

V ЛЕКЦИЯ

Полимеры могут находиться в двух **агрегатных состояниях**: жидком и твердом. Жидкие полимеры могут находиться в двух фазовых состояниях: аморфном и жидкокристаллическом. Твердые полимеры также содержат две фазы (**фазовые состояния**): кристаллическую и аморфную. Аморфная фаза полимерной матрицы в свою очередь может находиться в трех **физических состояниях**: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

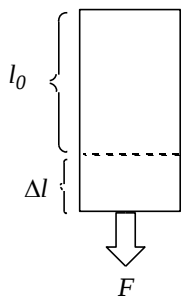
Причем соотношение фаз, надмолекулярные структуры кристаллической фазы и физическое состояние аморфной фазы определяет физико-механические свойства полимеров.

Физико-механические свойства полимеров существенно зависят от температуры, так как при изменении температуры (и с течением времени!) изменяется фазовый состав и физические состояния полимерной матрицы.

Изучая зависимость физико-механических свойств от температуры, можно получить информацию о структуре полимерной матрицы.

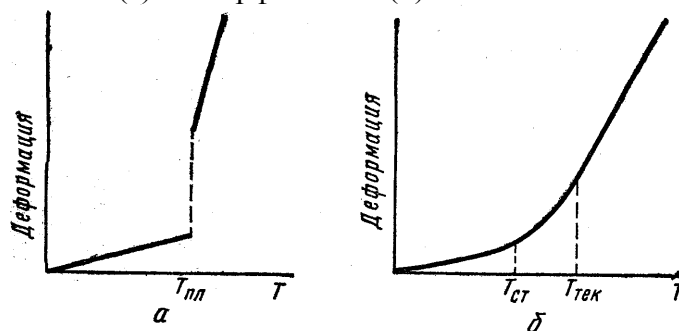
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

При приложении силы F на тело, имеющего поперечное сечение площадью S , возникает напряжение $\sigma = F/S$, которое вызовет деформацию образца $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$. Математическая зависимость деформации от напряжения и скорости его изменения, а также температуры, называется **реологическим уравнением состояния**, а изучением этой зависимости занимается **реология**.



Для идеально упругих материалов, например, выполняется закон Гука: $\sigma = E \cdot \varepsilon$, где E - модуль упругости или модуль Юнга. Модуль Юнга характеризует жесткость материала, его способность упруго деформироваться. Для низкомолекулярных твердых тел $E \sim 10^5$ МПа, обратимая деформация $\varepsilon < 1\%$.

Если изучать зависимость деформации от температуры для низкомолекулярных веществ, то эти зависимости (**термомеханические кривые**) будут выглядеть следующим образом для кристаллических (а) и аморфных тел (б):

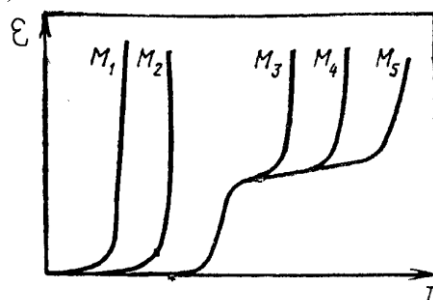


Из-за присущих ВМС особенностей (большие времена релаксаций, т.е. времена перехода из одного равновесного состояния в другое) в пределах аморфного фазового состояния проявляются различные **физические состояния** (релаксационные состояния).

В общем случае деформация полимеров состоит из трех составляющих, которые проявляются по-разному при низких и высоких температурах:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр.}} + \varepsilon_{\text{вэл.}} + \varepsilon_{\text{вяз.}}$$

Вид термомеханических кривых для полимеров существенно усложнится (по сравнению с низкомолекулярными веществами), а на их вид будут влиять основные характеристики (молекулярная масса, химическое строение, гибкость, наличие поперечных межмолекулярных связей):



где $M_1 < M_2 < \dots < M_n$.

Низкомолекулярные полимергомологи аморфных полимеров могут находиться только в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком, их температуры стеклования и текучести совпадают. Переход из стеклообразного состояния в вязкотекучее сопровождается резким возрастанием деформации.

При увеличении ММ при некотором её значении (зависит от гибкости цепи - для полиизобутилена ~1000, полистирола ~40 000) на кривой появляется три участка. При дальнейшем увеличении ММ увеличивается только T_m . Интервал температур $T_m - T_c$ увеличивается с увеличением ММ и определяют температурный интервал **высокоэластичности** - это новое физическое состояние, характерное только для полимеров. Кроме того положение T_c и T_m будет зависеть от скорости нагрева, т.к. переход из одного состояния в другое носит релаксационный характер.

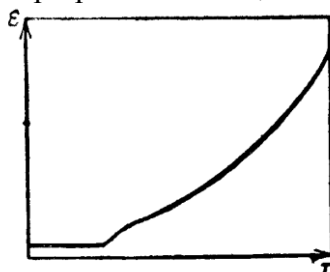
Например, гибкие высокомолекулярные полимеры могут иметь широкий интервал высокоэластичности (-70 - +200° С), жесткоцепные имеют небольшой интервал и могут не проявлять высокоэластических свойств вплоть до температуры своего разрушения или способны размягчаться, т.е. переходить из стеклообразного сразу в вязкотекучее состояние. T_m также увеличивается с увеличением полярности заместителей в боковых цепях макромолекулы.

Полимеры с низкой (ниже комнатной) температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние называются *эластомерами*, с высокой - *пластиками*.

В зависимости от химического состава, строения и взаимного расположения макромолекул физико-механические свойства полимеров могут меняться в очень широких пределах. Так, 1,4-*цис*-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температуре около 20°С - эластичный материал, который при температуре -60°С переходит в стеклообразное состояние; *полиметилметакрилат*, построенный из более жестких цепей, при температуре около 20°С - твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластическое состояние лишь при 100°С. *Целлюлоза* - полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, вообще не может существовать в высокоэластическом состоянии до температуры её разложения. Большие различия в свойствах полимеров могут наблюдаться даже в том слу-

чае, если различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, стереорегулярный *полистирол* - кристаллическое вещество с температурой плавления около 235°C, а нестереорегулярный (атактический) вообще не способен кристаллизоваться и размягчается при температуре около 80°C.

Если полимер имеет высокую степень полидисперсности, то термомеханическая кривая будет иметь размытый характер, так как фракции полимера с различными ММ переходят в вязкотекучее состояние при различных T_m .



Таким образом на термомеханических кривых полимеров можно выделить три **физических (релаксационных) состояния** (переходы полимеров из одного физического состояния в другое происходит в пределах аморфной фазы, без фазового перехода):

- I - стеклообразное состояние. Переход в это физическое состояние возможен при понижении температуры или повышении давления и называется **стеклованием**. Это не фазовый переход, хотя скачкообразно меняется теплоемкость, коэффициент термической сжимаемости, а на кривых зависимостей удельного объема, энтальпии и энтропии от температуры наблюдается только излом, - так как в отличие от фазовых переходов стеклование приводит к неравновесному метастабильному состоянию (кристаллизация возможна, но кинетически затруднена, поскольку вязкость полимерной матрицы очень высока - $10^8 \dots 10^{12}$ Па·с).

(Для справки: фазовый переход I рода - плавление и кристаллизация, при этом скачком меняются внутренняя энергия, объем, энтропия и энтальпия. Фазовый переход II рода - непрерывное изменение без выделения или поглощения тепла.)

При понижении T свободный объем в макромолекулярном клубке уменьшается и описывается коэффициентом объемного расширения α_1 . При $T = T_c$ свободный объем минимален. Подвижность сегментов уменьшается и полимер стеклует. При дальнейшем понижении температуры уменьшение объема полимера начинает характеризоваться коэффициентом объемного расширения α_2 по закону, характерному для твердых кристаллических тел (происходит колебательное движение атомов и групп макромолекул около положения равновесия, а сегменты теряют подвижность из-за образования пространственной сетки слабых межмолекулярных связей между макромолекулами - по теории С.Н. Журкова). Для большого ряда полимеров эти коэффициенты связаны с T_c эмпирическим правилом Бойера-Симхи:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot T_c = 0.113.$$

Упругая деформация $\varepsilon_{упр.}$ полимеров в стеклообразном состоянии характеризуется высоким модулем упругости (2-50 ГПа). При температурах ниже T_c полимер может разрушиться хрупко (без деформации) при $T_{хрупкости}$.

Для гибкоцепных полимеров в стеклообразном состоянии возможны большие деформации, но времена релаксации от нескольких часов до нескольких месяцев.

- II - высокоэластическое. Наиболее характерным признаком высокоэластического состояния полимеров является наличие больших обратимых деформаций (порядка 1000%) с малым временем релаксации (доли секунды). Данное физическое состояние характеризуется подвижностью сегментов, однако движение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно, т.е. течения нет. Это состояние характерно только для полимеров. Высокоэластическая деформация $\epsilon_{вэл.}$, превосходит $\epsilon_{упр.}$ в тысячи раз.

Природа высокоэластичной деформации газов и эластомеров носит кинетический характер (перемещаются либо молекулы газа, либо сегменты макромолекул), а твердых кристаллических тел энергетический (при деформации тела изменяется равновесное положение ионов, атомов или молекул, что приводит к изменению внутренней энергии системы). Об этом говорят величины модулей упругости порядка 0.2-10 МПа для каучуков и 0.1 -0.2 МПа для газов, тогда как для металлов модуль Юнга на много порядков выше, например для стали 200 000 МПа.

Природа упругой силы, вызывающей обратимость деформации, может быть выявлена при анализе термодинамики высокоэластичной деформации. Пусть растяжение идеального каучука происходит при $T, V = const$. Тогда изменение свободной энергии dF системы равна механической работе растяжения каучука dA :

$dF = dU - TdS$, $dA = fdl$, где f - приложенная сила; dl - деформация. Тогда:

$$dF = dA, \quad fdl = dU - TdS, \quad \text{и} \quad f = \frac{dU}{dl} - T \frac{dS}{dl}.$$

Видно, что существует два вида упругой силы, связанной с изменением внутренней энергии и энтропии. В рассматриваемом случае $V = const$ и, следовательно, внутренняя энергия системы при растяжении не изменяется (т.е. работа деформации не расходуется на преодоление межмолекулярных сил) и $\left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,V} = 0$. В таком случае

$f = -T \left(\frac{dS}{dl}\right)$, т.е. упругая сила при высокоэластичной деформации полимеров имеет

энтропийную природу. Согласно уравнению Больцмана энтропия системы определяется термодинамической вероятностью системы W : $S = k \cdot \ln W$. Для макромолекулы величина W пропорциональна числу конформаций при заданном расстоянии между концами макромолекулы $\langle h^2 \rangle^{1/2}$. Для рыхлого клубка W и S - велики, поскольку при $\langle h^2 \rangle^{1/2} = const$ может быть реализовано множество конформаций. Максимально вытянутой и предельно свернутой макромолекуле отвечают единичные конформации. Отсюда следует, что зависимость $W - \langle h^2 \rangle^{1/2}$ должна быть обратной. Как растяжение, так и сжатие клубка приводят к отклонению его состояния от термодинамически наиболее вероятного, и после прекращения действия деформирующей силы он возвращается к этому состоянию. Степень свертутости $\beta = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{L} \approx \left(\frac{3}{2}N\right)^{-1/2}$, где N - число статистических элементов цепи (сегментов). Теоретически возможная деформация такой цепи равна $\sim \beta^{-1}$ или $\sim (100/\beta, \%)$.

В *реальных полимерах* существуют энергетические барьеры, препятствующие вращению сегментов, и энергия конформаций неодинакова, кроме того существует сетка дефектов (из-за наличия цепей, связанных с сеткой только одним концом и не сопротивляющихся нагрузке). Поэтому существуют реологические уравнения, носящие в значительной мере эмпирический характер.

- III - вязкотекучее. При температуре выше T_m (или T_{nl}) полимеры переходят в вязкотекучее состояние, для которого характерны преимущественно необратимые деформации, т.е. течение при механическом напряжении. Происходит интенсивное тепловое движение отдельных звеньев, сегментов и перемещение цепи как единого целого. Проявляется $\varepsilon_{\text{вяз.}}$, приводящая к остаточной деформации ($E \leq 0.1$ МПа, времена релаксации менее 10 с).

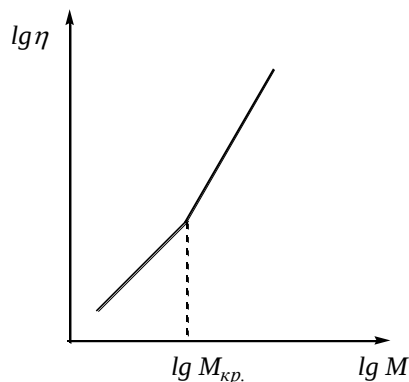
В процессе течения происходит перемещение сегментов в одном преимущественном направлении, что приводит к поступательному движению макромолекул в целом. Для того чтобы сегменты перемещались, необходимо наличие двух условий - тепловой энергии, достаточной для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, а также «дырок», куда осуществляется перемещение сегмента. Последнее условие является определяющим в области температур, близких к температуре стеклования. Эта область ограничена условием $T_c < T < (T_c + 120^\circ)$.

При $T > (T_c + 120^\circ)$ скорость перемещения сегментов в основном определяется энергетическим фактором. В этих условиях зависимость вязкости полимера от температуры описывается формулой Френкеля-Эйринга, выведенной на основе активационной теории:

$$\eta \approx e^{-\Delta G_e / RT} \approx e^{\Delta S_e / RT} e^{-\Delta H_e / RT}$$

где $-\Delta G_e$ - свободная энергия; ΔS_e - энтропия; ΔH_e - теплота активации вязкого течения. Построение зависимости $\lg \eta - \frac{1}{T}$ дает возможность определить теплоту активации вязкого течения. Оказалось, что при переходе от низкомолекулярных жидкостей к высокомолекулярным соединениям аналогичного химического строения ΔH_e возрастает лишь для первых членов полимергомологического ряда и по достижении $p = 20-30$ далее не изменяется. Этот факт является прямым указанием на то, что **в расплавах полимеров макромолекулы перемещаются в результате направленной диффузии сегментов**.

Вязкостные свойства расплавов полимеров имеют много общего с вязкостными свойствами их растворов. В обоих случаях при достижении определенной молекулярной массы полимера $M_{кр.}$ (критической) образуется пространственная флуктуационная сетка зацеплений макромолекул. Зависимость вязкости расплава от молекулярной массы в областях до и после $M_{кр.}$ существенно отличается. Так, $\eta \sim M$ при $M < M_{кр.}$ и $\eta \sim M^{3.5}$ при $M > M_{кр.}$. Значения $M_{кр.}$ обычно значительно превышают длину сегмента (18000 у полиизобутилена и 40000 у полистирола).



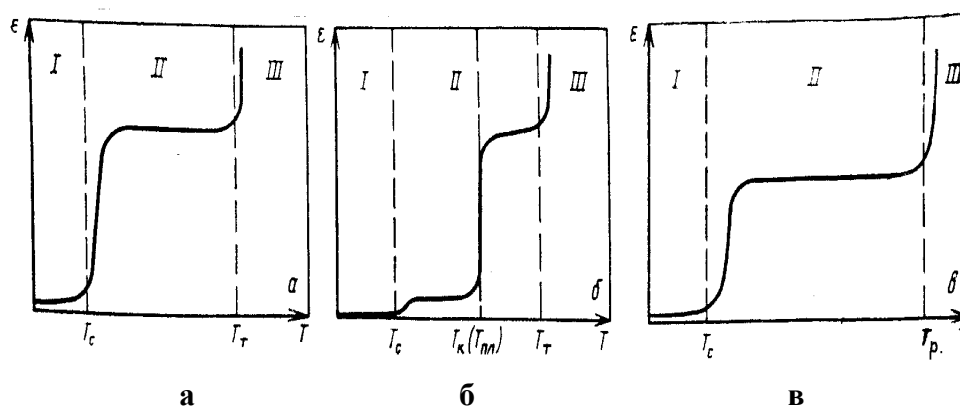
В общем виде применимо правило *молекулярной аддитивности* (совместное проявление независимо действующих друг от друга факторов):

$$\lg \eta = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) + \lg f_3(\sigma).$$

Расплавы полимеров с $M > M_{кр.}$ обнаруживают эластические свойства, т.е. способность к большим обратимым деформациям, что также связано с наличием сплошной сетки зацеплений макромолекул. Вязкость расплавов, как и концентрированных растворов полимеров, зависит от приложенного давления. Например, эффект разбухания струи, выдавливаемой из отверстия.

Вязкотекучее состояние полимеров исключительно важно с точки зрения переработки полимеров в изделие. Все современные высокопроизводительные методы переработки термопластов такие, как экструзия, литье под давлением, вакуумформование и другие, связаны с переводом полимера в расплав.

При наличии кристаллической фазы или вулканизационной сетки термомеханические кривые могут иметь несколько отличный вид:



а - вид термомеханической кривой для линейных аморфных полимеров;

б - вид термомеханической кривой для кристаллизующихся полимеров (вырождается область II - высокая эластичность проявляется после превращения кристаллической фазы в аморфную);

Если полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже $T_{\text{плавления}}$ и $T_{\text{кристаллизации}}$ он находится в твердом состоянии, но может различаться жесткостью ниже и выше T_c . Это связано с тем, что аморфная часть полимера также находится в разных физических состояниях. В тех случаях, когда полимер не полностью закристаллизован, то выше T_c он деформируется практически как некристаллический полимер (например, ПХВ).

в - вид кривой для макросетчатого (сшитого) полимера (отсутствует область III вязкого течения, а происходит деструкция).

Макросетчатый полимер отличается отсутствием текучести даже при достаточно высоких температурах, из-за наличия узлов сетки, которые препятствуют течению (например, резины).

Область высокоэластического состояния ограничена $T_{\text{химического разложения}}$ полимера.