

Секция 2

1. А.В. Почивалов, Л.К. Мизеровский, С.Н. Козлов. Физико-химические основы процесса формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции. Текстильная химия, 1997, №2, 57 – 61.
2. E.S. Bokova, G.M.Kovalenko, A.V. Lavrent'ev, M.V. Kalinin. Targeted control of the structure formation process in production of new synthetic leathers. Fibre Chemistry, 2015, vol. 46, Issue 4, 312-316.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Киселевич В.В.

*Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Гомель, Белоруссия
valentinkis@list.ru*

Выполнен анализ изобарических температурных смещений структурно-химических равновесий полимерных стеклообразующих веществ, опирающийся на следующие допущения. 1) Состояние полимерного вещества полностью определяется двумя внешними параметрами (температурой T и давлением p) и одним внутренним параметром – координатой структурного превращения ξ , характеризующей степень полноты изменений в структуре полимера, связанных со смещением равновесия его низко- и высокотемпературных фаз при изменении внешних параметров. 2) Энтропии и энтальпии реальной кристаллической и гипотетической высокоэластической фаз полимера при $T \rightarrow 0$ К равны. 3) Полимерное вещество стремится к достижению энергетического состояния внутренне равновесной высокоэластической фазы. 4) Теплоёмкости стеклообразной и высокоэластической фаз полимера равны во всём диапазоне температур от 0 К до температуры термодинамического равновесия этих фаз за исключением точки стеклования.

Скачкообразное уменьшение теплоёмкости в точке стеклования вследствие замораживания свободного объёма и сегментальной подвижности цепей полимера при его охлаждении учитывалось введением вспомогательного параметра – отношения абсолютных значений теплоёмкостей стеклообразной и высокоэластической фаз в точке стеклования.

Получено соотношение для координаты структурного превращения ξ в точке стеклования T_g :

$$\xi_g = [1 + \delta_c^{-1} \exp(\Delta H_0^{g-el} / RT_g - \Delta S_0^{g-el} / R)]^{-1},$$

где $\delta_c = C_p^g / C_p^{el}$; C_p^g и C_p^{el} – мольные изобарные теплоёмкости стеклообразной и высокоэластической фаз в точке стеклования; ΔH_0^{g-el} и ΔS_0^{g-el} – избыточные энтальпия и энтропия неравновесной стеклообразной фазы по отношению к равновесной высокоэластической фазе при 0 К; R – универсальная газовая постоянная.

Параметр ξ_g , при котором происходит "замораживание" структуры стеклующегося вещества, служит мерой заторможенности протекающей в ходе стеклования структурной релаксации. Ввиду этого по значениям ξ_g можно судить об устойчивости стеклообразного состояния полимерных веществ. По литературным экспериментальным данным нами выполнена оценка ξ_g для изотактического ($\xi_g = 0,114$, $T_g = 260$ К) и синдиотактического ($\xi_g = 0,323$, $T_g = 275,5$ К) стереоизомеров полипропилена. Большее значение структурного параметра для синдиотактического изомера отвечает меньшей устойчивости его стеклообразной фазы и, как следствие, более высокой предрасположенности синдиотактической конфигурации полипропилена к кристаллизации при одних и тех же физических условиях.