

О. В. Федорова

**ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Часть 1

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2025**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

О. В. Федорова

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Часть 1

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2025

УДК 543.257.1 (07. 07)

ББК 543.257.1 (075)

Ф 33

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза» Российского биотехнологического университета

И. А. Кириш;

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология целлюлозы и композиционных материалов» Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

Э. Л. Аким

Федорова, О. В.

Ф 33 Физико-химия растительных полимеров: учеб. пособие / О. В. Федорова.
— СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2025. — 42 с.
ISBN 978-5-91646-436-8

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Физико-химия растительных полимеров» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки: 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», профиль «Технология композиционных материалов», 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Химическая и биотехнология переработки растительного сырья». Изложены теоретические основы физико-химии растительных полимеров, а также приведены вопросы для самопроверки и тесты для проверки знаний при изучении курса «Физико-химия растительных полимеров».

Учебное пособие предназначено для бакалавров всех форм обучения.

УДК 543.257.1 (07. 07)

ББК 543.257.1 (075)

ISBN 978-5-91646-436-8

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2025

© Федорова О. В., 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	7
2. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ	8
3. ФАЗОВЫЕ, АГРЕГАТНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ	10
3.1. Физические состояния полимеров.....	10
3.2. Агрегатные и фазовые состояния и переходы полимеров.....	11
3.3. Кристаллическое состояние	14
3.3.1. Жидкокристаллическое состояние	16
3.4. Аморфное состояние полимеров.....	17
3.5. Твердое (стеклообразное) состояние полимеров.....	19
3.6. Высокоэластическое состояние полимеров.....	28
4. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ.....	31
4.1. Релаксационное (физическое) состояние целлюлозы	34
5. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	37
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	40
ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО ФИЗИКО-ХИМИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ	41
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	43

ВВЕДЕНИЕ

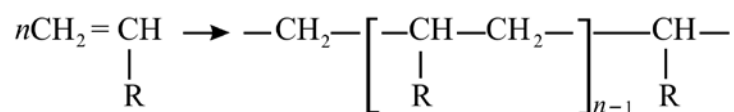
Химия высокополимерных органических соединений, оформившаяся в настоящее время в самостоятельную науку, изучает их строение и свойства полимеров, а также методы их синтеза.

Характерной особенностью высокополимерных соединений является их высокий молекулярный вес: от нескольких тысяч до нескольких миллионов г/моль. Большая величина молекулярного веса полимерных соединений определяет их особые физико-химические свойства, что обуславливает применение к ним специальных методов исследования.

Полимеры, как показывает само название, образуются из большого числа однородных или разнородных мономерных молекул, которые соединяются между собой силами главных валентностей. Число связанных между собой остатков молекул мономера определяет степень полимеризации, обозначаемую в эмпирических формулах полимеров буквой n (причем n —целое число). Величина n является средней величиной, так как полимер представляет собой смесь макромолекул, имеющих различную степень полимеризации.

Полимерные соединения получают в основном при помощи реакций полимеризации или поликонденсации.

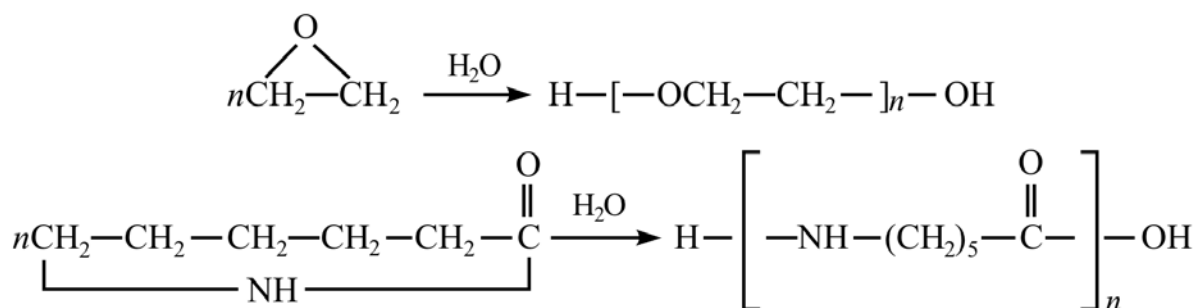
Полимеры, полученные путем полимеризации ненасыщенных соединений, имеют состав, идентичный составу исходного мономера, например:



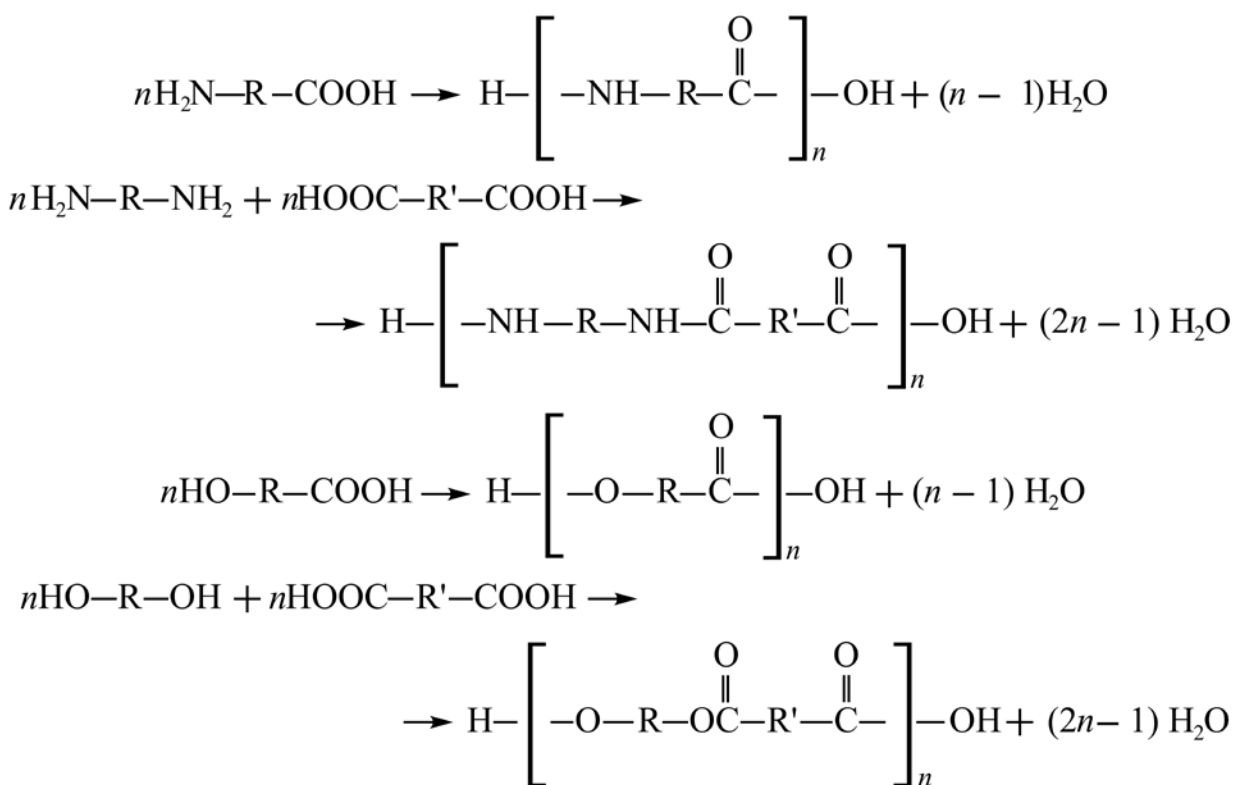
где R — алкил, арил, карбоксил, цианогруппа, галоид, водород и др.

При полимеризации мономера, содержащего в молекуле одну двойную связь, образуется полимер линейного или линейно-разветвленного строения. Если исходный мономер содержит две или несколько ненасыщенных связей, в результате полимеризации могут образоваться полимеры, имеющие пространственное строение.

Полимерные вещества могут быть также получены полимеризацией некоторых циклических органических соединений, например, окиси этилена, -капролактама, ϵ -капролактона и др. Эти мономеры полимеризуются в присутствии небольших добавок воды или других активирующих средств с образованием полимеров, состав которых в основном не отличается от состава исходных мономеров:



Другим способом получения полимеров является реакция поликонденсации. При образовании полимера путем реакции поликонденсации процесс протекает с выделением низкомолекулярных побочных продуктов: воды, хлористого водорода, аммиака и др. Химический состав образовавшегося полимера отличается от состава исходных мономеров: полимер представляет собой органическое высокомолекулярное соединение с гетероцепным строением макромолекулы, в которой только на концах цепи сохраняются группы, характерные для исходных мономеров:



где R и R'-алифатические или ароматические двухвалентные радикалы.

В результате поликонденсации всегда получается смесь полимеров различного молекулярного веса.

Молекулы полимеров, образующихся при поликонденсации бифункциональных соединений, имеют, как правило, линейную форму. Значительно сложнее протекает процесс поликонденсации при взаимодействии полифункциональных соединений. В этом случае встречаются большие и подчас

непреодолимые затруднения при установлении структурной формулы конечного продукта поликонденсации. К таким сложным полимерам относятся продукты поликонденсации глицерина с фталевым ангидридом и высыхающими маслами, фенола с формальдегидом (резольные смолы), мочевины или меламин с формальдегидом и многие другие.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры подразделяются на органические и неорганические. Макромолекулы органических полимеров содержат атомы углерода, тогда как у молекул неорганических полимеров его нет. Органические полимеры подразделяются на природные и искусственные. К природным полимерам относятся целлюлоза, белки, крахмал, натуральный каучук, природные смолы (копал, канифоль, шеллак, янтарь). Широкое распространение получили искусственные полимеры, получаемые в результате синтеза простых низкомолекулярных соединений – мономеров.

По составу основной цепи макромолекул органические полимеры разделяются на три класса.

Карбоцепные полимеры, основные цепи которых построены только из атомов углерода. К этому классу можно отнести полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полибутадиен, полимеры производных этилена и диенов.

Гетероцепные полимеры, в основных цепях которых, кроме атомов углерода, содержатся атомы кислорода, азота, серы, реже фосфора и других элементов. К этой группе полимеров относятся полиэферы, полиамиды, полиуретаны, полиэпоксидные соединения.

Элементоорганические полимеры, содержащие в основных цепях атомы кремния, алюминия, титана и других элементов, например, кремнийорганические соединения. Эти полимеры имеют в макромолекуле кремний-кислородные связи, называемые силоксановыми.

По форме макромолекулы органические полимеры можно разделить на линейные, разветвленные и сетчатые.

Линейные макромолекулы полимеров представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепи. Линейные макромолекулы не имеют ответвлений от основной цепи, но могут содержать замещающие группы в звеньях.

Разветвленные макромолекулы могут иметь звенья боковых ответвлений как такого же химического состава, что и звенья, образующие основную цепь, так и другого состава. Небольшая степень разветвленности макромолекул с длинными боковыми ответвлениями придает полимеру ряд положительных качеств.

Сетчатые макромолекулы соединены ковалентными связями в поперечном направлении к основной цепи. В зависимости от частоты расположения поперечных связей различают полимеры редкосетчатые (сетчатые) и густосетчатые (пространственные).

Полимеры с макромолекулами линейного и разветвленного строения растворяются в соответствующих органических растворителях, размягчаются при нагревании, а при охлаждении вновь отверждаются. Полимеры, которые способны многократно размягчаться при нагревании и отверждаться при охлаждении, называются *термопластичными*. Полимеры пространственного строения не растворяются, а лишь набухают в органических растворителях (чем больше число поперечных связей между макромолекулами, тем меньше степень

набухания полимера), и после отверждения при повторном нагревании они не размягчаются. Такие полимеры называются *термореактивными*. При воздействии высокой температуры они подвергаются деструкции и сгоранию.

2. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Химические и физические свойства связаны с особенностями строения полимеров, способом их получения, природой вводимых в них веществ и методов переработки для получения конечного продукта.

Химические свойства полимеров зависят от состава, молекулярной массы и структуры полимеров. Химические превращения, приводящие к резкому изменению химического состава полимера, могут быть двух видов: реакции элементарных звеньев полимерной цепи (полимераналогичные превращения) и макромолекулярные реакции.

Химические превращения, при которых происходит изменение химического состава без изменения степени полимеризации, называют полимераналогичными превращениями, или реакциями элементарных звеньев полимерной цепи. К таким реакциям относят внутримолекулярные химические превращения полимеров, а также реакции функциональных групп с низкомолекулярными веществами. При этом исходное и образующееся соединения называют полимераналогами. К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др. Примерами подобных реакций являются химические превращения некоторых природных полимеров, в частности, целлюлозы; каталитическое восстановление полистирола; синтез поливинилового спирта из поливинилацетата; гидрирование полиизопрена и т.д.

Если при химических превращениях полимеров изменяется степень сшивания полимеризации (а иногда и структура основной цепи полимера), то такие реакции называют **макромолекулярными**. Условно такие реакции делят на реакции соединения (сшивания), деструкции и реакции концевых групп.

Реакции соединения (сшивания) макромолекул поперечными связями, взаимодействия функциональных групп друг с другом и низкомолекулярными веществами приводят к образованию пространственных структур с одновременным увеличением молекулярной массы макромолекул. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп способствует повышению реакционной способности полимеров. По той же причине отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями. Примерами образования поперечных связей могут быть вулканизация и перевод линейных макромолекул термореактивных полимеров в сетчатые структуры. При вулканизации происходит взаимодействие каучука с вулканизующим агентом, обычно с серой, с образованием резины (0,5 – 5 % серы) или эбонита (20 % и более серы).

Процессы деструкции – это разрушение полимеров под действием химических реагентов, кислорода, света, теплоты, механических воздействий и радиации в процессе их эксплуатации. Нередко деструкция вызывается одновременным воздействием нескольких факторов. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются химические и физические свойства полимеров, и в конце концов, полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения.

Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции макромолекул (в некоторых случаях процессы деструкции сопровождаются сшиванием отдельных участков макромолекул) называют старением полимеров. Для замедления старения (разрушения) в состав полимеров вводят стабилизаторы, чаще всего антиоксиданты, т. е. ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины). Стабилизация обычно обусловлена обрывом цепи при взаимодействии антиоксидантов со свободными радикалами, образующимися в процессе реакции окисления.

К *физическим свойствам* полимеров относят набухание, механические и электрические свойства. При взаимодействии полимеров с растворителями происходит физико-химический процесс набухания. **Набухание** – это самопроизвольный процесс поглощения полимером растворителя (низкомолекулярной жидкости), сопровождающийся увеличением массы и объема полимера. Процесс набухания может перейти в полное растворение, которое зависит от природы полимера и растворителя. При растворении возможно образование истинного раствора или коллоидного раствора. Особенности обоих типов систем связаны с тем, что макромолекулы имеют большие размеры, а, следовательно, большую молекулярную массу.

Механические свойства полимеров зависят от элементного состава, молекулярной массы, структуры, степени сшивания и физического состояния макромолекул. Для полимеров характерны некоторые особенности, такие как высокоэластическое состояние в определенных условиях, механическое стеклование, способность термореактивных макромолекул образовывать жесткие сетчатые структуры. Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы при переходе от линейных к разветвленным и далее к сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Например, разрывная прочность кристаллического полиэтилена на 1,5-2,0 порядка выше, чем прочность аморфного полиэтилена. Удельная прочность на единицу площади сечения кристаллических полимеров соизмерима, а на единицу массы – на порядок превышает прочность легированных сталей. Механическая прочность полимеров может быть также повышена путем добавления наполнителей, например, сажи и мела, армированием волокнами, например, стекловолокном. Для большинства полимеров определяют такие физические свойства как характеристическую вязкость, твердость, прочность при разрыве, относительное удлинение, эластичность по отскоку, разрушающее напряжение,

пластичность, истираемость, кристалличность, температуру стеклования, текучести, размягчения или плавления и т.д.

Электрические свойства полимеров. Как и все вещества, полимеры подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники. Большинство полимеров относится к диэлектрикам (электрическая проводимость менее $10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Однако их диэлектрические свойства лежат в широких пределах и зависят от состава и структуры макромолекул. Диэлектрические свойства в значительной степени определяются наличием, характером и концентрацией полярных групп в макромолекулах. Наличие у макромолекул галогенных, гидроксидных, карбоксидных и других полярных групп ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Поэтому хорошими диэлектриками являются полимеры, не имеющие полярных групп, такие, как фторопласт, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол. С увеличением молекулярной массы полимера улучшаются его диэлектрические свойства. При переходе от стеклообразного к высокоэластическому и вязкотекучему состояниям возрастает удельная электрическая проводимость полимеров.

Полимерные диэлектрики широко применяются в электротехнике и радиотехнике как материалы для различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков. Но необходимо помнить, что при некотором высоком напряжении внешнего электрического поля диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства.

Некоторые полимеры обладают полупроводниковыми свойствами (электрическая проводимость лежит в пределах $10^{-10} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Электрическая проводимость полупроводников возрастает с увеличением температуры и при воздействии света. Обычно это полимеры с системой сопряженных двойных связей.

Смесь некоторых полимеров, находящихся в аморфном состоянии, например, полиэтиленоксида $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ с солями металлов, например, LiClO_4 , обладает ионной проводимостью, поэтому такие твердые электролиты могут получить применение в аккумуляторах. Приемлемой ионной проводимостью обладают гелеобразные смеси полимера, растворителя и соли.

Таким образом, физические и химические свойства полимеров зависят от их состава и структуры.

3. ФАЗОВЫЕ, АГРЕГАТНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

3.1. Физические состояния полимеров

Выбор целесообразных технологических схем изготовления различных полимерных материалов (волокон, пленок и др.), а также наиболее эффективные условия их эксплуатации во многом определяются физическими состояниями, в которых может находиться данное высокомолекулярное соединение. В еще большей мере это относится к физико-химическим аспектам функционирования растительных и животных организмов, в которых перенос веществ и энергии

осуществляется в результате направленных изменений физических состояний природных полимеров.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в конденсированных агрегатных состояниях: жидком и твердом. Однако фундаментальное свойство высокомолекулярных соединений – гибкость макромолекул – обуславливает возможность реализации различных способов взаимной упаковки полимерных цепей и, следовательно, разнообразие фазовых состояний.

Физические характеристики полимерных материалов, свойства растворов и расплавов полимеров определяются не только молекулярной массой и полидисперсностью данного высокомолекулярного соединения, но и химическим и пространственным (стерическим) строением полимерной цепи, ее гибкостью, а также способами ее ассоциации с соседними макромолекулами.

Комплекс структурно-механических характеристик полимерных материалов зависит от физических состояний полимеров.

Различают ряд структурных уровней высокомолекулярных соединений:

- первичный, обусловленный химическим строением, стерическими особенностями и последовательностью чередования звеньев в макромолекуле;
- вторичный, который определяется конформацией полимерной цепи;
- третичный, характеризующийся различными вариантами ассоциаций макромолекул в рои, агрегаты;
- четвертичный, который характеризуется возникновением фибриллярных, сферолитных, ламелярных и других морфологических образований в полимерном субстрате.

Первичный и вторичный уровни определяют гибкость макромолекул, а третичный и более высокие уровни – особенности надмолекулярной организации в полимерном материале и в конечном счете – его морфологию.

Известно, что каждая частица вещества в отсутствие внешних силовых полей находится под воздействием двух конкурирующих энергетических факторов: теплового движения и межмолекулярного взаимодействия. При нагревании вещества тепловое движение молекул и их ассоциатов становится интенсивнее, в результате чего возрастают среднестатистические расстояния между частицами. Так как все виды межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное, водородная связь и т.п.) ослабевают обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами, то очевидно, что при нагревании полимера происходит существенное уменьшение межмолекулярного взаимодействия и повышение подвижности макромолекул.

3.2. Агрегатные и фазовые состояния и переходы полимеров

Физические состояния полимеров определяются как кинетической энергией частиц (агрегатными состояниями), так и их взаимным расположением в пространстве (фазовыми состояниями) (рис. 1).

Изменение интенсивности теплового движения частиц и энергии межмолекулярного взаимодействия при повышении или понижении температуры вызывает изменение агрегатного состояния вещества.

Известно, что вещества могут находиться в четырех агрегатных состояниях – твердом, жидком, газообразном и в виде плазмы, причем два последних состояния для полимеров не реализуются.

Для перевода вещества в газообразное состояние необходимо каждой молекуле сообщить достаточно большую кинетическую энергию, обеспечивающую разрыв межмолекулярных связей и возможность свободного пробега частиц на расстояния, в несколько десятичных порядков превышающие диаметр частиц. Следовательно, для перевода полимера из жидкого в газообразное агрегатное состояние необходимо будет сообщить макромолекуле такую энергию, которая многократно превысит энергию химических связей. Естественно, что «испарению» макромолекулы будет предшествовать ее полная термическая деструкция. Тем более все сказанное относится и к вопросу о возможности перевода полимера в состояние плазмы.

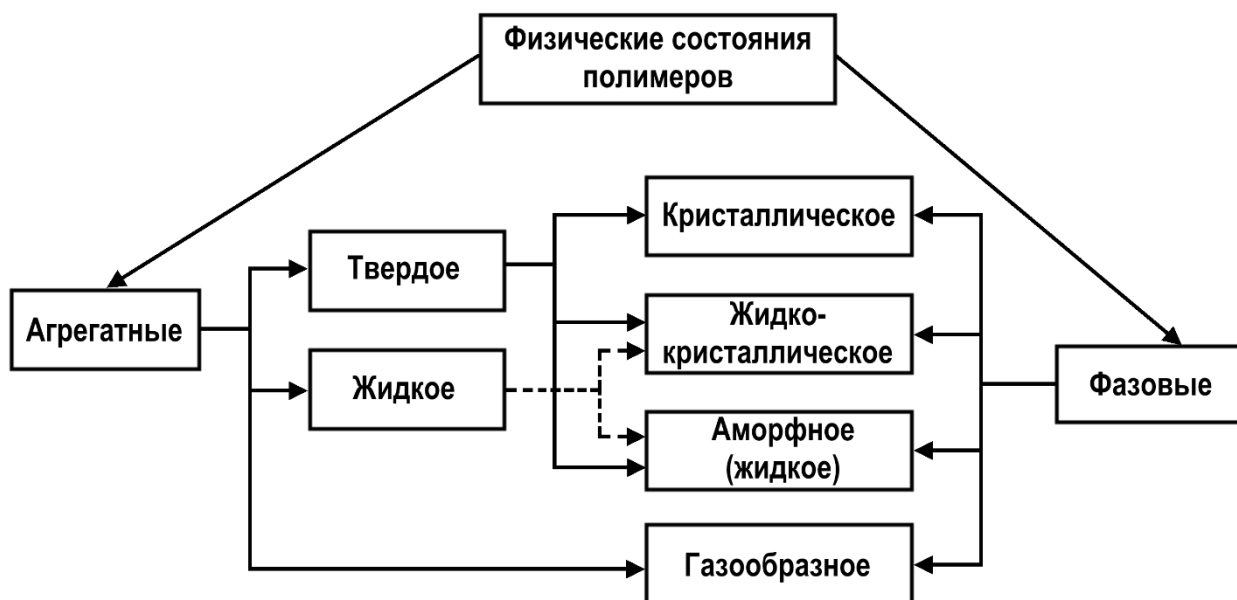


Рисунок 1 – Схема физических состояний и переходов полимеров

Изменение взаимного расположения частиц при повышении или понижении температуры приводит к изменению фазового состояния вещества. Фазовые состояния: кристаллическое, жидкое (аморфное) и газообразное, в которых могут находиться вещества, отличаются друг от друга лишь взаимным расположением частиц атомов, молекул (их «порядком»). Порядком во взаимном расположении частиц называется максимальная вероятность нахождения центра тяжести данной частицы на расстояниях, равных или кратных диаметру частицы, от центра тяжести которой ведется отсчет.

Для газообразного фазового состояния характерно полное отсутствие упорядоченности во взаимном расположении частиц. Жидкое (аморфное) состояние определяется ближним порядком во взаимном расположении частиц

и отсутствием дальнего порядка. Кристаллическое состояние вещества характеризуется как ближним, так и дальним порядком во взаимном расположении частиц. Особенностью полимерных молекул является анизотропия их формы. Поэтому в кристаллических высокомолекулярных соединениях понятие «дальний порядок» включает в себя как максимальную вероятность нахождения центра тяжести данной молекулы от той, от которой ведется отсчет («координационный порядок»), так и преимущественную ориентацию анизотропных частиц, какими являются макромолекулы («ориентационный порядок»). Иными словами, если в аморфном полимере вероятность нахождения центров тяжести соседних макромолекул максимальна только на расстояниях, соизмеримых с размером этих частиц, то в кристаллических полимерах эти максимумы вероятности наблюдаются и на расстояниях, в целое число раз превышающих размеры частиц (рис. 2) кристаллическое состояние характеризуется «трансляционной пространственной симметрией».

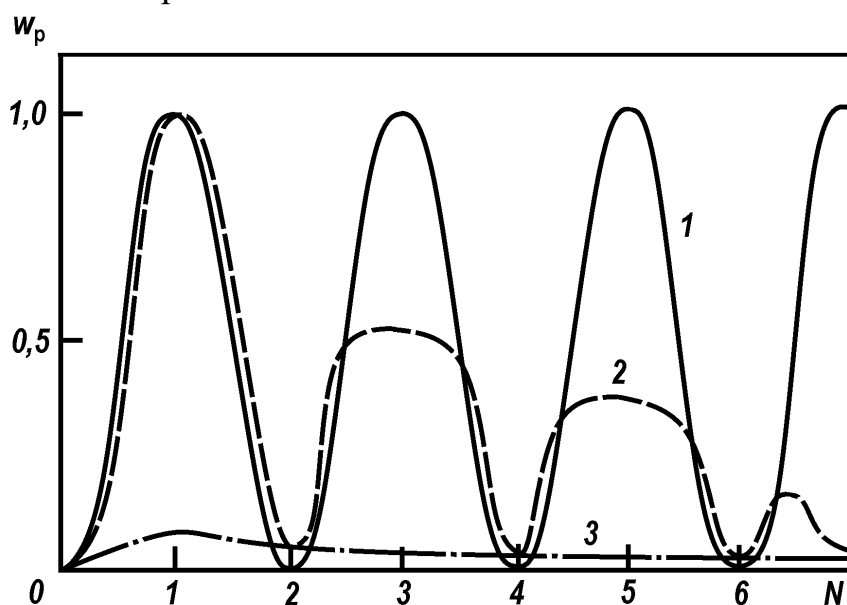


Рисунок 2 – Вероятность W_p взаимного расположения центров тяжести макромолекул в кристаллизующемся (1), аморфном (2) и газофазном (3) состояниях полимеров; N – расстояние до центра тяжести соседней частицы (число диаметров)

Изменение взаимного расположения частиц в пространстве под влиянием температуры называется фазовым переходом. Такая перестройка структуры полимера обуславливает скачкообразное изменение термодинамических параметров: объема, внутренней энергии, энтальпии и сопровождается поглощением или выделением тепла («фазовые переходы первого рода»).

Вместе с тем фазовые переходы, происходящие без поглощения или выделения тепла («текучесть-сверхтекучесть», «проводник-сверхпроводник») но при которых происходит скачкообразное изменение теплоемкости, изотермической сжимаемости, изобарного коэффициента теплового расширения, называются «фазовыми переходами второго рода». При этом

изменяется симметрия во взаимном расположении частиц при непрерывном изменении объема, внутренней энергии и других термодинамических параметров.

Таким образом, фазовые переходы первого рода обуславливают скачкообразное изменение первой производной, а фазовые переходы второго рода – второй производной по химическому потенциалу.

3.3. Кристаллическое состояние

Кристаллическое состояние вещества наступает тогда, когда реализуется как ближний, так и дальний порядок во взаимном расположении частиц. Звенья, сегменты макромолекул могут взаимодействовать как внутри-, так и межмолекулярно. Если интенсивность внутримолекулярного взаимодействия выше, чем межмолекулярного, то макромолекулы могут свернуться в более или менее плотную глобулу (случай, характерный для белков).

Если преобладает межмолекулярное взаимодействие, то макромолекулы стремятся ассоциироваться в пучки, пачки полимерных цепей. Известно, что определенный порядок во взаимном расположении соседних частиц, молекул реализуется на расстояниях, соизмеримых с размерами этих частиц. Ближний порядок возникает в результате флуктуаций молекул вещества. В случае глобулизирующихся полимеров ближний порядок определяется особенностями статистического распределения звеньев макромолекул.

Возникновение дальнего порядка во взаимном расположении макромолекул, т. е. способность к кристаллизации, определяется регулярностью строения полимерных цепей. Известно, что в макромолекуле элементарные звенья и заместители могут располагаться в определенной последовательности и быть определенным образом ориентированы в пространстве (изотактические, синдиотактические и другие типы полимеров, имеющих регулярную первичную структуру). Если же присоединение носит статистический характер (наряду с присоединением по типу «голова к хвосту» присоединение «голова к голове» или «хвост к хвосту»), а заместители не имеют преимущественной ориентации в пространстве, то такие полимеры имеют нерегулярное строение и относятся к группе атактических. Полимеры этого типа могут находиться только в аморфном состоянии.

Если при ассоциации регулярно построенных макромолекул в пачки создаются условия для правильной укладки не только полимерных цепей, но и боковых заместителей, то возникает трехмерный порядок во взаимном расположении частиц. Таким образом, необходимое и достаточное условие для кристаллизации полимера – правильная взаимная укладка как цепей макромолекул, так и боковых заместителей. Дальний порядок во взаимном расположении макромолекул обусловлен как определенным координационным порядком (т. е. правильным расположением их центров тяжести), так и ориентационным порядком (т.е. одинаковой ориентацией цепей в кристалле).

При плавлении кристаллических полимеров наблюдается последовательное изменение координационного и ориентационного порядков.

Структура полимеров в твердом состоянии, характеризующаяся лишь дальним ориентационным порядком, относится к так называемой паракристаллической модификации. В пространственно упорядоченные области может входить не вся макромолекула целиком, а некоторая ее часть. Полимерная цепь последовательно проходит участки высокой упорядоченности (кристаллиты) и аморфные области. В отличие от низкомолекулярных веществ, где кристаллическая и аморфная фазы разделены четкой поверхностью раздела, в полимерах такая поверхность раздела отсутствует. Кристаллические области статистически распределены в аморфной массе. С увеличением гибкости регулярно построенных макромолекул облегчается кристаллизация полимера.

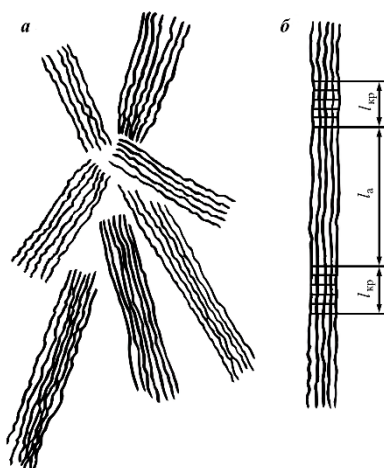


Рисунок 3 – Схематическое изображение кристаллизующегося полимера: *а* – реальный полимер; *б* – эквивалентная модель; l_a – среднестатистическая протяженность аморфной фазы; $L_{кр}$ – среднестатистическая протяженность кристаллической фазы

Для удобства характеристики свойств кристаллических полимеров заменяют статистическое распределение упорядоченных областей в полимере (рис. 3, а) эквивалентной моделью (рис. 3, б), в которой кристаллические участки в строгой последовательности чередуются с аморфными. Доля кристаллической фазы в полимерном субстрате называется степенью кристалличности $\alpha_{кр}$. Значения степени кристалличности могут изменяться от 0 (в аморфных изотропных полимерах) до 1. На рисунке 3, б упорядоченные (кристаллические) участки протяженностью $L_{кр}$ и аморфные длиной l_a регулярно чередуются вдоль направления ориентации. Величину $L_{кр} + l_a = L_{бп}$ обычно называют «большим периодом» упорядоченной структуры.

Для регулярных полимеров кристаллическое состояние является термодинамически равновесным. Поэтому повышение подвижности макромолекул (например, нагреванием) ускоряет кристаллизацию.

При плавлении полимера сохраняется ближний порядок, а плотность вещества уменьшается на 3-5 %.

Основным структурным элементом упорядоченной фазы является кристаллографическая ячейка. Термодинамическим условием кристаллизации является:

$$-\Delta G_K = \Delta H_K - T\Delta S_K, \quad (1)$$

где ΔH_K и ΔS_K – изменение энтальпии и энтропии кристаллизации соответственно.

Поскольку кристаллизация сопровождается распрямлением, упорядочением участков макромолекул, она сопровождается и уменьшением ΔS_K . При кристаллизации имеют место положительные тепловые эффекты, что соответствует условию $\Delta H_K < 0$ (табл. 1).

Таблица 1 – Энтальпия плавления кристаллической фазы некоторых волокнообразующих полимеров

Полимер	Температура плавления, К	Энтальпия плавления, Дж/г
Полиэтилен	410	284,2
Полипропилен	449	209,7
Поливинилфторид	470	143,8
Полиоксиметилен	453	226,6
Полиакрилонитрил	590	96,6
Поликапроамид	511	241,2
Полигексаметиленадипамид	533	300,0
Полиэтилентерефталат	554	157,4

Соотношение среднестатистических размеров кристаллических и аморфных областей в полимерном субстрате характеризуется степенью их кристалличности $\alpha_{кр}$, зависящей от первичного и вторичного уровней макромолекул волокнообразующего полимера, условий получения образца и некоторых других факторов. Степень кристалличности $\alpha_{кр}$ можно определять различными методами, основанными на сопоставлении свойств кристаллических и аморфных структур: по данным рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, по величине плотности образца и др.

3.3.1. Жидкокристаллическое состояние

Форма макромолекул как в растворе, так и в расплаве, а также в твердом веществе характеризуется определенной анизотропией. В связи с этим самоупорядочение полимерных цепей обусловлено возможностями реализации координационного и ориентационного дальнего порядка.

При нарушении координационного дальнего порядка образуется состояние, промежуточное между кристаллическим и аморфным, – мезофазное самоупорядочение (от «мезо» (греч.) – промежуточное). Для жидкого агрегатного состояния оно проявляется как образование анизотропных

жидкостей. Фазовое состояние таких жидкостей определяется термином «жидкий кристалл».

Вещества, потенциально способные находиться в жидкокристаллическом состоянии, называются мезогенными. Если форма макромолекул анизотропна, то переход от кристалла в изотропную жидкость может происходить через ряд мезофаз. Если переход происходит под влиянием тепла, то он определяется как термотропный мезоморфизм; если он осуществляется под действием растворителей, то процесс описывается как лиотропный. Термотропное жидкокристаллическое состояние реализуется при нагревании мезогенных веществ выше температуры плавления $T_{пл}$ или при переохлаждении расплава.

3.4. Аморфное состояние полимеров

Рентгенографическими исследованиями установлено, что большинство полимеров имеет аморфный характер. В некоторых случаях, как, например, в полиэтилене, аморфная фаза перемежается с кристаллическими участками. Такие полимеры, как каучуки, при действии внешних сил (растяжении) могут приобретать кристаллическую структуру. Имеются также полимеры с явно выраженной кристаллической структурой. Это так называемые изотактические, или стереорегулярные, полимеры, имеющие строго регулярное строение макромолекулы.

Для ряда полимеров характерно смолообразное состояние. В случае смеси сравнительно низкомолекулярных веществ смолообразное состояние обуславливается образованием твердого раствора полимергомологов и изомеров друг в друге и снижением вследствие этого склонности к кристаллизации отдельных составляющих. Примером твердого раствора является канифоль, основная составная часть которой – абиетиновая кислота имеет разветвленную и несимметричную структуру. Ее склонность к кристаллизации еще более снижается из-за наличия примесей изомеров.

Из более высокополимерных соединений примером твердого раствора могут служить продукты реакции фенола с формальдегидом, этиленгликоля с фталевым ангидридом и др., с молекулярным весом примерно от 700 до 1000 г/моль.

Большинство аморфных полимеров в зависимости от температуры может находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состоянии, причем температуры переходов из одного состояния в другое зависят от химического строения полимера. Наряду с этим имеется большое число полимеров, существующих только в стеклообразном состоянии. К ним относятся продукты полимеризации мономеров с несколькими ненасыщенными связями, продукты поликонденсации фенола с формальдегидом, мочевины с формальдегидом, анилина с формальдегидом, глицерина с фталевым ангидридом и другие полимеры, имеющие пространственное строение.

В противоположность кристаллическим веществам аморфные и смолообразные линейные полимеры обладают изотропной структурой, характерной для жидкостей. Изотропность свойств полимеров проявляется в их отношении к механическим, электрическим и тепловым воздействиям. Кроме того,

такие полимеры способны неограниченно смешиваться с растворителем. Все это позволяет рассматривать их как системы, обладающие свойствами жидкостей.

Физические свойства полимера зависят от многих факторов и, в частности, от средней величины молекулярного веса и от количественных соотношений между отдельными полимергомологами, т. е. от полидисперсности его по молекулярному весу. При наличии, наряду с высокомолекулярными, низкомолекулярных фракций повышается эластичность полимера при низких температурах, а также понижается температура перехода полимера в вязкотекучее состояние.

При высоком молекулярном весе и малой полидисперсности по молекулярному весу физические свойства полимера в значительной степени определяются формой макромолекул. В зависимости от того, какую форму – нитевидную, разветвленную или пространственную имеют макромолекулы, увеличиваются или уменьшаются температурные интервалы высокоэластического и вязкотекучего состояния. При пространственном строении молекул полимера стадия высокоэластического состояния может вообще отсутствовать, такие полимеры неплавки и нерастворимы. Если полимер близок к монодисперсной системе (т. е. его средний молекулярный вес приближается к молекулярному весу отдельных макромолекул) и отдельные фракции близки по составу и форме молекул, физические свойства его будут полностью зависеть от химического строения макромолекул. Растворимость полимера в том или ином растворителе, степень термопластичности и эластичности, температура размягчения полимера и т. д. будут в этом случае определяться характером функциональных групп и их количеством.

Таким образом, свойства полимера вне зависимости от того, получен ли он в результате реакции полимеризации или поликонденсации, определяются его химическим строением, средней величиной молекулярного веса, степенью полидисперсности по молекулярному весу и формой макромолекул.

Все волокнообразующие полимеры могут находиться в аморфном состоянии. Аморфное состояние полимеров описывается, исходя из допущения преобладающей роли вторичного и третичного уровней структурной организации вещества.

Удобным способом характеристики полимерных тел в аморфном состоянии является оценка их механических свойств при различных температурах.

Уравнения, устанавливающие связь между напряженностью внешних силовых полей, деформируемостью полимерного тела и скоростями деформации, называются реологическими уравнениями состояния систем. Эти уравнения с определенным приближением могут описывать реальные свойства полимерных материалов так же, как известные газовые законы описывают свойства реальных газов.

Если в результате воздействия внешних сил на полимерное тело в нем происходит накопление внутренней энергии, а рассеяния ее не происходит, тело называется упругим. В случае, когда работа внешних сил полностью рассеивается, тело характеризуется как вязкое. Наконец, если в полимерном теле

происходит под воздействием внешних сил лишь частичное накопление энергии, а остальная часть ее рассеивается, такое тело называют вязкоупругим (или упруговязким).

После прекращения действия внешних сил упругая среда (упругое тело) под влиянием запасенной упругой энергии претерпевает обратимое изменение формы.

После снятия нагрузки вязкая среда остается в том же состоянии: отсутствуют источники энергии, способные вызывать дальнейшую обратимую (хотя бы частично) ее деформацию. Под влиянием нагревания или растворяющих (пластифицирующих) веществ один и тот же полимер может приобретать свойства, характерные для каждой реологической группы. Изменения формы и размеров полимерного материала, происходящие под влиянием внешних сил, называются деформацией.

Способность полимерных материалов к деформации под действием внешних силовых полей определяется особенностями их первичной, вторичной и более высоких уровней структурной организации, а также температурой и средой, в которой эта деформация реализуется.

3.5. Твердое (стеклообразное) состояние полимеров

Деформационная способность полимерных материалов, обусловленная полностью обратимым изменением валентных углов межатомных расстояний в полимерном субстрате под действием внешних сил, характерна для проявления упругих свойств. Температура, ниже которой полимерное тело может деформироваться под действием внешних сил как упругое, называется температурой хрупкости $T_{хр}$. Действие внешних силовых полей может быть представлено (рис. 6, а) как всестороннее сжатие, сдвиг и растяжение. Вместе с тем всякая конечная деформация полимерного материала проявляется, с одной стороны, как деформация объемного сжатия (или расширения), характеризуются изменение объема тела при сохранении его формы (дилатансия), а с другой, как деформация сдвига, характеризующая изменение формы тела при изменении его объема (рис. 4, б). В связи с этим реологическое уравнение состояния должно описывать как эффекты, связанные с изменением объема деформируемого тела, так и влияние напряжений на изменение его формы. В общем случае деформация проявляется в двух видах: как обратимая и как необратимая. Энергия, затрачиваемая на необратимую деформацию, не регенерируется.

При одноосном растяжении упругого образца (блока, стержня, волокна) происходит его обратимое удлинение (рис. 4, в-1), описываемое законом Гука:

$$\sigma = E\varepsilon_x, \quad (2)$$

где $\varepsilon_x = \Delta l/l$; $E = \text{tg}\varphi$ – модуль упругости (модуль Юнга); σ_0 – приложенное напряжение.

Однако при одноосном растяжении происходит обратимое уменьшение площади поперечного сечения образца, обуславливающее деформацию сжатия ε_y (рис. 4, б-3):

$$\varepsilon_y = -\mu \varepsilon_x, \quad (3)$$

где μ – коэффициент Пуассона.

При этом относительное изменение объема тела $\Delta V/V_0$ при растяжении составит:

$$\Delta V/V_0 = (1 - \mu) \varepsilon_x. \quad (4)$$

Для полимерных тел выше T_c значения $\mu \approx 0,5$.

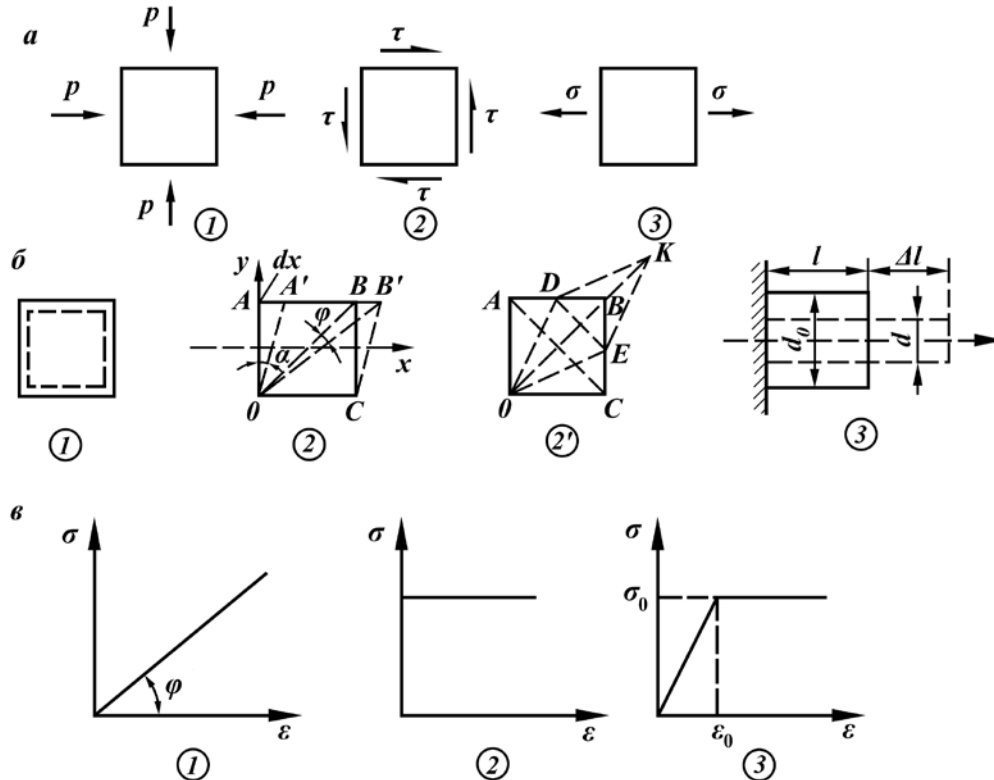


Рисунок 4 – Схемы основных видов действия внешних силовых полей на полимерные тела:

a – действие внешних сил (напряжений) [1 – всестороннее сжатие; 2 – сдвиг; 3 – растяжение (удлинение)]; *б* – виды деформации [1 – всестороннее сжатие; 2 и 2' – сдвиг (простой и чистый соответственно); 3 – растяжение]; *в* – графическое изображение реологических уравнений состояния [1 – идеально упругое тело (закон Гука); 2 – идеальная жидкость (закон Ньютона); 3 – пластическое тело]

В процессе растяжения осуществляется также сдвиговая деформация (см. рис. 4, б-2,2'), так как при этом реализуется плосконапряженное состояние. Напряжение сдвига τ при обратимой деформации определяется как отношение силы к площади поверхности, к которой она приложена.

Деформация сдвига ε_c – это мера деформации, определяемая как

$$\varepsilon_c = \Delta x / \Delta y \text{ и } \tau = G \varepsilon_c, \quad (5)$$

где G – модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига).

Если учесть, что коэффициент Пуассона является мерой поперечного сжатия, сопровождающего продольное растяжение, то

$$E = 2G(1 + \mu). \quad (6)$$

При $\mu = 0,5$ получаем $E = 3G$. Сдвиговая деформация может проявляться в виде «простого» и «чистого» сдвига. Для полимерных систем эти характеристики отличаются тем, что простой сдвиг может привести к конформационным перестройкам в полимерном субстрате. Сдвиговые деформации приводят к перестройке всей надмолекулярной организации полимера. Деформируемость полимерных тел при сдвиге характеризуется интегральной характеристикой, какой является модуль сдвига G . Так как $E = 3G$, то

$$\sigma = 2G(1 + \mu)\epsilon. \quad (7)$$

При простом сдвиге (см. рис. 4, б-2) деформация Δx приводит к смещению точки A в положение A' , причем угол α мал. Это обуславливает одновременный поворот диагонали OB в положение OB' , причем $\varphi = \alpha/2$. Аналогично будет происходить сдвиговая деформация по оси y . Наложение сдвиговых деформаций по осям x и y приводит к вращению деформируемого объема.

При чистом сдвиге деформируемый объем как бы растягивается, а диагональ AC (см. рис. 4, б-2') перемещается параллельно самой себе, занимая положение DE . Это перемещение сопровождается удлинением диагонали OB на величину BK . Поэтому вращения элементов среды при чистом сдвиге не происходит. Вместе с тем анализ трехмерной картины напряженного состояния полимерного тела при одномерном сдвиге приводит к необходимости учета возникновения нормальных напряжений σ_i .

При большом увеличении ϵ прямолинейная зависимость $\sigma = f(\epsilon)$, описываемая законом Гука, нарушается.

Типичная диаграмма нагрузка – удлинение ($\sigma - \epsilon$) полимерных материалов в твердом состоянии иллюстрируется рисунком 5. Участок OA характерен для идеально упругих тел. На участке BC реализуется «площадка пластичности», после чего вновь на участке CD значения ϵ_i растут с увеличением σ_i вплоть до разрыва образца (σ_p). При повышении температуры модуль упругости уменьшается, а участок BC удлиняется. Величина σ_p также снижается. Рост скорости деформации приводит к повышению σ_p , но снижению σ_r .

В зависимости от величины площадки пластичности – податливости Π – судят о способности полимерного материала к пластической деформации, т.е. о его способности необратимо изменять свою форму под действием приложенного напряжения. Количественно Π может быть определена по диаграмме $\sigma - \epsilon$, если сопоставить значения тангенсов угла наклона касательных в точке B и точке C , т.е.

$$\Pi = E_B^{-1} - E_C^{-1}. \quad (8)$$

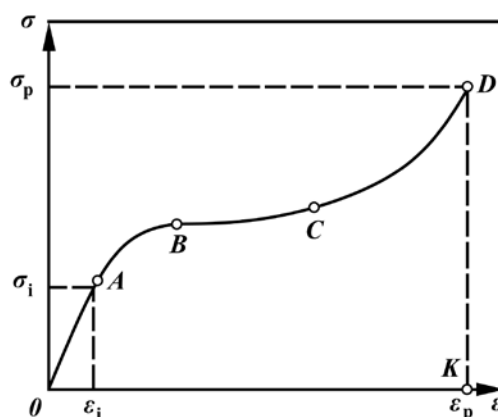


Рисунок 5 – Диаграмма нагрузка-удлинение ($\sigma - \varepsilon$) для твердого линейного полимера в аморфном состоянии

Площадь, ограниченная ODK, характеризует “работоспособность” полимерного материала и составляет

$$A_{\Pi} = \varepsilon_p \sigma_d \varepsilon. \quad (9)$$

Для волокон и пленок величину A_{Π} при постоянных скорости деформации и температуре в первом приближении можно оценить как:

$$A_{\Pi} \approx (1/2) \varepsilon_p \sigma_d. \quad (10)$$

Физические свойства полимерных материалов определяются соотношением длительности воздействия t на систему внешнего силового поля и времени релаксации τ_p :

$$\frac{\tau_p}{t} = De, \quad (11)$$

где De – критерий Деборы.

Значение De определяет изменение физических свойств полимерных систем. Большие значения De характерны для твердых тел, а малые – для жидкостей.

Величина τ_p существенно зависит от температуры. Эта зависимость описывается формулой Александрова-Гуревича:

$$\tau_p = \tau_{p,0} \exp\left(\frac{\Delta U - \alpha_p \sigma}{RT}\right), \quad (12)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии полимерного тела; α_p – коэффициент, зависящий от структуры полимера; σ – напряжение, приложенное к полимерному телу.

Повышение температуры, приводя к интенсификации сегментального движения макромолекул, обуславливает снижение σ_p . К такому же эффекту приводит увеличение напряженности силового поля, приложенного к полимерному телу.

За изменением свойств полимерного материала при нагревании или охлаждении можно наблюдать по изменению как σ_i , так и ε_i . Зависимость $\varepsilon = f(T)$ при $\sigma = \text{const}$ получила название термомеханической кривой, а $\sigma = f(T)$ при $\varepsilon = \text{const}$ – кривой изометрического нагрева.

Увеличение длины макромолекул (молекулярной массы) полимера существенно изменяет характер термомеханических кривых. На рисунке 6 приведены термомеханические кривые для низкомолекулярного и высокомолекулярного веществ. Например, парафин (фракция $C_{10}-C_{14}$) при нагревании размягчается и переходит в вязкотекучее состояние. Переход из твердого состояния в жидкое происходит постепенно в некоторой температурной области T_1 . При этом изменяется вязкость парафина от $10^{10}-10^{13}$ до $1,0-10$ Па·с, но никаких изменений во взаимной упорядоченности частиц, т.е. никаких фазовых превращений, не происходит. Температура перехода в твердое агрегатное состояние (температура стеклования) T_c и температура перехода в вязкотекучее состояние T_T практически совпадают, т.е. для низкомолекулярных веществ $T_1=T_c=T_T$.

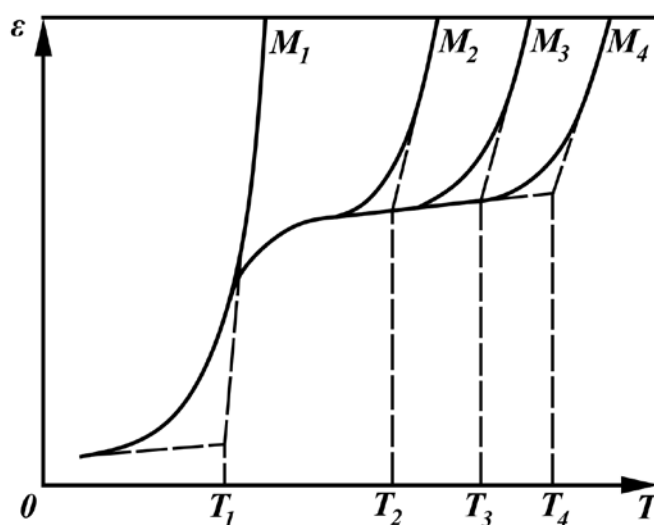


Рисунок 6 – Термомеханические кривые фракций полимера с разной молекулярной массой: $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ ($\sigma = \text{const}$)

Уже для парафина $C_{40}-C_{50}$ значение $T_2=T_T$ несколько больше, чем T_c . При дальнейшем увеличении молекулярной массы величина $T_i=T_T$ возрастает, а T_c практически не изменяется.

Горизонтальная площадка на термомеханической кривой обусловлена способностью полимерных цепей к конформационным переходам и появляется лишь тогда, когда молекула приобретает гибкость. В промежутке между T_c и T_T полимерный материал способен к высокоэластическим деформациям подобно каучуку. Это – температурная область высокоэластичности.

Полимеры, способные преимущественно к высокоэластической деформации при комнатной температуре (различные карбоцепные каучуки, полиуретаны, полисилоксаны и пр.), называются эластомерами.

В области высокоэластичности степень полимеризации связана с гибкостью макромолекул следующим соотношением:

$$\lg \bar{P} = \lg \bar{P}_c \frac{A(T_T - T_c)}{B + (T_T - T_c)}, \quad (13)$$

где $\bar{P}_c$ – степень полимеризации сегмента; A и B – постоянные, характерные для данного полимергомологического ряда.

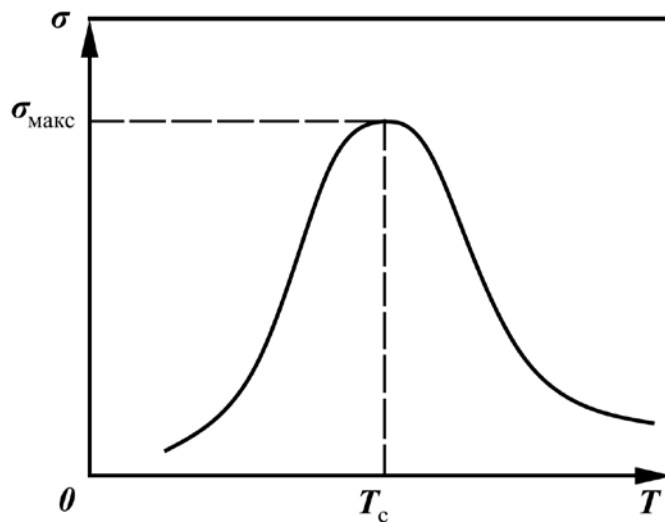


Рисунок 7 – Кривая изометрического нагрева ($\varepsilon = \text{const}$)

При нагревании до T_T полимер переходит в вязкотекучее состояние.

Следовательно, аморфное состояние волокнообразующих полимеров может реализоваться как стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

При изометрическом нагреве волокон напряжение, необходимое для достижения заданной деформации ε , постепенно увеличивается (рис. 7). В области температуры стеклования это напряжение достигает максимального значения σ_T , а затем падает. Значения σ_T увеличиваются с ростом степени ориентации полимера и уменьшаются с понижением степени кристалличности полимерного субстрата. Величина σ_T может служить мерой неравновесности (напряженности) полимерного материала.

В общем случае относительная суммарная (общая) деформация $\varepsilon_{об}$ при заданном напряжении складывается из упругой – ε_y , высокоэластической – $\varepsilon_{вэ}$ и пластической (необратимой) – $\varepsilon_{п}$ составляющих:

$$\varepsilon_{об} = \varepsilon_y + \varepsilon_{вэ} + \varepsilon_{п}. \quad (14)$$

Соотношение этих составляющих определяется величиной приложенного напряжения a , скоростью деформации $d\varepsilon/dt$, температурой, а также физико-химическими свойствами системы полимер–среда, в которой проводится деформирование полимерного тела.

Упругая (гуковская) деформация связана с деформированием валентных углов и изменением межатомных расстояний. После снятия нагрузки упругая деформация полностью восстанавливается за время, меньшее, чем 10^{-3} с.

Высокоэластическая деформация вызвана изменением конформаций макромолекул и связана с изменением сегментального теплового движения макромолекул в приложенном поле сил. При одноосном растяжении полимера макромолекулы стремятся распрямиться и ориентироваться вдоль направления действия сил. После снятия нагрузки под влиянием теплового движения

постепенно восстанавливается первоначальная среднестатистическая конформация макромолекул. Время, необходимое для перехода системы в равновесное стабильное состояние (время релаксации), в зависимости от выбранных условий и жесткости макромолекул может составить от 10^{-2} с до 10^4 лет.

Замедленное восстановление формы, обусловленное высокоэластической деформацией, так называемая «память формы», имеет практическое значение при эксплуатации изделий из полимеров.

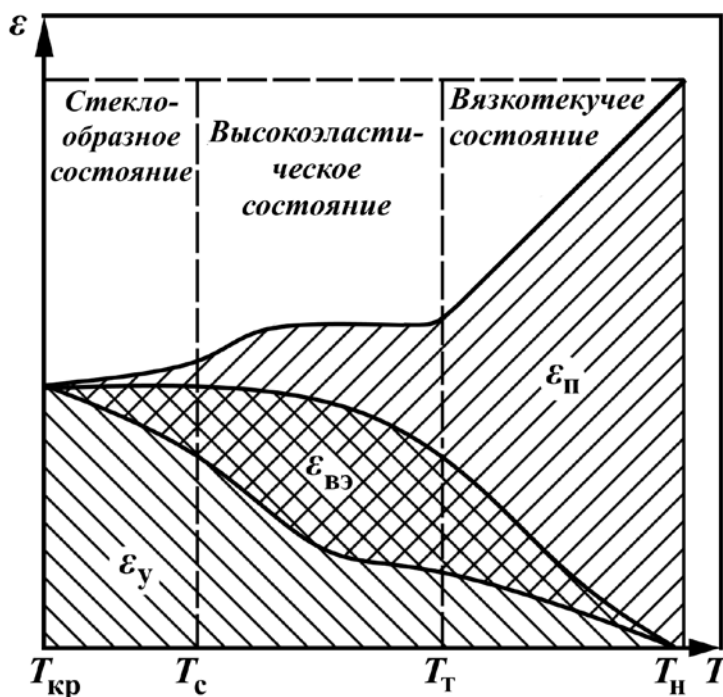


Рисунок 8 – Диаграмма зависимости долей упругой (ϵ_y), высокоэластической ($\epsilon_{об}$) и пластической ($\epsilon_{п}$) деформации от температуры ($\sigma = \text{const}$)

Пластическая деформация вызывается необратимым сдвигом макромолекул и других структурных элементов под действием приложенного напряжения.

При постоянном напряжении соотношение отдельных частей деформации определяется температурой, при которой происходит деформирование. Область стеклообразного состояния находится в диапазоне от $T_{хр}$ до T_c , где $T_{хр}$ – температура хрупкости, ниже которой гибкость макромолекул не проявляется (рис. 8).

Область высокоэластического состояния находится между T_c и T_t , а область вязкотекучего состояния – между T_t и T_n , где T_n – температура, выше которой полимер течет как ньютоновская жидкость. При $T_{хр}$ проявляется только упругая деформация, а при T_n – только пластическая. Во всем остальном температурном диапазоне от $T_{хр}$ до T_n происходит высокоэластическая деформация, обусловленная гибкостью макромолекул (рис. 8). В стеклообразном состоянии преобладает упругая деформация, однако имеют место также высокоэластическая и пластическая.

Высокоэластическая деформация полимера в стеклообразном состоянии получила название вынужденно-эластической (по Александрову).

В твердом полимере, как и в бесконечно разбавленном растворе в θ -растворителе, полимерные цепи, характеризующиеся параметром гибкости Флори $f_0 > 0,63$, образуют статистические клубки. Объем, занимаемый таким клубком, заполнен полимерным веществом лишь на 1,5-3,0%. Некоторая часть этого незанятого объема клубка заполняется сегментами соседних цепей. В результате полимерные цепи в массе полимера оказываются как бы перепутанными. Однако анизотропия сегментов приводит к возникновению определенной упорядоченности: молекулярное взаимодействие обуславливает возникновение ближнего порядка в их взаимном расположении. Поперечные размеры таких ассоциатов достигают 0,5 нм, а продольные – 10-15 нм.

Такие ассоциаты, пачки, домены являются важными элементами структуры полимера в аморфном состоянии.

Однако тепловое движение участков макромолекул, обуславливающее их гибкость, приводит к возникновению флуктуаций плотности вещества, продолжительность жизни которых в низкомолекулярных жидкостях составляет 10^{-6} - 10^{-9} с, а в твердых полимерах в результате ограничения подвижности сегментов, как уже было сказано, от 10^{-2} с до 10^4 лет.

Следует отметить, что одна полимерная цепь может проходить через несколько таких флуктуационных пачек. В результате структура полимера в аморфном состоянии может быть представлена изотропной флуктуационной сеткой, узлами которой являются домены, пачки макромолекул. Такая сетка весьма лабильна. Под влиянием внешних силовых полей, а также при изменении температуры ее физические свойства – прочность, деформируемость – будут изменяться, причем доля вынужденной эластичности при повышении температуры возрастает.

Температурная область, в которой полимерные цепи имеют возможность интенсивного сегментального движения, называется температурной областью стеклования (при охлаждении полимера) или расстекловывания (при нагревании полимера) и характеризуется температурой стеклования T_c . В этой температурной области $\varepsilon_{вз}$ становится основной составной частью общей деформируемости полимерного материала под действием заданного внешнего напряжения. При этом изменяется и взаимная упаковка сегментов полимерной цепи.

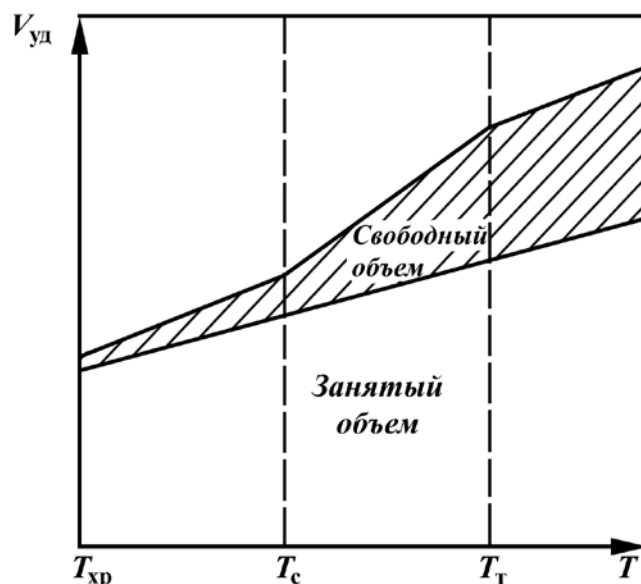


Рисунок 9 – Температурная зависимость удельного объема $V_{уд}$ аморфных полимеров

Если $V_{уд}$ – общий удельный объем полимера, а V_f – «свободный объем», то доля свободного объема равна $f = V_f / V_{уд}$. С увеличением температуры значение f возрастает (рис. 9):

$$f = f_c + \alpha_t(T - T_c), \quad (15)$$

где α_t – коэффициент термического расширения при температуре T ; f_c – доля свободного объема при $T \leq T_c$, равная $0,025 \pm 0,003$ (правило Симхи—Бойера).

Таблица 2 – Структурно-механические свойства некоторых волокнообразующих полимеров

Полимер	Сегмент Куна, нм	Модуль упругости, МПа	Плотность, кг/м ³	Температура стеклования, °С
Полиэтилен высокой плотности	1,6	2,9	907	-58
Полипропилен изотактический	2,0	3,0	915	-10
Поликапроамид	2,6	3,5	1136	52
Полигексаметилен-адипамид	2,1	4,0	1143	50
Фиброин	4,7	12,4	1332	174
Полиэтилентерефталат	3,3	4,4	1386	70

Полимер	Сегмент Куна, нм	Модуль упругости, МПа	Плотность, кг/м ³	Температура стеклования, °С
Целлюлоза	5,2	6,6	1519	220
Триацетат целлюлозы	4,8	4,8	1286	180
Поли-п-фенилентере- фталамид	8,4	130	1420	350
Поливинилхлорид	19,6	4,1	1391	84
Хлорированный поливинилхлорид	30,6	4,3	1425	90
Полиакрилонитрил	31,7	5,2	1178	105
Поливиниловый спирт	34,8	5,3	1276	85

Если α_c – коэффициент термического расширения при температуре стеклования, то для гибкоцепных полимеров

$$(\alpha_t - \alpha_c)/T_c \approx 0,113. \quad (16)$$

С уменьшением гибкости макромолекул значения T_c возрастают (табл. 2).

3.6. Высокоэластическое состояние полимеров

Полимеры, находясь в высокоэластическом состоянии, способны к большим (4-5-кратным) обратимым деформациям.

Высокоэластическое состояние специфично для полимеров: низкомолекулярные материалы таким свойством не обладают. Температурный интервал высокоэластического состояния на термомеханической кривой находится в пределах $T_g - T_c$. По мере увеличения температуры от T_c до T_g доля свободного объема возрастает в соответствии с уравнением (13).

Для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, сохраняется ближний порядок во взаимном расположении сегментов макромолекул, но подвижность их существенно выше, нежели в стеклообразном состоянии: время релаксации сокращается на 5-6 десятичных порядков. Модуль упругости полимерных тел, находящихся в высокоэластическом состоянии, снижается до 0,1-0,3 МПа. Существенно изменяется и сжимаемость полимера. Если в стеклообразном состоянии она для различных волокнообразующих полимеров заключена в пределах $(1 \div 5)10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, то в результате расстекловывания полимерного субстрата сжимаемость возрастает до $(3 \div 6)10^{-10} \text{ Па}^{-1}$.

Наиболее вероятному состоянию полимерного тела соответствует максимальная энтропия:

$$\Delta S = k \ln W(h). \quad (17)$$

Это состояние объясняется наиболее энергетически выгодной конформацией свободносочлененной цепи.

Обратимая деформация пространственной сетки полимерного субстрата, построенной из таких статистических клубков, приводит к изменению конфигурационной энтропии ΔS_k . Вместе с тем деформируемость такой сетки характеризуется модулем высокоэластичности $E_{вэ}$:

$$E_{вэ} = 3\rho_{п} k T \overline{M}_c^{-1}, \quad (18)$$

где $\rho_{п}$ – плотность полимера при температуре T ; k – константа Больцмана; $\overline{M}_c$ — молекулярная масса сегмента.

Следовательно, определяя $E_{вэ}$, можно оценить размер сегмента полимерной цепи в высокоэластическом состоянии. Величина $E_{вэ}$ возрастает при повышении T .

При анализе процессов деформирования полимеров в высокоэластическом состоянии подвижность кинетических элементов структуры (сегментов) принимается аналогичной подвижности частиц идеальных газов. Это допущение оказывается справедливым для деформаций не более 50 %. Большие деформации, характерные для полимеров в высокоэластическом состоянии, реализуются за счет не только $\varepsilon_{вэ}$, но и ε_y и $\varepsilon_{п}$ (рис. 8). Эти деформации обуславливают изменение не только ΔS_k , но и энтальпии полимера ΔH .

При больших деформациях наблюдаются также уменьшение объема полимерных тел, уплотнение их структуры и выделение некоторого количества тепла, повышающего температуру образца на 1,5-2 град.

Температурная зависимость механических свойств аморфных полимеров выше T_c может быть описана так называемой функцией приведения a_T . Эта величина представляет собой отношение времени релаксации при некоторой температуре T ко времени релаксации при температуре $T > T_1 \geq T_c$, т.е.

$$a_T = \frac{\tau_T}{\tau_{T_1}} \approx \frac{\tau_T}{\tau_{T_c}}, \quad (19)$$

Величина a_T обусловлена температурной зависимостью гибкости макромолекул. Вместо времен релаксации τ_T τ_{T_c} и могут быть выбраны другие временные характеристики, зависящие от релаксационных свойств полимеров: вязкость, напряжение, деформация, коэффициент диффузии. Например,

$$a_T = \eta T_1 \rho_1 / (\eta_1 T \rho), \quad (20)$$

где η и ρ – вязкость и плотность полимерной системы при температуре T , а η_1 и ρ_1 – при температуре приведения $T_1 = T_c + (50 \pm 4)$.

Сопоставляя (16), (19) и (20), получаем:

$$\ln a_T = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_c} \right), \quad (21)$$

$$\lg a_T = - \frac{(B/2,303)f_c(T-T_c)}{f_c/\alpha_{T_c} + (T-T_c)}, \quad (22)$$

где α_{T_c} – коэффициент теплового расширения при T_c .

Очевидно, в общем виде можно записать

$$\lg a_T = \frac{A(T-T_c)}{C+(T-T_c)}, \quad (23)$$

где A и C — постоянные, зависящие от доли свободного объема f_c .

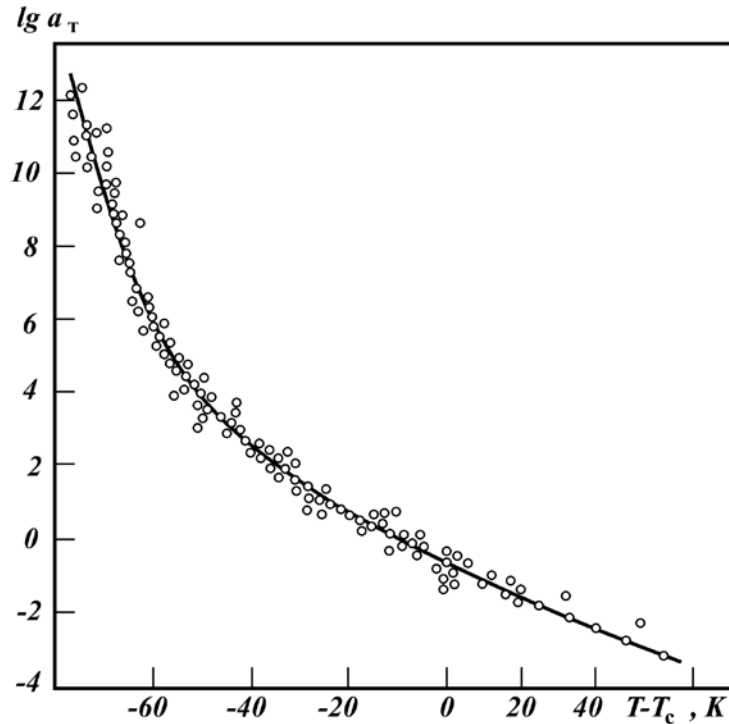


Рисунок 10 – Зависимость $\lg a_T$ от $(T-T_c)$ для различных полимеров

Соотношение (23) известно как формула Вильямса—Ланделла—Ферри (ВЛФ).

На рисунке 10 представлена зависимость $\lg a_T$ от $T-T_c$ для различных систем, свидетельствующая об их универсальности. Константы, входящие в эту формулу, определяют температурные характеристики релаксационных свойств, в том числе и $\eta_{эф}$. Они универсальны по отношению ко многим волокнообразующим полимерам.

Если в качестве температуры приведения выбраны T_c или температура менее $(T_c + 50)$, то $A=-17,44$; $C=51,6$. Если же в качестве температуры приведения используется $T_1 = (T_c + 50)$, что целесообразно для многих эластомеров, то $A=-8,86$; $C=101,6$.

В высокоэластическом состоянии основную долю составляет $\varepsilon_{вз}$, хотя вклад ε_y и $\varepsilon_{п}$ также довольно существен. Повышение температуры уменьшает ε_y и увеличивает $\varepsilon_{вз}$ и $\varepsilon_{п}$.

4. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные цепи (вне зависимости от регулярности их строения) под влиянием теплового движения и межмолекулярного взаимодействия ассоциируются во флуктуационные, более или менее упорядоченные пачки. Пачки под влиянием теплового движения то воссоздаются, то распадаются. Однако вследствие больших размеров макромолекул время жизни пачек может быть весьма большим. Если продолжительность жизни роя молекул низкомолекулярной жидкости составляет 10^{-8} с и менее, то в случае твердого полимера она возрастает до многих лет. Чем менее гибки макромолекулы, тем больше время жизни пачек.

Контакт между пачками может осуществляться как в результате межмолекулярного взаимодействия цепей, расположенных во внешних слоях пачки, так и за счет так называемых проходных цепей. В последнем случае одна часть макромолекул находится в одной пачке, а другая – в другой (рис. 11). Пачки макромолекул в свою очередь агрегируются в более крупные надмолекулярные образования – микрофибриллы.

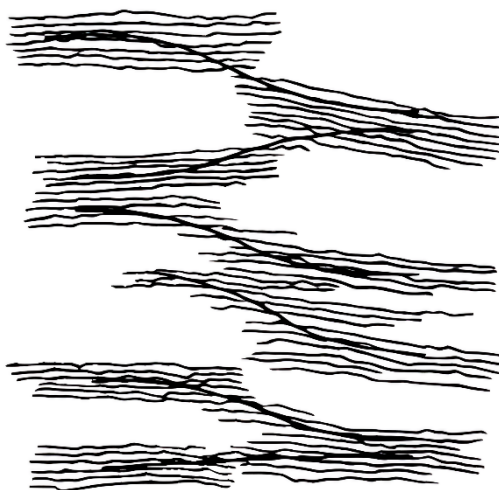


Рисунок 11 – Схематическое изображение проходных цепей

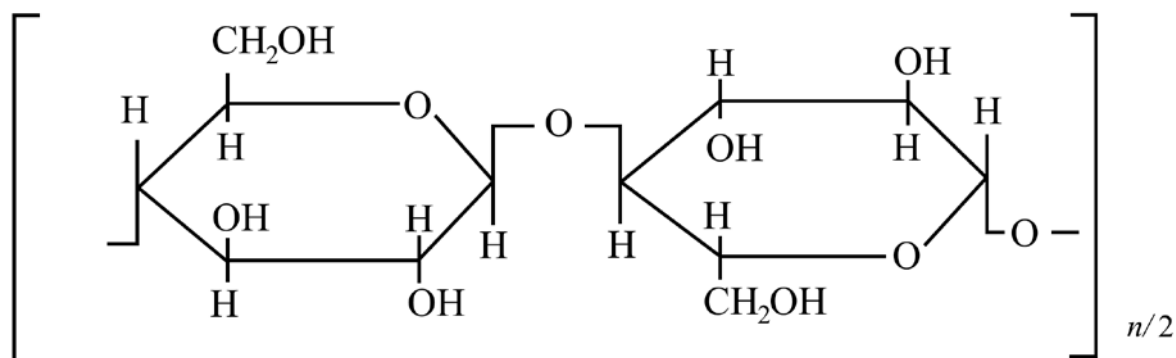


Рисунок 12 – Схематическое изображение надмолекулярных структур:
а – сферолитной; б – фибриллярной

Если полимер построен из регулярных полимерных цепей, т. е. способен к кристаллизации, то плотность упаковки макромолекул в различных частях пачек различна: в аморфных областях меньше, в кристаллических – больше. В свою очередь пачки макромолекул ассоциируются в микрофибриллы так, что между пачками появляются области с малой плотностью упаковки или даже пустоты. Дальнейшее усложнение надмолекулярной организации полимеров идет по пути образования либо сферолитных, либо фибриллярных структур (рис. 12). Сферолитные структуры возникают преимущественно в изотропных средах. Приложение Силового поля способствует образованию преимущественно фибриллярных структур.

В настоящее время целлюлоза рассматривается как кристаллизующийся полимер, имеющий достаточно четко выраженные кристаллические и аморфные области. Наличие аморфных областей позволяет говорить о температуре стеклования целлюлозы и возможности ее перевода в высокоэластическое состояние.

Рассмотрим, например, структуру волокна на основе природной целлюлозы. Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что элементарное звено целлюлозы – ангидро- β -D-глюкоза – имеет конфигурацию «кресла», а полимерная цепь построена из регулярно соединенных между собой, правильно расположенных в пространстве ангидроглюкозных звеньев:



Природная целлюлоза – стереорегулярный синдиотактический полимер. Схематически макромолекулы целлюлозы представляют собой слегка свернутую спираль – «ленту» – сечением 0,39 x 0,83 нм. Агрегация молекул целлюлозы обусловлена большим числом полярных гидроксильных групп и регулярным строением полимерных цепей.

Ленты укладываются более или менее параллельно в одной плоскости по 10-15 штук, образуя пачки молекул из 8-10 слоев (рис. 13). Вследствие относительной жесткости макромолекул и прочности межмолекулярных связей такие пачки существуют практически бесконечно долго. В результате образуется пачка, сечение которой составляет примерно 5x8 нм.

Молекулярные цепи оказываются правильно упакованными в среднем на участке длиной 15-17 нм, а затем следует участок «разрыхления» длиной 2,5-3,0 нм. Внутри аморфных областей имеются пустоты, поры размером 0,5-1,0 нм. Архитектоника целлюлозного волокна следующая: 10-12 пачек

агрегируются в первичную элементарную фибрилу, 10-12 элементарных фибрилл – во вторичную фибрилу, 10-12 вторичных фибрилл – в микрофибрилу, 10-15 микрофибрилл – в фибриллы. Среднестатистические размеры элементарной фибриллы – 20 x 20 нм.

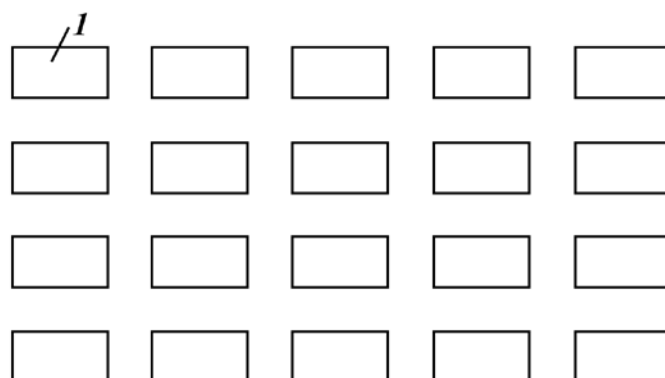


Рисунок 13 – Схематическое изображение разреза кристаллической области пачки макромолекул целлюлозы (1 – поперечное сечение полимерной цепи)

Между пачками остаются поры, пустоты размером до 1-2 нм. Вторичные фибриллы имеют среднее сечение 80-120 нм. Размеры пор 5-6 нм. Сечение микрофибрилл – около 0,3 мкм, а размеры пор – до 10 нм.

Укрупнение структурных элементов идет по длине. Длина элементарной фибриллы – около 30 нм, а макрофибриллы – 2-3 мкм. Видимые в электронном микроскопе надмолекулярные структуры целлюлозы представляют собой частицы со степенью асимметрии 1:10 – 1:15.

Целлюлозный материал – это не монолит, а сложный ансамбль молекул, плотность упаковки которых на различных этапах агрегации отличается. Наличие пор в материале определяет реакционную способность целлюлозного волокна, его окрашиваемость и т. п.

Как известно, эксплуатационные свойства полимерных материалов, их поведение в процессах механической, физико-химической и химической переработки неразрывно связаны с температурными границами физических состояний. Соответственно и для целлюлозных материалов определение этих границ, изучение возможности осуществления перевода целлюлозы из одного физического состояния в другое имеют решающее значение.

Исключительность целлюлозы, как полимера, синтезируемого самой природой, и применимость к ней теоретических концепций, достаточно детально разработанных для синтетических полимеров, позволяют анализировать с позиций физико-химии полимеров релаксационное состояние целлюлозы в процессе биосинтеза и при осуществлении промышленных процессов производства материалов на ее основе.

В. А. Каргиным было показано, что температура стеклования целлюлозы (в сухом состоянии, на воздухе) составляет 220°C. Такие результаты и дали основание считать, что целлюлоза в обычных условиях находится в стеклообразном состоянии. А так как температура стеклования лежит выше

температуры разложения целлюлозных материалов на воздухе, то и перевод целлюлозы в высокоэластическое состояние невозможен без ее деструкции. Однако если невозможен перевод целлюлозы в высокоэластическое состояние путем нагрева без ее деструкции, то в принципе он возможен путем пластификации. Одним из путей пластификации является приведение полимерного образца в контакт и сорбционное равновесие с пластифицирующей жидкой средой.

Для целлюлозы и материалов на ее основе мокрое состояние является первичным, а сухое – вторичным. Биосинтез целлюлозы в природе происходит при обязательном участии воды, т.е. целлюлоза рождается в воде. Выделение технической целлюлозы из древесины и другого растительного сырья осуществляется в водных средах. Таким образом, как в природных, так и уже в обычных, комнатных условиях мокрая целлюлоза находится в высокоэластическом состоянии. При этом для целлюлозных материалов в воде величины модуля упругости соответствуют значениям, характерным для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии.

При получении бумаги и картона применяются водные суспензии целлюлозных волокон.

Переход из мокрого в сухое состояние для целлюлозы и материалов на ее основе имеет особое значение. Мокрая целлюлоза находится в высокоэластическом состоянии, а сухая застеклована. При сушке целлюлозы происходит, таким образом, изменение физического состояния. При обычных методах сушки целлюлозы совмещаются процессы обезвоживания (удаления воды) и сушки (удаления жидкости, смачивающей целлюлозу). Происходящее за счет удаления пластификатора (воды) стеклование целлюлозы осуществляется в условиях значительных усадочных напряжений.

При получении бумаги и картона усадочные напряжения играют положительную роль, стягивая при сушке фибриллярные элементы бумажного листа до расстояний, на которых в максимальной степени реализуются все возможные межволоконные связи за счет образования межмолекулярных связей между гидроксильными группами макромолекул, находящихся на поверхности фибриллярных надмолекулярных образований. Последующее стеклование фиксирует такую стянутую структуру бумажного листа. Соответственно основные стадии получения бумаги (размол, отлив, прессование, сушка) направлены на создание межволоконных связей в бумаге с целью получения прочного листа. Возникновение прочности бумажного листа связано с изменением физического состояния полимерных компонентов растительной ткани. Ход процессов обработки и переработки бумаги зависит, от физического состояния всех полимеров, участвующих в этом процессе.

4.1. Релаксационное (физическое) состояние целлюлозы

Каждое элементарное звено целлюлозной макромолекулы (глюкозная или ангидроглюкозная единица) содержит три гидроксильные группы, которые могут вступать в реакции этерификации и алкилирования. У эфиров целлюлозы

степень замещения может меняться от 0 до 3. Любой полимер характеризуется степенью полимеризации и молекулярно-массовым распределением. Как и другие высокомолекулярные соединения, целлюлоза является молекулярно неоднородным, или полидисперсным, продуктом. Физико-механические и коллоидно-химические свойства целлюлозы и ее производных тесно связаны с их полидисперсностью.

Одной из важнейших характеристик целлюлозы, применяемой для получения бумаги или химической переработки, является ее фракционный состав. Он обуславливается как фракционным составом целлюлозы в природном состоянии, так в значительной степени и изменениями этого фракционного состава в ходе процесса выделения целлюлозы из растительных тканей.

Для получения бумаги предпочтительнее использовать целлюлозу, содержащую достаточное количество низкомолекулярных фракций, а для химической переработки целлюлозу, более однородную по степени полимеризации.

Макромолекулы целлюлозы могут образовывать строго упорядоченные ориентированные области, где межмолекулярные силы настолько развиты, что целлюлоза во всех трех измерениях приобретает регулярность, присущую кристаллическим веществам. В то же время в целлюлозе имеются и неупорядоченные, малоориентированные аморфные области, в которых межмолекулярные силы значительно менее развиты. Соотношение между кристаллическими и аморфными областями в целлюлозе, характеризующее обычно степень кристалличности, при различных обработках может изменяться (чаще всего в сторону уменьшения).

Рассмотренные общие закономерности физикохимии полимеров полностью применимы к целлюлозе.

Как упоминалось выше, макромолекулы целлюлозы могут образовывать строго упорядоченные ориентированные области, в которых межмолекулярные силы развиты настолько, что целлюлоза во всех трех измерениях приобретает регулярность, присущую кристаллическим веществам. Рентгенографические исследования позволяют определять параметры кристаллической решетки целлюлозы. В настоящее время для химически неизменной целлюлозы установлено несколько кристаллических структур, каждая из которых имеет свои параметры кристаллической решетки, а, следовательно, и свою характерную рентгенограмму. Наряду с существованием в целлюлозе высокоупорядоченных кристаллических областей в ней существуют также и аморфные области – неупорядоченные, малоориентированные, где межмолекулярные силы значительно менее развиты. Соотношение между кристаллическими и аморфными областями целлюлозы можно определять как физическими методами (рентгенография, инфракрасная спектроскопия), так и химическими, основанными на различной «доступности» аморфных и кристаллических областей.

Степень кристалличности целлюлозы при различных обработках может изменяться. При обработках водными растворами щелочей, которые обычно используются при выделении целлюлозы из растительных тканей, происходит

некоторое разрушение кристаллитов, вследствие чего степень кристалличности понижается.

Резкое уменьшение степени кристалличности может быть осуществлено несколькими методами. Одним из таких методов является механохимический метод, при котором целлюлоза подвергается сухому размолу в вибрационной шаровой мельнице. Этим путем может быть получена практически полностью аморфизованная целлюлоза. Аморфную целлюлозу можно также получить путем обработки аминами. Однако следует подчеркнуть, что к аморфизации целлюлозы приводит не сама обработка аминами, а лишь последующее вымывание амина из обработанной целлюлозы. При обработке аминами образуются соединения включения, для которых характерно существование своей кристаллической решетки. Таким образом, сама по себе обработка аминами приводит лишь к замене кристаллической решетки целлюлозы на более слабую кристаллическую решетку соединения включения. Если из этого продукта вымывать амины веществами, достаточно индифферентными по отношению к целлюлозе, т. е. веществами, которые не снижают жесткость целлюлозной цепи и не приводят к повышению сегментальной подвижности, то расстояние между макромолекулами оказывается настолько большим, что полученный целлюлозный препарат имеет рентгенограмму полностью аморфизованного продукта.

Однако при соприкосновении аморфных препаратов (полученных механохимическим путем или обработкой аминами или другими агентами набухания с их последующей отмывкой) с любыми веществами, повышающими сегментальную подвижность макромолекул целлюлозы, в частности с водой, происходит очень быстрая рекристаллизация целлюлозы.

Если исходить из представлений о возможности перехода целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое состояние, можно отметить, что рекристаллизация происходит лишь в условиях, обеспечивающих расстекловывание целлюлозы. Все переходы целлюлозы из одной кристаллической модификации в другую осуществляются при тех же условиях.

Подвергнув природную целлюлозу деструкции в мягких условиях (гидролиза или этанолиза), можно осуществить разрушение гликозидных связей, находящихся лишь в аморфных областях целлюлозы. Таким образом, полученные препараты будут иметь более высокую степень кристалличности, чем исходная целлюлоза.

Под влиянием различных воздействий (химических, механических и др.) природная целлюлоза сравнительно легко деструктируется до фрагментов, имеющих уже значительно большую устойчивость к деструкции. В мягких условиях, например, при гидролизе целлюлозы разбавленными кислотами, реакция деструкции в гетерогенной среде четко разделяется на две кинетические стадии – быструю и медленную. Предполагают, что начальная, быстрая, стадия реакции соответствует распаду в аморфных областях целлюлозы, а более медленная – деструкции ее кристаллической части.

В мягких условиях остаток после гидролиза представляет собой распавшиеся на части волокна целлюлозы, имеющие предельную степень

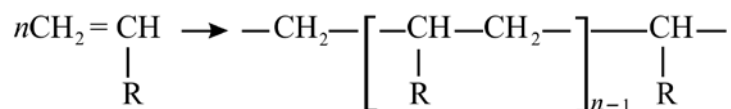
полимеризации. При диспергировании в определенных условиях в воде по данным электронной микроскопии образуются анизодиаметрические частицы типа иголок, обычно собранные в агрегаты – пучки. Рентгенографические исследования показали, что эти частицы имеют кристаллическую решетку, характерную для целлюлозы I, со степенью упорядоченности несколько большей, чем у исходной целлюлозы. Такой материал называют «микрорекристаллической целлюлозой».

Существующие в настоящее время методы исследования не позволяют получить однозначных данных о размере кристаллитов. Наиболее часто для этой цели используется метод определения так называемой предельной степени полимеризации, т. е. степени полимеризации продуктов, получаемых при осуществлении деструкции в мягких условиях. В этих условиях происходит разрыв гликозидных связей только в аморфных областях и степень полимеризации полученного продукта характеризует, соответственно, размер кристаллитов. Предельные степени полимеризации для различных целлюлозных препаратов составляют при этом 150-275.

5. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные соединения получают в основном при помощи реакций полимеризации или поликонденсации.

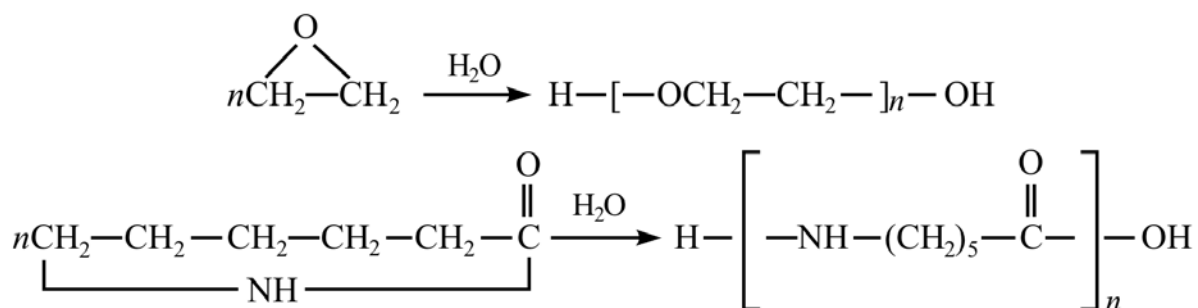
Полимеры, полученные путем полимеризации ненасыщенных соединений, имеют состав, идентичный составу исходного мономера, например:



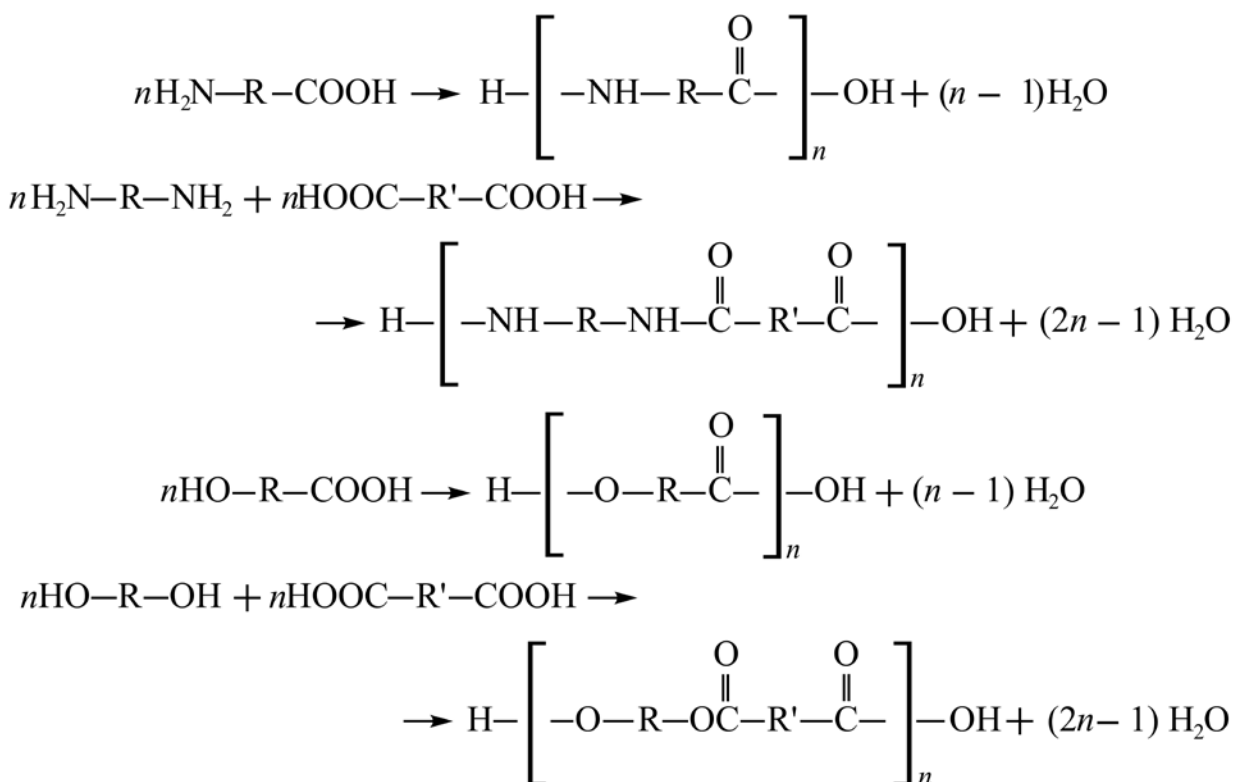
где R – алкил, арил, карбоксил, цианогруппа, галоид, водород и др.

При полимеризации мономера, содержащего в молекуле одну двойную связь, образуется полимер линейного или линейно-разветвленного строения. Если исходный мономер содержит две или несколько ненасыщенных связей, в результате полимеризации могут образоваться полимеры, имеющие пространственное строение.

Полимерные вещества могут быть также получены полимеризацией некоторых циклических органических соединений, например, окиси этилена, -капролактама, -капролактона и др. Эти мономеры полимеризуются в присутствии небольших добавок воды или других активирующих средств с образованием полимеров, состав которых в основном не отличается от состава исходных мономеров:



Другим способом получения полимеров является реакция поликонденсации. При образовании полимера путем реакции поликонденсации процесс протекает с выделением низкомолекулярных побочных продуктов: воды, хлористого водорода, аммиака и др. Химический состав образовавшегося полимера отличается от состава исходных мономеров: полимер представляет собой органическое высокомолекулярное соединение с гетероцепным строением макромолекулы, в которой только на концах цепи сохраняются группы, характерные для исходных мономеров:



где R и R' – алифатические или ароматические двухвалентные радикалы.

В результате поликонденсации всегда получается смесь полимеров различного молекулярного веса.

Молекулы полимеров, образующихся при поликонденсации бифункциональных соединений, имеют, как правило, линейную форму. Значительно сложнее протекает процесс поликонденсации при взаимодействии полифункциональных соединений. В этом случае встречаются большие и подчас непреодолимые затруднения при установлении структурной формулы конечного

продукта поликонденсации. К таким сложным полимерам относятся продукты поликонденсации глицерина с фталевым ангидридом и высыхающими маслами, фенола с формальдегидом (резольные смолы), мочевины или меламина с формальдегидом и многие другие.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Что такое полимеры. Понятие высокомолекулярных соединений. Отличие высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных соединений.
2. Основные химические и физические характеристики полимеров. Понятие о кристалличности и аморфности полимеров.
3. Надмолекулярная структура полимеров. Виды и особенности надмолекулярных структур. Внутримолекулярные и межмолекулярные связи в полимере.
4. Фазовые, агрегатные и физические состояния полимеров. Переход полимера из одного устойчивого состояния в другое. Взаимосвязь между фазовым, агрегатным и физическим состоянием полимеров.
5. Особенности кристаллического состояния полимеров. Скорость и глубина процесса кристаллизации полимера. Факторы, влияющие на способность полимера кристаллизоваться.
6. Термодинамическая кривая кристаллических полимеров. Температура кристаллизации. Температура плавления. Свойства полимеров в кристаллическом состоянии.
7. Аморфное состояние полимеров. Понятие стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния аморфных полимеров.
8. Термодинамическая кривая аморфных полимеров. Температура текучести, стеклования, хрупкости. Зависимость деформации от напряжения для аморфных полимеров. Химическое течение полимеров.
9. Основные представители полимеров, применяемые в ЦБП и полиграфической промышленности.
10. Методики испытания полимерной продукции, эксплуатационные, физико-механические характеристики.

ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО ФИЗИКО-ХИМИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1. Степень полимеризации это...

- число связанных между собой остатков молекул мономера;
- большое число однородных или разнородных молекул;
- большая величина молекулярного веса;
- число молекул, полученных методом полимеризации.

2. Полимер линейного строения это...

- полимер, имеющий звенья боковых ответвлений как такого же химического состава, что и звенья, образующие основную цепь, так и другого состава;
- полимер, имеющий зигзагообразные или закрученные в спираль цепи, у которых нет боковых ответвлений;
- полимер, с макромолекулами линейного и разветвлённого строения, растворяющийся в соответствующих органических растворителях;
- полимер, набухающий в органических растворителях.

3. Полимер разветвлённого строения это...

- полимер, имеющий звенья боковых ответвлений как такого же химического состава, что и звенья, образующие основную цепь, так и другого состава;
- полимер, имеющий зигзагообразные или закрученные в спираль цепи, у которых нет боковых ответвлений;
- полимер, с макромолекулами линейного и разветвлённого строения, растворяющийся в соответствующих органических растворителях;
- полимер, набухающий в органических растворителях.

4. Полимер сетчатого строения это...

- полимер, имеющий звенья боковых ответвлений как такого же химического состава, что и звенья, образующие основную цепь, так и другого состава;
- полимер, имеющий зигзагообразные или закрученные в спираль цепи, у которых нет боковых ответвлений;
- полимер, с макромолекулами линейного и разветвлённого строения, растворяющийся в соответствующих органических растворителях;
- полимер, набухающий в органических растворителях.

5. Физические характеристики полимерных материалов, свойства растворов и расплавов полимеров определяются (несколько ответов):

- полидисперсностью;
- молекулярной массой;
- химическим и пространственным строением полимерной цепи;
- способом получения;
- названием;
- структурным уровнем.

6. Кристаллическое состояние наступает:

- когда реализуется только ближний порядок во взаимном расположении частиц;

- когда реализуется как ближний, так и дальний порядок во взаимном расположении частиц;
- когда реализуется только дальний порядок во взаимном расположении частиц.

7. Температура хрупкости это...

- термотропное жидкокристаллическое состояние;
- температура перехода в вязко-текучее состояние;
- температура, ниже которой полимерное тело может деформироваться под действием внешних сил как упругое;
- температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние;
- температура твердого кристаллического тела, при которой оно переходит в жидкое состояние.

8. Аморфное состояние наступает:

- когда реализуется только ближний порядок во взаимном расположении частиц;
- когда реализуется как ближний, так и дальний порядок во взаимном расположении частиц;
- когда реализуется только дальний порядок во взаимном расположении частиц.

9. Температура плавления это...

- термотропное жидкокристаллическое состояние;
- температура перехода в вязко-текучее состояние;
- температура, ниже которой полимерное тело может деформироваться под действием внешних сил как упругое;
- температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние;
- температура твердого кристаллического тела, при которой оно переходит в жидкое состояние.

10. Температура стеклования, это...

- термотропное жидкокристаллическое состояние;
- температура перехода в вязко-текучее состояние;
- температура, ниже которой полимерное тело может деформироваться под действием внешних сил как упругое;
- температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние;
- температура твердого кристаллического тела, при которой оно переходит в жидкое состояние.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М. : Химия, 1996. – 432 с. – Текст : непосредственный.
2. Леонович, А. А. Физика и химия полимеров / А. А. Леонович. – М. : Лань. 2023.-104 с. – Текст : непосредственный.
3. Лосев И. П., Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. – М. : Химическая литература, 1959. – 178 с. – Текст : непосредственный.
4. Осипова, Г. В. Физика и химия полимеров / Г. В. Осипова, Г. Н. Беспалова. – Иваново : ИГХТУ, 2010. – 132 с. – Текст : непосредственный.
5. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с. – Текст : непосредственный.

Учебное издание

Федорова Олеся Вячеславовна

Физико-химия растительных полимеров
Часть 1

Учебное пособие

Редактор и корректор Д. А. Романова
Техн. редактор М. Д. Баранова

Темплан 2025 г., поз. 5124

Подписано к печати 13.05.2025.

Формат 60х84/16.

Бумага тип № 1.

Печать офсетная.

Печ.л. 2,7.

Уч.-изд. л. 2,7.

Тираж 30 экз.

Изд. № 49.

Цена «С».

Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.