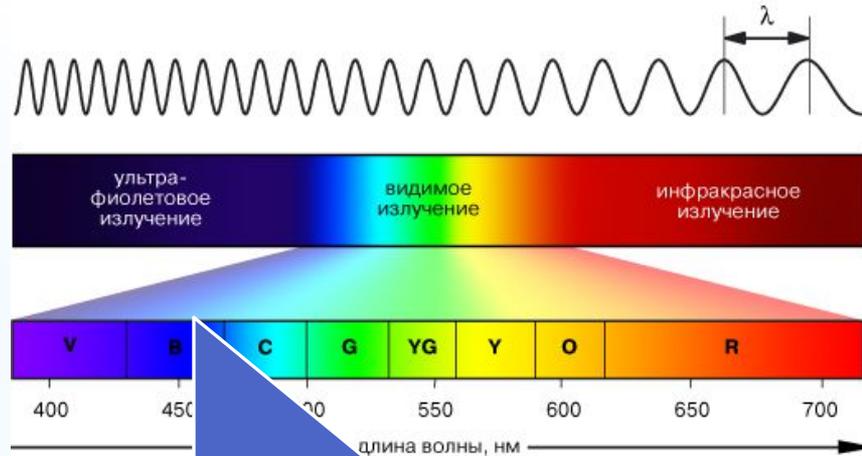


* Вязкоупруг ие свойства полимеров

Акустическая спектроскопия
полимеров

spectroscopie

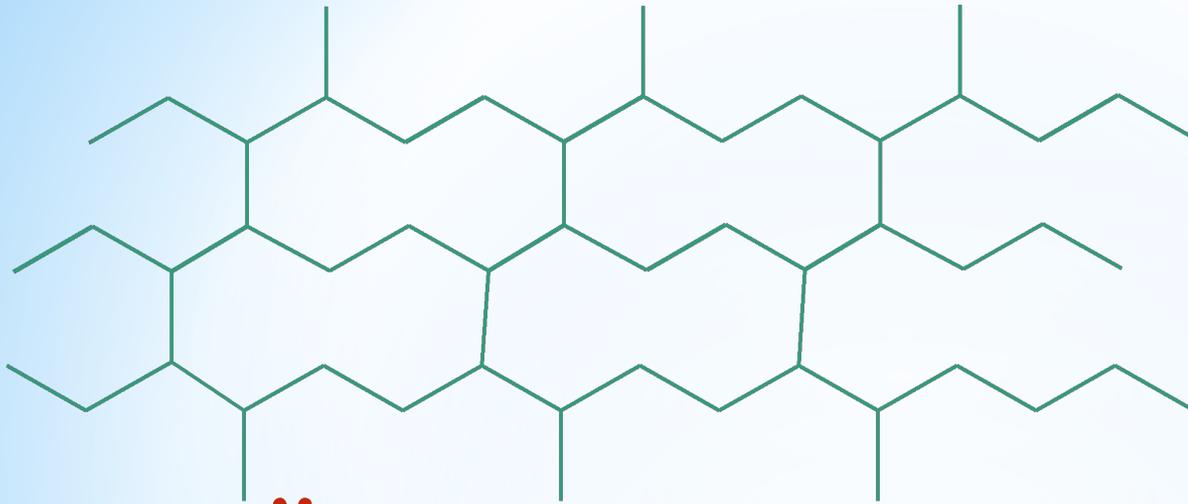


Спектроскопия полимеров — это раздел физики, изучающий энергетические уровни макромолекул и переходы между ними (энергетический спектр). В основе методов спектроскопии лежит взаимодействие полимера с полем электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от многих километров до долей нанометров.

Основная задача спектроскопии — установление количественной связи между энергетическим спектром исследуемого макромолекулярного образца и его химическим составом и строением, физическими свойствами, а также характером протекающих во времени превращений.

* Инфракрасная
spectroscopie спектроскопия
полимеров касается интервала
частот 650–4000 см⁻¹ (15,4–2,5
мкм). Область частот 650–10
см⁻¹ называется **дальней**
инфракрасной,
а область 4000–12500 см⁻¹ –
ближней инфракрасной областью

Сетчатый полимер



* СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

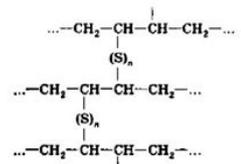
Полимеры со сложной топологич. структурой, образующие единую пространств. сетку. Обычно мол. масса (более 10^9 г/моль) сетчатых полимеров соизмерима с размерами системы, т.е. весь объем полимера представляет собой одну молекулу.

* Топологич. структуру СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ характеризуют концентрацией узлов сшивки и иногда молекулярно-массовым распределением цепей между узлами.

Связь между концентрациями цепей (n_c) и узлов (γ_c) определяется соотношением:

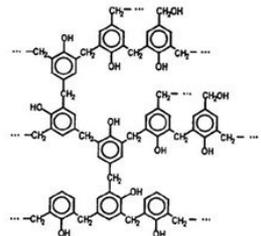
$\gamma_c \equiv n_c f / 2$, где f -функциональность узла. Под функциональностью узла понимают число реализованных ветвлений, т. е. прореагировавших функциональных групп.

Редко шитые



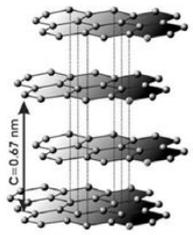
Вулканизированный полибутадиен

Густо шитые в пространстве

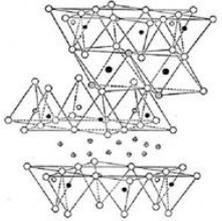


Резит

Густо шитые в плоскости



Графит



Монтмориллонит

- O
- OH
- Al, Fe, Mg
- Si, частично Al
- Na, Ca, Mg, Fe

* В зависимости от концентрации узлов СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ п. условно делят на РЕДКОСШИТЫЕ (вулканизаты) и ГУСТОСШИТЫЕ (или частосшитые). В последних $\nu_c > > 10^{-3}$ моль \cdot см⁻³.

АМОΡФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Аморфные полимеры, конденсированное состояние полимеров, не имеющих кристаллического строения, характеризующееся отсутствием трехмерного дальнего порядка в расположении макромолекул и ближним порядком в расположении звеньев или сегментов макромолекул, быстро исчезающим по мере их удаления друг от друга

Аморфные полимеры
однофазны и построены
из цепных молекул,
собранных в пачки. Пачки
являются структурными
элементами и способны
перемещаться
относительно соседних
элементов. Некоторые
аморфные полимеры



Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех состояниях, отличающихся характером теплового движения: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Стадия, в которой находится полимер, определяется изменением его структуры и силами сцепления между макромолекулами



Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E - велико

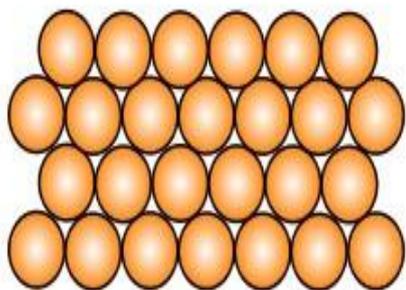
$T_{ст}$

Большие по величине упругие обратимые деформации, E -

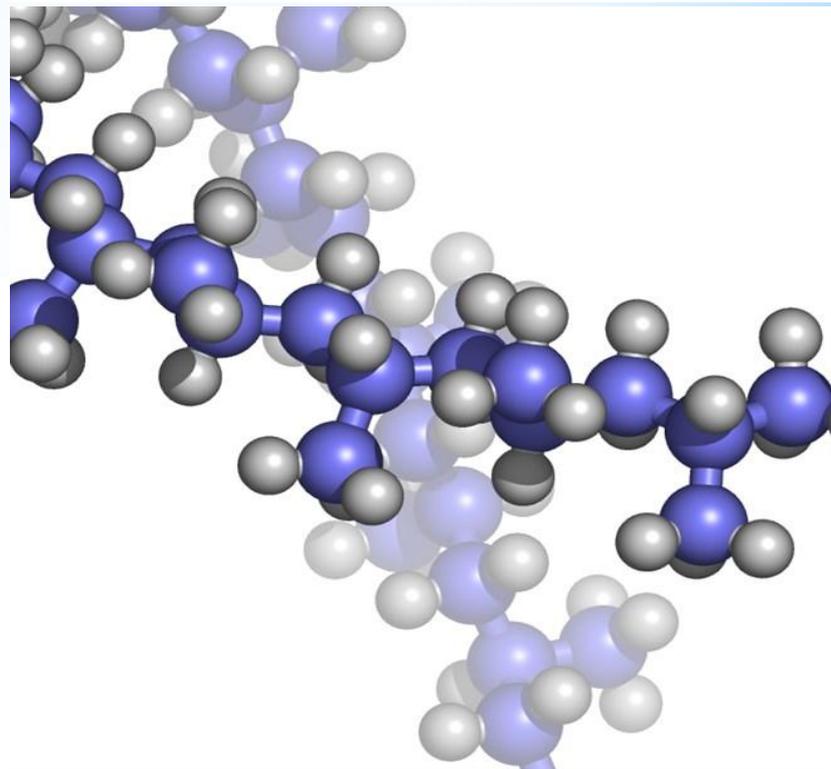
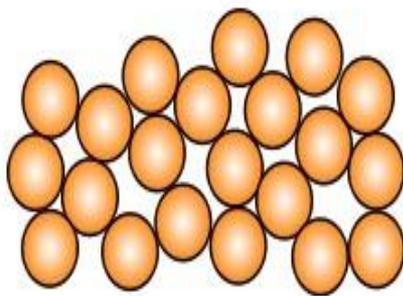
$T_{тек}$

Необратимые деформации (течение)

Кристаллическое состояние вещества



Аморфное состояние вещества



Сравнительный анализ поведения низкомолекулярных тел и полимеров с молекулярно-кинетических позиций

Низкомолекулярные соединения

**твердое
стеклообразное**

*молекулярная
подвижность
«заморожена»*

жидкое

вязкотекучее

*молекулярная
подвижность
«разморожена»*

$$T_{ст} = T_{тек}$$

температура

Полимеры

**твердое
стеклообразное**

*подвижность и
сегментов, и
макромолекулярных
клубков
«заморожена»*

$$T_{ст}$$

твердое

высокоэластическое

*подвижность
сегментов
«разморожена», а
подвижность
макромолекулярных
клубков «заморожена»*

$$T_{тек}$$

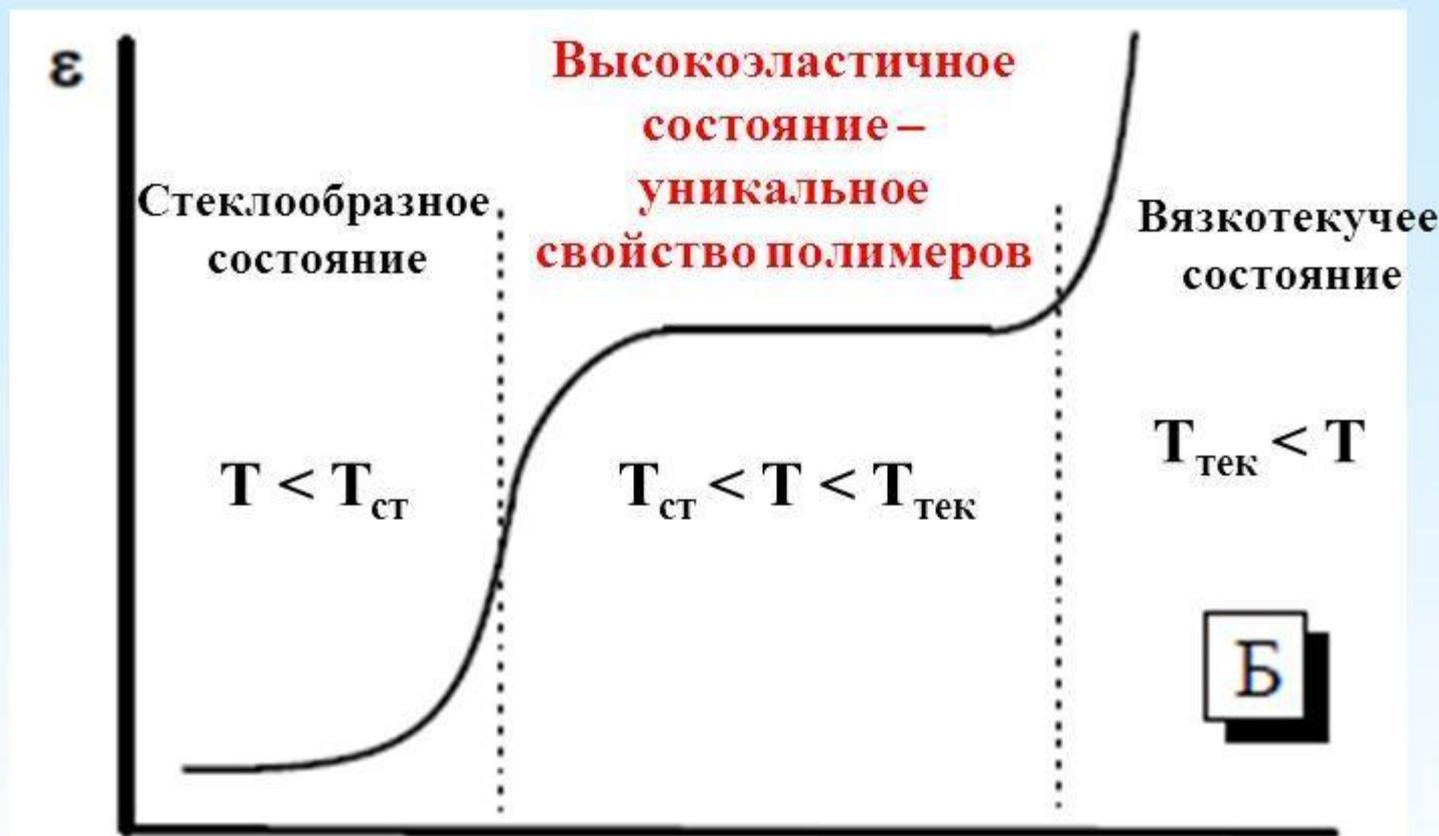
жидкое

вязкотекучее

*подвижность и
сегментов, и
макромолекулярных
клубков
«разморожена»*

температура

Термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров



Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E- велико

$T_{ст}$

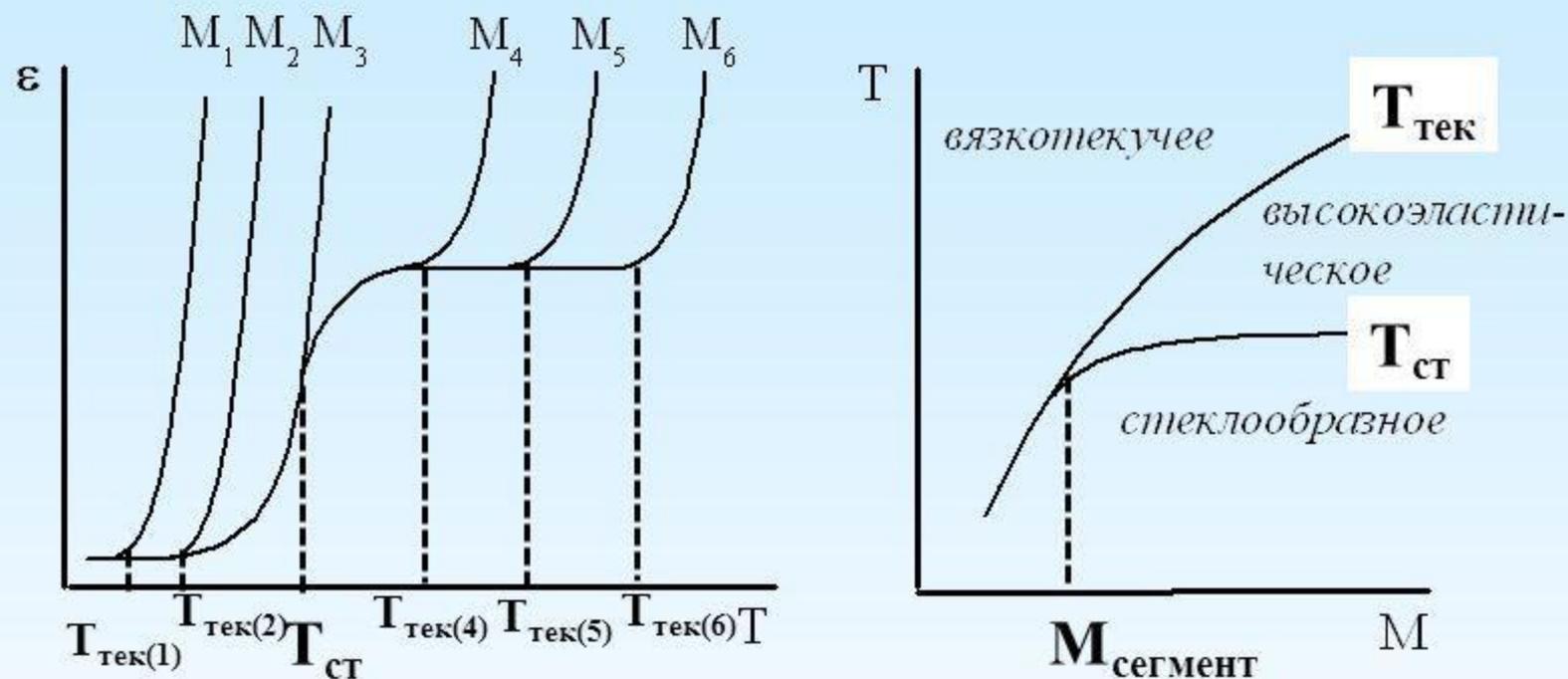
Большие по величине упругие обратимые деформации, E- мало

$T_{тек}$

Необратимые деформации (течение)

$T_{ст}$ – температура стеклования; $T_{тек}$ – температура текучести

Влияние молекулярной массы полимера на характер термомеханических кривых.



$M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$ молекулярная масса полимера одной и той же химической структуры

$$T_{ст(1)} < T_{ст(2)} < T_{ст(3)} = T_{ст(4)} = T_{ст(5)} = T_{ст(6)}$$

$$T_{тек(1)} < T_{тек(2)} < T_{тек(3)} < T_{тек(4)} < T_{тек(5)} < T_{тек(6)}$$

**Кристаллические полимеры*

Кристаллические полимеры, полимеры в кристаллическом состоянии; обладают большей прочностью, меньшей текучестью, способностью к образованию высокоориентированных структур, чем аморфные полимеры. Кристаллизация приводит к изменению оптических, тепловых, диэлектрических и других свойств полимеров.

Складки макромолекул в кристаллитах полиэтилена.

Наличие аморфной фазы — одна из особенностей *кристаллического состояния полимеров*.

При удалении растворителя из разбавленного раствора полимера в случае достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия макромолекулы могут ассоциироваться и при соответствующих термодинамических условиях происходит кристаллизация.

