

КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК

Лекція №9

Тема 9. Фізичний стан, морфологія полімерів.

Мета: представити сучасні теорії фізико-механічних та хімічних властивостей високомолекулярних органічних та неорганічних речовин, їх надмолекулярної будови, високоеластичних, склоподібних та вязкотекучих властивостей основних класів високомолекулярних сполук, їх взаємних переходів найважливіших представників високомолекулярних сполук;

План:

- Три фізичних стани високомолекулярних сполук. Термомеханічні криві аморфних полімерів.
- Високоеластичний стан. Зв'язок між рівноваговою пружною силою і подовженням. Нижня межа молекулярних мас, необхідна для проявлення високоеластичності.
- Релаксаційні явища в полімерах. Механічні і діелектричні втрати.
- Скловидний стан. Особливості полімерного скла. Пружні деформації полімерного скла. Вимушена еластичність і ізотерми розтяжки. Формування виробів з полімерів на режимі вимушеної еластичності.
- В'язкотекучий стан. Залежність температури текучості від молекулярної маси. Залежність в'язкості розплаву від молекулярної маси. Формування виробів з полімерів на режимі в'язкої течії.

Зміст лекції

РОЗДІЛ 9. ФІЗИЧНИЙ СТАН, МОРФОЛОГІЯ ПОЛІМЕРІВ

Тверді ВМС відрізняються від НМС фізичним станом або морфологією, тобто надмолекулярною структурою полімерів.

Більшість полімерів є одночасно твердими кристалічними речовинами і високов'язкими рідинами. На рентгенограмах і електроннограмах полімерів знаходять ділянки, характерні для просторово впорядкованих кристалічних речовин, а також дифузні ділянки, типові для рідин.

Для позначення впорядкованих областей застосовують термін “кристалічний”, а неупорядкованих – “аморфний”. Окремі полімери можуть бути повністю кристалічними або повністю аморфними. Більшість полімерів характеризується частковою кристалічністю, тобто є напівкристалічними (або семікристалічними). Природа кристалічності полімерів є предметом багаторічної дискусії. У 30-х роках поширеною була міцелярна теорія морфології полімерів, у кінці 50-х – ламелярна теорія.

Згідно з міцелярною теорією полімери складаються з невеликих упорядкованих кристалічних ділянок, які називають кристалітами. Кристаліти вкраплені в неупорядковану аморфну масу полімеру. Причому одна макромолекула може входити в декілька кристалітів. Сегменти ланцюга між кристалітами утворюють неупорядковану аморфну основу полімеру.

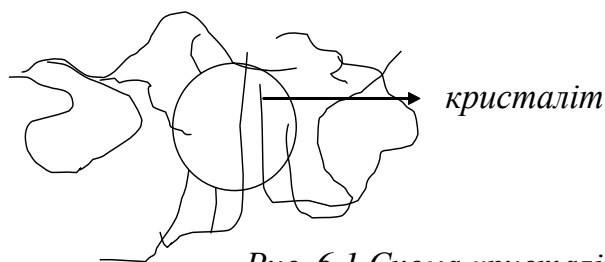


Рис. 6.1 Схема кристалічної ділянки полімеру.

Ламелярна теорія (теорія складання ланцюгів) розвинулась після одержання з розчинів полімерів монокристалів у вигляді пластин, названих ламелями. Згідно з цією теорією під час кристалізації макромолекули накладаються самі на себе, як стрічки. Це дістало підтвердження в дифракційних картинках полімерів, що кристалізуються з розчинів і розплавів.

За теорією семікристаліти є кристалами, що виникли внаслідок складання ланцюгів з певною кількістю дефектів. Дефекти (аморфні області) виникають унаслідок нерегулярності упаковки, заплутаності ланцюгів, сорбованих домішок і т.п.

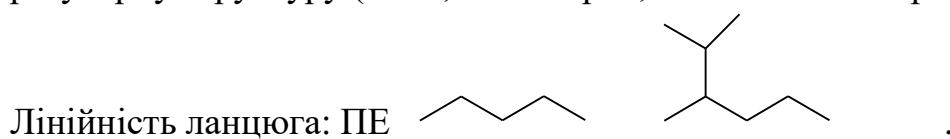
Теорія складання ланцюгів найбільш придатна для висококристалічних полімерів. Для полімерів з середнім і низьким ступенем кристалічності більше прийнятна міцелярна теорія, яка розглядає полімер як двофазну систему, що складається з кристалітів, вкраплених у некристалічну, аморфну масу полімеру.

Ступінь і тип кристалічності експериментально оцінюють за зміною густини, температури плавлення, дифракцією електронів і рентгенівських променів [8].

9.1. Фактори, що визначають кристалічність

Завжди важливо знати тенденцію полімерів до кристалізації, оскільки кристалічність впливає на термічні й механічні властивості полімеру.

Щільна упаковка полегшується для полімерних ланцюгів, що мають регулярну структуру (ПВХ, полістирол, поліметилметакрилат).



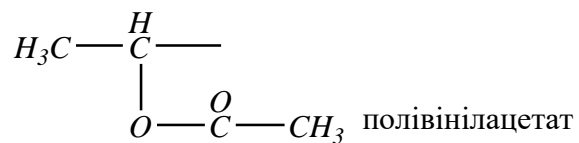
Гнучкість ланцюга: наявність жорстких (циклічних) фрагментів в основному ланцюгу зменшує кристалічність.

$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{Ar}-\text{CO}-)_n-$ – поліетилентерефталат.

Значна гнучкість (полісилоксани, натуральний каучук) не дозволяє кристалізуватись полімерам, бо через високу гнучкість конформації макромолекул не фіксуються ($\text{SiO}-$; $-\text{CH}=\text{CH}-$). Такі полімери практично повністю аморфні й мають важливу властивість – еластичність.

Міжмолекулярна взаємодія: сильні водневі зв'язки в поліамідах призводять до високої кристалічності $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Наявність громіздких замісників в основному ланцюгу зменшує кристалічність –



У реальному полімері всі фактори накладаються один на одного.

9.2. Теплові переходи в полімерах

Для полімерів існує два основних типи температур: температура плавлення $T_{пл}$ і температура склування $T_{ск}$ (для промислових полімерів це здебільшого інтервал температур).

Температура плавлення – це температура плавлення кристалічної фази полімеру.

Температура склування – це температура, за якої аморфні ділянки полімеру набувають властивостей, характерних для склоподібного стану – крихкості, жорсткості, міцності.

Різницю між цими тепловими переходами можна легко зрозуміти, розглядаючи зміни, що проходять у розм'якшеному (рідкому) розплаві полімеру в результаті його охолодження.

Зі зменшенням температури поступальна, коливальна й обертальна енергії в макромолекулі зменшуються. Коли сумарна енергія молекули зменшиться до величини, за якої поступальна енергія практично відсутня, стає можливою кристалізація полімеру. Макромолекули можуть приймати впорядковане розміщення й таким чином реалізується кристалізація. Температура, за якої проходить цей процес, і є температурою плавлення. Але якщо вимоги симетрії не задовольняються (стеричні утруднення), то кристалізація не проходить. У разі подальшого охолодження енергія макромолекул зменшується і після досягнення $T_{ск}$ сегментальний рух полімерних ланцюгів припиняється через сильне ослаблення обертання зв'язків[27].

Можливість реалізації в полімері одного або двох теплових переходів залежить від його морфології. Повністю аморфні полімери характеризуються тільки $T_{ск}$, а повністю кристалічні мають тільки $T_{пл}$.

Більшість полімерів (семікристалічних) за $T_{пл}$ кристалізуються частково. Для них характерна і $T_{пл}$, і $T_{ск}$ (Табл.6.1).

Теплові переходи легко заміряти за зміною питомого об'єму й теплоємності. $T_{пл}$ – фазовий перехід першого роду з різкою зміною питомого об'єму. $T_{ск}$ – фазовий перехід другого роду; характеризується тільки зміною температурного коефіцієнта питомого об'єму.

$T_{пл}$ і $T_{ск}$ впливають на механічні властивості полімеру й визначають інтервал температур його використання.

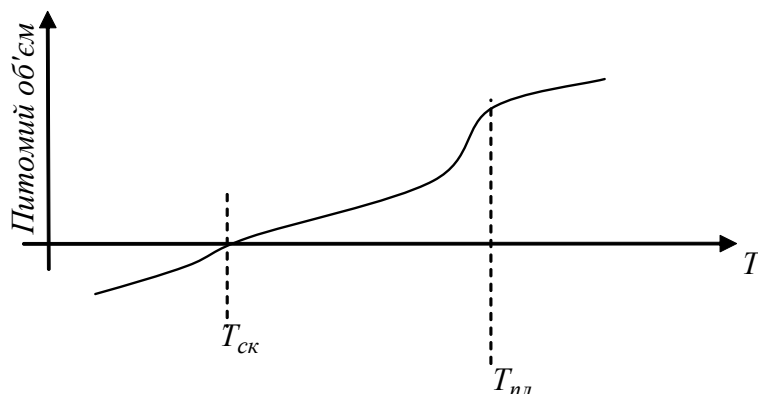


Рис. 6.2 Графічне відображення теплового переходу полімеру.

Таблиця 6.1.

Термічні переходи $T_{ск}$, $T_{пл}$ у полімерах

Полімер	Елементарна ланка	$T_{ск}$, $^{\circ}C$	$T_{пл}$, $^{\circ}C$
Полідиметилсилоксан	$-O-Si(CH_3)_2-$	-123	-85÷-65
Поліетилен	$-CH_2-CH_2-$	-115	137
Поліоксіетилен	$-CH_2-O-$	-85	181
Поліізопрен (нат. каучук)	$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$	-73	14
Поліізобутилен	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	-73	44
Поліпропілен	$-CH_2-CH(CH_3)-$	-20	176
Полівінілфторид	$-CH_2-CHF-$	-20	200
Полівініліденхлорид	$-CH_2-CCl_2-$	-19	190
Полівінілацетат	$-CH_2-CH(OCOCH_3)-$	28	—
Поліхлортрифторетилен	$-CF_2-CClF-$	45	220
Полі-ε-капролактам	$-(CH_2)_5-CO-NH-$	50	223
Полігексаметилендіамінадипінат	$-NH(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4CO-$	69	265
Поліетиленглікольтерефталат	$-OCH_2CH_2O-OCO-C_6H_5-CO-$	81	212
Полівінілхлорид	$-CH_2-CHCl-$	100	240
Полістирол	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	105	200
Поліметилметакрилат	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	105	306

9.3. Закономірності для температур склування ($T_{ск}$) і плавлення ($T_{пл}$) у ВМС

Полімери з низькою $T_{ск}$, як правило, мають низьку $T_{пл}$ і навпаки, оскільки полімерні ланцюги, які важко піддаються обертанню навколо зв'язків, необхідному для склоподібного переходу, важко плавляться.

Сильна міжмолекулярна взаємодія (полярність, водневі зв'язки) зумовлює сильні кристалізаційні зв'язки й зумовлює високі $T_{пл}$.

Підвищена жорсткість основного ланцюга за рахунок декількох великих бокових замісників (політетрафторетилен) або об'ємного замісника (поліSt) дає високі $T_{ск}$.

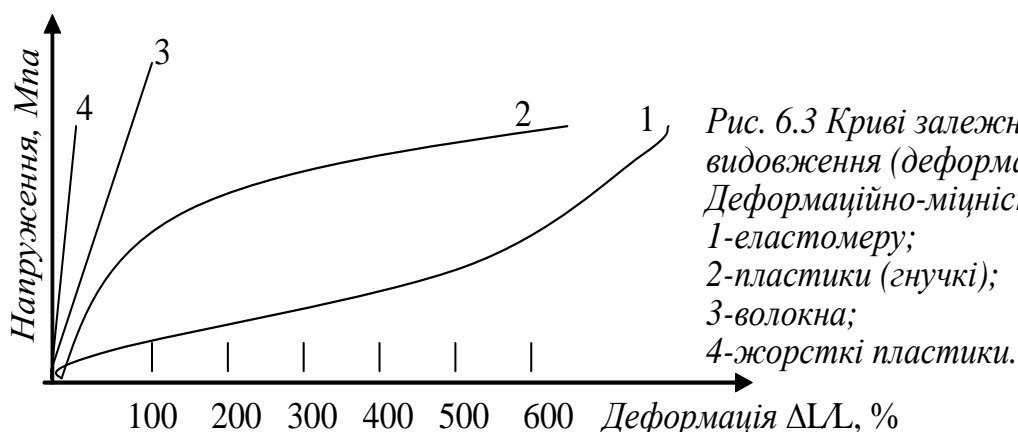
Тпл полімерів з жорсткими циклічними групами в основному ланцюгу (ПЕТФ, триацетатцелюлози) висока.

Дуже гнучкі ланцюги (полісилоксан, каучук) дають низькі Тск і Тпл.

Однак треба зрозуміти, що Тск і Тпл не характеризують прямо ступінь кристалічності чи аморфності. Якщо порівняти ПЕ і полігексаметилендіамінадипінат, то ПЕ, маючи просту й регулярну структуру, кристалізується легше і швидше та має ступінь кристалічності більше 80%, а поліамід – 50%, хоча температура плавлення значно вища в поліаміду.

9.4. Механічні властивості ВМС

Основними властивостями, що визначають цінність полімеру, є його механічні властивості – деформація, міцність, твердість, текучість під навантаженням. Для визначення механічних властивостей досліджують поведінку полімеру в момент дії на нього навантаження й визначають деформацію до моменту руйнування зразка. Результати подають у вигляді кривих залежності напруження від видовження (деформації). Напруження виражають у Мпа ($\text{кг}/\text{см}^2$, $\text{Н}/\text{мм}^2$), видовження – як відносне збільшення довжини зразка полімеру.



Деформаційно-міцнісну поведінку полімеру характеризують 4 найбільш важливими величинами:

- модуль – опір деформації, визначається відношенням напруження на одиницю січення зразка до відносного видовження (tg кута нахилу);
- розривна міцність – напруження, необхідне для розриву зразка;
- розривне видовження – деформація в момент розриву;
- еластична деформація – еластичність, оцінюється ступенем зворотної деформації (залишкова деформація).

Високою міцністю й малим видовженням характеризуються полімери високого ступеня кристалічності і з високою Тск, а полімери з низьким ступенем кристалічності й низькою Тск мають високе видовження й низьку міцність.

9.5. Еластомери, волокна, пластмаси.

Різницю між волокнами, пластиками й еластомерами легко зрозуміти, розглянувши типові деформаційно-міцнісні залежності.

Еластомери можуть мати дуже велику деформацію (до 500–1000%) в умовах відносно невеликих навантажень. Це будуть полімери з відносно низькою Тск, аморфні, з високою рухомістю полімерних ланцюгів. Але для того, щоб деформація

швидко релаксувалась (еластичність), необхідне невелике зшивання полімерних ланцюгів (каучук – гума).

Еластомер повинен мати низький початковий модуль (< 1 Мпа), який швидко зростає зі збільшенням деформації, таким чином швидко збільшується опір деформації, інакше полімер не буде мати ніякої міцності.

Типовий еластомер – **поліізопрен (натуральний каучук)**. Його початковий модуль (частково зшитого) каучуку 0,7 Мпа, а за деформації 400 і 500% відповідно 14 і 21 Мпа. У всьому інтервалі деформацій його видовження має зворотний характер.

До волокон належать полімери з дуже високою опірністю деформації. Вони характеризуються низьким **видовженням (10–50%)**, дуже високим **модулем (>350 Мпа)** і **розривною міцністю (>350 Мпа)**. Волокна є висококристалічними й містять полярні групи, які забезпечують сильну міжмолекулярну взаємодію. Для досягнення високої кристалічності волокна піддають механічній витяжці. Так, для полігексаметилендіамінадіпінату досягається міцність 700 МПа і модуль 4900 МПа.

Тск для волокон має практичне значення: якщо дуже низька – матеріал мнеться, якщо дуже висока – погано прасується. Тпл повинна бути більша 200 °С для праски, але не більше 300 °С, бо не сформується з розплаву.

Пластики займають проміжне місце між еластомерами й волокнами.

Розрізняють два типи пластиків: гнучкі і жорсткі.

Гнучкі характеризуються ступенем кристалічності від середнього до високого, Тпл і Тск коливаються в широких межах, модуль 140–350 Мпа, розривна міцність – 14–70 Мпа, розривне видовження 20–800%. Типовий гнучкий пластик – **ПЕ (розривна міцність – 24,5 Мпа, модуль – 210 Мпа, розривне видовження – 500%)**. До гнучких пластиків також належать ПП і гексаметилендіамінадіпінат. Останній має середній ступінь кристалічності –50%, однак механічна витяжка перетворює його волокно. Для багатьох пластиків характерне високе розривне видовження, але на відміну від еластомерів невелика частина деформації (до 20%) є пружною. Після проходження зони пружної деформації пластик видовжується, зберігаючи видовження після зняття напруження.

Жорсткі пластики досить сильно відрізняються від гнучких. Вони характеризуються великою жорсткістю й високим опором до деформації. **Модуль – 700–3500 Мпа, розривна міцність – 35–85 Мпа**. Найбільш характерною ознакою є дуже низьке видовження (0,5–3%).

Пластики поділяють на термопласти й реактопласти. Велика жорсткість реактопластів деколи зумовлена великою кількістю поперечних зв'язків (феноло-, сечовино-формальдегідні смоли), а в інших випадках – об'ємними боковими замісниками, що спричиняє збільшення Тск полімеру (полістирол – Тск = 100 °С, поліметилметакрилат – Тск = 105 °С).[8]

Висновки

1. ВМС відрізняються особливими фізико-механічними властивостями: еластичністю, релаксацією, зворотною деформацією, пружністю.
2. Більшість полімерів є одночасно твердими кристалічними речовинами і високов'язкими рідинами. На рентгенограмах і електронограмах полімерів

знаходять ділянки, характерні для просторово впорядкованих кристалічних речовин, а також дифузні ділянки, типові для рідин.

3. Ступінь і тип кристалічності ВМС експериментально оцінюють за зміною густини, температури плавлення, дифракцією електронів і рентгенівських променів.

4. Гнучкість ланцюга: наявність жорстких (циклічних) фрагментів в основному ланцюгу зменшує кристалічність. Значна гнучкість (полісилоксани, натуральний каучук) не дозволяє кристалізуватись полімерам, бо через високу гнучкість конформації макромолекул не фіксуються. Такі полімери практично повністю аморфні й мають важливу властивість – еластичність.

5. Міжмолекулярна взаємодія: сильні водневі зв'язки в поліамідах призводять до високої кристалічності. Наявність громіздких замісників в основному ланцюгу зменшує кристалічність .

6. Для полімерів існує два основних типи температур: температура плавлення $T_{пл}$ і температура склування $T_{ск}$ (для промислових полімерів це здебільшого інтервал температур). Температура плавлення – це температура плавлення кристалічної фази полімеру. Температура склування – це температура, за якої аморфні ділянки полімеру набувають властивостей, характерних для склоподібного стану – крихкості, жорсткості, міцності.

Рекомендована література

Базова

1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС, навчальний посібник, рекомендовано МОН України, Івано-Франківськ: Видав. «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. –291 с., ISBN 966-640-164-9. II доповнене видання. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008р.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
3. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
4. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.
5. Ю.П.Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія та технологія полімерів, підручник. — Львів.: Бескид Біт, 2006 – 496 с.
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія високомолекулярних сполук, підручник. — Львів, Видав. у-ту «Львівівська політехніка», 2008 – 460 с.
7. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
8. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і мелаїноформальдегідні олігомери.//навчальний посібник. 2008 р. -156с. кафедра ОАХ, Вид. ВДВ .ПНУ,Івано-Франківськ.
9. Курта С.А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-

Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

Допоміжна

10. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш, 2007 р., 162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395, від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
11. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Львов, 1988. -22 с.
12. Курганський В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — Львов, 1984. -16с.
13. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
14. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П. 76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого, 12, аХТел.: (0342) 71-04-40, e-mail: printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
15. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М.. 76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. №85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12/2.
16. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. №85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Поняття фізико-механічні властивості ВМС.

Питання 2. Стан скла. Пружні деформації полімерного скла.

Питання 3. Залежність в'язкості розплаву від молекулярної маси. Формування виробів з полімерів у режимі в'язкої течії.

Питання 4. Типи надмолекулярних структур закристалізованих полімерів. Властивості кристалічних полімерів.

Питання 5. Агрегатні і фазові стани полімерів: тверді тіла (кристалічні і некристалічні), розплави, гелі, розчини.

Питання 6. Фізична і хімічна деструкція хлорвмісних полімерів.