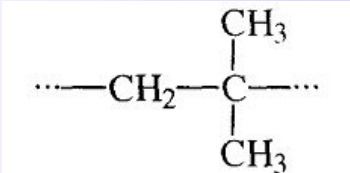
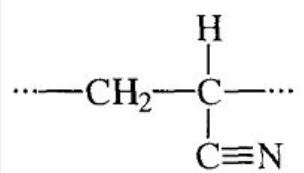
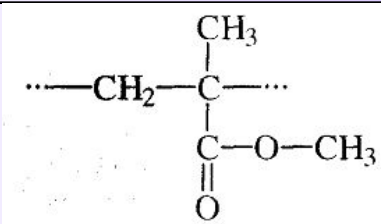
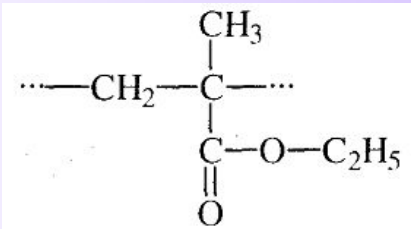
Умножая полученную величину на число Авогадро ($N_A \Sigma \Delta V_i$), получаем собственный объем 1 моля звеньев полистирола, равный 66,0 см³/моль.

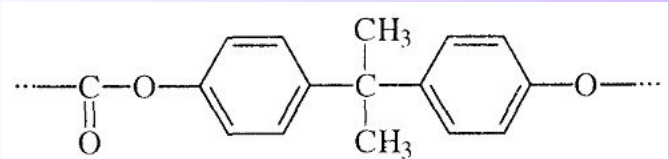
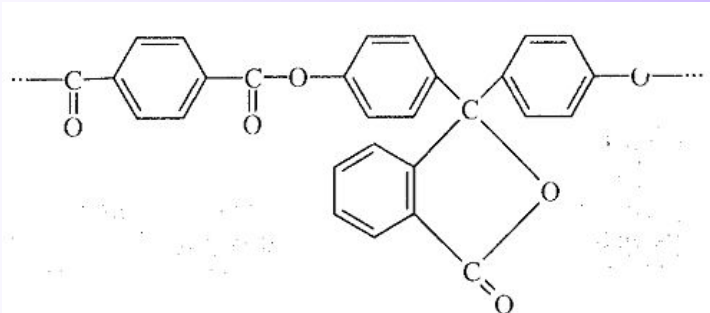
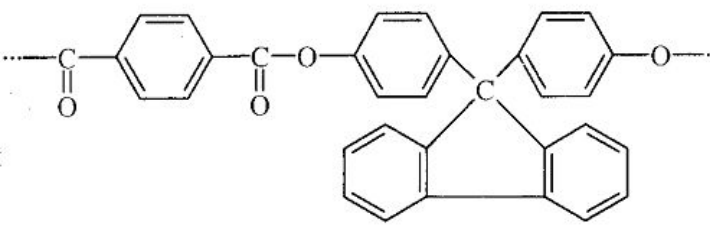
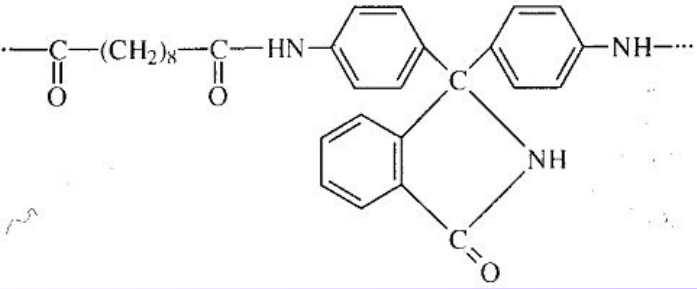
Коэффициент упаковки полимера рассчитывают по уравнению

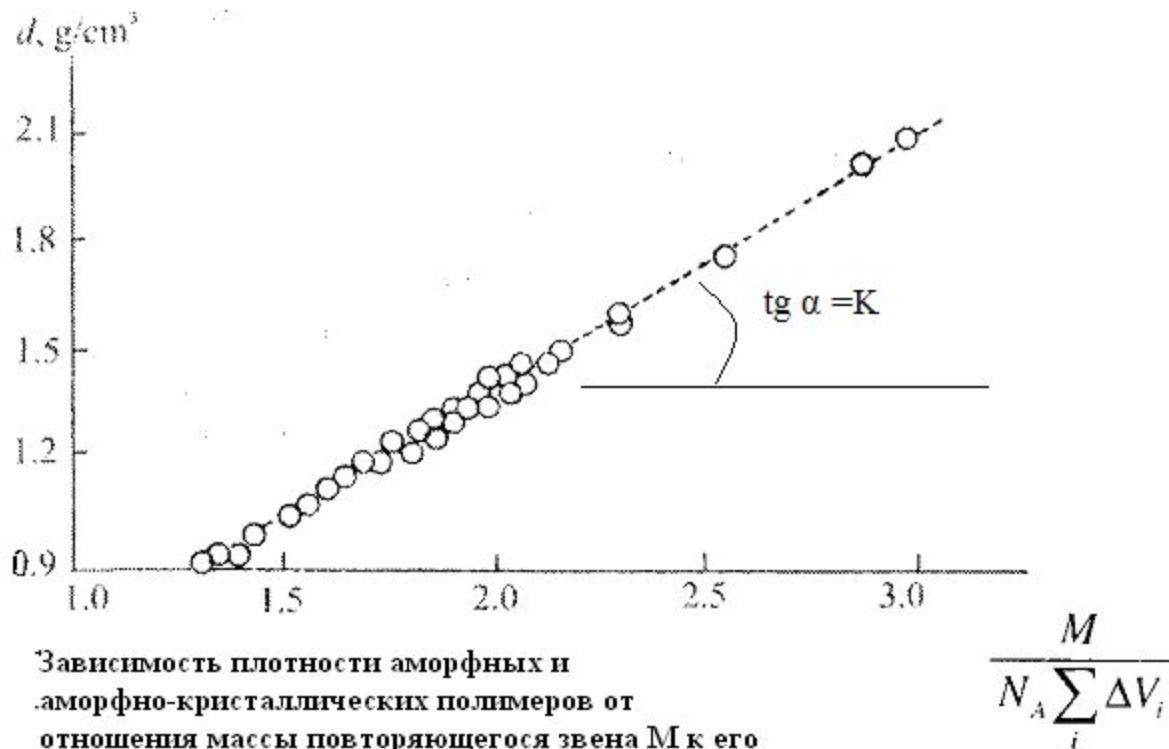
$$K = \frac{V_w}{V_T} = \frac{N_A \Sigma \Delta V_i}{M / d}$$

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

Химическое строение и коэффициенты молекулярной упаковки для ряда аморфных стеклообразных полимеров

Структурная формула повторяющегося звена полимера	Объём звена	Коэффициент упаковки
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	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
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	58,5	0,684
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$	69,1	0,68

Структурная формула повторяющегося звена полимера	Объём звена	Коэффициент упаковки
	144,3	0,679
	234,7	0,679
	263,1	0,68
	277,5	0,688



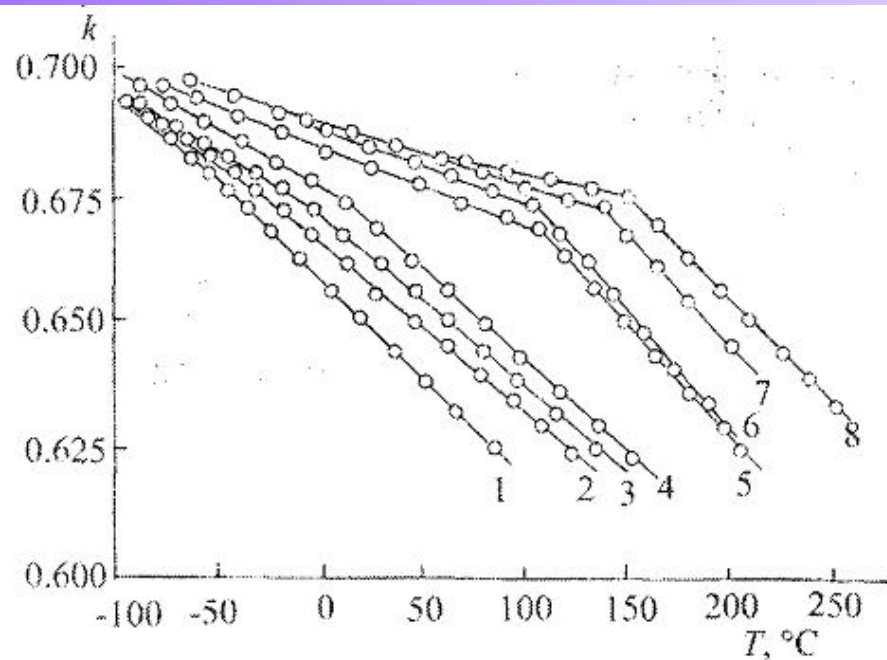
Наклон этой зависимости и представляет, коэффициент молекулярной упаковки K , который в случае аморфных монолитных систем выступает в роли универсальной константы.

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.



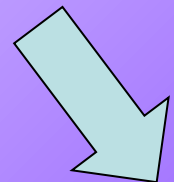
**Температурные зависимости
коэффициента молекулярной упаковки
для ряда стеклообразных полимеров:**

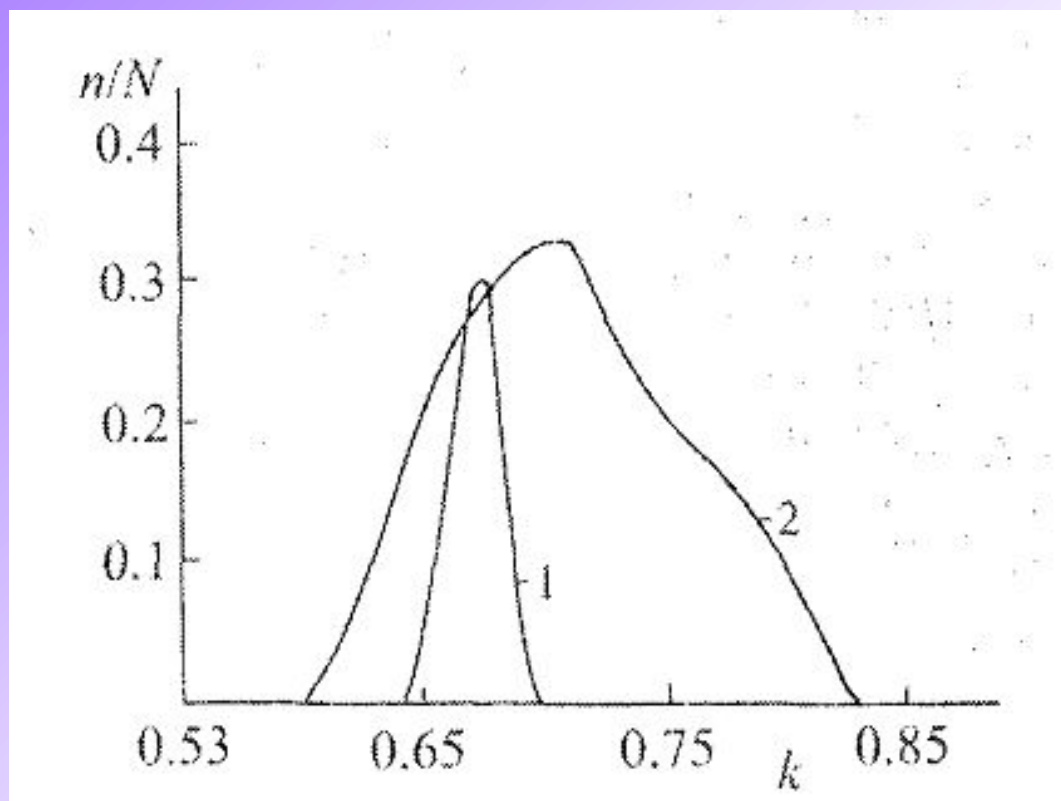
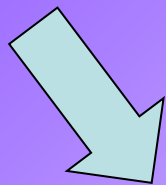
- 1 - полигексилметакрилат;
- 2 - полиметилакрилат;
- 3 - поли-н-бутилметакрилат;
- 4 - поли-н-пропилметакрилат;
- 5 - полиэтилметакрилат;
- 6 - полистирол;
- 7 - полиметилметакрилат;
- 8 - поликарбонат на основе бисфенола А.

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

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

где V_g - удельный объем полимера при температуре стеклования T_g , α_g и α_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'	K
Полиэтилен	Ромбическая Псевдомоноклинная Триклинная	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	1.000 1.014 0.965 1.013	0.736 0.746 0.710 0.745
Полипропилен: -Изотактический - синдиотактический	Моноклинная Моноклинная	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.936 0.910	0.693 0.674
1,4- <i>транс</i> -полибутадиен	Псевдогексагональная	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$	1.020	0.733
14- <i>цис</i> -полибутадиен	Моноклинная	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$	1.010	0.726
1,4- <i>цис</i> -полиизопрен	Моноклинная	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH=C—CH}_2\text{—} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	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 Гексагональная	$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	2.400 2.360	0.794 0.781
Поливинилфторид	Гексагональная	$\text{—CH}_2\text{—CHF—}$	1.440	0.742
Полиоксимети-лен	Гексагональная	$\text{—CH}_2\text{—O—}$	1.506	0.808
Полиэтилен-оксид	Гексагональная	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$	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.