

Структура и физическое состояние полимеров

Структура полимеров

- Структура полимеров определяется двумя факторами: строением молекул и характером их взаимной укладки в конденсированном состоянии (упаковка).
- Способ взаимной укладки определяет тип надмолекулярной структуры.

Структура макромолекул

- **Гомополимеры.** Структура макромолекул характеризуется:
 - а) молекулярной массой,
 - б) распределением по размерам молекул,
 - в) наличием изомеров.

Изомеры

- А) линейные макромолекулы,
- Б) Разветвленные
- В) Сшитые макромолекулы

Структура макромолекул

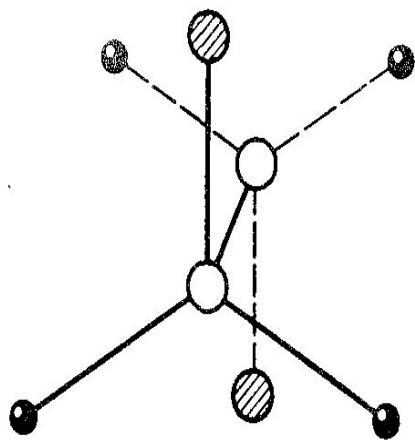
- Сополимеры. Характеризуются порядком чередования мономеров (статистические и регулярные), а также порядком чередования блоков, если сополимеры составлены из длинных отрезков гомополимеров. Таковы блок – сополимеры и привитые сополимеры.

Структура макромолекул

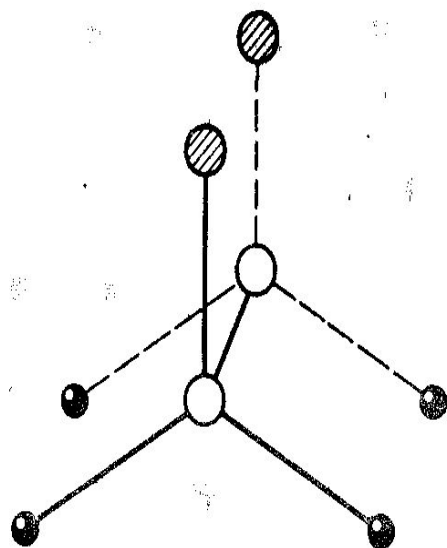
- Надмолекулярная структура. Способ укладки макромолекул в конденсированном состоянии определяется их регулярностью.

Поворотная изомерия

- При большой длине молекулы и возможности вращения частиц молекулы вокруг простых связей возможна поворотная изомерия, которая выражается в возникновении различных конформаций (изменение пространственного положения атомов в молекуле под действием теплового движения без разрушения хим. связей).



Транс-



Цис-

Транс-положение
-атомы водорода
удалены дальше
друг от друга,
потенциальная
энергия меньше.

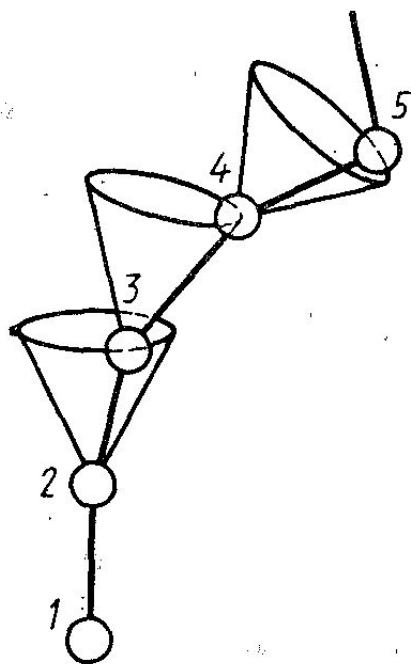


Рис. 7. 2. Пространственное расположение участка макромолекулы при наличии валентного угла между связями С—С

Наличие флуктуаций тепловой энергии помогает преодолеть потенциальный барьер вращения вокруг химических связей.

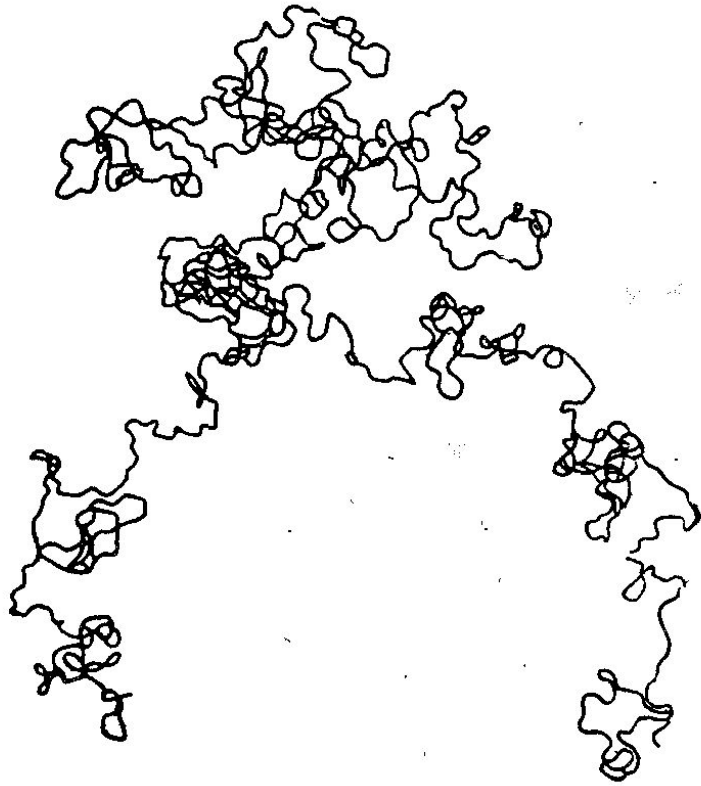


Рис. 7.3. Модель молекулы полиэтилена из 1000 свободно вращающихся связей С—С, расположенных произвольно, без учета валентного угла

При большом числе атомов в молекуле в результате теплового движения она (молекула) не просто искривляется сворачивается образуя молекулярный клубок.

Сегменты полимерной цепи

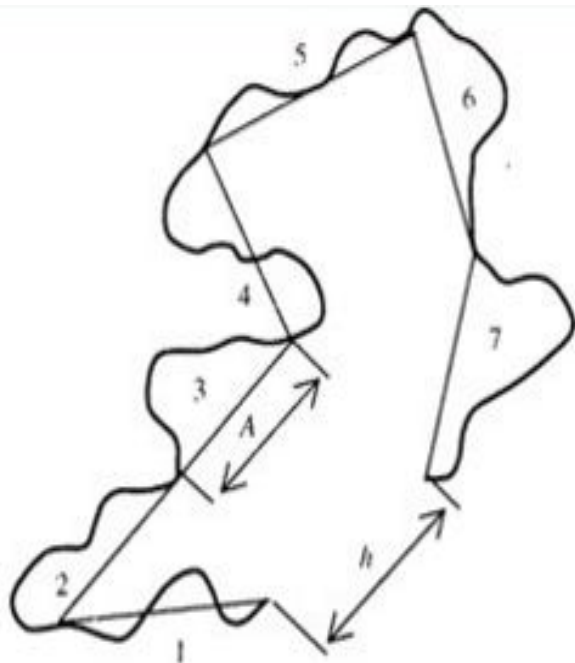


Рис. 2.13. Независимые сегменты цепи.

Из-за гибкости полимерная цепь разделяется на СЕГМЕНТЫ – отрезки цепи, которые могут двигаться независимо друг от друга. Поэтому можно выделить две структурные единицы в макромолекуле – сегмент и саму макромолекулу. Понятно, что энергия активации перемещения сегмента меньше энергии активации перемещения макромолекулы в целом

$$E_a(\text{сегмент}) < E_a(\text{клубок})$$

- Более гибкие макромолекулы характеризуются меньшей длиной сегмента. (ПЭ)
- Более жесткие цепи характеризуются большей длиной сегмента. (ПВХ)

Среднестатистический сегмент

Физических границ между сегментами в макромолекуле нет. Однако из-за особенностей теплового движения удобно представлять макромолекулу состоящей из ряда макромолекул соединенных друг с другом. Пользуются **среднестатистическим сегментом** – усредненной величиной сегмента.

Ближний и дальний порядок

Низкомолекулярные жидкости неоднородны по плотности. Флуктуации плотности возникают из-за наличия значительных по величине сил межмолекулярного взаимодействия (в отдельных микрообъемах молекулы укладываются упорядоченно). Неупорядоченное расположение молекул называется ближним порядком.

Ближний и дальний порядок

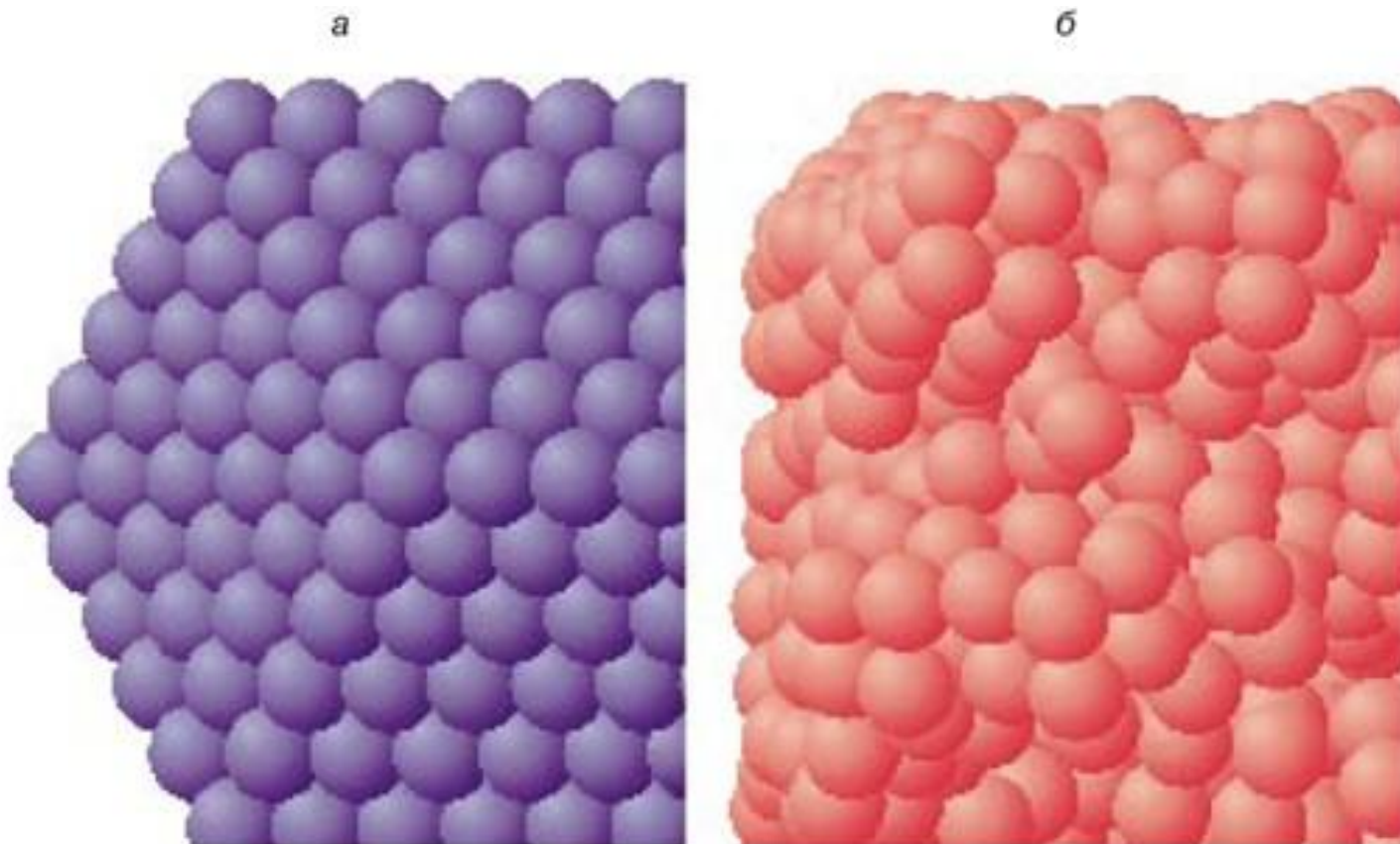


Рис. 3. Компьютерные модели структуры дальнего (а) и ближнего (б) порядка

- Отличием надмолекулярной структуры полимера от надмолекулярной структуры жидкости является взаимосвязь флуктуаций плотности. Проходные молекулы – одна и та же молекула проходит через несколько микрообъемов. Ассоциация сегментов в микрообъеме обеспечивает повышенное межмолекулярное взаимодействие.

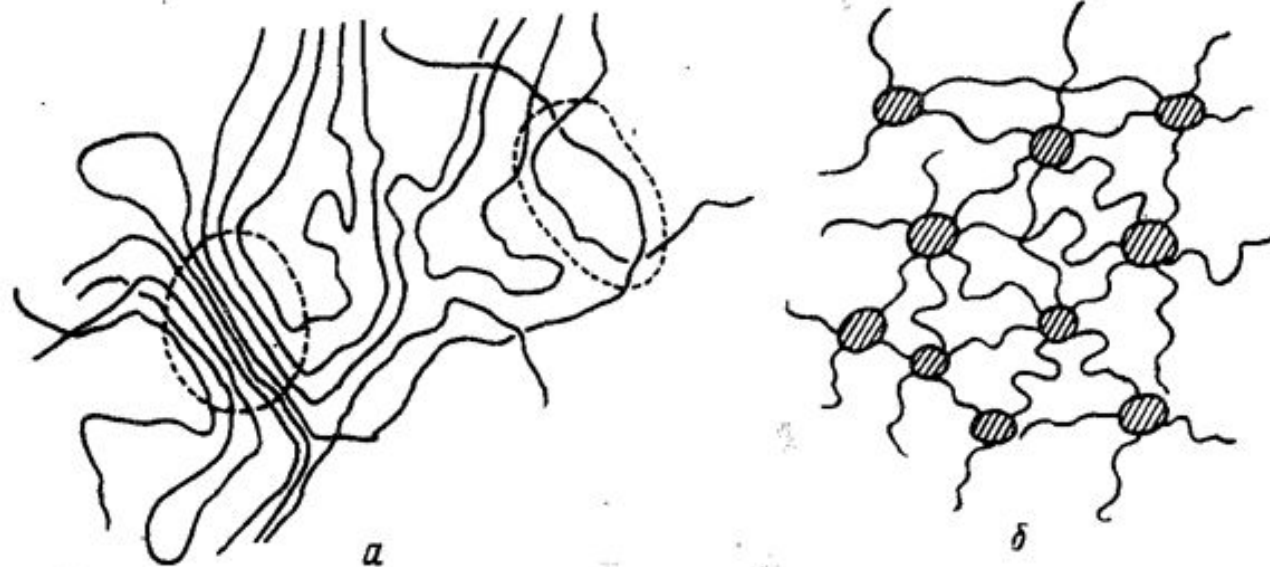
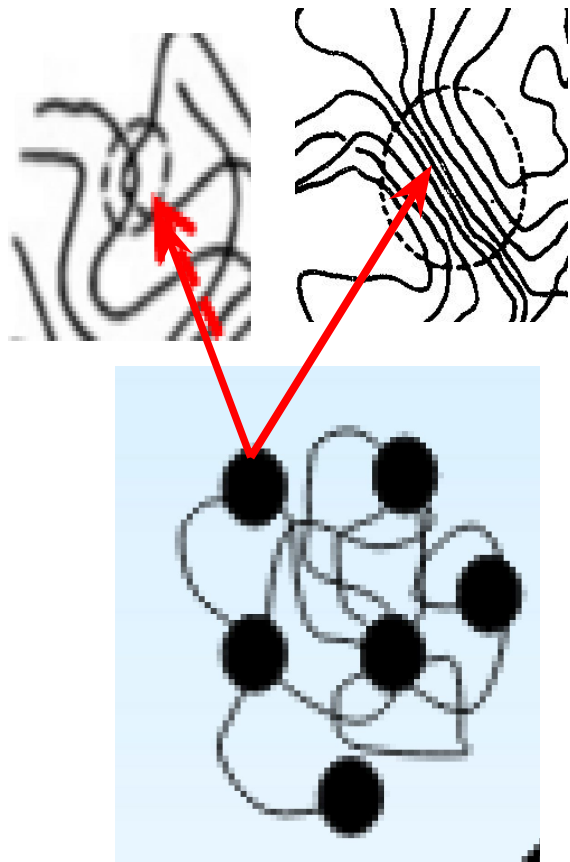


Рис. 7.5. Схематическое изображение строения флуктуационной сетки. Узлы сетки:

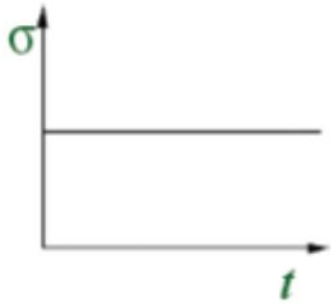
a — ассоциат с параллельной укладкой сегментов и узел зацепления (пунктир); *б* — сетка с проходными молекулами, связывающими узлы между собой



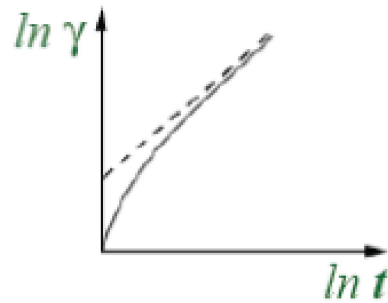
- Узлы флуктуационной сетки – непостоянные во времени небольшие квазикристаллические образования (из параллельно уложенных участков макромолекул) и зацеплений макромолекул.

- Флуктуационная сетка- это пространственная сетка, узлы которой образованы межмолекулярными связями в ассоциатах.

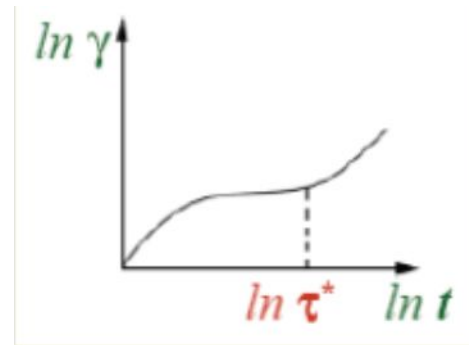
Вязкоупругость



Напряжение приложено при $t = 0$.



Реакция обычной жидкости.



Реакция вязкоупругой жидкости.

Обычная жидкость (после короткого периода установления равновесия) реагирует на приложенное напряжение нормальным течением, т.е. сдвиг γ линейно растет со временем:

$$\gamma = \sigma t / \eta.$$

Типичная **полимерная жидкость** реагирует качественно иначе. На временах $t < \tau^*$ сдвиг остается практически постоянным: $\gamma \sim \sigma / E$, и только при $t > \tau^*$ начинается течение $\gamma = \sigma t / \eta$.

- В какой-то мере процессы, происходящие в полимерах, напоминают течение вязкой жидкости.
- Сочетание вязкого течения и высокой эластичности позволяет называть деформацию, характерную для полимеров, **вязкоупругой** .

Отличия в вязкоупругости полимеров и низкомолекулярных тел.

- 1. Масштаб времени

(для обнаружения вязкой деформации льда необходимо много времени),

2. Масштаб упругой деформации. В низкомолекулярных телах упругая деформация составляет доли процента.

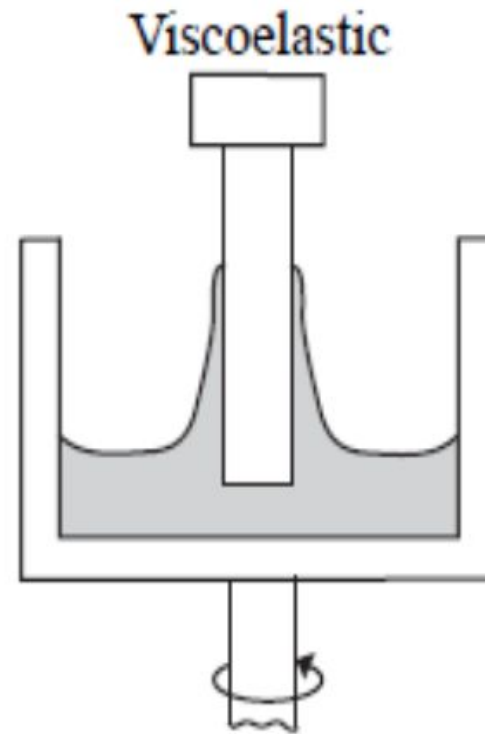
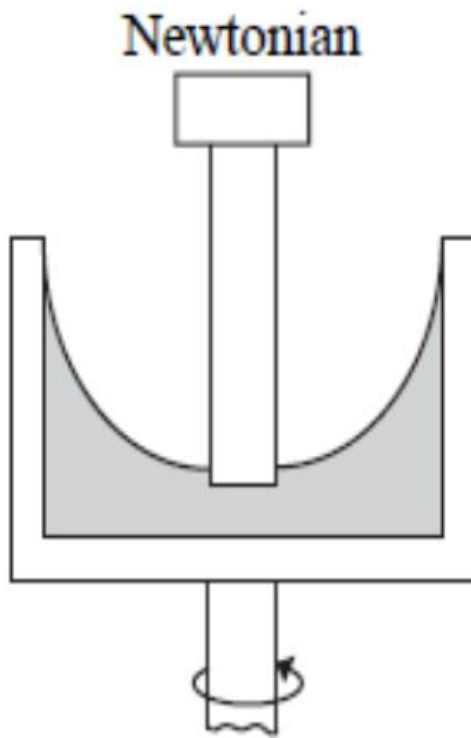
Основные свойства полимерных жидкостей

К полимерным жидкостям с сильно переплетенными цепями относятся **полимерные расплавы**, **концентрированные растворы** и **полуразбавленные растворы** (с концентрацией большей, чем c^*). В таких системах полимерные клубки сильно перекрываются и цепи зацеплены друг за друга.

Для таких систем характерны следующие свойства:

- (1) у них обычно очень высокая **вязкость**;
- (2) такие жидкости очень долго сохраняют **память** об истории течения;
- (3) они обладают свойством **вязкоупругости**: при **быстром** (высокочастотном) воздействии ведут себя как **упругие** твердые тела, в то время как при **медленных** (низкочастотных) воздействиях - как **вязкие** жидкости.

Пример



Термомеханическая кривая аморфного полимера

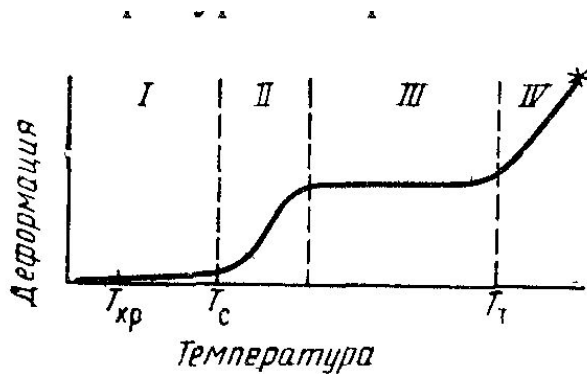


Рис. 7.6. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

I — область стеклообразного состояния; *II* — переходная область; *III* — область высокоэластического состояния; *IV* — область вязкотекучего состояния;

$T_{хр}$ — температура хрупкости; T_c — температура стеклования; T_T — температура текучести; звездочкой отмечена точка начала термодеструкции

- Для полимеров с преимущественно аморфной структурой характерны состояния:
- Стеклообразное
- Высокоэластическое
- Вязкотекучее

Термомеханическая кривая аморфного полимера

Стеклообразное состояние. При низкой температуре деформация мала. Аморфный полимер находится в стеклообразном состоянии (сегменты макромолекул не перемещаются, макромолекулы не меняют форму клубков). При достижении температуры стеклования – деформация начинает увеличиваться (полимер не жесткий, но и не эластичный).

Термомеханическая кривая аморфного полимера

- **Высокоэластичное состояние.** При дальнейшем нагревании деформация снова мало зависит от температуры. Полимер легко деформируется при действии силы и возвращается в исходное положение после снятия нагрузки. (перемещение сегментов по действием силы, изменение формы макромолекулярных клубков).

Термомеханическая кривая аморфного полимера

- **Вязкотекучее состояние.** Температура, при которой в полимере обнаруживается заметная деформация вязкого течения (значительное смещение сегментов относительно положения равновесия, перемещение молекулярных клубков относительно друг друга) называется температурой текучести.

Термомеханическая кривая аморфного полимера

- Между областью стеклования и областью высокоэластического состояния полимеров имеется зона, в которой полимер проявляет эластические свойства только при медленных деформациях и является хрупким при быстром приложении деформирующей нагрузки (ударные нагрузки).
- Температура, соответствующая этому состоянию полимера, называется **температурой хрупкости** .

Кристаллические полимеры

Если полимер состоит из макромолекул с регулярной структурой, то ближний порядок в расположении сегментов может при определенной температуре и за определенный период времени перейти в дальний порядок. Возникает кристаллическая структура.

Термомеханическая кривая кристаллического полимера

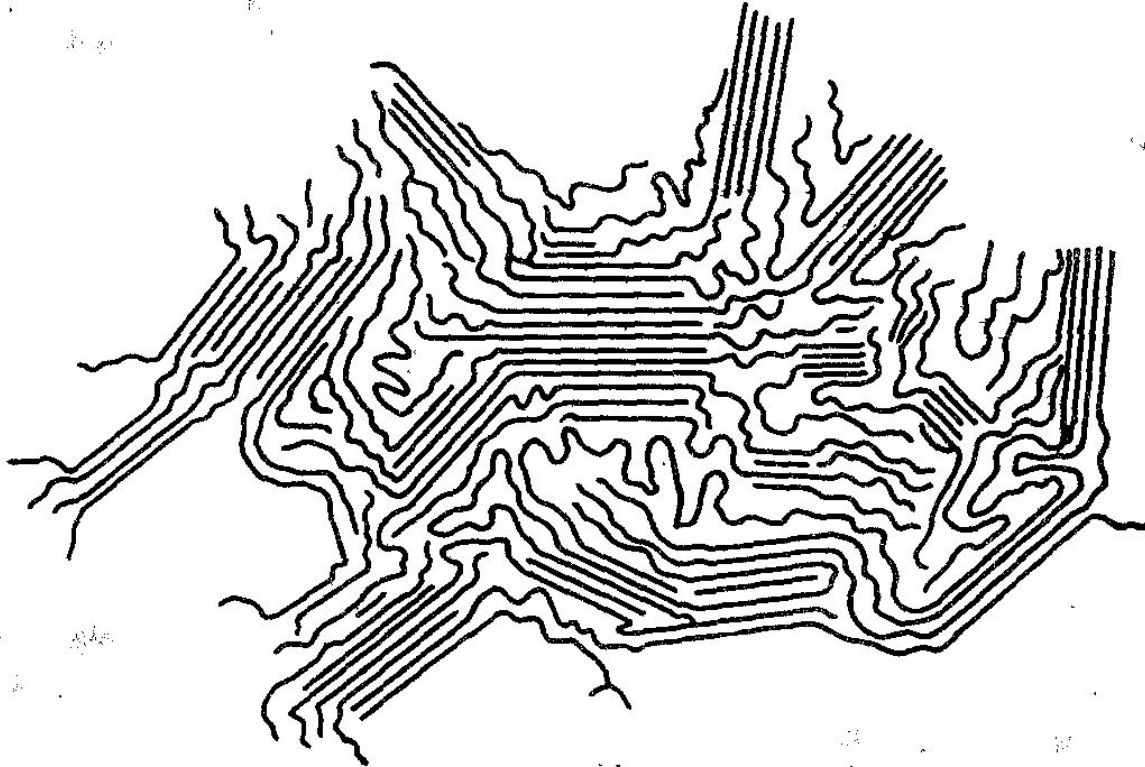


Рис. 7.7. Упрощенная модель возникновения кристаллитов в массе полимера

Термомеханическая кривая кристаллического полимера

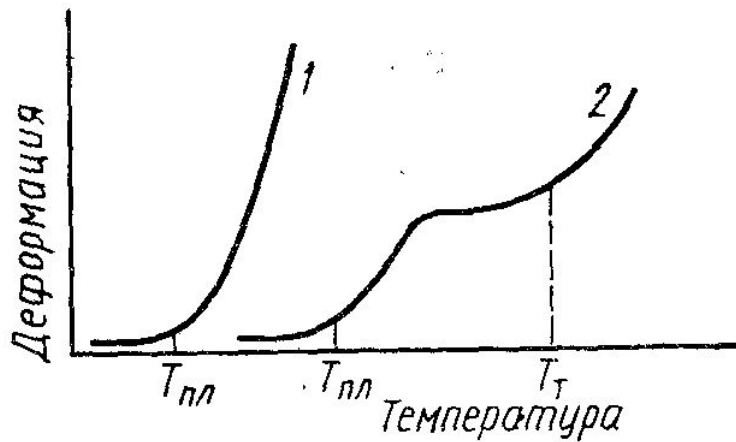


Рис. 7. 8. Виды термомеханических кривых кристаллического полимера:

1 — $T_{г} < T_{пл}$, после плавления полимер сразу переходит в вязкотекучее состояние; 2 — $T_{г} > T_{пл} > T_{с}$, после плавления полимер переходит в высокоэластическое состояние

- Кристаллический полимер при плавлении может переходить либо в вязкотекучее, либо в высокоэластичное состояние.