

# Физические и фазовые состояния полимеров

Различают агрегатные и фазовые

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**


# 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  
атомов и молекул.



**Аморфное** – плотность  
упаковки ниже, чем у  
кристаллических тел.

# Агрегатные состояния полимеров

В отличие от низкомолекулярных соединений 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.*

## Три физических состояния полимеров

- стеклообразное (или кристаллическое)

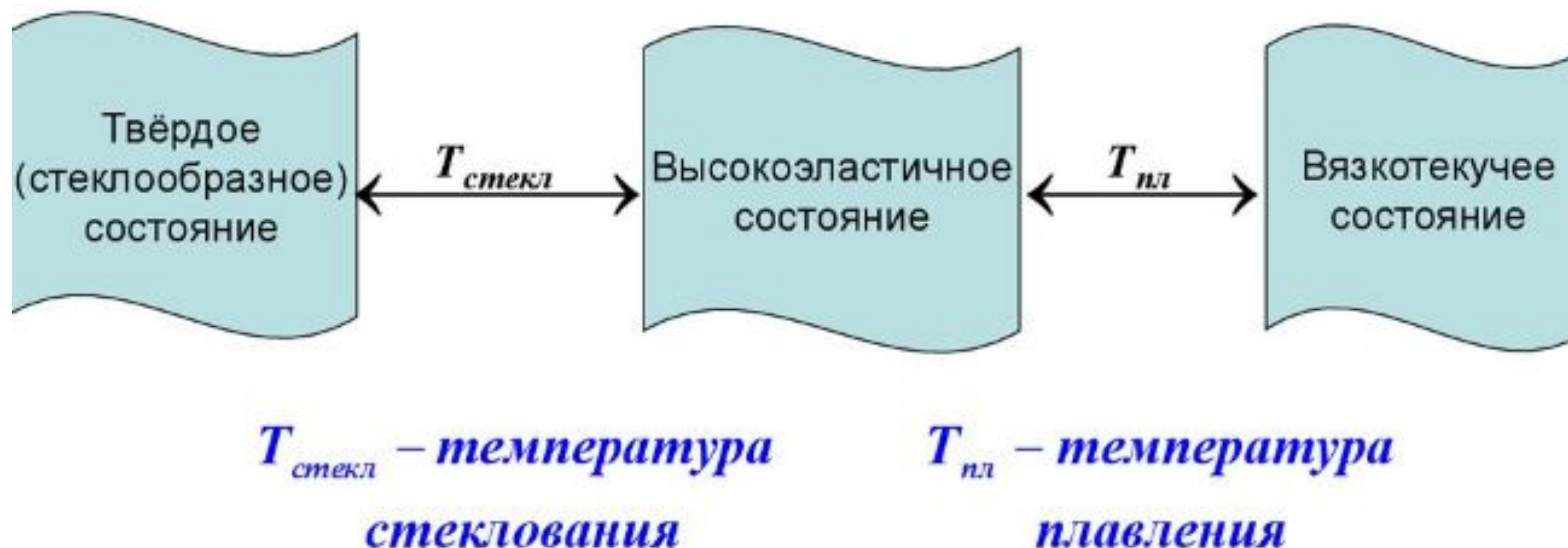
- высокоэластическое

- 

вязкотекучее

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

## Аморфные полимеры



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

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

Изменение физического состояния полимеров  
при изменении температуры

термомеханические свойства полимеров.

## 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.

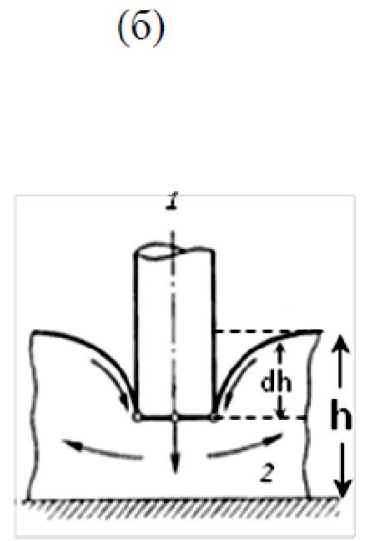
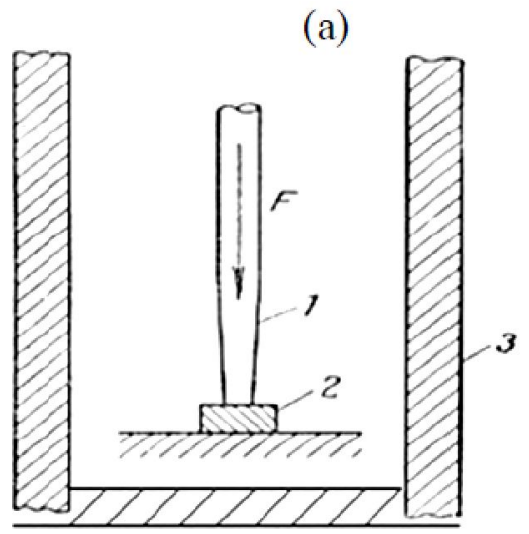
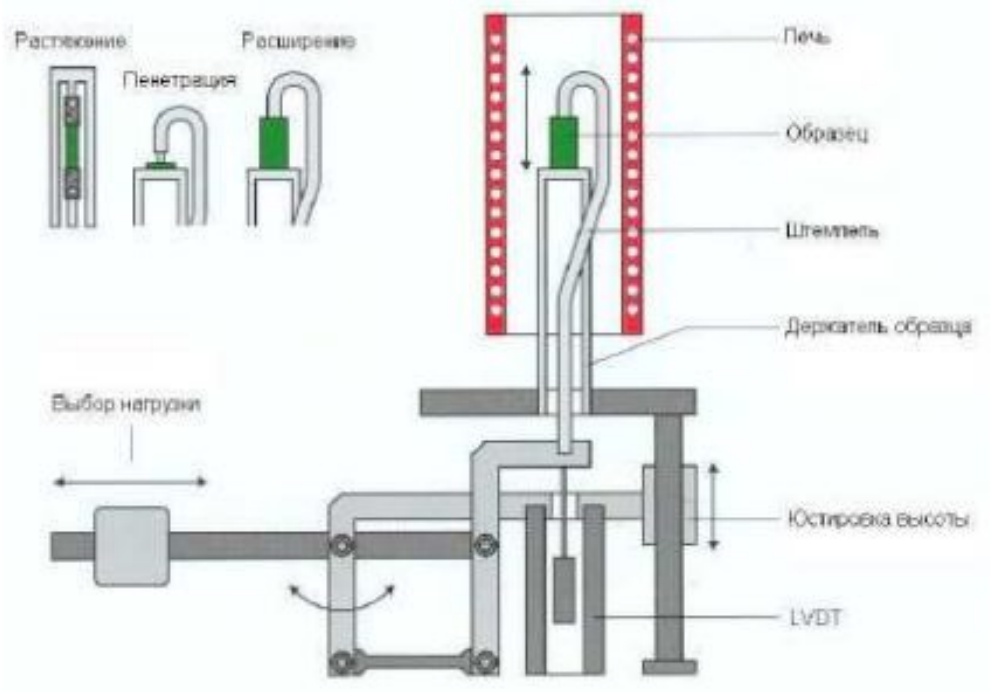
# Характеристики состояний полимеров

Релаксационное (деформационное) состояние	Вязкотекуче е	Высокоэласти- ческое	Стеклоо- бразное	Кристаллическое
Агрегатное состояние	<b>Жидкое</b>	<b>Твердое</b>		
<b>Фазовое состояние</b>	<b>Аморфное</b>			Кристаллическое (аморфно- кристаллическое )
Характеристика полимера по отношению к деформирующему усилию	Мягкое, податливое		Жесткое	
Масштабы деформаций и их обратимость	Большие необра- тимые (пласти- ческие, $\epsilon_{\text{пласт}}$ )	Бльшие обрати- мые (высокоэлас- тические, $\epsilon_{\text{вэл}}$ )	Малые обратимые (упругие, $\epsilon_{\text{упр}}$ )	
Характер изменений деформации $\epsilon$ со временем $t$ под	$\epsilon \rightarrow \epsilon_{\infty}$ ;	$\epsilon \rightarrow \epsilon_p$ , после чего	$\epsilon = \text{const}$ (в ТМА обычно	

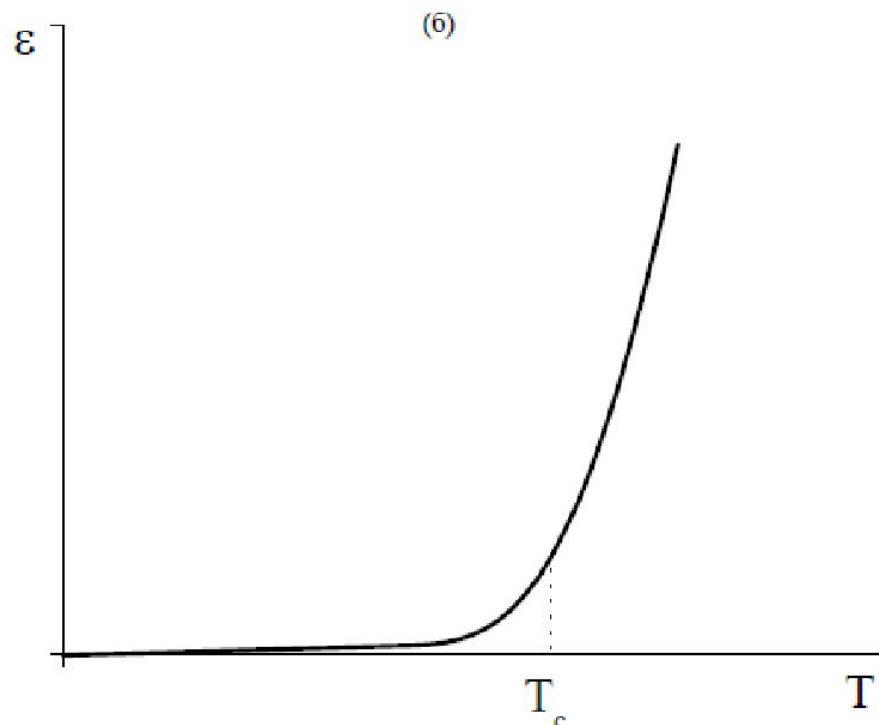
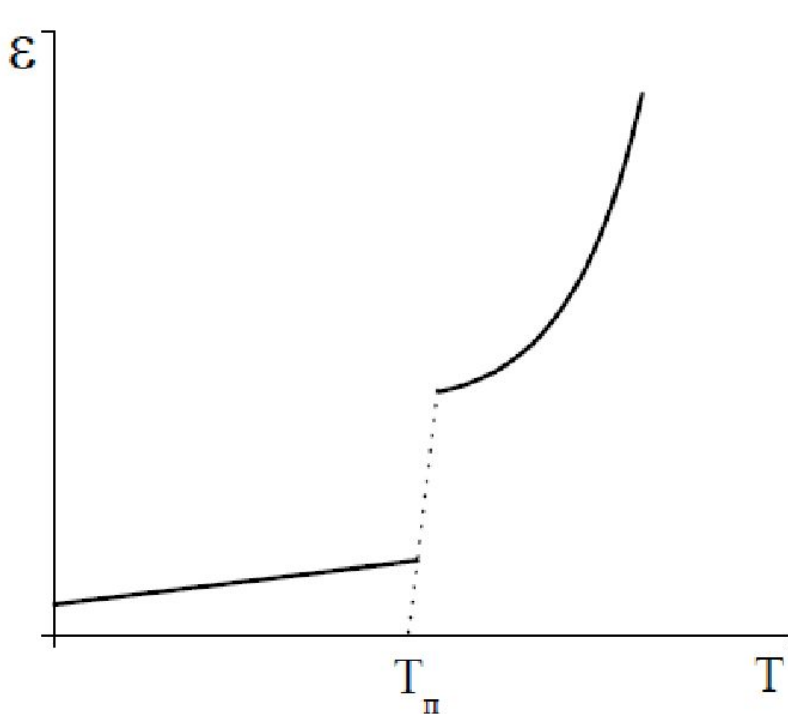


# Схема термомеханического анализа

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

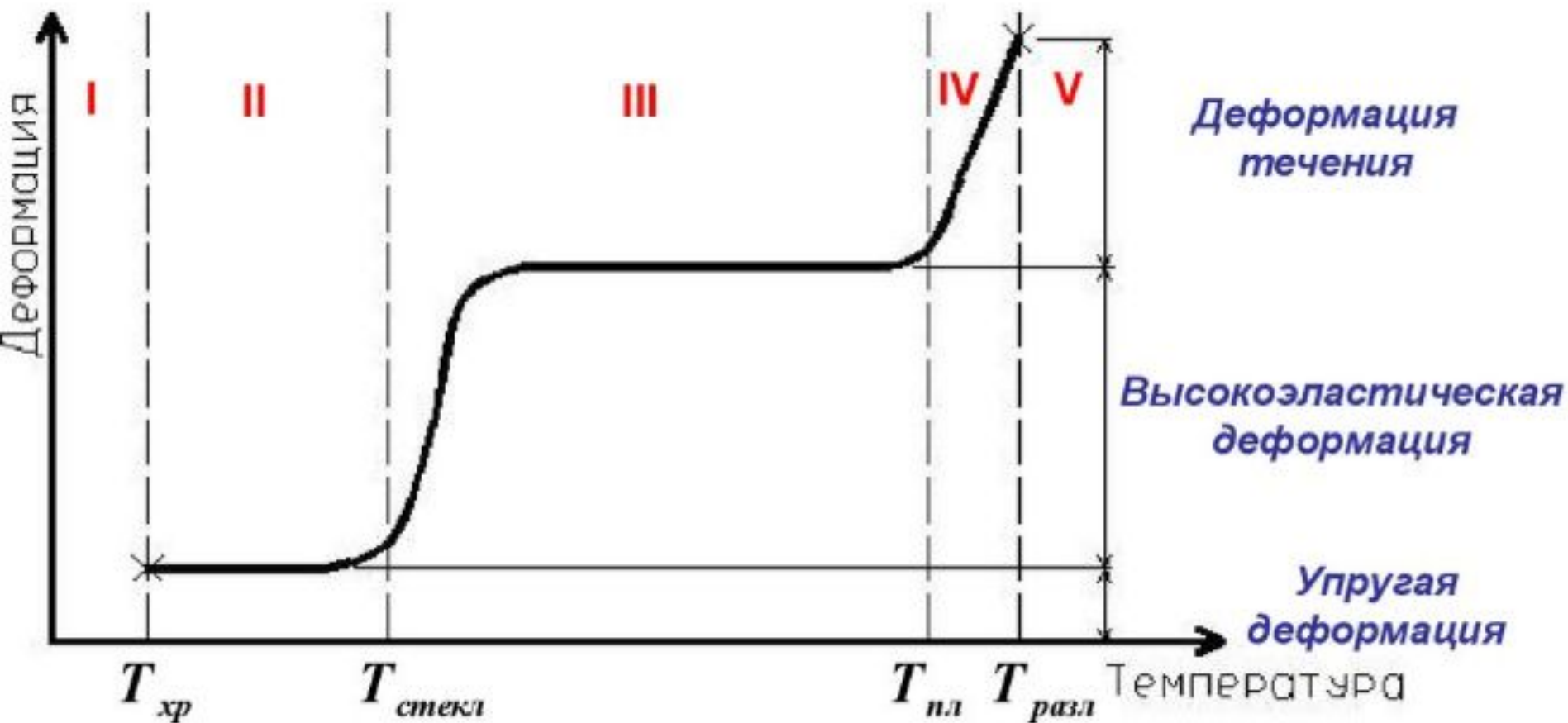


# Термомеханические кривые низкомолекулярных веществ



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

# Термомеханическая кривая



## Три состояния линейного аморфного полимера

I – хрупкость

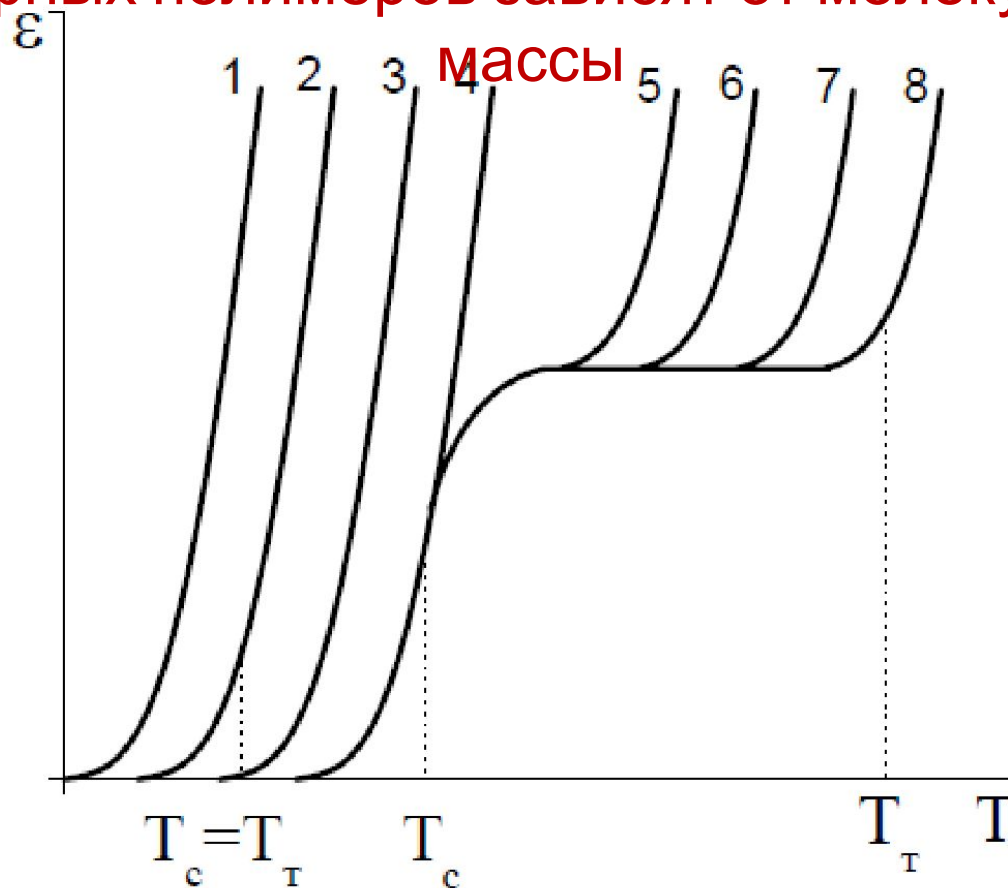
II – стеклообразное состояние

III – высокоэластичное состояние

IV – вязкотекучее состояние

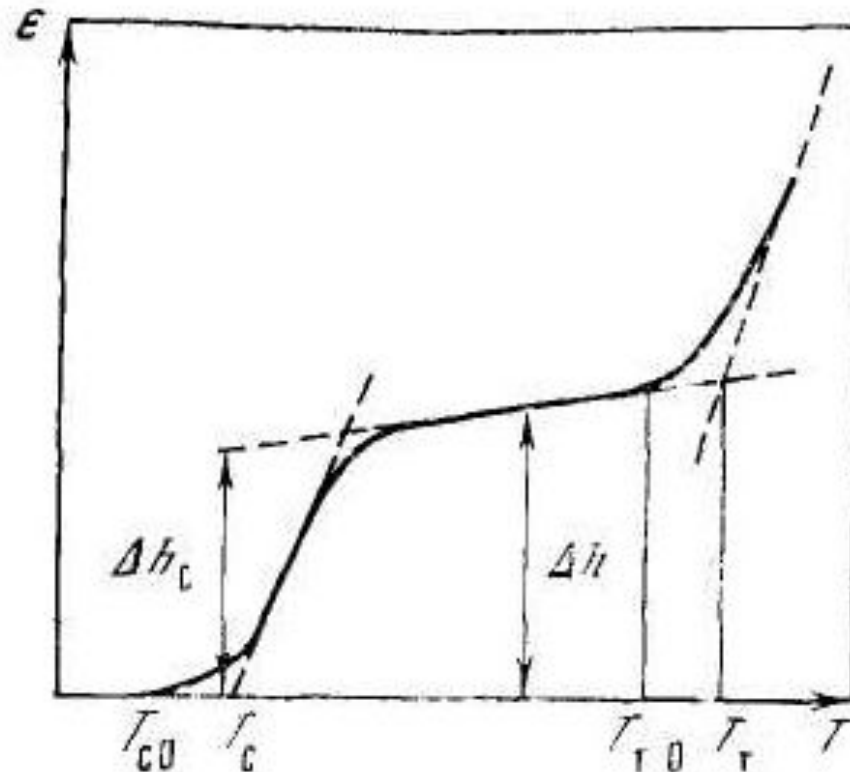
V – разложение (деструкция)

# Термомеханические кривые линейных аморфных полимеров зависят от молекулярной массы



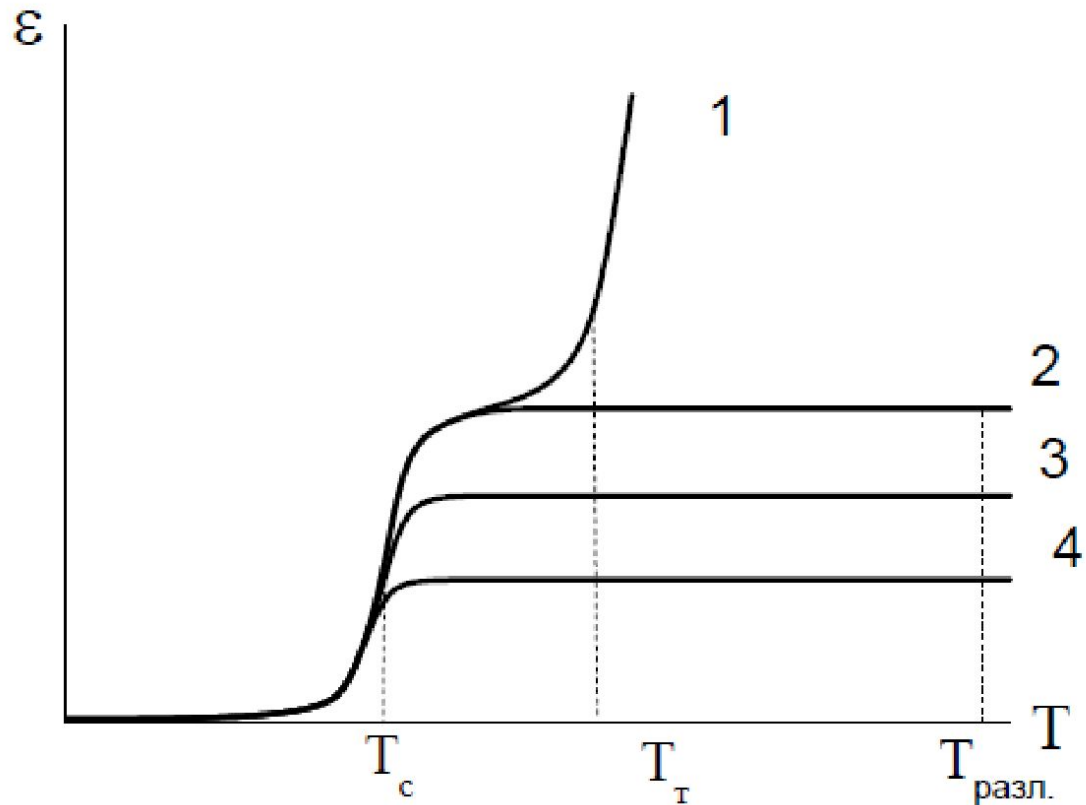
Термомеханические кривые для ряда линейных полимергомологов. Номера кривых отвечают полимергомологам разной молекулярной массы;  
возрастание номера соответствует увеличению степени полимеризации ( $M_1 < M_2 < \dots < M_8$ )

# Характерные точки термомеханической кривой



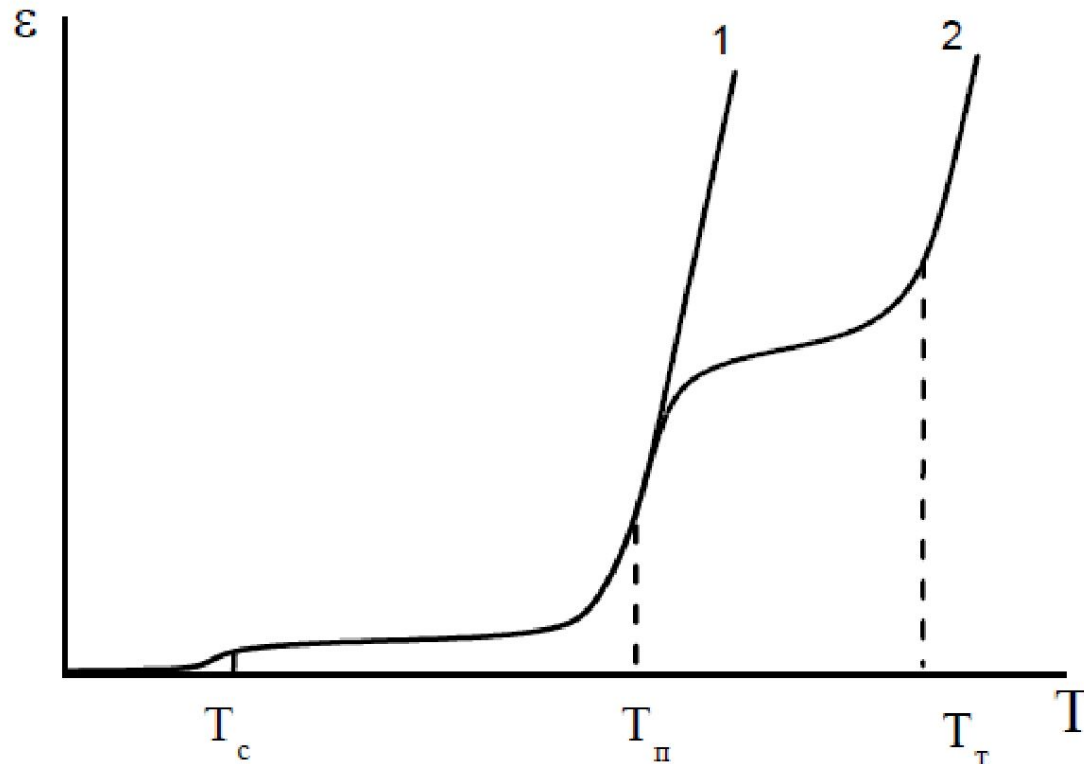
К определению температур стеклования  
и текучести

# Термомеханические кривые



Термомеханические кривые линейного (1) и сшитого (2–4) Аморфного полимера ( $M_{c2} > M_{c3} > M_{c4}$ )

# Термомеханические кривые кристаллических полимеров



Термомеханические кривые для частично-кристаллического полимера разной молекулярной массы ( $M_1 < M_2$ )

# 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



# 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

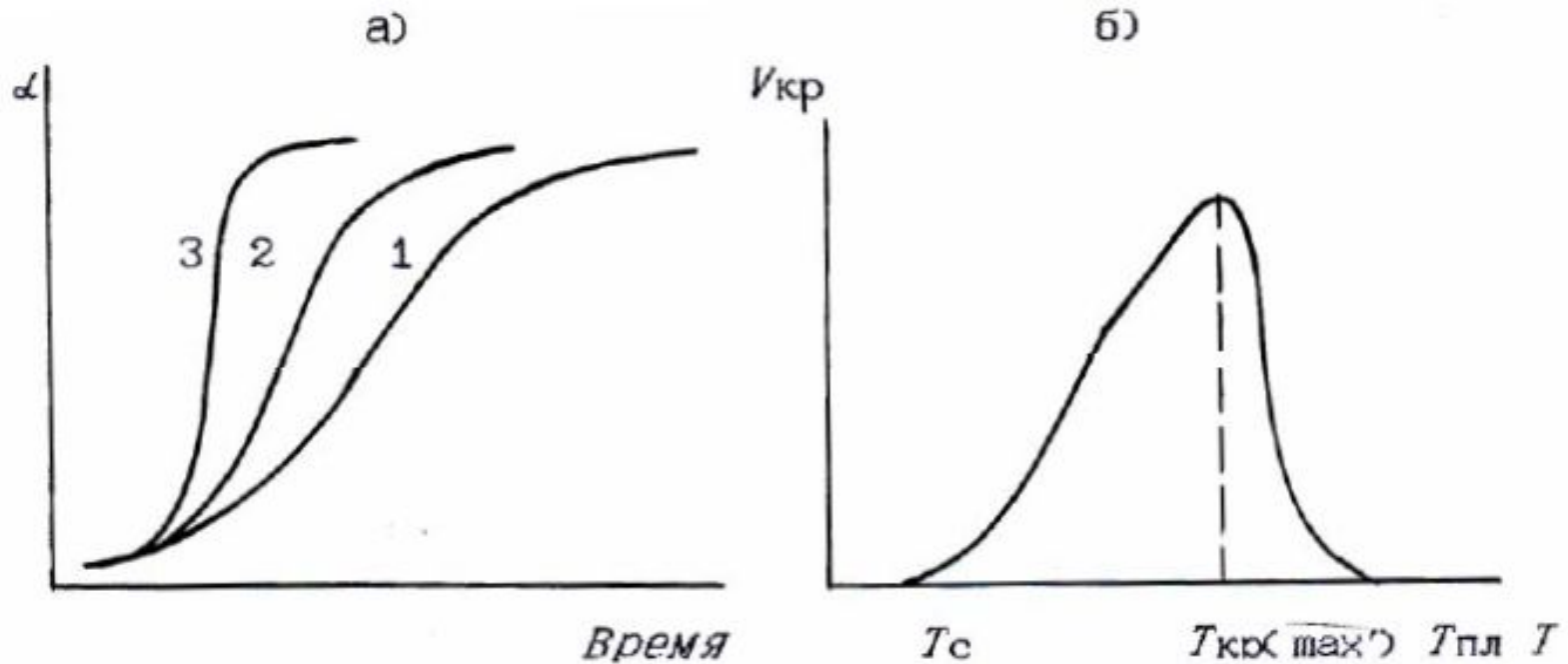
- Зародышеобразование
- Рост кристаллов

**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

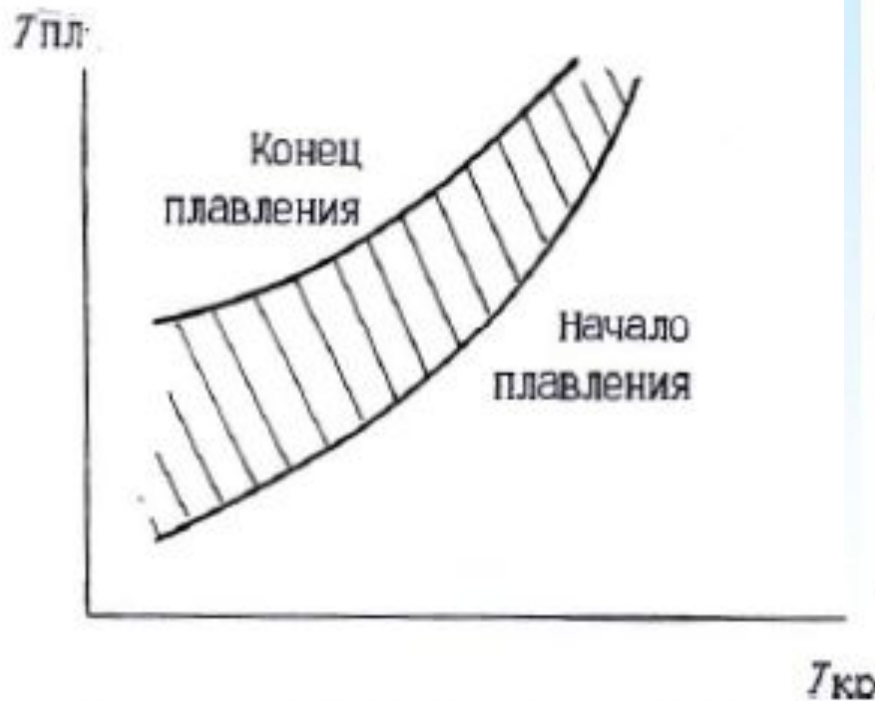
# Механизм кристаллизации



**Рис. 4.1.** Зависимость степени кристаллизации  $\alpha$  полиэтилентерефталата от продолжительности кристаллизации  $t$  при различных температурах (а) и скорости кристаллизации от температуры (б): температура кристаллизации, °С: 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.