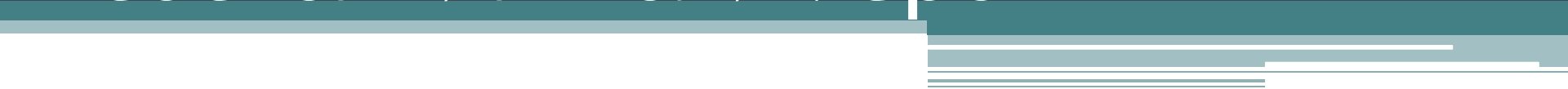


Фазовые и агрегатные состояния полимеров



Студент группы 7-13 КТ Аминов И.

- Понятия «фазовое» и «агрегатное» состояние не совпадают. Так, аморфные полимеры (жидкое фазовое состояние) по агрегатному состоянию могут быть как твердыми (стеклообразными или высокоэластичными), так и жидкими (вязкотекучими).



Фазовое состояние

- **Фаза** — это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества, отграниченных от других частей системы некоторой поверхностью (поверхностью раздела).

Фазовое состояние бывает двух видов:

- **Аморфным**
- **Кристаллическим**

Каждое из которых характеризуется тем или иным порядком внутри тела. Отнесение полимера к тому или иному фазовому состоянию определяется его внутренним состоянием, т. е. характером расположения макромолекул относительно друг друга — **структурой полимера.**

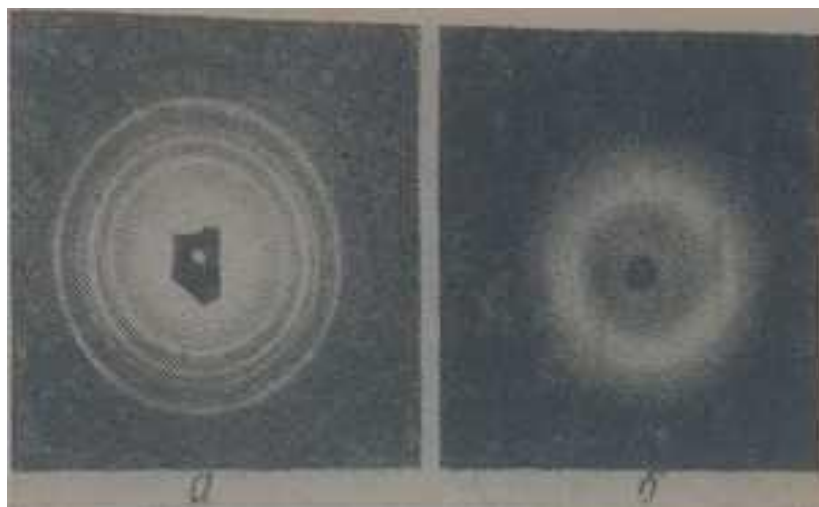


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического (а) и аморфного (б) полимеров

- **Аморфное состояние** (от греч. amorphos - бесформенный), конденсированное состояние вещества, главный признак которого - отсутствие атомной или молекулярной решетки, т.е. трехмерной периодичности структуры, характерной для кристаллического состояния. Аморфные тела изотропны, т.е. их свойства (мех., оптич., электр. и др.) не зависят от направления. Аморфное состояние обычно устанавливают, во-первых, по небольшому числу максимумов на дифракционной картине (как правило, 2-4) на фоне диффузного гало, для которых характерны большая полуширина и быстрое убывание интенсивности с ростом угла дифракции; во-вторых, по отсутствию в колебательном или электронном спектре расщеплений полос, связанных с симметрией структуры.

- **КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ**, характеризуется тем, что звенья макромолекул образуют структуры с трехмерным дальним порядком. Размер этих структур не превышает несколько мкм; обычно их называют кристаллитами. В отличие от низкомолекулярных веществ, полимеры никогда не кристаллизуются нацело, в них наряду с кристаллитами сохраняются аморфные области (с неупорядоченной структурой). Поэтому полимеры в кристаллическом состоянии называются **аморфно-кристаллическими** или **частично кристаллическими**.

I. Элементарная ячейка

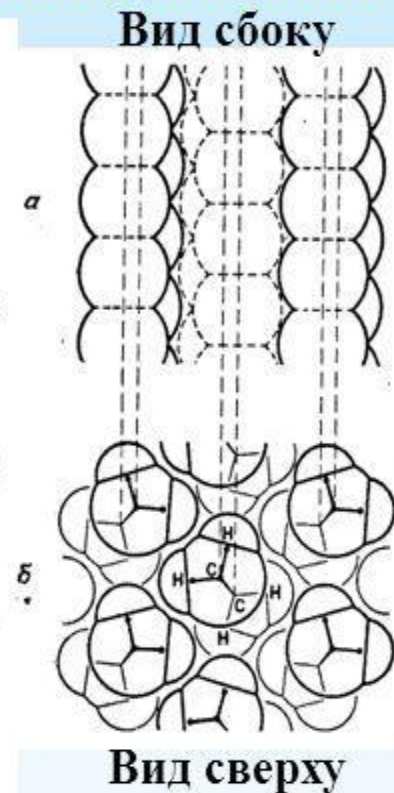
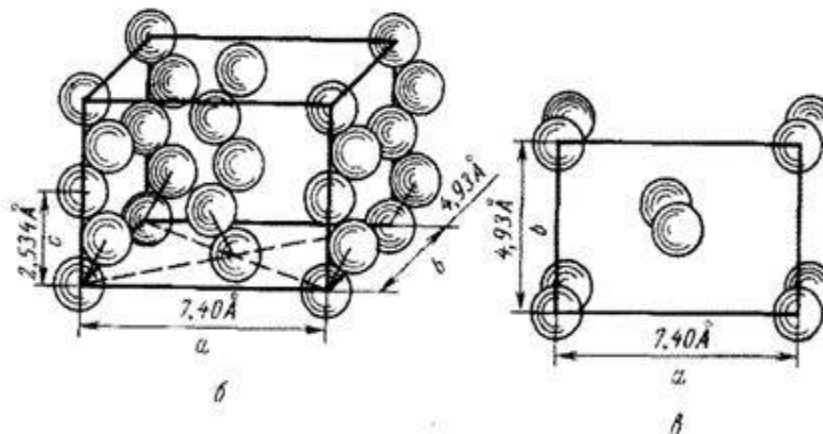
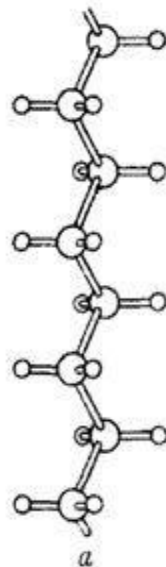
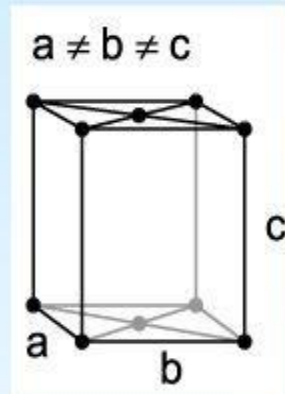


Рис. 3.5. Конформация цепи (а) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (б); в – проекция решетки на плоскость (ab).

Решетка – орторомбическая гранецентрированная, $a (0.74 \text{ нм}) \neq b (0.493 \text{ нм}) \neq c (0.2534 \text{ нм})$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

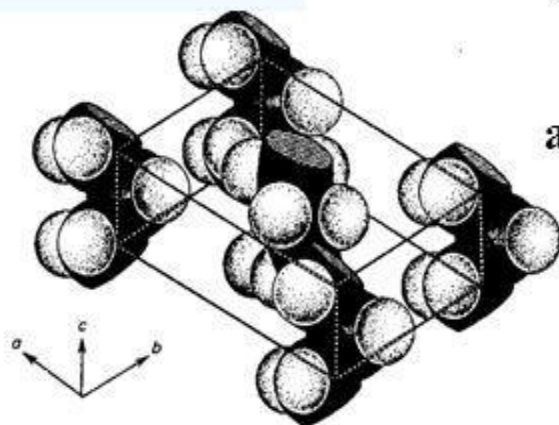


Рис. 10.1. Расположение участков пяти макромолекул полиэтилена в элементарной ячейке кристалла. Размеры ячейки:

$a = 0,741 \text{ нм}$; $b = 0,494 \text{ нм}$; $c = 0,255 \text{ нм}$

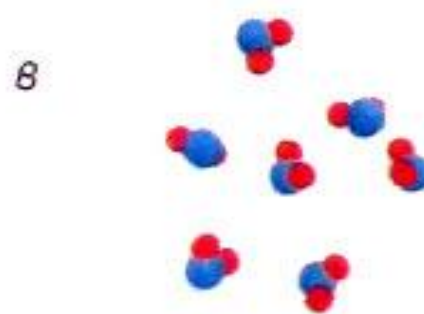
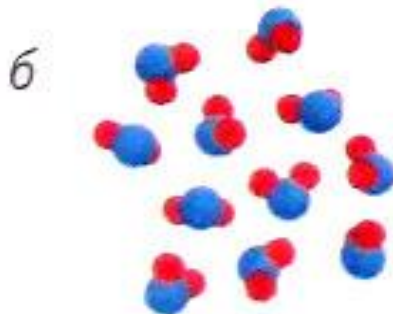
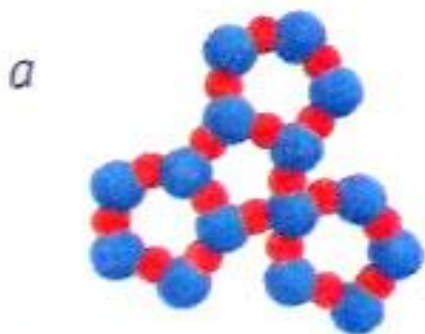
Агрегатные состояния

Для низкомолекулярных тел характерны три агрегатных состояния, различающихся характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки:

Газообразное

Жидкое

Твердое



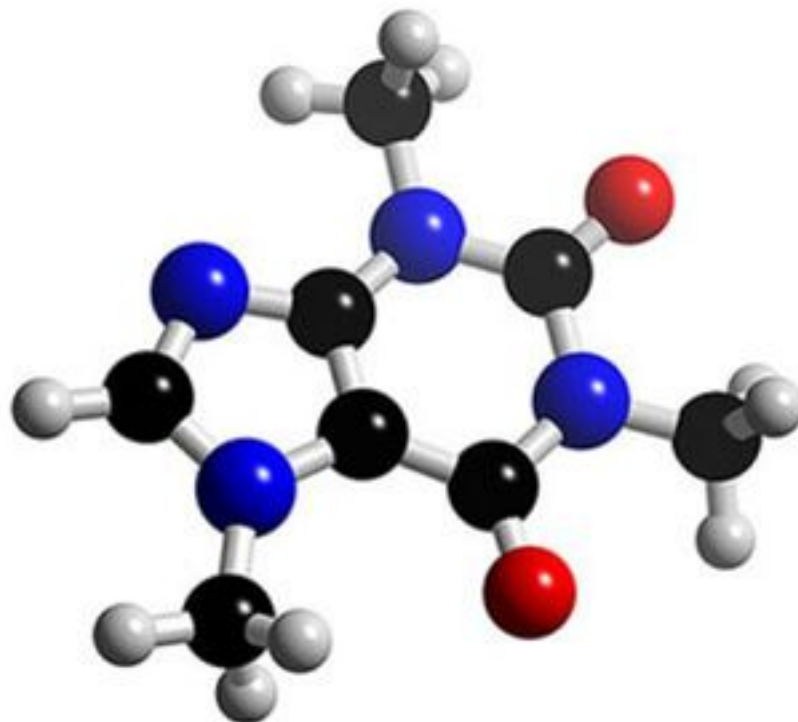
Три состояния вещества: а) твердое, б) жидкое, в) газообразное.

В отличие от низкомолекулярных веществ высокомолекулярные соединения существуют только в конденсированных состояниях, обусловливаемых их структурой:

- **Линейные и разветвленные полимеры** – в твердом и жидком состоянии
- **Пространственные (сетчатые)** – только в твердом

Твердое состояние

- Для твердого состояния **характерна** высокая плотность упаковки макромолекул и малые расстояния между ними. Поступательные и вращательные степени свободы макромолекул отсутствуют, и они совершают только колебательные движения с частотой 10^{12} — 10^{13} Гц. Такие полимерные тела оказывают значительное сопротивление попытке изменить их форму под действием внешних сил и запасают совершаемую над ними внешнюю работу в виде упругого потенциала.



Жидкое состояние

- **Жидкое агрегатное состояние характеризуется** более свободным движением макромолекул, которые обладают кроме колебательной также и поступательной степенью свободы, а по плотности упаковки близки к твердым телам. Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости постепенно перемещаются, поэтому жидкие тела легко меняют свою форму — текут уже под действием небольших напряжений.



Понятия «фазовое» и «агрегатное» состояние не совпадают. Так, аморфные полимеры (жидкое фазовое состояние) по агрегатному состоянию могут быть как твердыми (стеклообразными или высокоэластичными), так и жидкими (вязкотекучими). При этом упорядоченность структурных элементов в веществе характеризуют с помощью двух понятий: дальний и ближний порядок

Ближний и дальний порядок молекул

- Способность макромолекул аморфного полимера (в твердом или жидком состоянии) окружать себя одинаковым числом однотипно расположенных соседних макромолекул и называется **ближним порядком**, характерным для аморфных полимеров.
- **Дальним называют порядок**, при котором строго определенное расположение атомов, атомных группировок или макромолекул как целого соблюдается на расстояниях, во много (сотни и тысячи) раз превышающих собственные размеры этих структурных единиц.