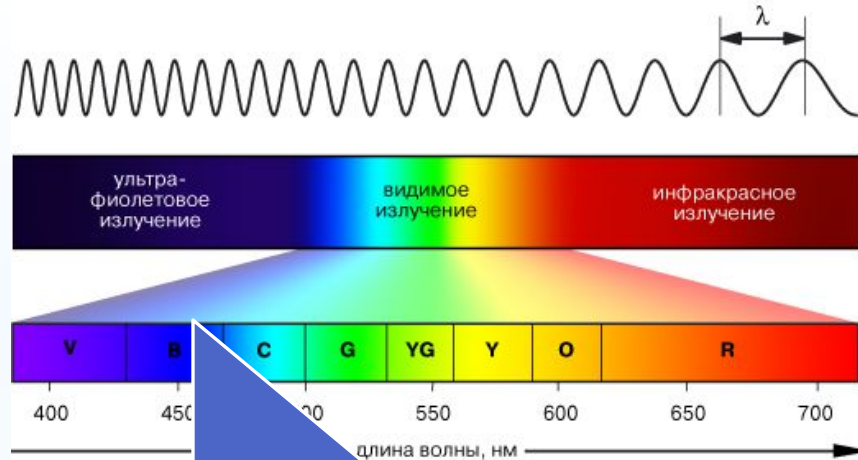


* Вязкоупруг ие свойства полимеров

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.

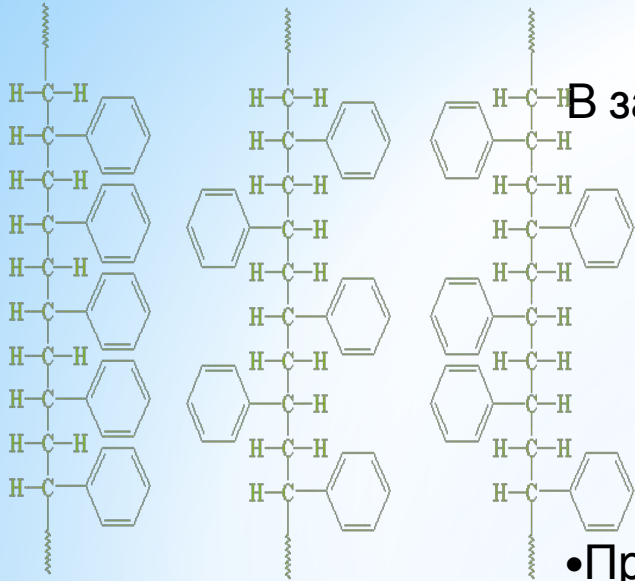
*** Инфракрасная
spectroscopie спектроскопия
полимеров касается интервала
частот 650–4000 см⁻¹ (15,4–2,5
мкм). Область частот 650–10
см⁻¹ называется **дальней
инфракрасной**,
а область 4000–12500 см⁻¹ –
ближней инфракрасной областью**

Физические состояния полимеров

В зависимости от строения и внешних условий полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях.

- Аморфное состояние полимера характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул.
- Кристаллическое состояние возможно лишь для стереорегулярных полимеров.

•Причем оно значительно отличается от упорядоченного кристаллического состояния низкомолекулярных веществ. Для полимеров характерна лишь частичная упорядоченность макромолекул, т.к. процессу кристаллизации препятствует длинноцепное строение макромолекул.



Isotactic Syndiotactic Atactic

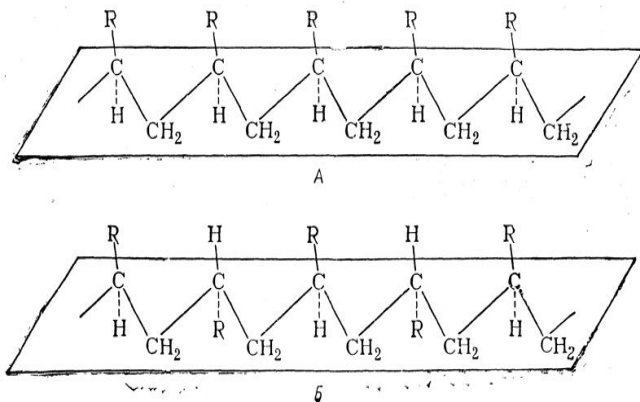
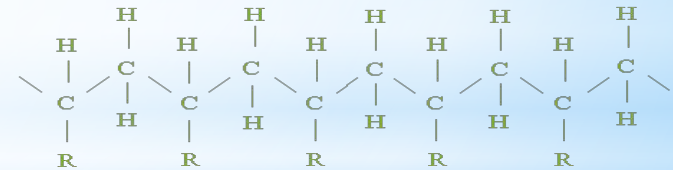
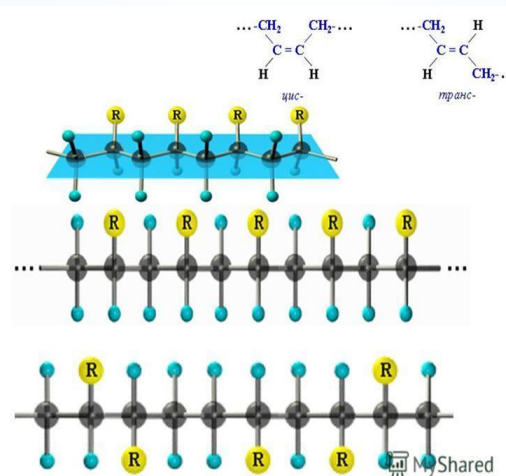
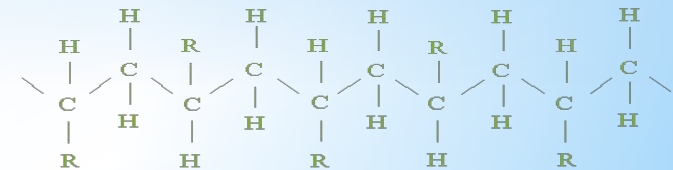


Рис. 22. Стереорегулярные полимеры:
А—изотактический; Б—синдиотактический.

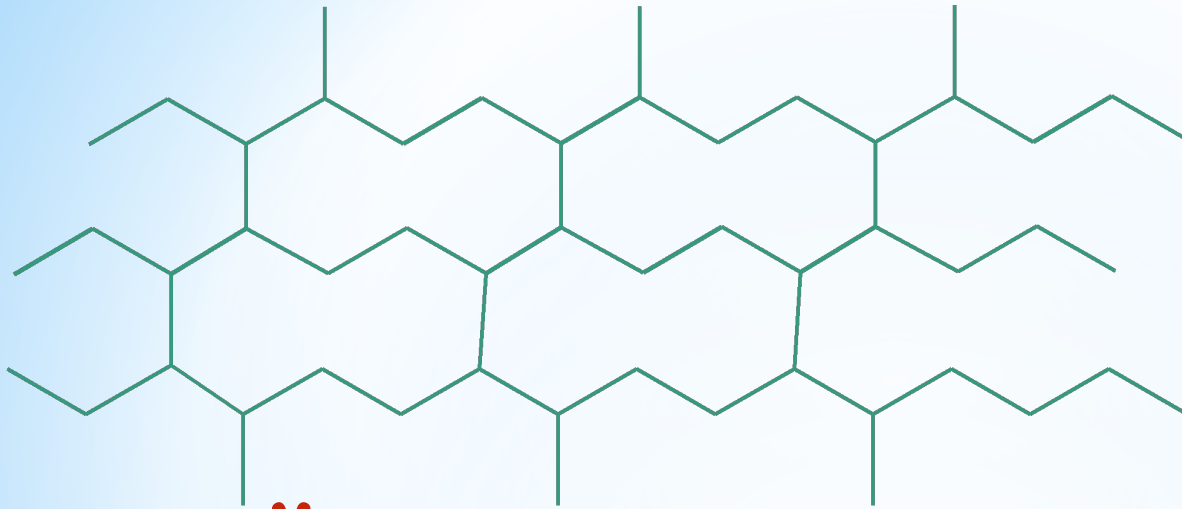


изотактический полимер



синдиотактический полимер

Сетчатый полимер



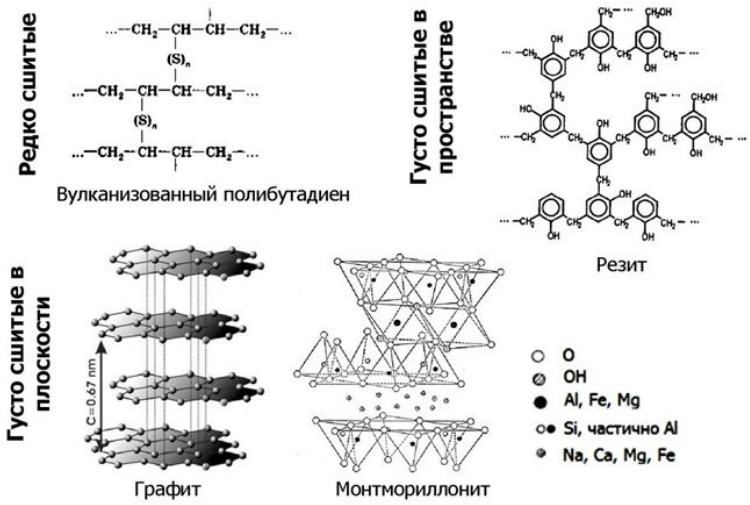
* СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

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.



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

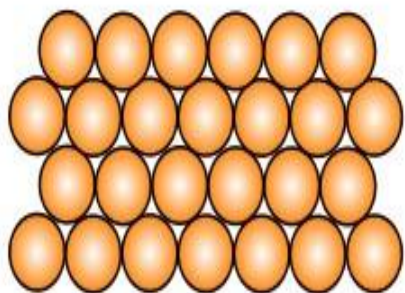
$T_{ст}$

Большие по величине упругие обратимые деформации, E -

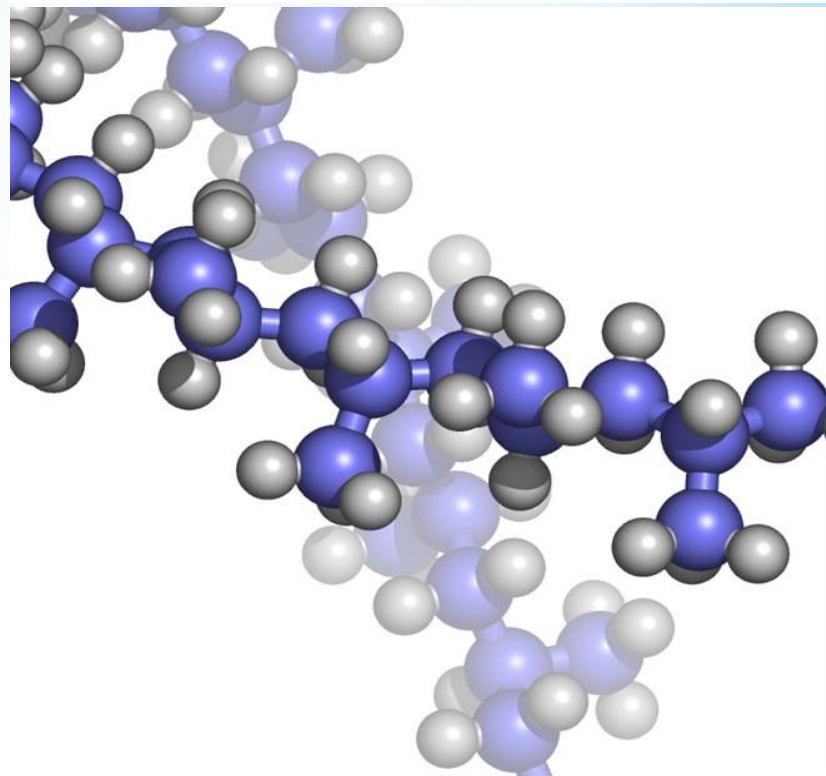
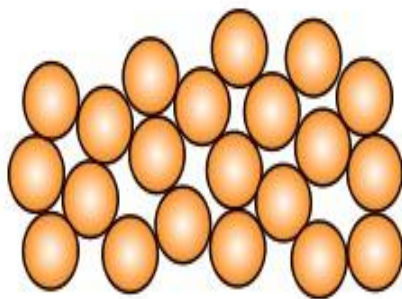
$T_{тек}$

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»*

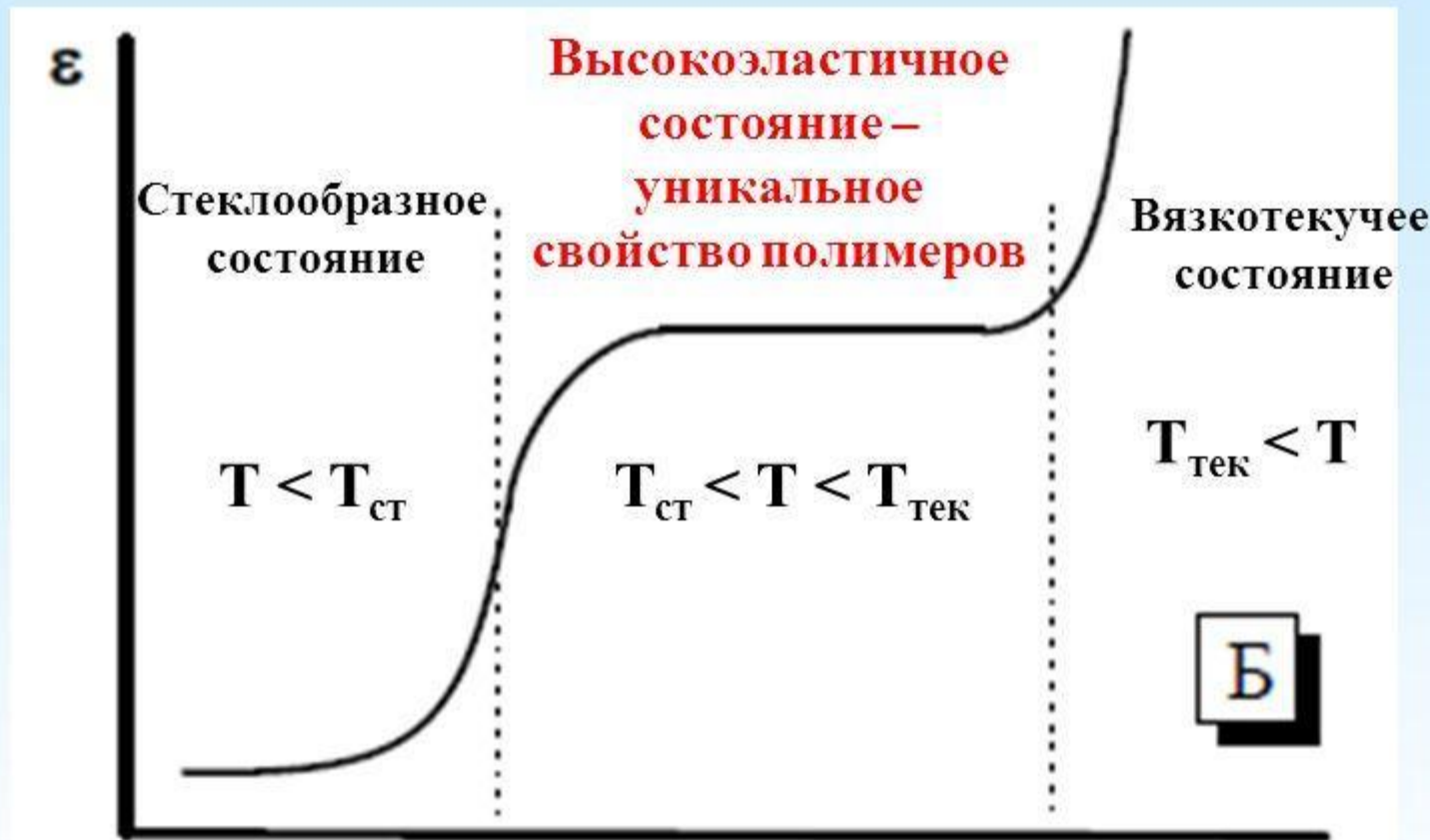
$$T_{тек}$$

**жидкое
вязкотекучее**

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

температура

Термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров



Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E- велико

$T_{ст}$

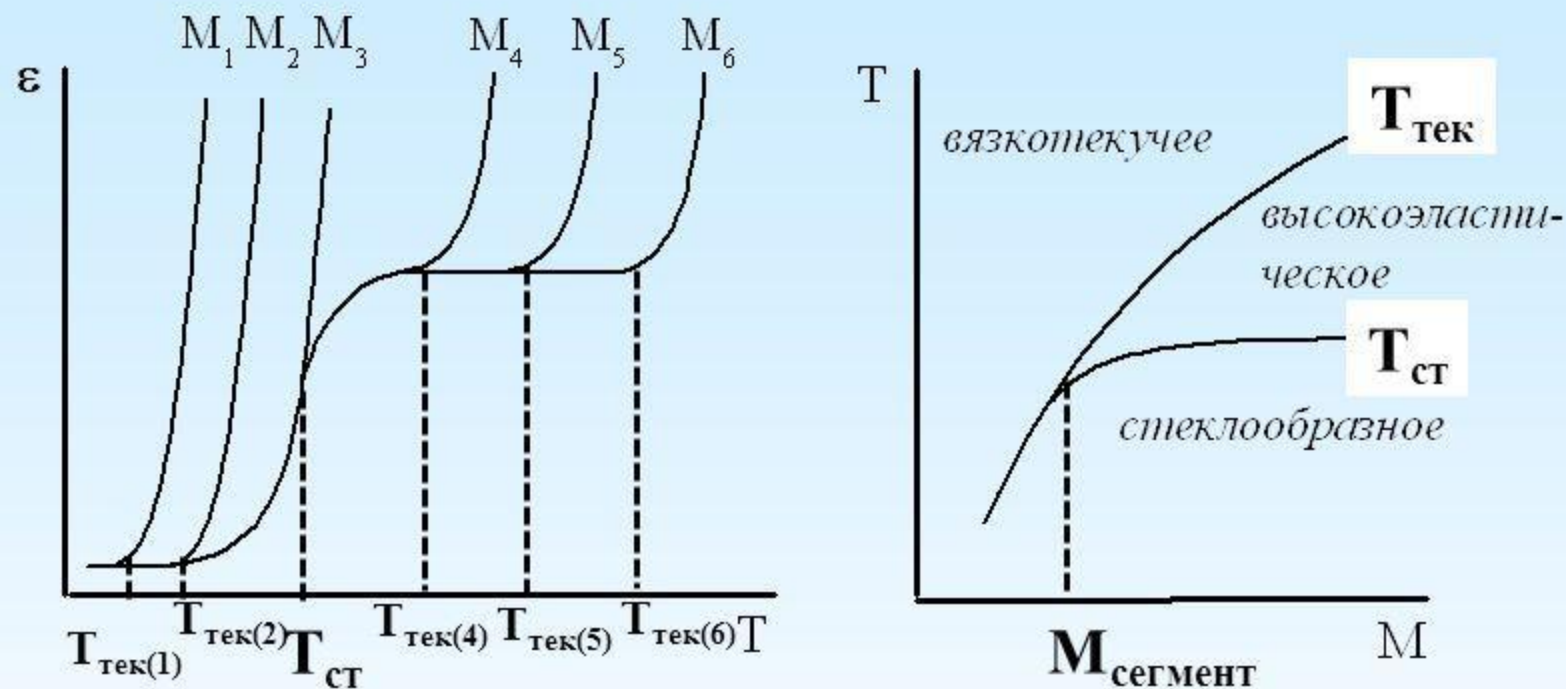
Большие по величине упругие обратимые деформации, E- мало

$T_{тек}$

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.

