

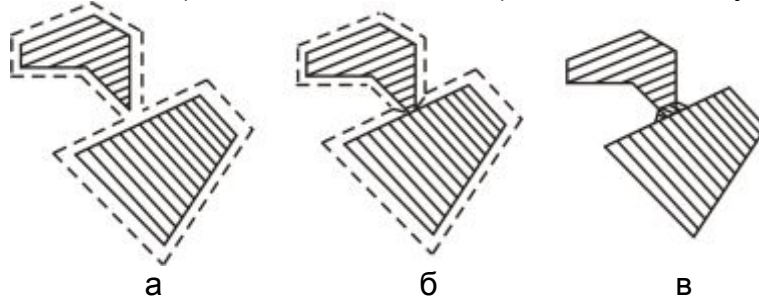
ЛЕКЦІЯ 12

Класифікація дисперсних систем по структурно-механічних властивостях

Структурно-механічні властивості дисперсних систем визначаються природою і величиною сил зчеплення частинок один з одним, а також кількістю міжчасткових контактів в одиниці об'єму системи.

Розрізняють три основних типи міжчасткових контактів.

1. *Коагуляційні рідинні контакти* (рис. а) виникають при зближенні частинок на відстань, відповідну вторинному мінімуму на потенційній кривій і здійснюються дальнюдіючими ван-дер-ваальсовими силами через тонкі прошарки дисперсійного середовища. Прошарок рідини перешкоджає подальшому зближенню частинок і обумовлює дуже незначну силу зчеплення (близько 10^{-11} – 10^{-12} Н) і відносно малу стійкість контактів.



Типи міжчасткових контактів в дисперсних системах:

а - коагуляційний контакт через сольватні оболонки; б - точковий контакт з проривом сольватної оболонки; в - утворення конденсаційного контакту.

2. *Сухі точкові контакти* між частинками (рис. б) можуть утворитися в місцях з найменш компенсованими молекулярними силами при розриві сольватної оболонки. Міцність таких контактів на порядок вище, ніж при наявності рідкої прошарку, тому і структура системи має набагато більшу міцність. Однак вони легко руйнуються при введенні в систему стабілізаторів, а якщо були утворені в процесі висушування - при змочуванні відповідної рідиною. Точкові контакти не завжди долаються броунівським рухом, але руйнуються при порівняно малих деформаціях системи.

3. *Конденсаційні*, або фазові, контакти є результатом переходу системи з точковими контактами в якісно новий стан (рис. в), відбувається фактично злиття двох частинок. Міцність зародкового фазового контакту значна, близько 10^{-7} – 10^{-8} Н, тому конденсаційні структури, що утворилися за участю фазових контактів, дуже міцні, але так само крихкі, як і речовина дисперсної фази.

Відповідно до теорії структурування всі структури в колоїдних системах розділяються на два типи: **коагуляційні** й **конденсаційно-кристалізаційні**.

Коагуляційні структури.

Найбільш сприятливими умовами для виникнення коагуляційних структур є часткова астабілізація системи, а також наявність в системі дисперсних частинок високої анізодіаметричності (відмінність розмірів по трьох осях). При цьому полегшується виникнення міжчасткових контактів на ділянках поверхні з найбільшими локальними значеннями поверхневої енергії. Такими ділянками є кути, ребра, кінці видовжених частинок.

Коагуляційне структуроутворення призводить до іммобілізації великих об'ємів дисперсійного середовища. Так, золи оксиду ванадію, в яких частинки дуже анізодіаметричні, утворюють студневидну систему вже при об'ємній частці, що становить 0,1%, а золи германата кальцію – навіть при 0,01%. Високодисперсні глинисті мінерали також легко утворюють просторові коагуляційні структури при об'ємній частці частинок, що

дорівнює 0,5-5%. Грубодисперсні системи структуруються при більш високих значеннях об'ємної частки: каолін - при 10-20%, крейда - при 25-50%.

Структури цього типу виникають і розвиваються в часі. Броунівський рух частинок сприяє виникненню все більшої кількості міжчасткових контактів, і система поступово зміцнюється (рис.). Процес відбувається при незмінній чисельній концентрації частинок, і підвищення міцності структури пов'язане тільки зі збільшенням числа контактів між частинками.

Оскільки кількість частинок в системі не нескінченно, то і число контактів, що виникають а отже, і міцність структури не можуть збільшуватися нескінченно. Якщо A - механічна характеристика системи, A_0 - відповідна характеристика дисперсійного середовища, $A^* = (A - A_0)/A_0$ - питоме значення даної властивості, то

$$A = A_{\max}^* \frac{b\tau}{1 + b\tau}, \quad (1)$$

де b - константа структуроутворення; A_{\max}^* - максимально можливе зміцнення системи при нескінченно великому часу структуроутворення τ_{∞} . Для визначення констант використовуємо рівняння (1) в лінеаризованій формі в координатах $\tau/A^* - \tau$ (рис.):

$$\frac{\tau}{A^*} = \frac{1}{A_{\max}^*} b + \frac{1}{A_{\max}^*} \tau. \quad (2)$$

Відрізок ординати при $\tau = 0$ дає значення b/A_{\max}^* , а $\text{tg}\alpha$ дорівнює коефіцієнту при τ , тобто $1/A_{\max}^*$. Вирішення цих двох рівнянь дозволяє визначити константи структуроутворення A_{\max}^* і b .

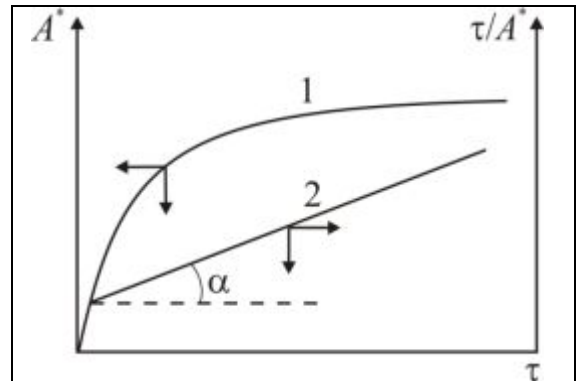
Коагуляційні структури мають незначну міцність і руйнуються при будь-якому збудженні системи - струшуванні, перемішуванні і т. д. Однак в стані спокою ці структури знову виникають, їх можна знову зруйнувати, і вони виникають знову (рис. 11.2.2). Стрілкою показаний момент руйнування структури, після чого вона відновлюється. *Здатність коагуляційних структур до ізотермічного оборотного руйнування-відновлення називається **тіксопропією**.*

Великий вплив на процес структуроутворення надають добавки ПАР. Стабілізація системи, що при цьому відбувається, може значно зменшити або повністю запобігти структуроутворенню. Однак у концентрованих системах ліофілізація поверхні частинок під впливом ПАР призводить до взаємного перекривання сольватних оболонок і підвищення міцності структури.

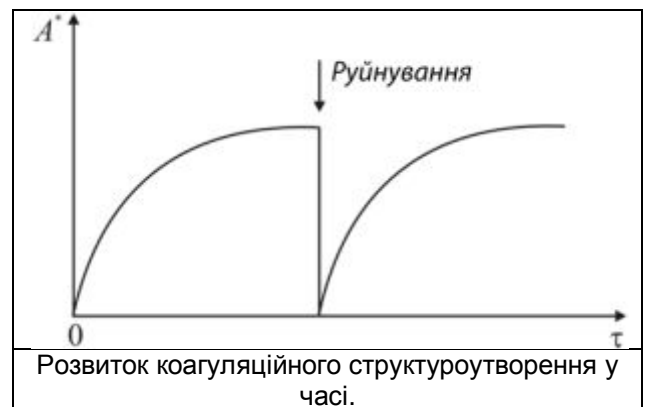
Зі збільшенням об'ємної частки ϕ дисперсної фази зростає число частинок в одиниці об'єму, а отже, і кількість контактів між частинками. Однак збільшення кількості міжчасткових контактів випереджає зростання числа структурних елементів (рис. а).

Тому зв'язок між механічною характеристикою структури і об'ємною концентрацією системи виражається статечним законом:

$$A = A_{\infty}^* \phi^{\alpha}, \quad (3)$$



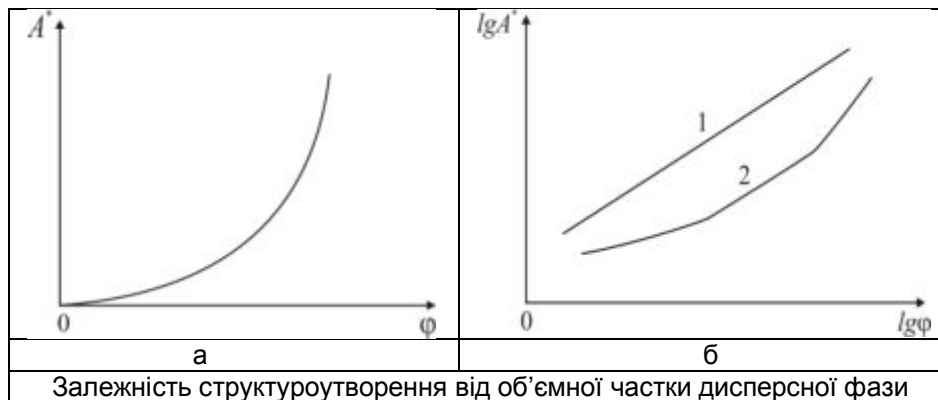
1. Розвиток просторового структуроутворення в часі
2. Те ж в координатах рівняння (2).



Розвиток коагуляційного структуроутворення у часі.

де A_{∞}^* – міцність структури масивного тіла з речовини дисперсної фази при $\varphi = 1$; α - константа структуривання. Логарифмування призводить до рівняння прямої:

$$\lg A = \lg A_{\infty}^* + \alpha \lg \varphi. \quad (4)$$



У координатах $\lg A - \lg \varphi$ експериментальні точки в широкому інтервалі φ розташовуються на загальній прямій, що дозволяє розрахувати константи структуривання даної дисперсної системи (рис. б, 1). Фізичний сенс константи α ясний з малюнка - це зміцнення системи при збільшенні об'ємної частки дисперсної фази в десять разів.

Залежно від глибини структуривання на графіках в координатах рівняння (4) можуть з'являтися злами, що свідчить про зміну механізму структуривання (рис. б, 2).

Конденсаційно-кристалізаційні структури.

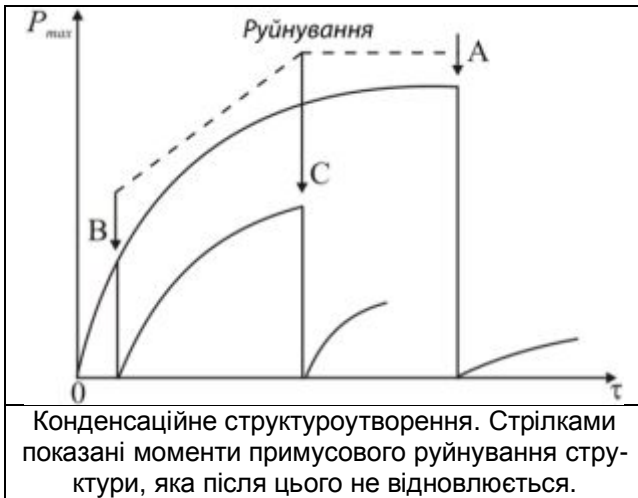
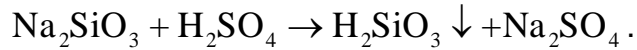
Конденсаційно-кристалізаційні структури, що виникають при безпосередньому контакті частинок дисперсної фази, як правило, отримують з коагуляційних структур при зменшенні товщини міжчасткових сольватних шарів і їх розриві. Спочатку утворюються так звані точкові (або атомні) контакти між частинками, коли площа контакту не перевищує площі кількох атомних осередків. Зв'язок в цих контактах крім ван-дер-ваальсових сил обумовлен а кож хімічними силами.

Різниця конденсаційних і кристалізаційних структур полягає в природі зв'язку між частинками. У конденсаційних структурах роль "містків" грають некристалічні продукти хімічних реакцій, наприклад продукти поліконденсації. Відповідно конденсаційні структури більш еластичні, ніж кристалізаційні. Освіта конденсаційно-кристалізаційних структур може відбуватися за різними механізмами. Реальні процеси структуривання протікають по кількох механізмів одночасно. Точкові, а потім і фазові контакти виникають при видаленні дисперсійного середовища або її зв'язуванні, наприклад при утворенні гідратів.

Можливий механізм утворення фазових контактів, обумовлений *пересиченням* або *переохолодженням* системи. Наприклад, на початковій стадії спікання пари речовини, що спікається, насичені по відношенню до частинок, будуть пересиченими в зоні контакту між частинками (негативна кривизна) відповідно до рівняння Кельвіна. Тому вони конденсуються в місцях контакту, і точкові контакти між частинками будуть переходити в фазові. Такий же механізм утворення фазових контактів може бути і в системах з рідким дисперсійним середовищем при наявності в ній розчинених речовин. Цікавий механізм, званий "сніжним". Коли частинки фази плавляться, то завдяки хорошему змочуванню рідина під дією капілярних сил прагне заповнити пори між частинками і йде всередину тіла, забезпечуючи їх зв'язування. Те ж саме відбувається для грудки снігу. Широке поширення для забезпечення контактів між частинками дисперсної фази набуло застосування сполучуючих матеріалів, які виступають в ролі дисперсійного середовища.

Конденсаційні структури утворюються з переохолоджених розплавів або пересичених розчинів, а також при стисненні контактуючих частинок.

Наприклад, прилив розчину кислоти до досить концентрованого розчину силікату натрію призводить до утворення нерозчинної кремнієвої кислоти:



Спочатку утворюється пересичений розчин, потім виникають високодисперсні частинки золю і на них конденсується інша кремнієва кислота. В процесі конденсації окремі частинки зростають – так утворюється **конденсаційна структура**, яка зміцнюється в часі до гранично великої величини (рис. , крива OA). Якщо виниклу структуру зруйнувати, наприклад, перемішуванням (точки B, C), вона знову повністю не відновлюється, а здатна лише до обмеженого структуроутворення, що визначається часткою конденсаційних контактів, які залишилися нереалізованими в попередньому циклі

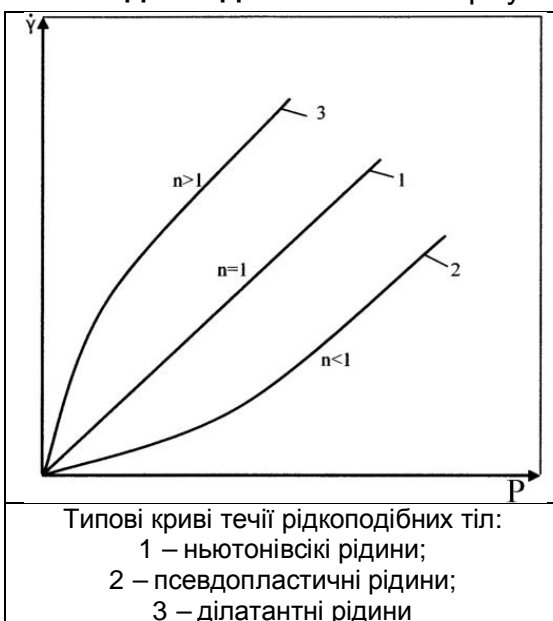
структуроутворення. Кінцева міцність такої структури набагато нижче, ніж в системі, що не піддавалася проміжному руйнуванню.

Шляхи досягнення конденсаційних контактів досить різноманітні. Для частинок з дуже пластичних матеріалів (свинцю) досить провести механічний підтиск. Для менш пластичних (заліза, міді) – клепку або пресування при високому тиску. Для крихких – спікання або ударні навантаження, при яких під дією високих температур і тисків поверхнева міграція молекул призводить до утворення моноліту (керамічні сплави – **кермети**).

Конденсаційні структури широко поширені в природі: більшість мінералів вулканічного походження, сланці, вапняки і т. п. Конденсаційними структурами є кістки тварин, раковини, панцири водних тварин.

Є класифікації тіл, засновані на їх реологічних властивостях. Відповідно до цих властивостей всі реальні тіла прийнято ділити на рідкоподібні (границя текучості дорівнює нулю, $P^* = 0$) і **твердоподібні** ($P^* > 0$).

Рідкоподібні тіла класифікують на **ньютонівські** й **неньютонівські рідини**.



Ньютонівські - системи, в'язкість яких не залежить від напруги зсуву і є постійною у відповідності із законом Ньютона.

Плин неньютонівських рідин не підкоряється закону Ньютона, їхня в'язкість залежить від напруги зсуву. У свою чергу, вони підрозділяються на **стаціонарні**, реологічні властивості яких не змінюються з часом, і **нестационарні**, для яких ці характеристики залежать від часу. Серед неньютонівських стаціонарних рідин розрізняють **псевдопластичні** й **ділатантні**. Типові залежності швидкості відносної деформації рідкоподібних тіл від напруги зсуву (**криві течії**, або **реологічні криві**) представлені на малюнку.

Загальну залежність швидкості відносної деформації від напруги зсуву можна виразити у вигляді статечної функції:

$$P = k\dot{\gamma}^n \quad (\text{модель Оствальда – Вейля})$$

де k і n – постійні, що характеризують дану рідкоподібну систему.

Якщо $n = 1$, рідина є ньютонівською і константа k збігається зі значенням ньютонівської в'язкості η (див. мал.). Таким чином, відхилення n від одиниці характеризує ступінь відхилення властивостей рідини від ньютонівської. Для псевдопластичних рідин ($n < 1$) характерне зниження в'язкості з ростом швидкості деформації зсуву (крива 2). Для ділатантних рідин $n > 1$ і в'язкість росте зі збільшенням швидкості деформації зсуву (крива 3).

Розмаїтість структур у реальних дисперсних системах не дозволяє чітко розділити їх. Безумовно, існує безліч проміжних станів систем. І все-таки запропонована П.А. Ребиндером класифікація структур дисперсних систем допомагає зв'язати механічні властивості тіл з їхньою будовою.

Розведені дисперсні системи з рівноосними частками звичайно являють собою ньютонівські рідини. До псевдопластичних рідин відносяться суспензії, що містять асиметричні частки, і розчини полімерів. У міру збільшення напруги зсуву частки суспензії поступово орієнтуються своїми більшими вісями уздовж напрямку потоку. Хаотичний рух часток змінюється на впорядкований, що веде до зменшення в'язкості. Ділатантні рідини зустрічаються рідко, їхні властивості характерні, для деяких керамічних мас. Ділатантне поведіння спостерігається в дисперсних системах з більшим вмістом твердої фази. При плинні таких дисперсних систем під дією малих навантажень дисперсійне середовище відіграє роль змащення, зменшуючи силу тертя й, відповідно, в'язкість. Зі зростанням навантаження щільне упакування часток порушується (система "розпушується"), об'єм системи трохи збільшується (збільшується межчастковий об'єм), що приводить до відтоку рідини в розширені ділянки й недолику її для змащення часток, тобто в'язкість зростає.

Твердоподібні дисперсні системи підрозділяють на **бінгамівські** й **небінгамівські**. Їхнє поведіння описується загальним рівнянням:

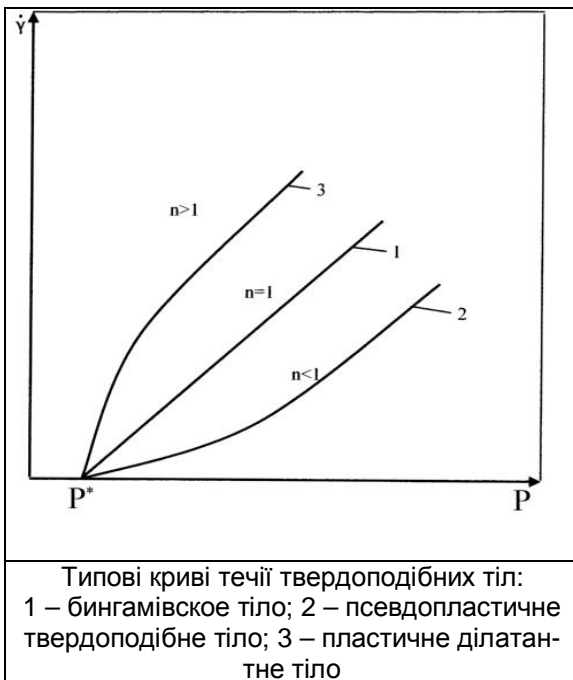
$$P = P^* + k\dot{\gamma}^n$$

При $n = 1$ рівнянню відповідає бінгамівське тіло; $n > 1$ – пластичне ділатантне тіло й $n < 1$ – псевдопластичне твердоподібне тіло.

Необхідно відзначити, що твердоподібні й рідкоподібні тіла відрізняються не тільки наявністю або відсутністю межі текучості, але й певним поведінням при розвитку деформації. Для структурованих рідин з ростом навантаження характерний перехід до ньютонівської течії, що відповідає гранично зруйнованій структурі; для твердоподібних тіл збільшення навантаження приводить до розриву суцільності тіла і його руйнуванню. Є безліч систем, що володіють проміжними структурно-механічними властивостями.

За реологічними властивостями до бінгамівських твердоподібних систем дуже близькі

промивні рідини, шлами, олійні фарби т.д. Вони відрізняються невеликою границею текучості, а при розвитку деформації поведуться як структуровані рідини. Такі системи відносять до неньютонівських рідин.



Для типових твердоподібних тіл характерна значна границя текучості. Крихке тіло руйнується при навантаженні, що менше границі текучості (межі пружності). У більшості реальних твердих тіл пластичні деформації розвиваються при всіх навантаженнях, але часто в області малих навантажень ними можна знехтувати. Таким чином, **розподіл твердих тіл на пружні, пластичні й крихкі** також до відомого ступеня **умовно**, тому що характер деформації залежить від умов, типу напруг, тривалості їхньої дії й інших факторів. До крихких твердоподібних тіл можна віднести неорганічні матеріали типу бетонів, кераміки та ін. Metали й сплави мають пластичні властивості. Високоеластичний й вязкотекучий стани більше характерні для **полімерів**.

Сучасну епоху часто називають століттям атома й полімерів, тому що проникнення пластмас, синтетичних волокон, еластомерів в усі сфери матеріальної культури обумовило бурхливий розвиток хімії ВМС. Наука про полімери стала розвиватися як самостійна область знання до 1940 р. і сформувалася як єдине ціле в 50-х роках, коли була усвідомлена роль полімерів у розвитку технічного прогресу й життєдіяльності біологічних об'єктів.

На початковому етапі розвитку колоїдної хімії розчини полімерів були віднесені до колоїдних систем, тому що вони мають наступні **загальні властивості**:

1) тепловий рух часток розчиненої речовини, схоже із броуновским рухом мицелл у золях;

2) низькі швидкості дифузії й низькі величини осмотического тиску в порівнянні із щирими розчинами навіть при значних масових концентраціях розчиненої речовини;

3) здатність часток дисперсної фази до коагуляції при додаванні електролітів, зміні температури й т.д.;

4) частки дисперсної фази не проходять через пори напівпроникних мембран;

5) близький і ступінь дисперсності речовини в колоїдах і розчинах ВМС.

Однак, розчини ВМС володіють і рядом відмінностей від гідрофобних колоїдів:

1) набагато більше стійкі;

2) утворюються мимовільно, не вимагаючи обов'язкової присутності стабілізаторів;

3) для коагуляції (висадження) полімеру з розчину потрібно електроліту в сотні разів більших кількостях;

4) після висадження полімеру з розчину за допомогою електроліту осад легко розчиняється в чистому розчиннику.

Довгий час ці особливості розчинів ВМС пояснювалися високою спорідненістю дисперсної фази до розчинника, що знайшло відбиття в первісному історично сформованій назві розчинів полімерів – **ліофільні золі**. На сучасному етапі, однак, доведено, що сольватація не єдина причина високої термодинамічної стійкості розчинів ВМС. **Реальна причина криється у відсутності поверхні розподілу між речовинами дисперсної фази й дисперсійного середовища.** Це приводить до висновку про те, що **розчини ВМС – гомогенні системи, які можна віднести до істинних розчинів.** Частиками дисперсної фази в них є не міцели (як у **ліофобних золях**), а окремі макромолекули, по своїх розмірах порівнянні з міцелами. Саме тому термін «ліофільний золь» для розведених розчинів ВМС є принципово неприйнятним.

Полімери (ВМС) являють собою особливий клас хімічних сполук, специфіка властивостей яких обумовлена великою довжиною, ланцюговою будовою й гнучкістю складових їхніх макромолекул.

Макромолекула - сукупність атомів або атомних груп, різних або однакових по складу й будові, з'єднаних хімічними зв'язками в лінійну або розгалужену структуру досить високої молярної маси порядку 10^4 – 10^6 г/моль.

Найменше багаторазово повторюване угруповання атомів у ланцюзі називається **елементарною ланкою** (або структурною одиницею) **полімеру**. Число елементарних

ланок макромолекули – **ступінь полімеризації** (n), що залежить від ряду факторів (умов одержання, будови елементарної ланки...). Тому кожний полімер характеризується своїм ММР (молекулярно-масовим розподілом), у якому враховується число макромолекул з певними M і n серед загального числа молекул. Як правило, використовують середню молекулярну масу полімеру:

$$M (\text{полімеру}) = nM (\text{елементарної ланки})$$

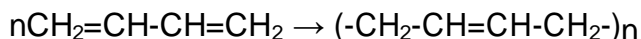
Методи одержання ВМВ

Основними способами одержання полімерів є **полімеризація** або **поліконденсація** низькомолекулярних структур (мономерів).

Полімеризація: $n_1(\text{мономер}_1) \rightarrow (\text{полімер}_1)$

У складі тільки мономер, узятий n раз.

Процес полімеризації супроводжується розривом кратних (подвійних або потрійних) зв'язків у мономерах і не супроводжується виділенням низькомолекулярних побічних продуктів, наприклад:



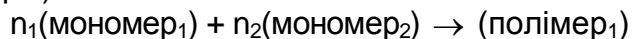
По своїй суті полімеризація - це реакція приєднання, здатна протікати як по радикальному, так і іонному механізмам.

Поліконденсація:

$n_2(\text{мономер}_2) \rightarrow (\text{полімер}_2) + (\text{низькомолекулярні речовини, «конденсат» } (\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{HCl}, \dots))$

Поліконденсація - процес утворення ВМС із мономерів за допомогою взаємодії функціональних груп, які в них утримуються, що супроводжується виділенням низькомолекулярного побічного продукту - конденсату.

Третій (специфічний спосіб) – **сополімеризація**(один з найбільш перспективних для одержання полімерів):



Класифікація ВМС може бути зроблена по різних ознаках, що не виключають, а доповнюють одна одну.

У самому загальному плані найбільш істотними представляються наступні класифікаційні ознаки:

По походженню:

1. Органічні

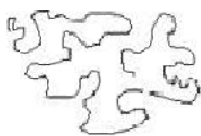
1.1 Природні (є продуктами життєдіяльності тваринних і рослинних кліток): Білки (желатин, казеїн, вовна); полісахариди (целюлоза, крохмаль); натуральний каучук і гутаперча; нуклеїнові кислоти.

1.2 Штучні (є продуктами хімічної модифікації природних полімерів, що істотно не змінює характер зв'язків між елементарними ланками і їхньою природою, а зводиться до введення в макромолекули різних замісників або функціональних груп, відсутніх у вихідній речовині, що надають йому специфічні властивості (гума, різні ефіри целюлози...).

1.3 Синтетичні полімери в природі відсутні, вони виходять штучним шляхом з відповідної сировини (як правило, продуктів переробки нафти й супутних газів) і становлять найбільш численну групу ВМС (поліетілен, поліпропілен, тефлон, лавсан, поліхлорвініл, капрон, нейлон...)

2. Неорганічні: пластична сірка (губчата маса, одержувана шляхом виливання розплаву сірки у воду); **слюда** (лусочки, що містять упаковані атоми вуглецю); **алюмосилікати** (глини); **графіт і алмаз**.

По топології (геометрії кістяка) макромолекули полімери підрозділяють на:
лінійні – основний ланцюг макромолекул яких складається з повторюваних ланок, з'єднаних один з одним у лінійну конструкцію.



розгалужені полімери, що складаються з макромолекул, основний ланцюг яких, на відміну від лінійних, містить довільно розташовані бічні відгалуження довжиною від декількох атомів до розмірів основного ланцюга.



зшиті або **сітчасті** полімери, що складаються з макромолекул, що утворюють просторову сітку, що охоплює весь зразок. У зшитих полімерах макромолекули багато в чому втрачають свою індивідуальність, тобто поняття «макромолекула» втрачає свій звичайний зміст і здобуває деяку умовність, тому що весь зразок такого полімеру являє собою одну величезну тривимірну молекулу. Як приклади таких ВМС можна при-



вести **фенолформальдегідні смоли, гуму, ебоніт**.

Для **природних** полімерів характерні лінійні ланцюги, розгалужені ланцюги, просторові ланцюги. Для неорганічних полімерів - тільки просторові структури.

Лінійні ланцюги - висока еластичність (здатність до оборотних деформацій);

Розгалужені й просторові - твердість, деформації при більших напругах, необоротні деформації; полімери з розгалуженими ланцюгами - в основному тверді нерозчинні речовини.

По хімічному складу основного макромолекулярного ланцюга полімери розрізняють:

а) **карболанцюгові** полімери, що містять у головному ланцюзі тільки атоми вуглецю: $-C-$

б) **гетероланцюгові** полімери, що містять у головному ланцюзі крім атомів вуглецю також гетероатоми, $-C- + O, S, P, N$

в) **елементорганічні** полімери (замість вуглецю можуть бути Si, Al, Ti, B, Pb, Sn, Sb)

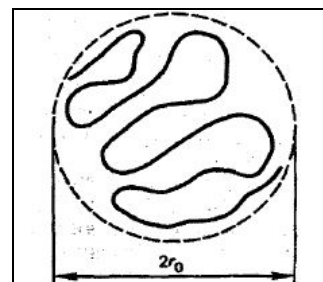
Специфічні властивості полімерів обумовлені, головним чином, двома особливостями:

1) **існуванням двох типів зв'язків** – **хімічних** (ковалентних, енергія яких порядку сотень кДж/моль), що з'єднує атоми в ланцюзі, і **міжмолекулярних** (з енергією порядку одиниць (десятьків) кДж/моль), що зв'язують між собою макромолекулярні ланцюги.

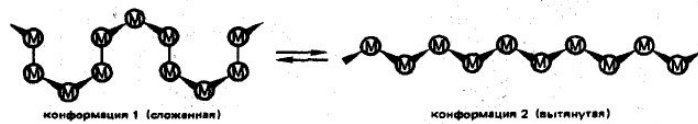
Саме тому до полімерів недоцільно відносити структури типу алмаза, де всі зв'язки хімічні, і, навпаки, можна вважати неорганічними полімерами графітові структури;

2) **гнучкістю ланцюгів полімерів**, що обумовлена внутрішнім обертанням їхніх ланок, завдяки чому макромолекула приймає різні **конформації**. Під конформаціями макромолекул ВМС розуміють енергетично нерівноцінні форми молекул, що виникають при простому повороті ланок без розриву хімічних зв'язків; вони відрізняються від **конфігурацій**, взаємний перехід яких можливий лише шляхом розриву хімічних зв'язків і утворенням нових (стереоізомери).

При переході конформацій одна у одну макромолекули можуть або згортатися, утворюючи **глобули** й статистичні клубки, або випрямлюватися й укладатися в орієнтовані структури – **пачки**.



Глобула ВМС: r_0 – радіус сфери, що описує глобулу



Перехід молекули ВМС зі складеної у витягнуту конформацію

Внаслідок теплового руху ланок найбільш імовірною конформацією молекули ВМС є **клубок** або **глобула**.

Слід також зазначити, що **гнучкість є функцією багатьох змінних**. Вона зменшується зі збільшенням числа полярних груп, ростом щільності просторової сітки (матриці) і зі зменшенням температури.

Причиною високої еластичності є **особливість будови (гнучкість ланцюгів і блоків, з яких складаються ланцюгові молекули)**.

Для більше повного розуміння зв'язку між будовою й властивостями необхідно розглянути **фазові й фізичні стани ВМС**, оскільки **поняття агрегатного стану незастосовно до полімерів, які не можуть перебувати ні в істинно твердому стані, ні в газоподібному**; їх можна віднести до структур конденсаційно-кристалізаційного типу. Для опису полімеру доцільно використовувати подання про **фазовий стан речовини**. Поняття фази в цьому випадку застосовується в структурному змісті й характеризується порядком взаємного розташування молекул. Відповідно до цим будь-яку речовину – низькомолекулярне або ВМС – перебуває в одному із трьох фазових станів: **кристалічному, аморфному** або **газоподібному** (останнє для ВМС практично відсутній). У кристалічному стані макромолекули ВМС утворюють одноманітно складені надмолекулярні утворення (стрижки, пластинки, сфери), усередині яких у макромолекул однакова конформація (дивися малюнок 4 а).

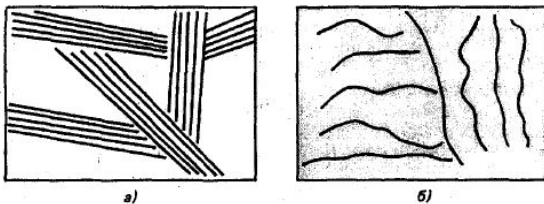


Рис. 4. Кристалічне (а) і аморфне (б) стан макромолекул

В аморфних полімерних речовинах надмолекулярні утворення являють собою просторові структури з хаотично складених макромолекул у різних конформаціях (дивися малюнок 4 б).

Якщо частина атомів Н у углеводородних ланцюжках полімеру замінити на полярні атоми (Cl, Br, COOH, OH), зменшується кількість ступенів волі обертання й полімери стають твердими. Якщо треба повернути (збільшити) гнучкість (еластичність) полімеру, то:

1. Застосовують пластифікатори (це низькомолекулярні в-ва, що проникають між молекулами полімеру й розсовують його ланцюжки, чим і збільшують пластичність). Це **зовнішня** пластифікація.
2. Застосовують сополімеризацію – для забезпечення чергування гнучких і твердих мономерів ланцюгів (пачки, упорядковані лінійними ділянками). Або (з іншої сторони) – кристалічна фаза розділяється аморфними фазами. Пачки можуть утворювати сетки. Це **внутрішня** пластифікація.

Біля 70-80% полімерів одержують саме в кристалічній формі; як приклад аморфних ВМС можна привести широко розповсюджені **полістирол** і **поліметилметакрилат**.

Аморфний фазовий стан лінійного полімеру залежно від температури має 3 **фізичні стани**:

- пружно-тверде (склоподібне),*
- високоеластиче (каучукоподібне) і*
- пластичне (в'язкотекуче).*

Взаємні переходи цих станів супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру й зображуються у вигляді термомеханічних кривих.



Термомеханічна крива

На малюнку наведена залежність відносної деформації $\Delta l/l$ від температури для лінійного полімеру. Деформація виражена відношенням збільшення довжини Δl зразка полімеру при накладенні навантаження до вихідної довжини l того ж зразка. На кривій чітко розрізняються 3 області I, II, III, границями між якими служать два характерних значення температури: T_c – температура скловання й T_t – температура течії.

Область низьких температур I відповідає склоподібному (пружно-твердому) стану полімеру, що є твердим і майже не деформується. При підвищенні температури до T_c стає можливим поворот ланок навколо зв'язків C-C, ланцюги стають гнучкими, у них починає проявлятися мікроброунівський рух і полімер переходить у високоеластичний (каучукоподібний) стан (область II). В інтервалі температур від T_c до T_t проявляється така коштотна властивість, як еластичність. **Еластичністю називають здатність полімеру до оборотної деформації.** Властивість еластичності пов'язана з тим, що між ланцюгами полімеру зберігаються міжмолекулярні зв'язки по всій їхній довжині, тому ланцюги не можуть переміщатися друг щодо друга, але вони здобувають гнучкість за рахунок рухливості окремих ділянок ланцюга. Такий стан сприяє легкій деформуемості полімеру, тобто більшим значенням подовження Δl .

У різних полімерів інтервал $T_c - T_t$ і абсолютні значення цих температур не однакові. Тим часом температура скловання характеризує таку важливу властивість, як **морозостійкість**. Морозостійкі матеріали зберігають еластичність при низьких температурах. Чим нижче T_c полімеру, тим більше він морозостійкий. Наприклад, для натурального каучуку $T_c \approx -70^\circ \text{C}$, для нейлону $T_c \approx 47^\circ \text{C}$.

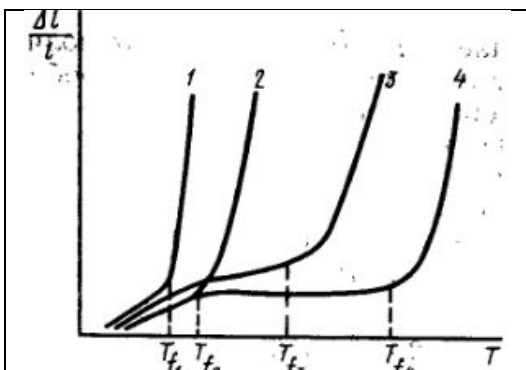
При подальшому нагріванні зразка полімеру він досягає температури течії T_t , що означає перехід у в'язкотекучий стан (область III). Це обумовлено ослабленням міжмолекулярної взаємодії ланцюгів у результаті підвищення їхньої кінетичної енергії. Під дією прикладеного зусилля макромолекули взаємно зміщуються й після зняття навантаження не вертаються у вихідний стан. Полімер деформується необоротно.

Здатність полімеру до необоротної деформації називають пластичністю.

Необоротну деформацію, що полягає в поступовому переміщенні ланцюгів окремими ділянками відносно один одного, називають **пластичним плином**. При такому плинні порушуються міжмолекулярні зв'язки між ланцюгами.

Характер термомеханічних кривих залежить не тільки від природи полімеру, але й від його молекулярної маси, тобто від числа ланок у макромолекулі. Залежності деформації від температури для лінійного полімеру з різним числом ланок у ланцюзі не ідентичні (мал.).

Як видно, температура скловання майже не залежить від загальної довжини ланцюга (і для всіх кривих на малюнку має значення T_{f1}). Це можна пояснити тим, що в процесі нагрівання T_c відповідає



Залежність деформації від температури для полімерів з різним числом ланок n у ланцюзі: крива 1 для $n = 100$; крива 2 для $n \approx 1000$; крива 3 для $n \approx 10000$; крива 4 для $n = 60000$

дає появі обертового руху ланок ланцюга, але майже не пов'язана з міжланцюговими взаємодіями. Температура течії T_t , що відповідає початку руху полімерних ланцюгів, виявляється в сильній залежності від довжини ланцюга. При числі ланок ланцюга близько 100 T_t практично збігається із T_c . Це означає, що полімерам з короткими ланцюгами властиві тільки два стани: склоподібне й в'язкотекуче. У міру росту довжини ланцюга збільшується інтервал температур $T_c - T_t$, підсилюються еластичні властивості полімеру. Як показали роботи засновника радянської школи хімії полімерів академіка В. О. Каргіна, залежність між ступенем полімеризації й величиною інтервалу $T_c - T_t$ настільки явна, що її можна використовувати для визначення молекулярної маси полімерів, причому цей метод не вимагає розчинення полімеру.