

ФИЗИКО-ХИМИЯ ВМС

N	Раздел дисциплины/ модуля	Се ме ст р	Виды и часы контактной работы, их трудоемкость (в часах)		Самостоятельная работа
			Лекции	Практические занятия	
1.	Тема 1. Строение и общие физические свойства ВМС	2	8	6	10
2.	Тема 2. Релаксационные явления в полимерах	2	8	8	10
3.	Тема 3. Тепловые и механические свойства полимеров	2	4	8	10
	Итого		20	22	30

ФИЗИКО-ХИМИЯ ВМС

Этап формирования компетенций	Оцениваемые компетенции	Форма контроля	Темы (разделы) дисциплины, для проверки освоения которых предназначено оценочное средство
Семестр 2			
	Текущий контроль		
1	Письменная работа		1. Строение и общие физические свойства ВМС 2. Релаксационные явления в полимерах 3. Тепловые и механические свойства полимеров
	Экзамен		

Тема 1. Строение и общие физические свойства ВМС

Структура полимеров

Полимеры – это соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок

Полимеры – **высокомолекулярные**
вещества

Классификация полимеров



Искусственные полимеры получают из природных путем химических превращений.

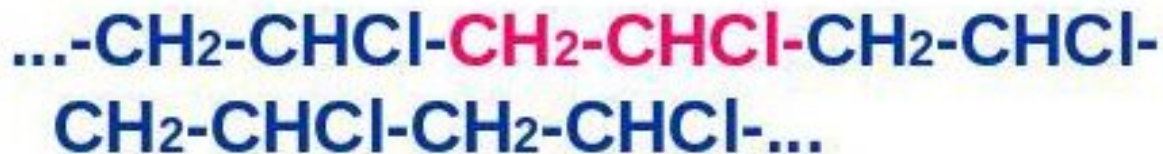
Структура полимеров

Группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера, называется **составным звеном**.

Составное звено, которое многократно повторяется, называют **повторяющимся составным звеном**.

Группы на концах цепи – **концевыми группами**.

Структурное звено



Поливинилхлорид



Структура полимеров

n – степень полимеризации



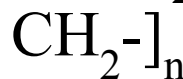
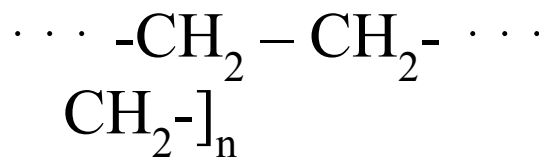
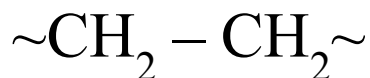
X – мономер,
(-X-) – структурное звено,
n – степень полимеризации.
(- X-)_n - макромолекулы полимеров.

Степень полимеризации

- Степень полимеризации — это число, показывающее сколько молекул мономера соединилось в макромолекулу.

Химическая формула полимера может быть изображена несколькими способами, например:

Полиэтилен



Структура полимеров

Вещества, из которых образуется полимер, называют **мономерами**.

Процесс превращения мономеров в полимер – **полимеризация**, например:



Промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами занимают вещества, называемые **олигомерами** (олиго – немного).

Структура полимеров

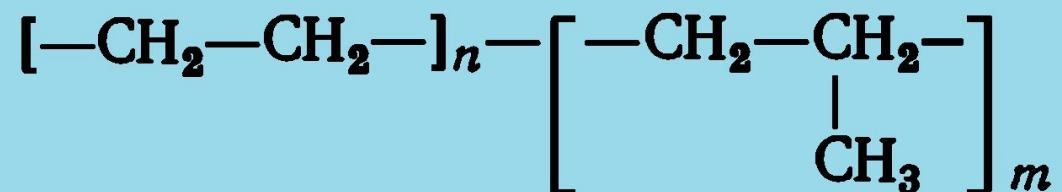
Гомополимеры – содержат в основной цепи одинаковые элементарные звенья.
Гомополимеры получают из мономеров одного типа.



В сополимерах полимерные цепи состоят из разных элементарных звеньев.

Сополимеры получают из мономеров более, чем одного типа.

Сополимер этилена с пропиленом



Виды сополимеров

а – сополимер нерегулярной структуры (разные звенья в одной цепи неупорядочены);



б – сополимер регулярной структуры (упорядоченное расположение различных звеньев в цепи);



Виды сополимеров

в – сополимер блочной структуры (большие группы одинаковых звеньев содержатся в одной цепи);



г – привитой сополимер – корневидной (дендроидной) структуры (цепи одного полимера присоединены к цепи другого).



Виды сополимеров

Рис. В.2. Схематическое изображение макромолекул сополимеров, состоящих из мономеров А и Б:

a — статистического с беспорядочным чередованием звеньев каждого из мономеров; *б* — чередующегося (альтернантного) со строго регулярным чередованием звеньев мономеров А и Б; *в* — блок-сополимера из трех блоков большой протяженности; *г* — привитого сополимера с основной цепью из звеньев мономера Б и отходящими от нее боковыми цепями из звеньев мономера А



Структура полимеров

Молекулярная масса

Для полимеров M определяется как произведение M повторяющегося составного звена $M_{зв}$ на число таких звеньев

$$M(\text{макромолекулы}) = M(\text{звена}) \cdot n$$

n - степень полимеризации,

M - относительная молекулярная масса

$$M_{\text{ср}}(\text{полимера}) = M(\text{звена}) \cdot n_{\text{ср}}$$

Полидисперсность является следствием случайного (статистического) характера реакций образования полимера, а в некоторых случаях и следствием разрушения или соединения макромолекул.

Поэтому когда говорят о M полимера, всегда имеется в виду ее усредненное значение.

Структура полимеров

Особенности полимеров

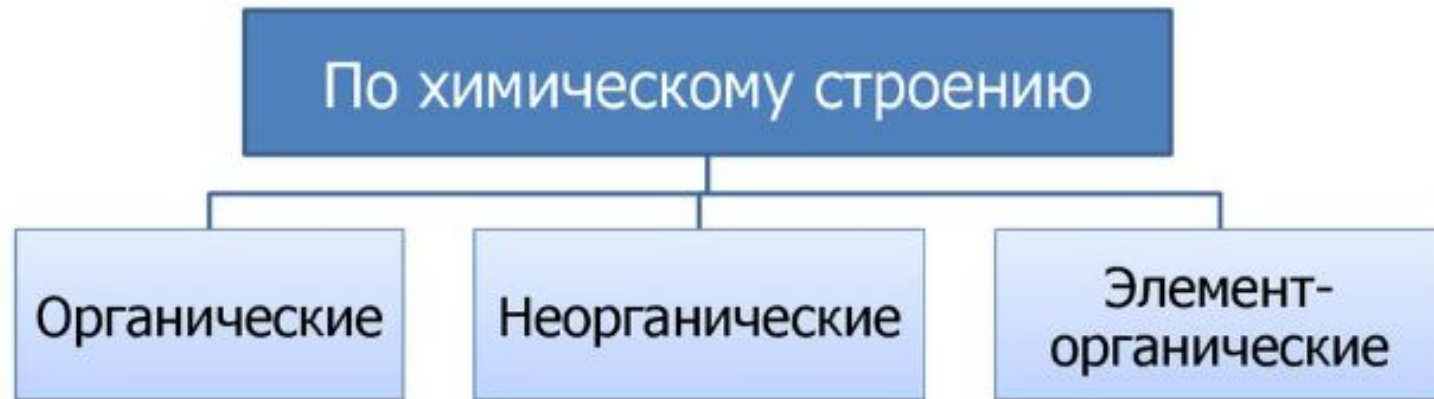
- 1) Существуют только в твердом и жидком состоянии.
- 2) Имеют очень высокую вязкость.
- 3) Характерны большие обратимые деформации.
- 4) Можно переводить в ориентированное состояние.
- 5) Специфические свойства полимеров обусловлены особенностью их структуры.

Структура полимеров

Структурой полимера (как любой сложной системы) называют устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними.

Так же, как атомы и молекулы, находящиеся в непрерывном движении, макромолекулы стремятся занять наиболее энергетически выгодное, равновесное положение друг относительно друга, образуя так называемую **надмолекулярную структуру**.

Структура макромолекулы



Органические полимеры содержат в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы. В боковые группы могут входить водород, галогены, соединенные непосредственно с углеродом, или атомы других элементов, непосредственно не соединенные с углеродом основной цепи.

Неорганические полимеры состоят из неорганических атомов и не содержат органических боковых радикалов.

Элементоорганические полимеры – это соединения, макромолекулы которых наряду с атомами углерода содержат

Структура макромолекулы

- **Карбоцепные** (основная цепь макромолекулы содержит только атомы углерода)
- **Гетероцепные** (основная цепь состоит из атомов углерода и кислорода, углерода и азота, углерода и серы) - полиэфиры, полиамиды, полисульфиды, полиэтилентетрафталат, и др.)

Конфигурация макромолекул

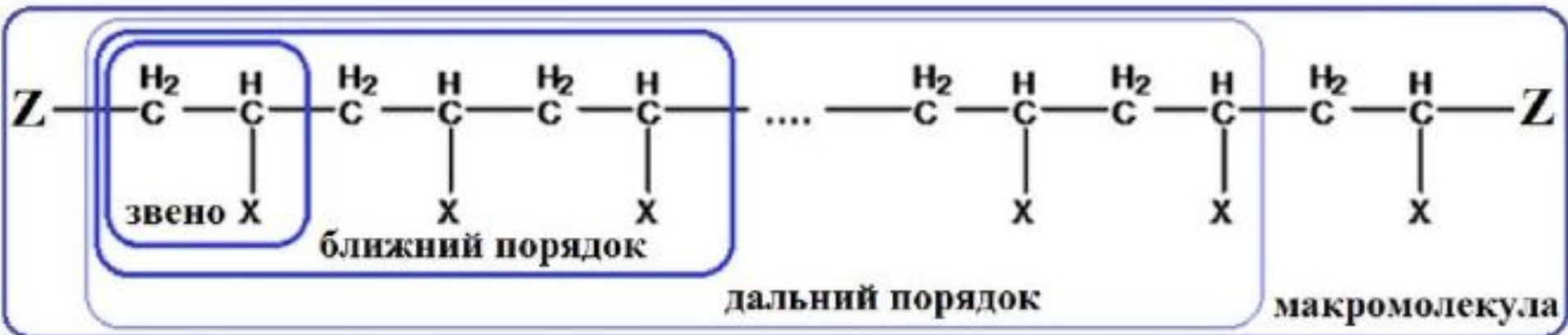
Конфигурация – строго определенное пространственное расположение атомов в макромолекуле, не изменяющееся в процессе теплового движения.

Выделяют несколько конфигурационных уровней:

- конфигурацию звена,
- конфигурацию присоединения звеньев (ближний порядок),
- конфигурацию присоединения больших блоков (дальний порядок),
- конфигурацию цепи.

Ближний порядок – это порядок, который распространяется только на соседние элементы (звенья),

Дальний – порядок, который сохраняется на расстояниях, значительно превышающих размеры элемента.



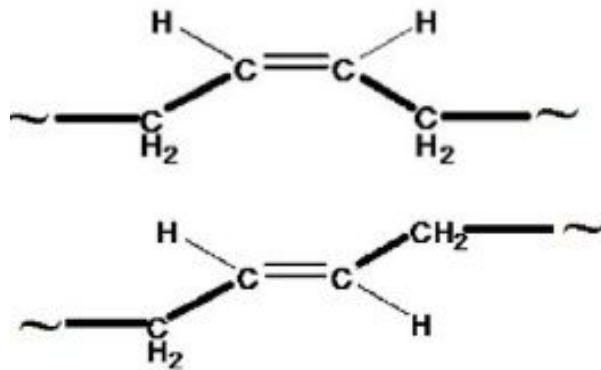
Конфигурация звена

Конфигурация звеньев

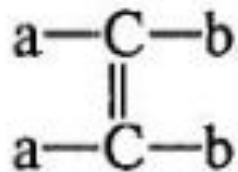
(пространственная изомерия звеньев,
определяет расположение заместителей в пространстве)

РАЗЛИЧАЮТ:

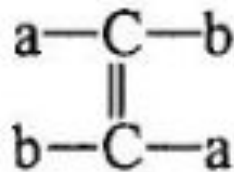
в ненасыщенных полимерах



цис- и *транс-* изомеры

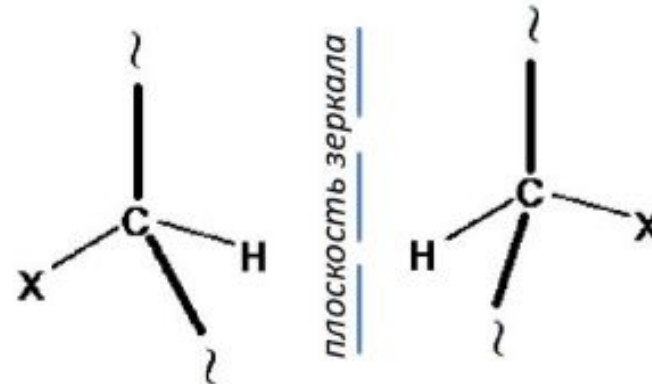


цис-



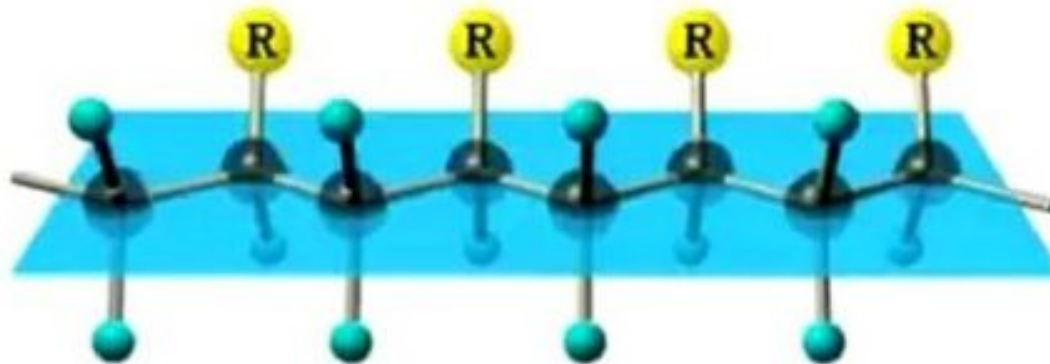
транс-

в насыщенных полимерах

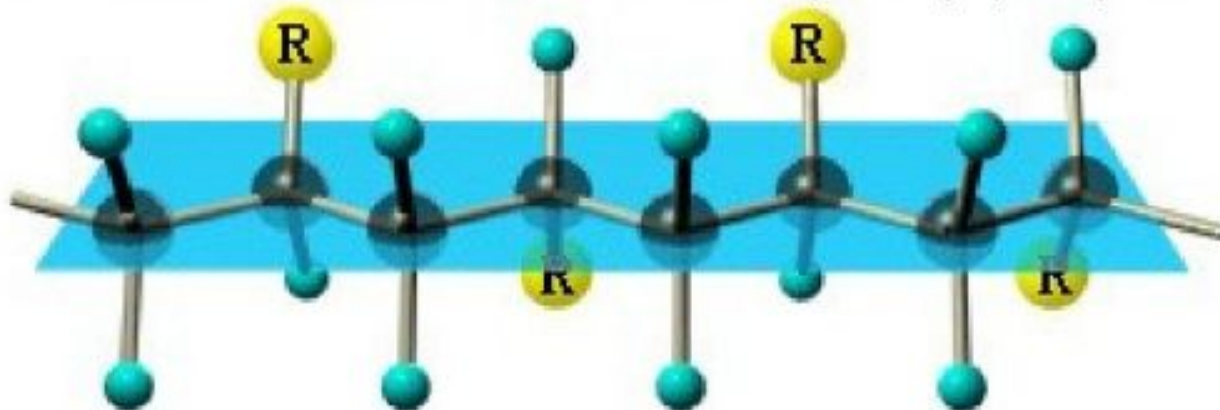


L- и *D-* изомеры

Конфигурация звена



Участок макромолекулы составлен из звеньев, находящихся в одной и той же изомерной форме (L или D)



На участке макромолекулы чередуются звенья в разных изомерных формах

Конфигурация присоединения звеньев (ближний порядок)

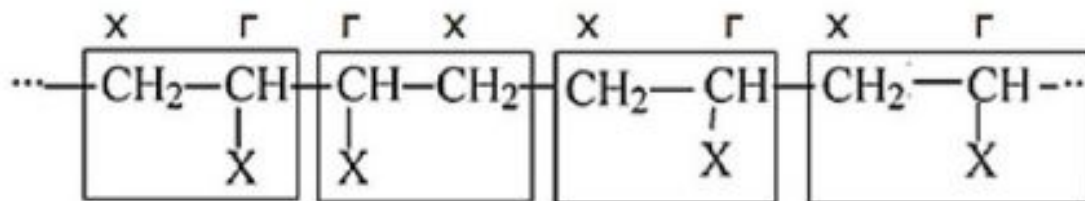
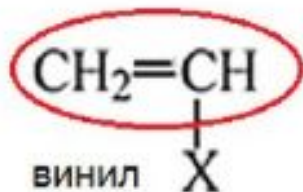
Ближний конфигурационный порядок:

- способы присоединения звеньев друг к другу
- пространственная конфигурация звеньев

Виниловые
полимеры



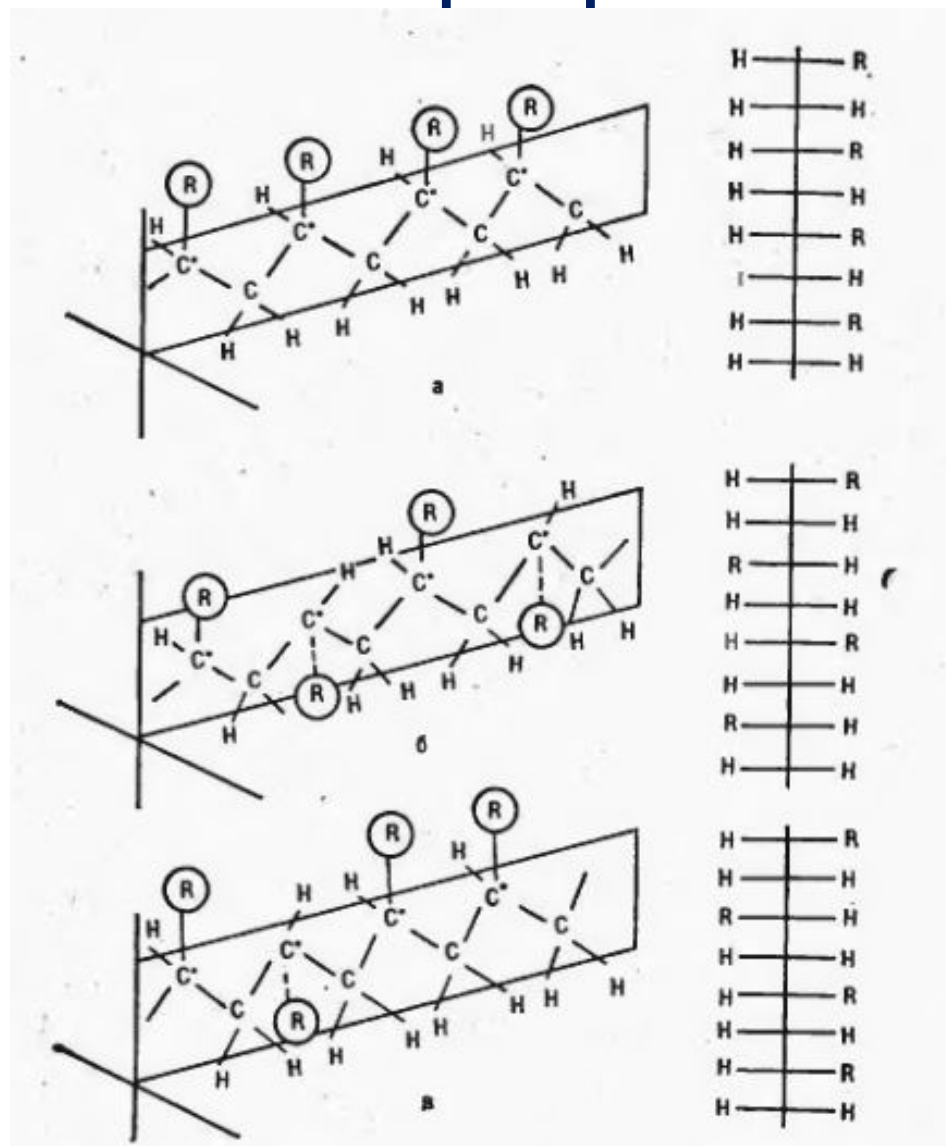
- "голова к хвосту"
- "хвост к хвосту"
- "голова к голове"



участок цепи, где звенья соединены различными способами

Конфигурация присоединения звеньев (ближний порядок)

Пространственная изомерия



Различные конфигурации полимеров типа $\sim\text{CHR}-\text{CH}_2\sim$:

а - изотактическая;

б – синдиотактическая;

в - атактическая

Конфигурация присоединения больших блоков (дальний порядок)

Дальний конфигурационный порядок

(для сополимеров отражает характер присоединения последовательностей)

блок-сополимеры,

если соединяются в основной цепи достаточно длинные последовательности, состоящие из звеньев А, В

привитые сополимеры,

если последовательности одного типа звеньев формируют основную цепь, а последовательности другого типа звеньев – боковые цепи



Конфигурация цепи

Конфигурация цепи

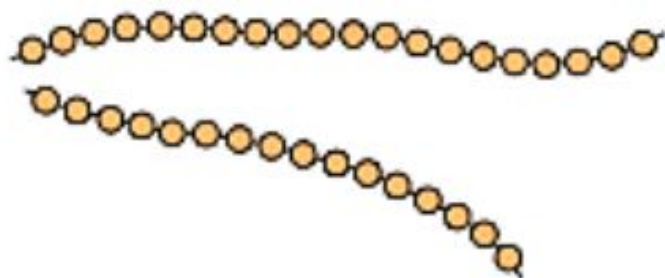
отражает геометрию макромолекулы

- линейные
- разветвленные
- сшитые

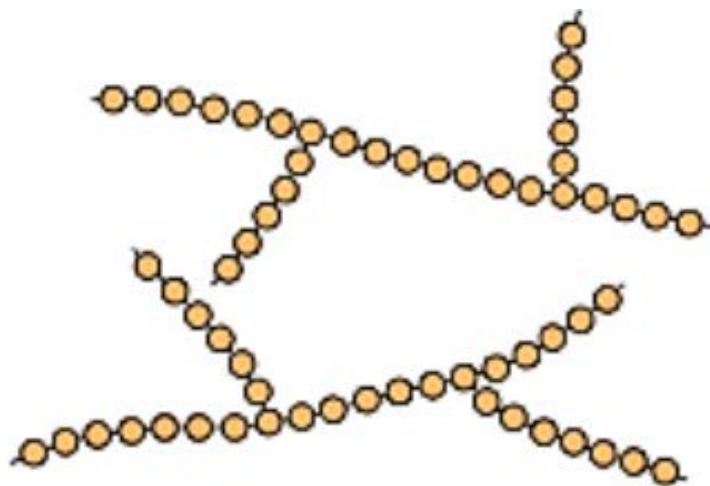
Разветвленные полимеры - наряду с основной цепью имеют боковые цепи, связанные с ней химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава.

Сшитые (сетчатые) полимеры – цепи макромолекул соединены между собой химическими связями в единую сетку.

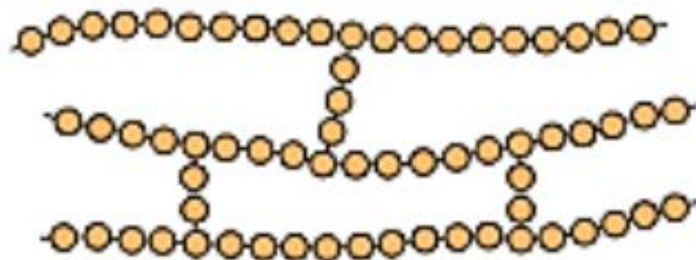
Конфигурация цепи



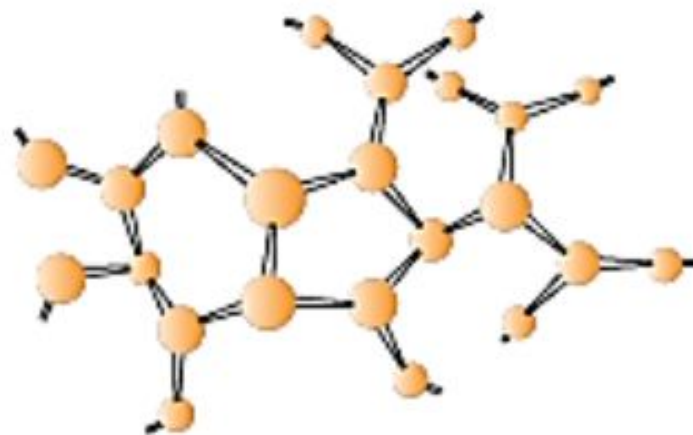
Линейные



Разветвленные



Сшитые



Сетчатые

Конфигурация цепи

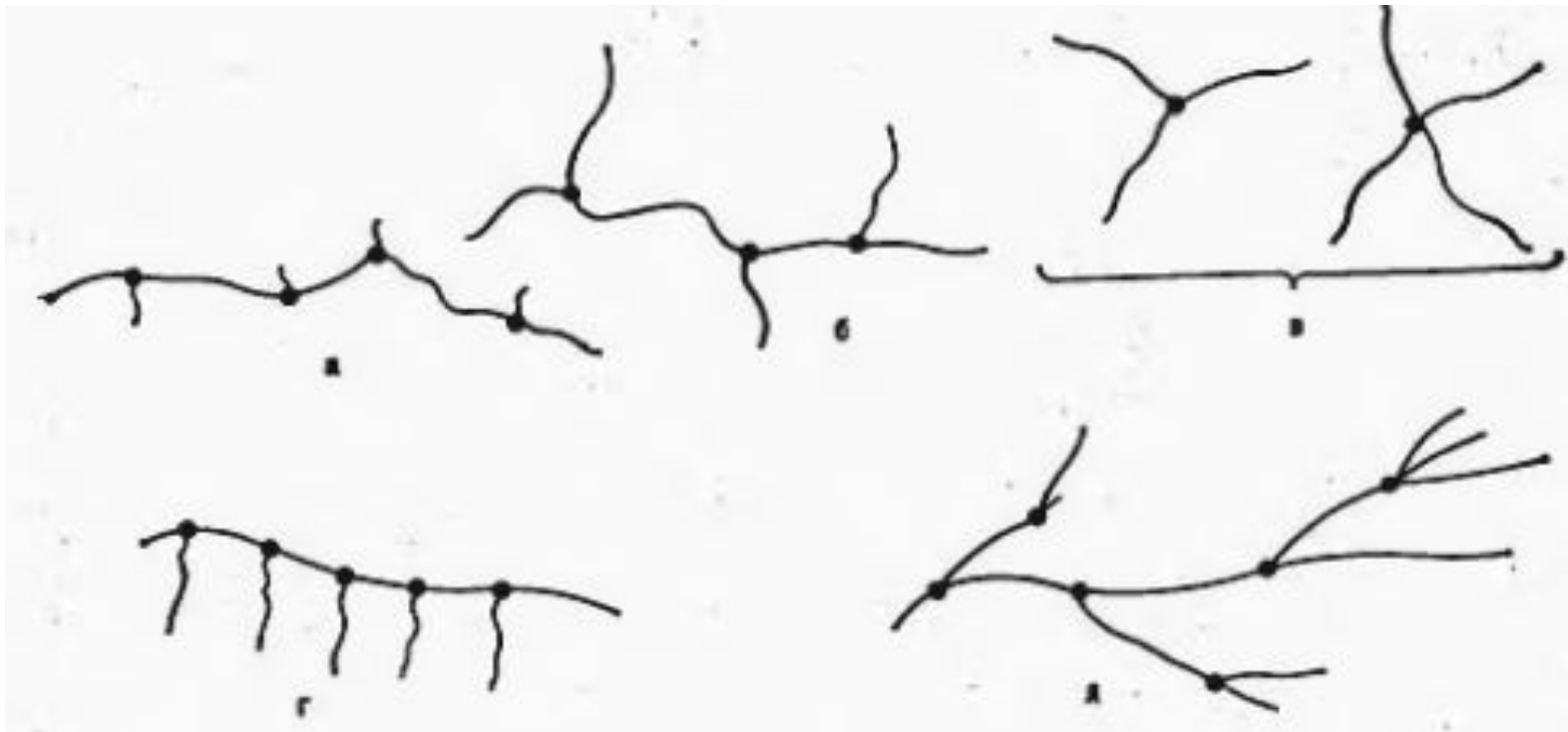
Характеристикой конфигурации может служить *разветвленность*, которую оценивают следующими показателями:

- функциональностью ветвлений f_v – числом ветвей, выходящих из каждого узла разветвления;
- плотностью разветвления ρ_v , равной числу разветвленных звеньев n_v , отнесенных к их общему числу n : $\rho_v = n_v / n$;
- средним числом ветвей в макромолекуле l_v ;
- фактором разветвленности g .

Эти величины связаны между собой соотношением:

$$l_v = (f_v - 1) n_v + 1 = (f_v - 1) \rho_v n + 1$$

Конфигурация цепи



Схематичное изображение разветвленных полимеров:

а – с короткими боковыми цепями; б – с длинными боковыми цепями; в – регулярные звездообразные трех- и четырехлучевые; г – гребнеобразные; д – статистические

Конфигурация цепи

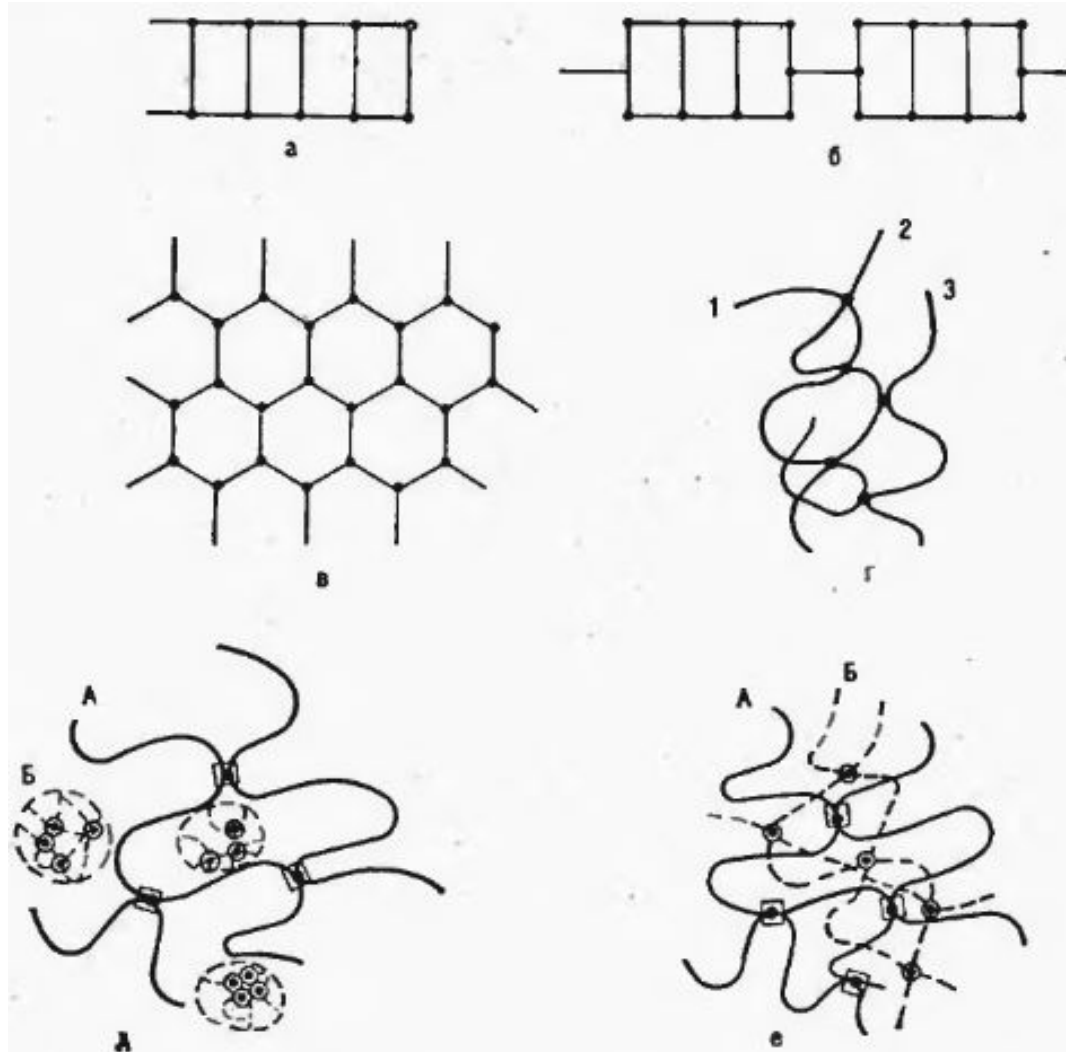


Рис.1.4. Схематическое изображение сетчатых полимеров: а – лестничные; б – полулестничные; в – плоскосетчатые; г – пространственно-сетчатые из одного полимера (1, 2, 3 – макромолекулы, темные точки – узлы); д, е – пространственно-сетчатые из полимера А (сплошные линии) и полимера Б (пунктир)

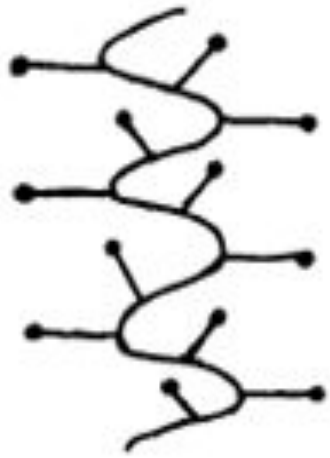
Конфигурация цепи

Для характеристики таких сеток наиболее часто используют следующие параметры:

- функциональность узлов f_y , определяемую как число цепей, сходящихся в узле
- молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами, M_c
- число цепей между узлами в единице объема N_c
- число молей цепей n_c , заключенных между узлами
- показатель сшивания ν_c – число поперечных связей на одну макромолекулу
- число узлов в единице объема ν
- степень сшивания β_c – доля сшитых звеньев на одну макромолекулу

Конформация макромолекул

- это размеры и конкретные формы, которые макромолекула принимает в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил



(а)



(б)



(в)



(г)



(д)



(е)

Возможные конформации макромолекул:
(а) спираль, (б) статистический клубок, (в) глобула, (г) стержень, (д) складка, (е) коленчатый вал

Конформация макромолекул

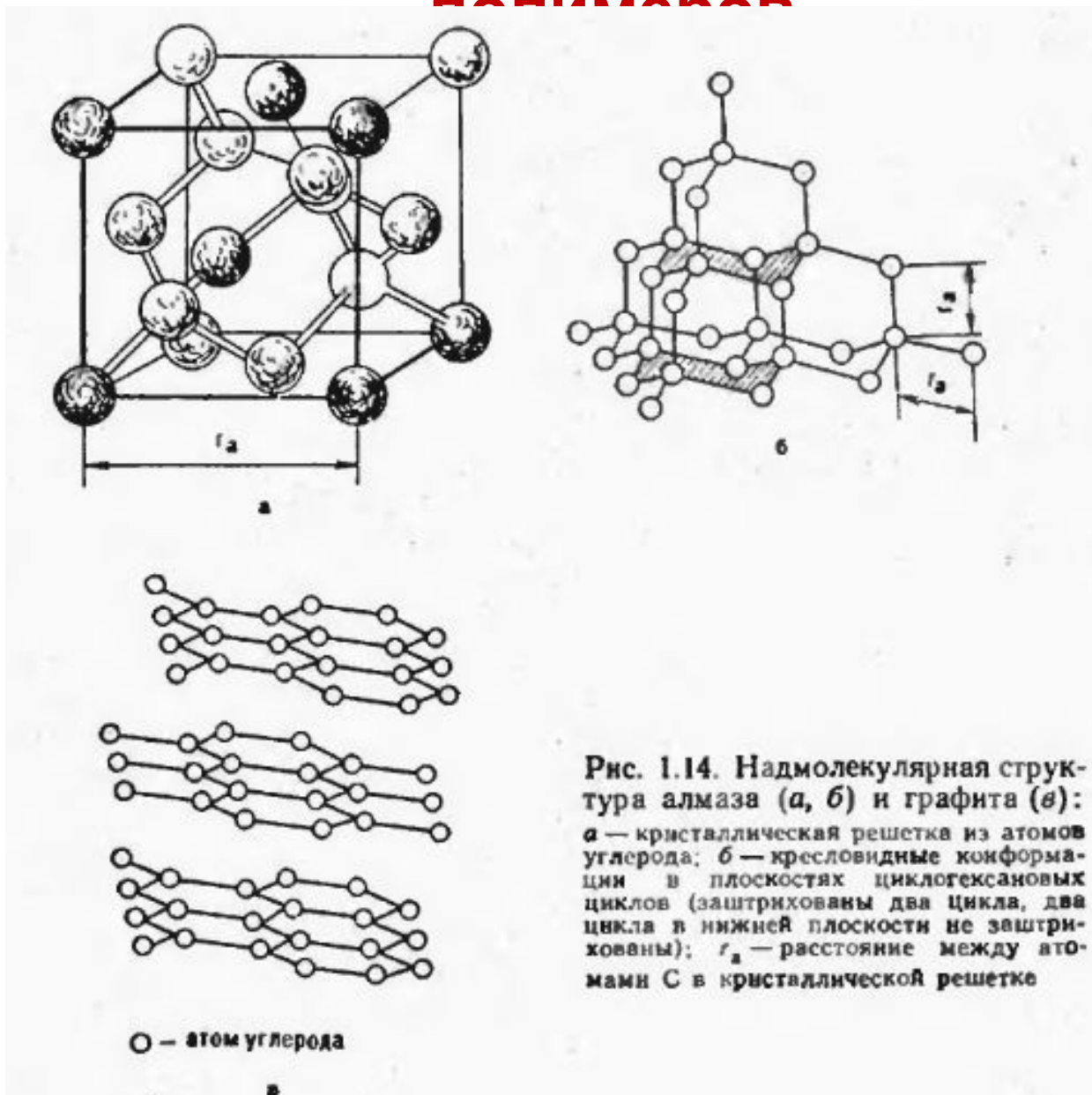
Определение сегмента Куна

Участок длиной A , положение которого не зависит от положения соседних участков, называют *термодинамическим сегментом* или **сегментом Куна**.



Надмолекулярная структура

ПОЛИМЕРОВ



Надмолекулярная структура

Надмолекулярная структура полимеров –

характер укладки большого количества макромолекул в пространстве в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий

Аморфные полимеры

(нерегулярного,
регулярного строения)

Флуктуационная сетка

в виде связанных между собой узлов (доменов) ближнего порядка (10 – 15 А)

Кристаллические полимеры

(стереорегулярного строения)

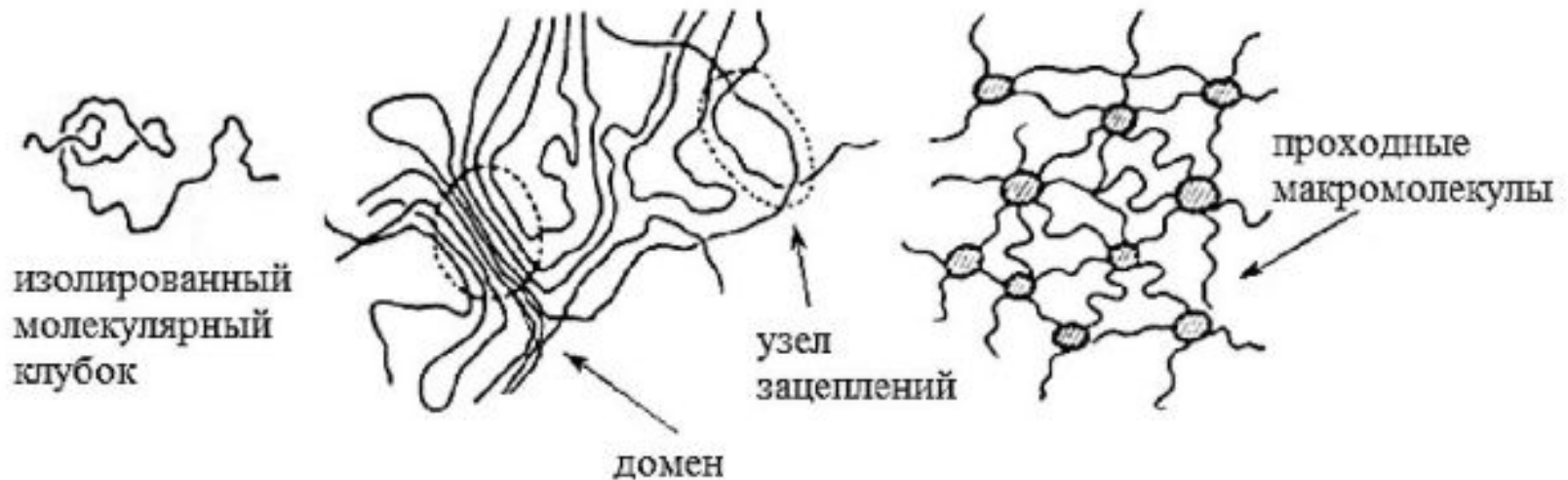
Кристаллиты и кристаллы

на их основе в виде строго упорядоченных структур дальнего порядка (до 1000 А)

Надмолекулярная структура аморфных полимеров

Элементы флуктуационной сетки:

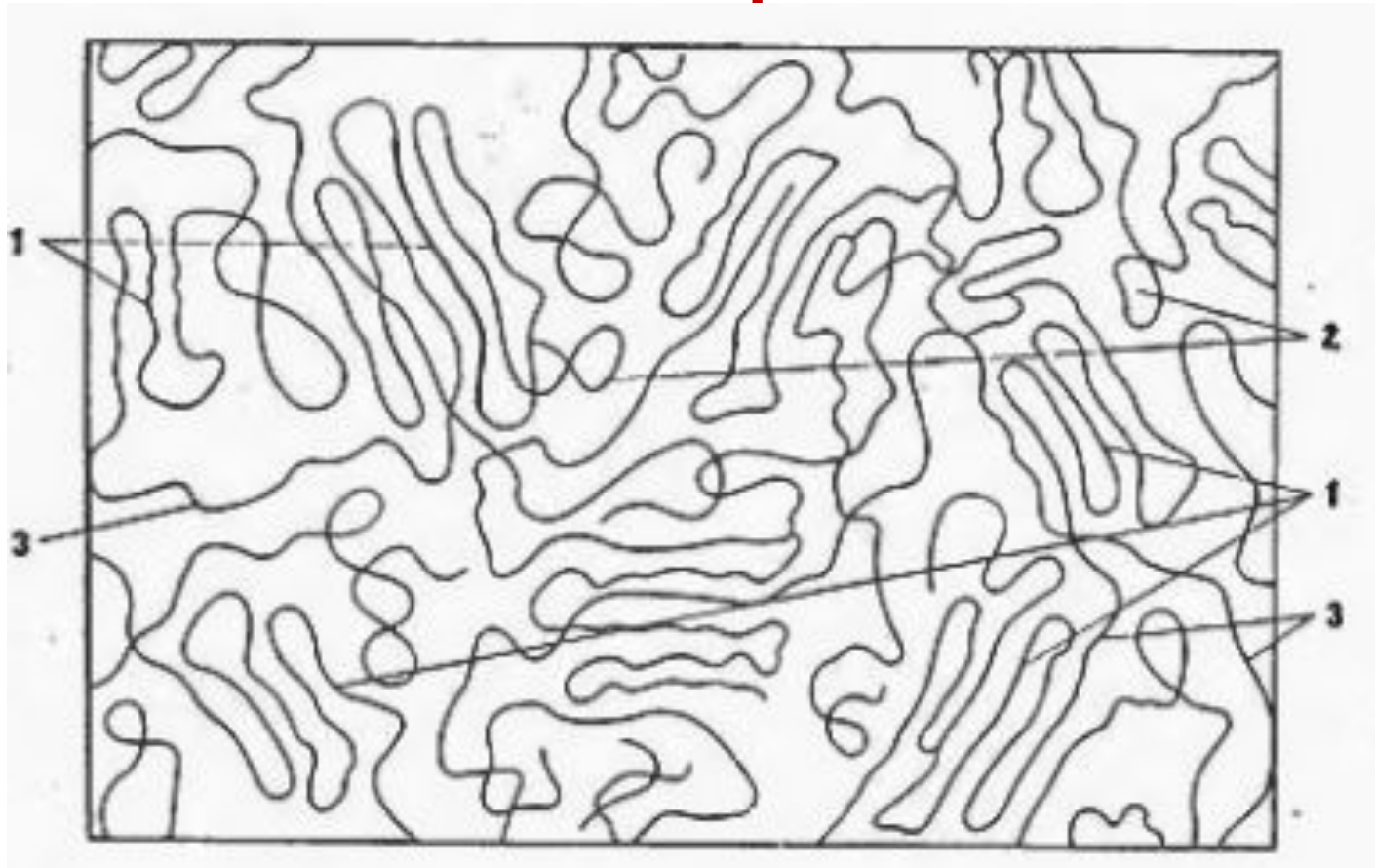
- макромолекулы в виде молекулярных клубков,
- узлы флуктуационной сетки (домены),
- проходные макромолекулы.



Строение флуктуационной сетки по Йеху

Особенность доменов (узлов флуктуационной сетки) – тепловая лабильность, малое время жизни

Надмолекулярная структура аморфных полимеров



Модель структуры аморфного полимера:
1 – упорядоченный домен; 2- междоменное пространство; 3 – проходные макромолекулы

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

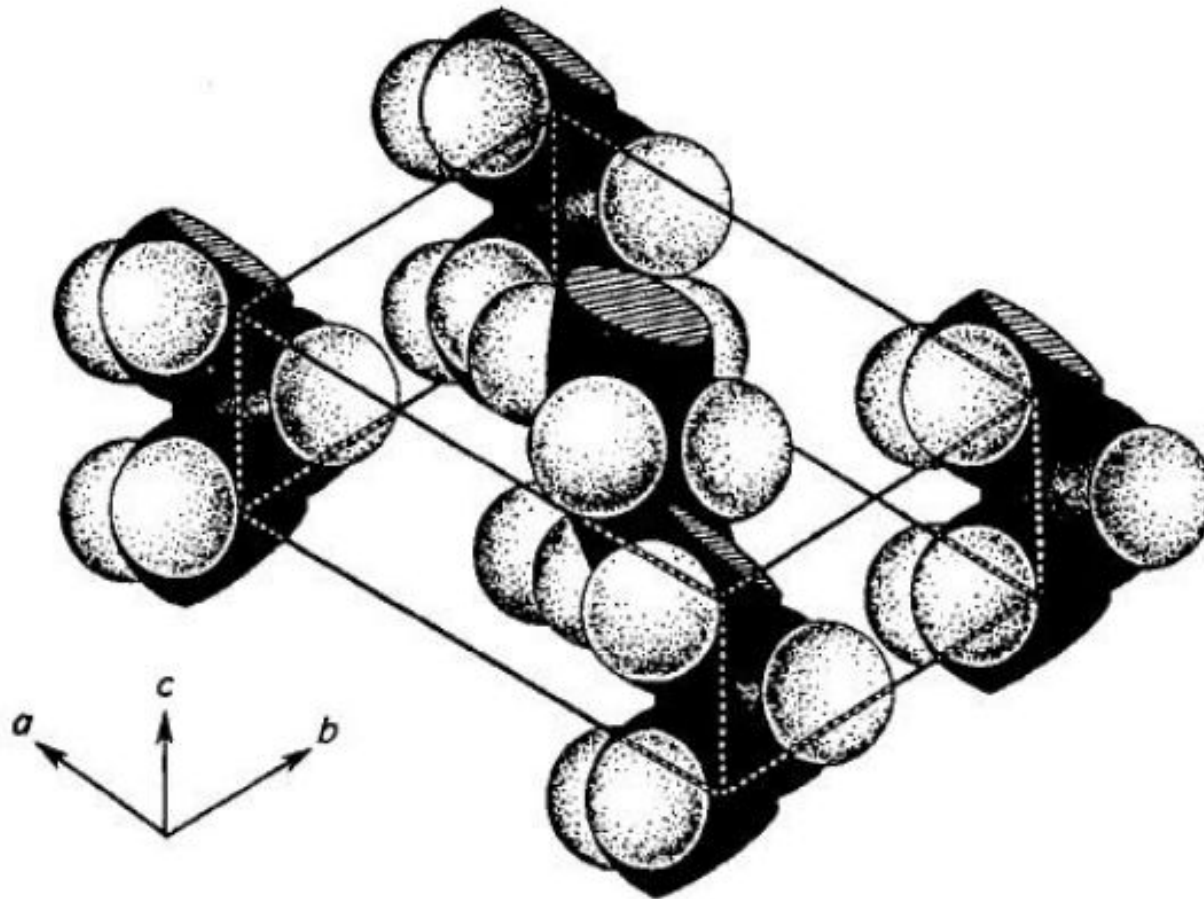


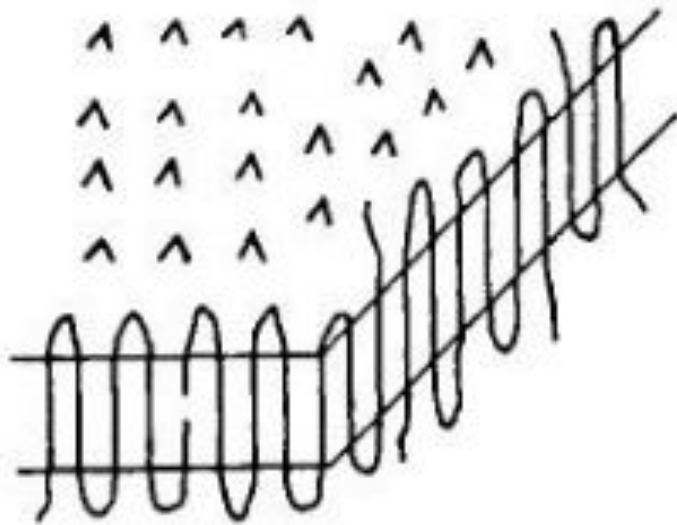
Рис. 10.1. Расположение участков пяти макромолекул полиэтилена в элементарной ячейке кристалла. Размеры ячейки:

$a = 0,741$ нм; $b = 0,494$ нм; $c = 0,255$ нм

Полимерные кристаллы характеризуются рядом особенностей:

1. Полимеры, как правило, не бывают полностью закристаллизованы. Степень кристалличности для наиболее распространенных полимеров лежит в пределах 10-90%.
2. Для полимерных кристаллов характерна складчатая структура.
3. В зависимости от условий кристаллизации возможно возникновение разных типов кристаллической структуры. Наиболее распространенными видами кристаллических структур являются: *кристаллиты, монокристаллы, фибриллы, сферолиты.*

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров



Образование ламелей из сложенных цепей

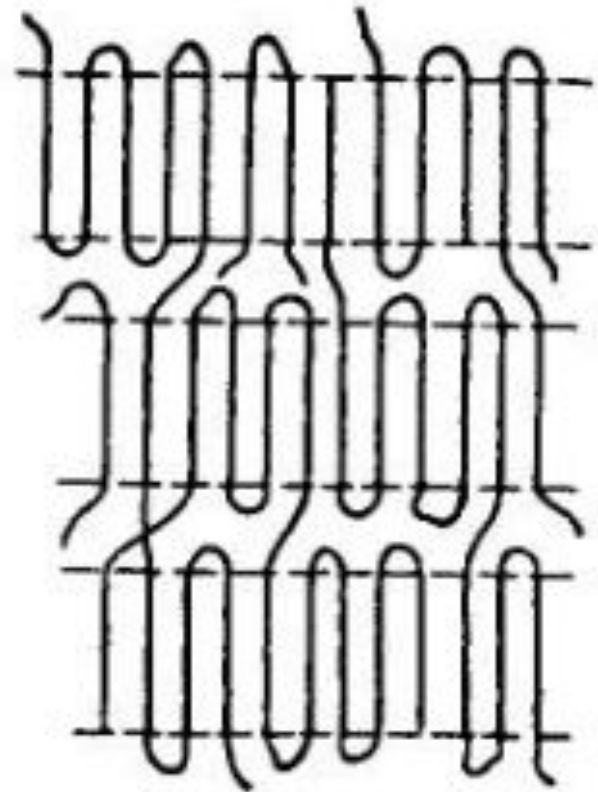
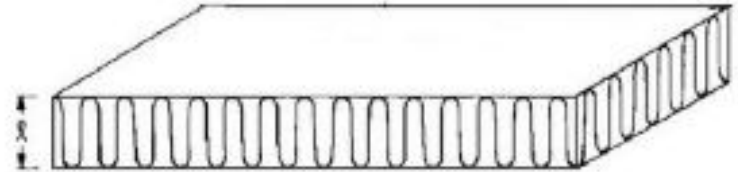


Схема соединения ламелей проходными молекулами и аморфные области между ламелями

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Ламель (кристаллит со сложенными цепями) –
первичная надмолекулярная структура кристаллических полимеров



Толщина ламелей (толщина складки) составляет 10 – 30 нм, длина и ширина могут колебаться в широких пределах.

В местах поворотов упорядоченность может нарушаться; различают ламели с упорядоченным и неупорядоченным граничным слоем.



Структура ламелей

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Степень кристалличности – соотношение между содержанием полимера в аморфной и кристаллической областях.

При комнатной температуре степень кристалличности для наиболее распространенных полимеров лежит в пределах 10-90%.

Полиэтилен		Поликапроамид	30—60
высокой плотности	60—90	Полиэтилентерефталат	0—60
низкой плотности	40—60	Поливинилхлорид	0—40
Полипропилен	40—70	Полхлоропрен	10—30
Целлюлоза	30—70		

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

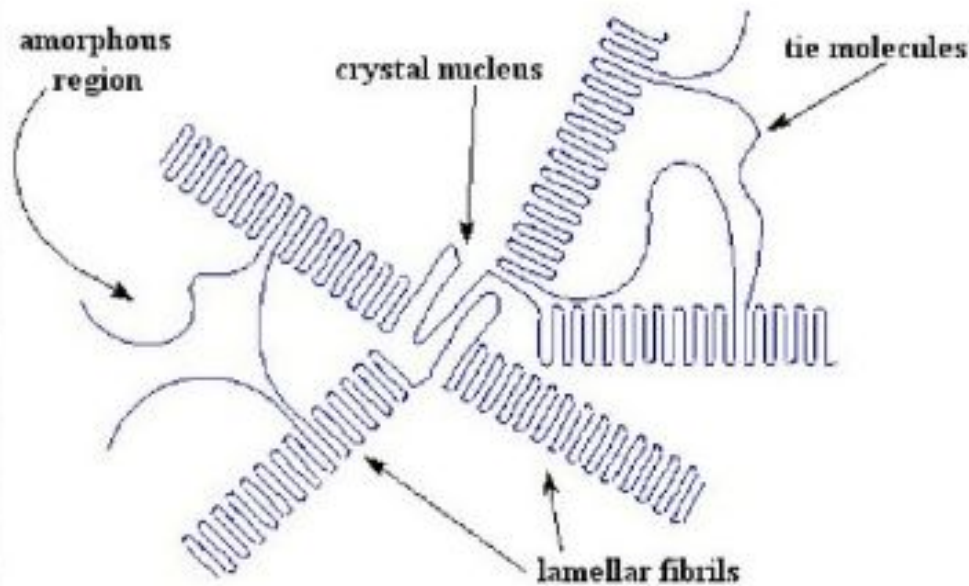
Кристаллиты – мелкие кристаллические образования, не имеющие четкой границы раздела и определенной формы.

Размеры порядка 15-100 нм.

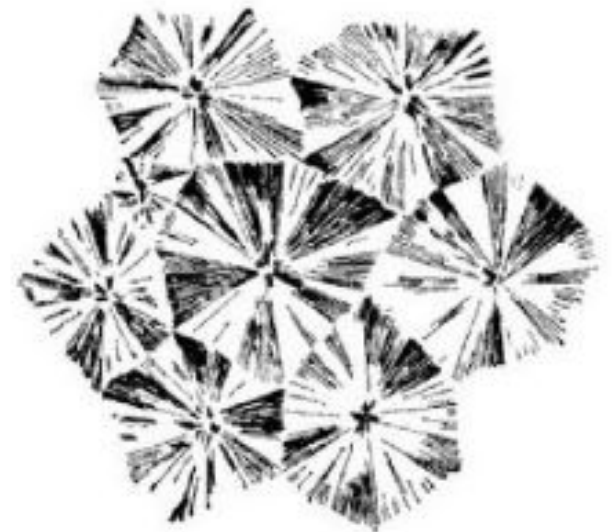
Границы раздела кристаллической и аморфной частей полимера размыты.

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Сферолит - трехмерное кристаллическое образование со сферической симметрией, состоит из фибриллярных кристаллитов, растущих из единого центра - зародыша кристаллизации.



a polymer crystalline spherulite



Фрагмент сферолитной структуры кристаллического термопласта (полипропилена)

Размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах - от десятков микрон до нескольких миллиметров.

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

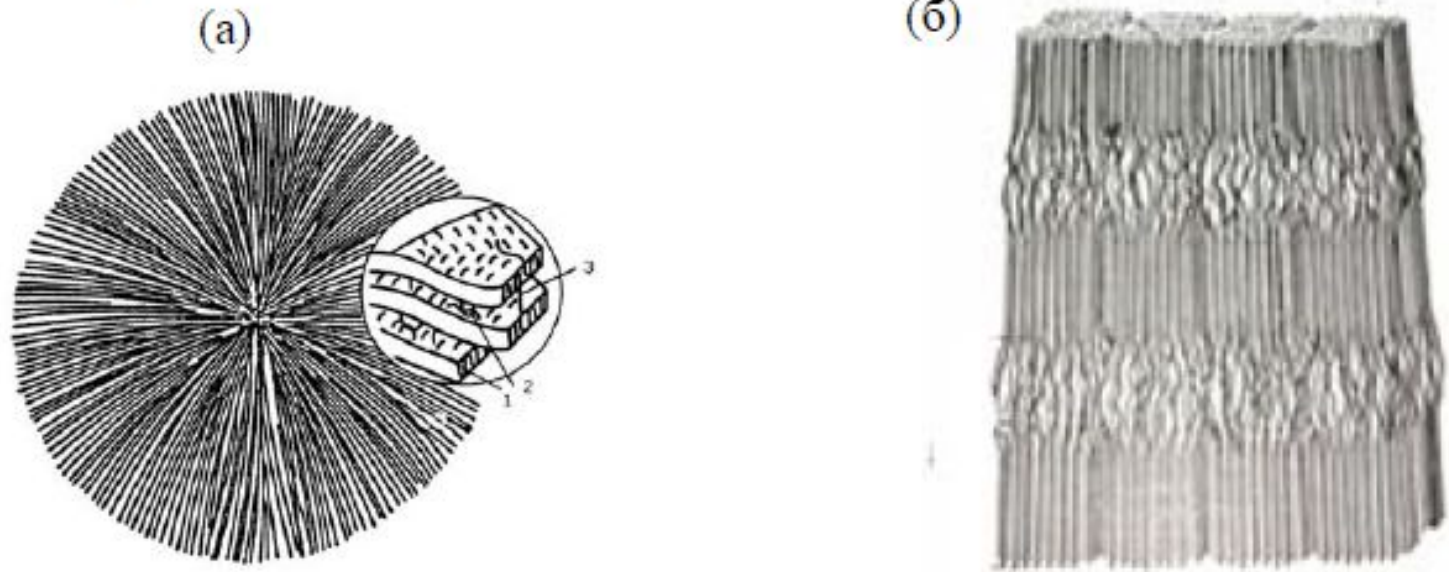


Рис. 3.20. Модель сферолита: 1 – ламель, 2 – межламелярная прослойка, 3 – проходная цепь (а); микрофибриллярная модель строения ориентированного полимера (б).

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

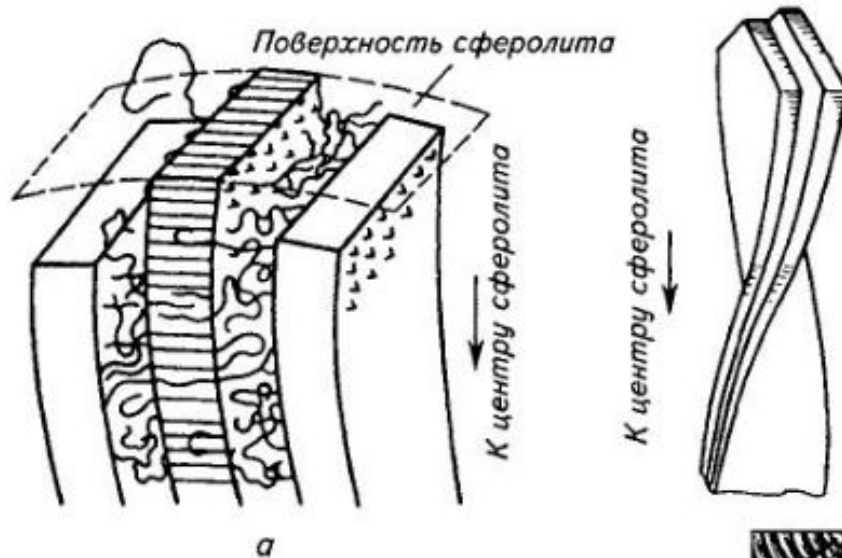


Рис. 10.4. Схема укладки макромолекул в сферолите. Располож альном (*a*) и кольцевом (*б*) сферолитах

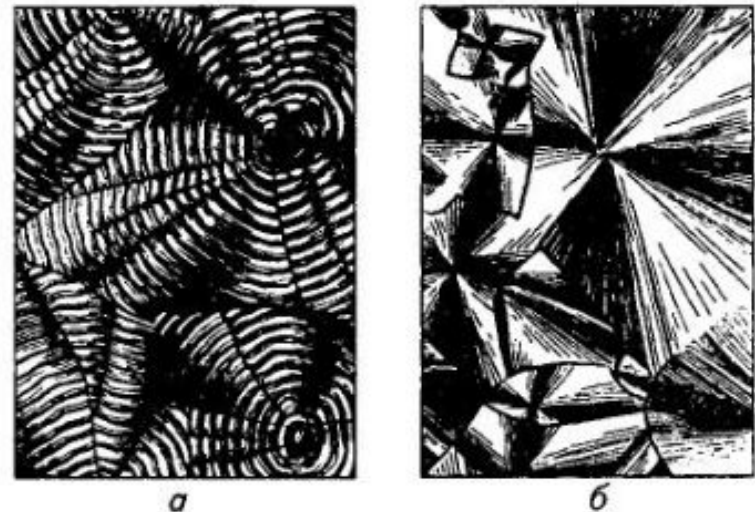
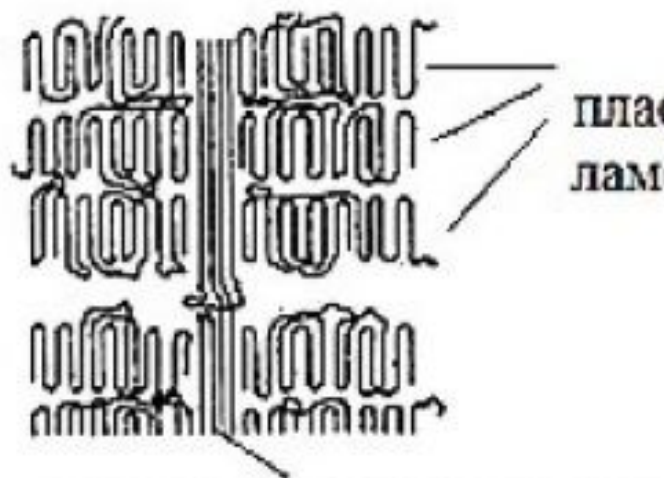


Рис. 10.5. Различные типы сферолитов:

a — кольцевой; *б* — радиальный

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров



кристаллиты с выпрямленными цепями

Степень кристалличности кристаллической фазы колеблется от 20 до 80 %

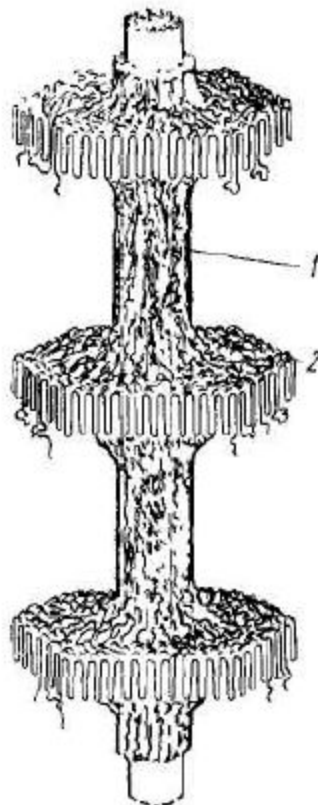
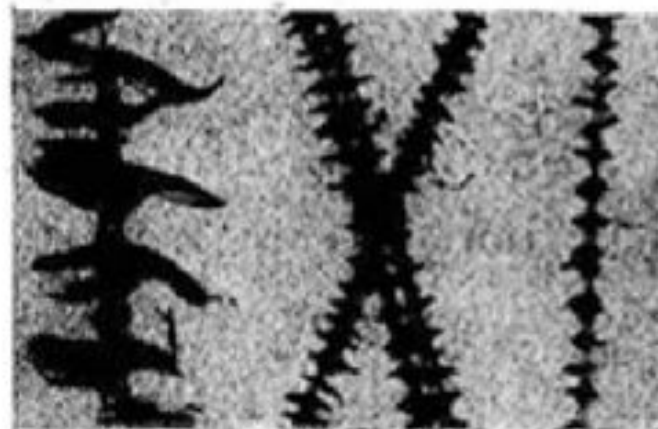


Рис. 5. Схема структуры шнш-кебаб



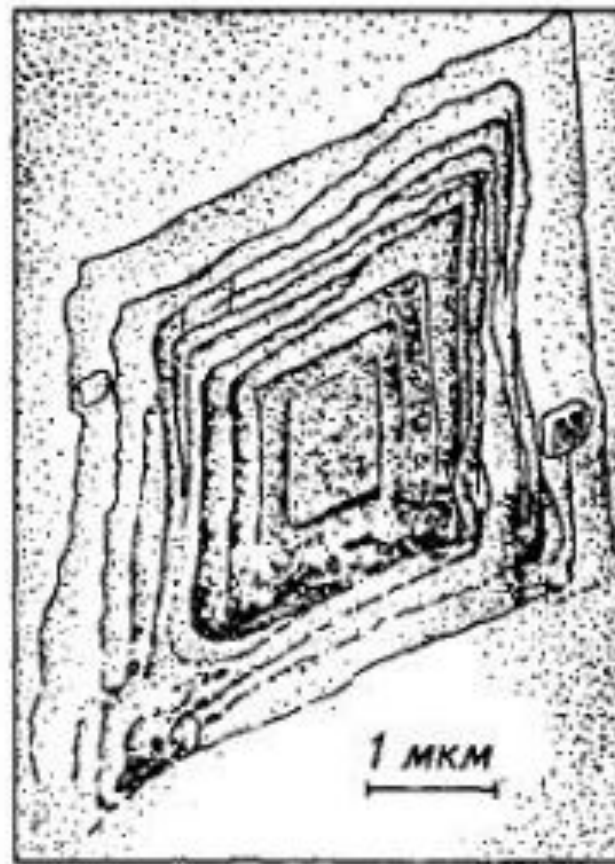
кристаллы типа "шиш-кебаб"

Степень кристалличности (отношение объема кристаллической фазы к общему объему полимера) составляет

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров



a

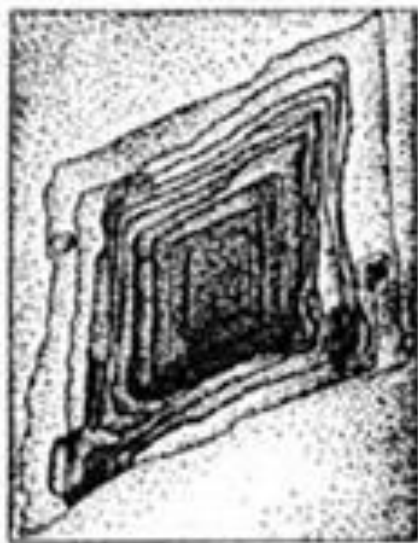


b

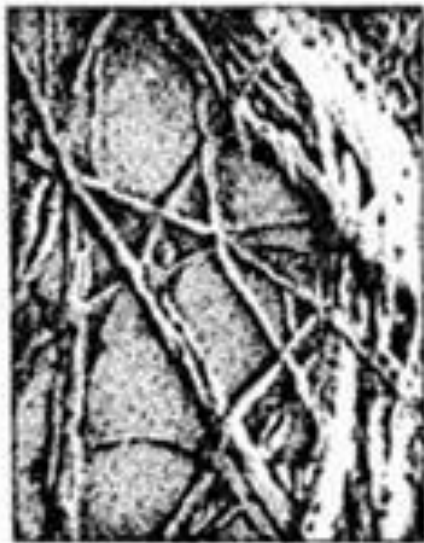
Рис. 10.6. Монокристаллы полиэтилена:

a — плоский; *b* — полая пирамида

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров



a



b



v

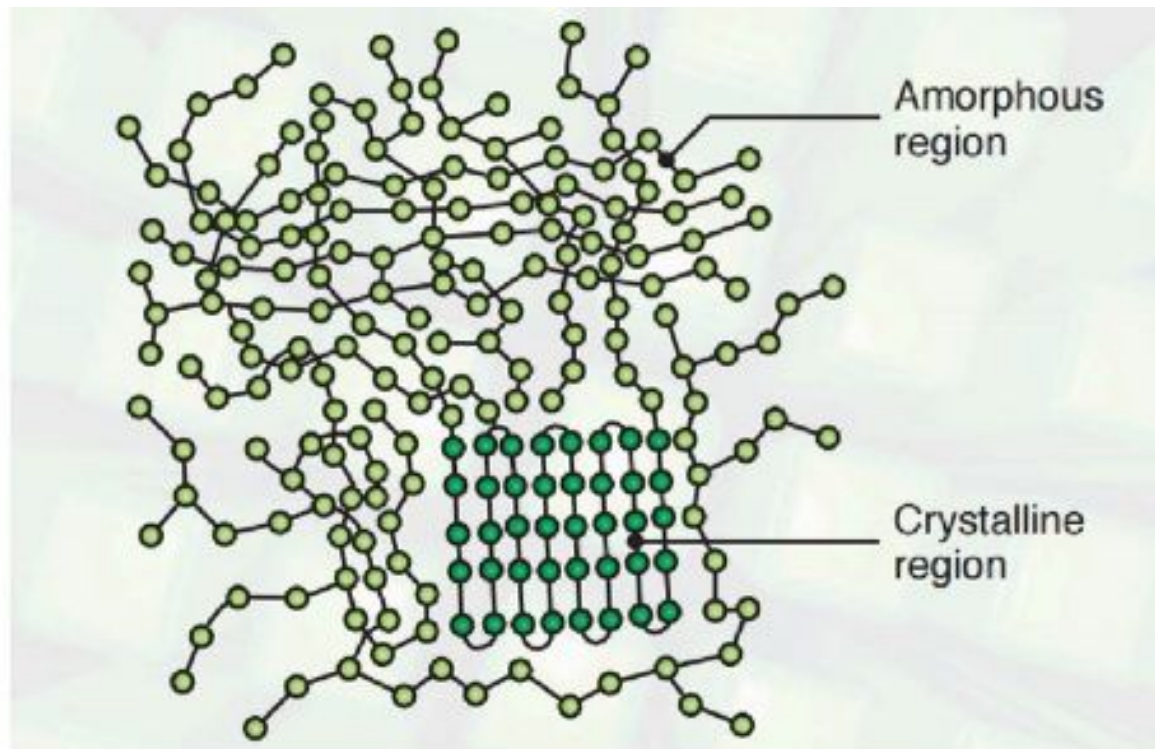


z

Рис. 4.2. Типы кристаллических образований в полимерах:

a – кристаллит; *b* – фибрилла; *v* – радиальные сферолиты; *z* – кольцевые сферолиты

Надмолекулярная структура кристаллических полимеров



"Amorphous and crystalline regions in a polymer. Note that the crystalline region (crystallite) has an orderly arrangement of molecules. The higher the crystallinity, the harder, stiffer, and less ductile is the polymer..."

"аморфный и кристаллические области в полимере. Следует отметить, что кристаллическая область (кристаллитов) имеет упорядоченное расположение молекул. Чем выше степень кристалличности, тем тверже, жестче, и менее пластичным является полимер ... "

Кинетика кристаллизации

Зародыши кристаллизации:

- Возникают в расплаве как флуктуации плотности (гомогенное зародышеобразование)
- Вносятся извне (гетерогенное зародышеобразование)

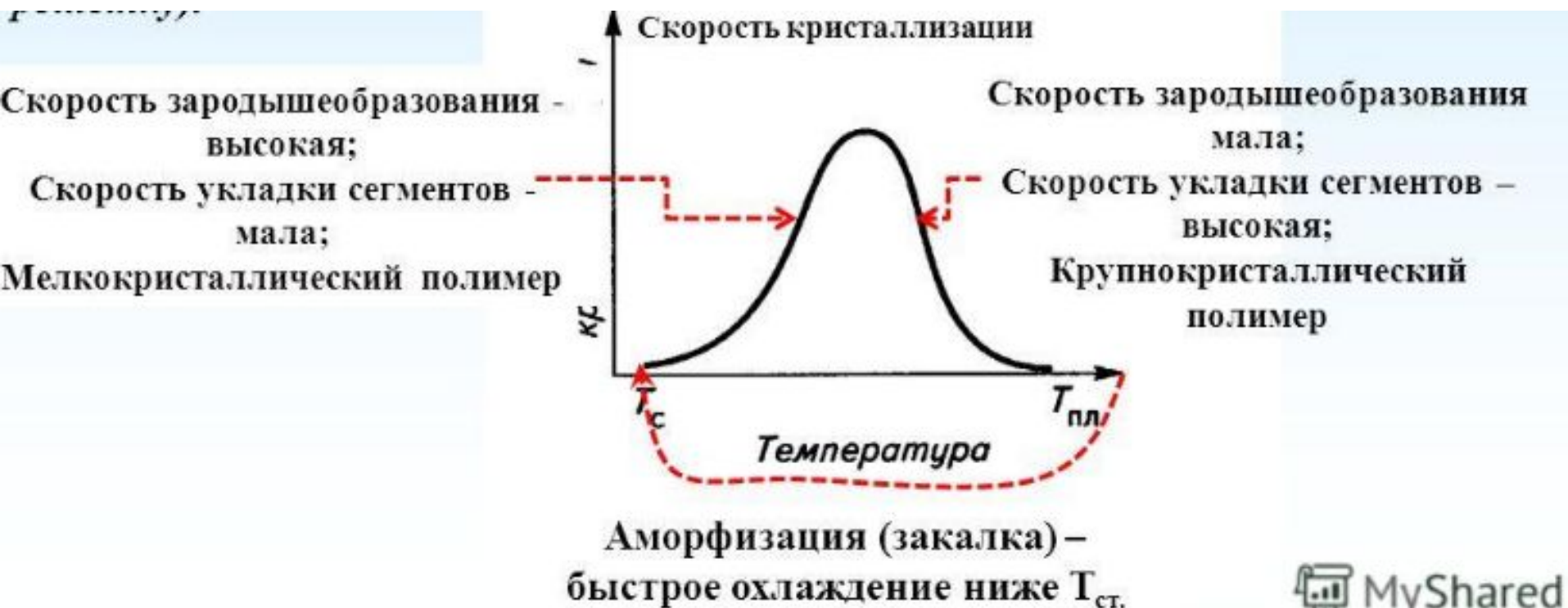
Расчет кинетики кристаллизации (уравнение Колмогорова-Аврами):

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

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

Кинетика кристаллизации

Зависимость скорости кристаллизации от температуры



Кинетика кристаллизации

Особенности кристаллизации полимеров

1. Отсутствие постоянной температуры плавления, т.к. она зависит от условий кристаллизации.
2. Для полимеров характерен интервал температур плавления.
3. Температуры плавления и кристаллизации полимеров не совпадают.

Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

- 1. Регулярность структуры**
(Кристаллизировываться могут только такие полимеры, молекулы которых построены регулярно).
- 2. Сополимеризация** (введение в молекулу полимера второго мономера является важным способом регулирования степени кристалличности полимера).
- 3. Наполнители** (твердые частицы наполнителей могут являться зародышами кристаллизации).

Ориентированное состояние

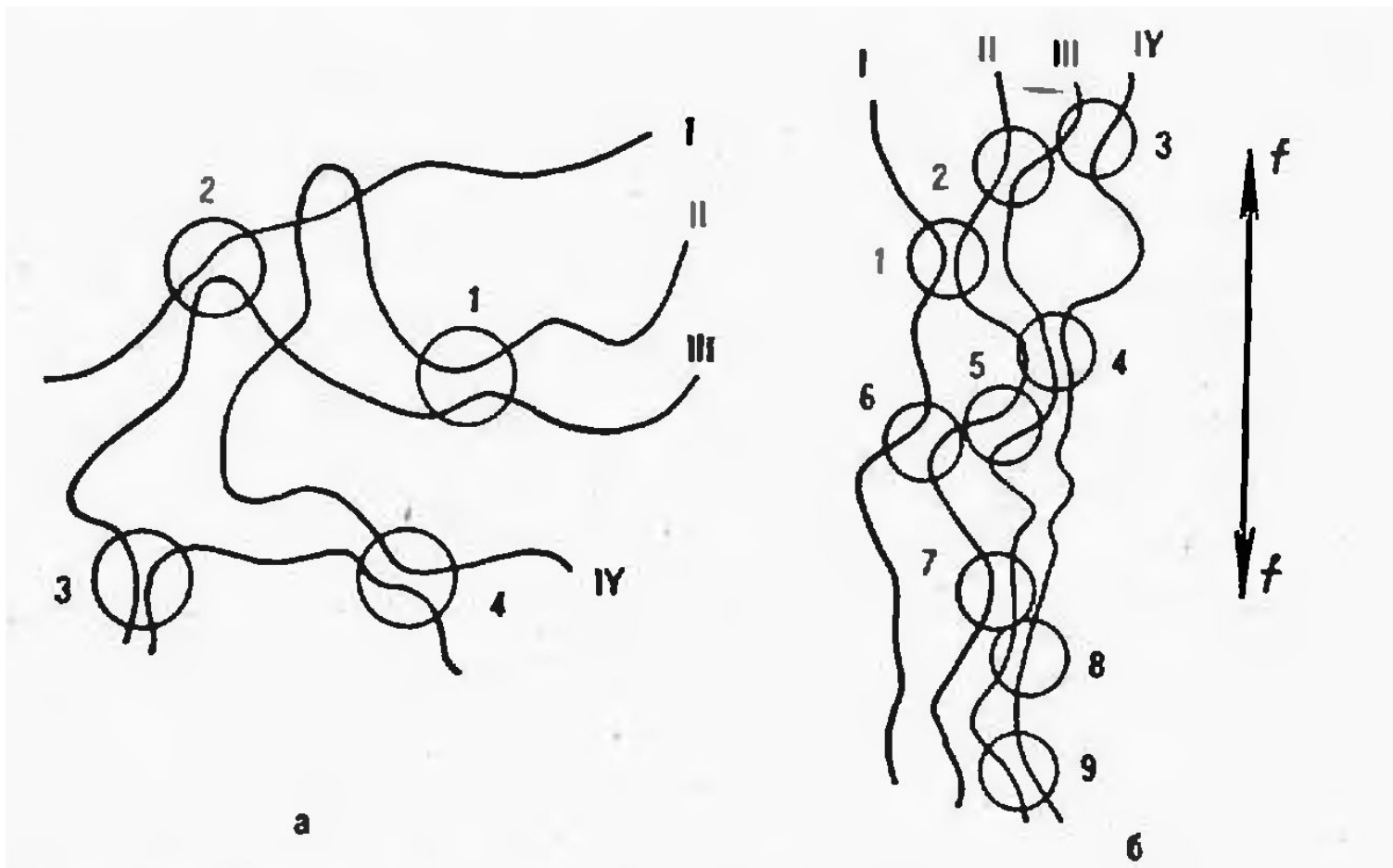


Схема расположения макромолекул в неориентированном (а) и ориентированном в направлении действия силы (б) полимерах (I, II, III, IV – макромолекулы, 1, 2, 3, 4, ...-узлы)