

## 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  $\xi$ , 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  $\xi$  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;  $\Delta H_0^{g-el}$  и  $\Delta S_0^{g-el}$  – избыточные энтальпия и энтропия неравновесной стеклообразной фазы по отношению к равновесной высокоэластической фазе при 0 К;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Параметр  $\xi_g$ , при котором происходит "замораживание" структуры стеклующегося вещества, служит мерой заторможенности протекающей в ходе стеклования структурной релаксации. Ввиду этого по значениям  $\xi_g$  можно судить об устойчивости стеклообразного состояния полимерных веществ. По литературным экспериментальным данным нами выполнена оценка  $\xi_g$  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.