

Федеральное агентство по образованию
Тверской государственный технический университет

Е.А. Панкратов, Н.Ю. Старовойтова, Т.Л. Кравец

Химия и физика полимеров

Часть 2

Физика полимеров

Учебное пособие

Издание первое

Тверь 2010

УДК 541.6
ББК 24.7я7

Панкратов, Е.А. Химия и физика полимеров: учеб. пособие. Физика полимеров / Е.А. Панкратов, Н.Ю. Старовойтова, Т.Л. Кравец. Изд. 1-е. Тверь: ТГТУ, 2010. Ч. 2. 124 с.

Учебное пособие состоит из двух частей. В части I описаны особенности полимерного состояния вещества, даны классификация полимеров и номенклатура органических полимеров, изложены основы синтеза и химические превращения высокомолекулярных соединений. Часть II посвящена физике и физической химии полимерных систем.

Предназначено для студентов специальностей 250500 Химическая технология высокомолекулярных соединений и 011000 Химия.

Рецензенты: доктор химических наук профессор П.М. Пахомов (кафедра физической химии Тверского государственного университета); доктор химических наук профессор Л.И. Ворончихина (кафедра органической химии Тверского государственного университета).

ISBN 978-5-7995-0530-1

© Тверской государственный
технический университет, 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наука о полимерах является неотъемлемым звеном в последовательности химических дисциплин. Однако полимерное состояние вещества невозможно описать, пользуясь только подходами физической химии. Необходимы знания статистической физики, физики конденсированного состояния вещества, реологии и т.д. Кроме того, нужно более глубокое знание разделов высшей математики и теории вероятностей, чем это было необходимо для изучения предыдущих химических дисциплин.

Условно при изучении полимеров можно выделить два фундаментальных раздела – химия полимеров и физика полимеров. Если задачей химии полимеров является изучение закономерностей синтеза и химических свойств полимеров, то для физики полимеров главная цель – выявление взаимосвязи между строением и свойствами полимера и, в конечном счете, полимерного материала.

Курс «Физика полимеров» не только базируется на цикле общенаучных и общехимических дисциплин, но и, в свою очередь, является фундаментальным курсом, на котором основано последующее изучение студентами общей технологии производства полимеров, технологии пластических масс и др.

Вторая часть учебника «Химия и физика полимеров» – «Физика полимеров» – создана на основе лекций, читаемых авторами в Тверском государственном техническом университете. Она включает в себя четыре раздела, раскрывающих основные закономерности полимерного состояния вещества. Последовательность изложения материала такова, что позволяет, двигаясь от главы к главе, от микро- к макросвойствам, получить целостную картину о строении и физических свойствах полимеров.

В предлагаемом учебном пособии изложены современные представления о молекулярном и надмолекулярном строении и структуре полимеров, способах регулирования структуры, методах исследования полимерных растворов. Также внимание уделено некоторым физическим свойствам, важным для инженера-технолога – прочности и долговечности, паро- и газопроницаемости, адгезивным и электрическим свойствам.

Учебное пособие предназначено для студентов специальностей 25.05.00 Химическая технология высокомолекулярных соединений и 01.10.00 Химия и охватывает все разделы программы Государственного образовательного стандарта Высшего профессионального образования.

Книга может оказаться полезной не только студентам, обучающимся по смежным специальностям полимерного профиля, но и аспирантам и научным сотрудникам, а также инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, производящих и потребляющих полимеры и материалы на их основе.

ГЛАВА I. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

1.1. Зависимость свойств полимеров от топологии макромолекул

Различают три основные структурные формы макромолекул:

- линейные (однотяжные, квазиоднотяжные, двухтяжные);
- разветвленные (звезды, гребнеобразные, статистически разветвленные, дендримеры);
- пространственные (сетчатые, трехмерные).

Линейные. В отличие от линейных однотяжных макромолекул, линейные квазиоднотяжные и линейные двухтяжные макромолекулы представляют собой жесткие структуры с отсутствием свободного вращения вокруг связей. Полимеры, образованные такими макромолекулами, часто разлагаются без плавления.

Основные отличительные свойства линейных полимеров:

- растворимость в соответствующих растворителях;
- высокие физико-механические показатели;
- большинство способно плавиться без разложения.

При оценке степени полидисперсности (разброса по молекулярным массам) линейных макромолекул учитывается только длина цепей.

Разветвленные. Свойства зависят:

- от длины боковых заместителей;
- частоты и регулярности расположения заместителей по цепи;
- химического строения основной и боковых цепей.

Боковые ответвления препятствуют сближению макромолекул, снижают плотность упаковки, что ослабляет межмолекулярное взаимодействие, поэтому разветвленные полимеры по сравнению с линейными (с той же химической природой и молекулярной массой) обладают большей хладотекучестью, большей пластичностью, большей растворимостью, меньшей прочностью, меньшей вязкостью растворов и расплавов.

При оценке степени полидисперсности разветвленных полимеров необходимо учитывать:

- длину основной цепи;
- степень разветвленности;
- длину боковых ответвлений;
- состав звеньев основной цепи и боковых ответвлений.

Пространственные. Сетчатые полимеры имеют химические и физические сшивки (узлы зацепления макромолекул). В отличие от химических сшивок, физические сшивки при нагреве и набухании в растворителе могут разрушаться. Свойства зависят от частоты сшивок (табл. 1).

Отличительные свойства пространственных полимеров:

- 1) не плавятся без разложения;
- 2) не растворяются;
- 3) физико-химические свойства и физико-механические показатели зависят от частоты сшивок и их регулярности по цепи.

Таблица 1. Зависимость физических свойств пространственного полимера от частоты сшивок

Сетчатые (редкосетчатые)	Трехмерные (густосетчатые)
Редкие сшивки	Частые сшивки
Достаточная гибкость участков цепи между сшивками	Малая гибкость участков цепи между сшивками
Способны набухать в растворителях	Не растворимы в растворителях, хрупкость, твердость

1.2. Конфигурация макромолекулы и конфигурационная изомерия

Регулярный полимер – это полимер с монотонным чередованием звеньев в цепи (совершенный дальний порядок чередования звеньев). *Нерегулярные* полимеры отличаются отсутствием дальнего порядка.

Существуют три причины нерегулярности:

- различный способ присоединения мономерных звеньев друг к другу («голова к голове», «голова к хвосту», «хвост к голове», «хвост к хвосту»);
- различная степень разветвленности на разных участках основной цепи макромолекулы;
- беспорядочное чередование звеньев различного химического строения у сополимеров (статистические сополимеры, случайно-блочные сополимеры, графт-сополимеры).

Регулярные полимеры делятся на стереорегулярные и стереонерегулярные (рис. 1).



Рис. 1. Деление полимеров по регулярности

Стереорегулярный полимер – такой регулярный полимер, у которого все звенья и все заместители расположены в пространстве в определенном порядке. Если такой порядок отсутствует – полимер *стереонерегулярный* (при этом он может быть регулярным).

Стереоповторяющееся звено – конфигурационное повторяющееся звено с определенной и известной конфигурацией во всех центрах стереоизомерии основной цепи макромолекулы.

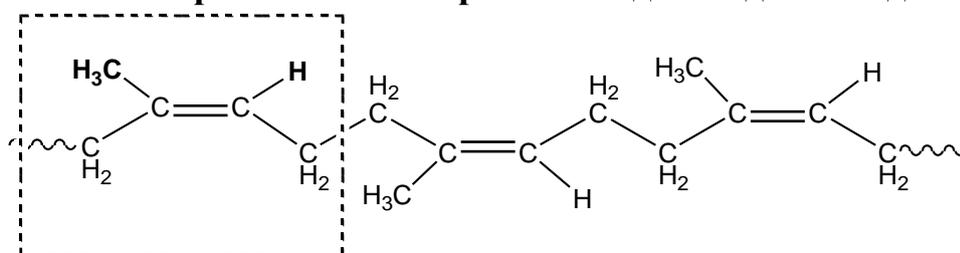
Конфигурационное повторяющееся звено – наименьшая последовательность одного, двух или более конфигурационных основных звеньев, определяющая повторение конфигурации в одном или нескольких центрах стереоизомерии основной цепи молекулы полимера.

Конфигурационное основное звено – составное повторяющееся звено, конфигурация которого определена по меньшей мере хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи макромолекулы. В регулярном полимере конфигурационное основное звено соответствует составному повторяющемуся звену (СПЗ).

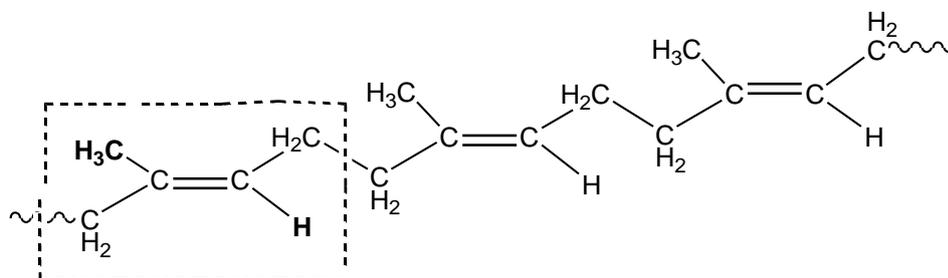
Два конфигурационных звена называются *энантимерными*, если одно является зеркальным отображением другого в плоскости, проходящей через связи, образующие основную цепь.

Разное пространственное расположение звеньев и заместителей вызывает конфигурационную (пространственную) изомерию стереорегулярных полимеров. Существует 2 вида стереоизомерии – геометрическая (цис-транс-) и оптическая (L – D-).

Геометрическая изомерия наблюдается для полидиенов:



1,4-*цис*-поли-1-метил-1-бутенилен (полиизопрен) – натуральный каучук;

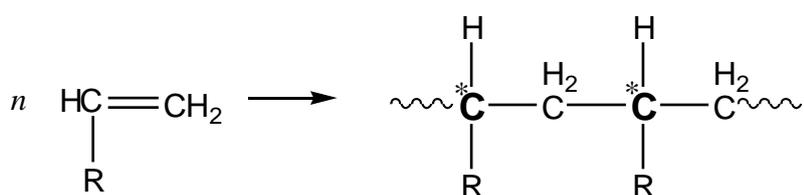


1,4-*транс*-поли-1-метил-1-бутенилен (полиизопрен) – гуттаперча.

Период идентичности – это минимальный участок цепи, полностью передающий пространственное строение макромолекулы. В макромолекуле гуттаперчи период идентичности совпадает с составным повторяющимся звеном (СПЗ), в натуральном каучуке он включает два СПЗ. Наличие

устойчивых конфигураций у полиизопрена и других полиолефинов не исключает возможности существования их макромолекул в различных конформациях и переходов между ними. Если пространственная структура не «зафиксирована» фазовым состоянием полимера (т.е. он не является кристаллическим), то сохраняется вероятность вращения вокруг одинарных σ -связей, что может приводить к конформационным переходам. Эти переходы не изменяют конфигурацию цепи, но приводят к изменению ее конформации.

L- D изомерия обусловлена наличием асимметрического атома углерода. Образование псевдоасимметрических (прохиральных) атомов углерода у полимеров происходит в процессе полимеризации однозамещенных алкенов:



У псевдоасимметрического (прохирального) атома углерода (*) два заместителя – это атом Н и радикал R, а два другие заместителя – участки цепи различной длины. Псевдоасимметрические атомы углерода не придают полимеру оптическую активность, но придают ему конфигурационную изомерию.

Полимеры с регулярной пространственной структурой, т.е. стерически упорядоченные, называются *тактическими*. В противном случае полимер называется *атактическим*.

Тактический полимер – регулярный полимер, строение которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев только одного типа.

Атактический полимер – регулярный полимер, молекулы которого содержат равные количества возможных конфигурационных звеньев, статистически распределенных вдоль цепи.

Если у стереорегулярного полимера имеется упорядоченность по отношению к одному центру стереоизомерии в конфигурационном повторяющемся звене – макромолекула *монотактическая*, к двум – *дитактическая*.

Стереорегулярные полимеры, соответственно, делятся на несколько групп (рис. 2).

Изотактический полимер – регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано единственной последовательностью конфигурационных основных звеньев только одного типа. В макромолекуле изотактического полимера конфигурационное повторяющееся звено идентично конфигурационному основному звену (рис. 3).

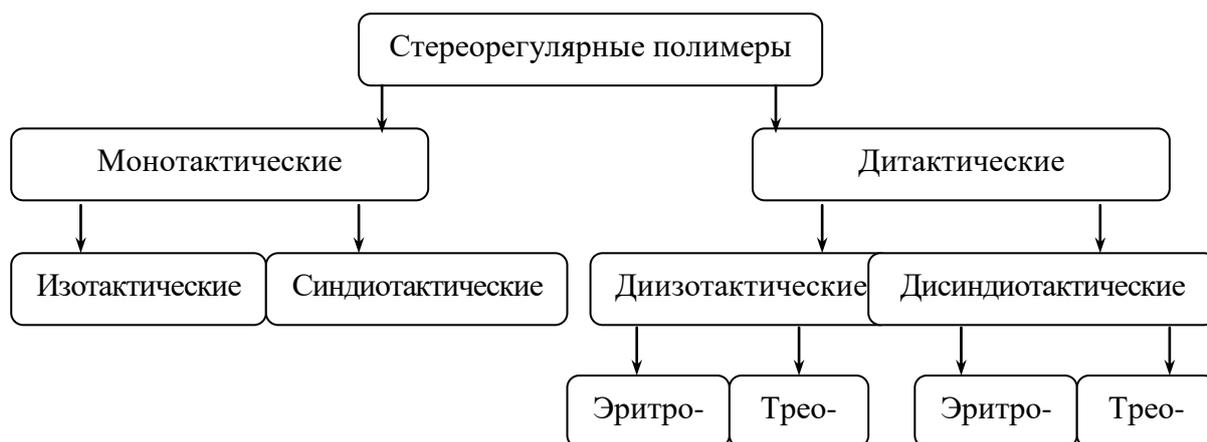
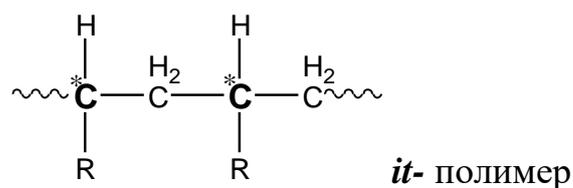


Рис. 2. Типы стереорегулярных полимеров

В изотактических полимерах соседние псевдоасимметрические атомы обладают одинаковой пространственной конфигурацией (все заместители расположены по одну сторону от воображаемой плоскости главной цепи):



Синдиотактический полимер – регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано последовательностью конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерами (рис. 3).

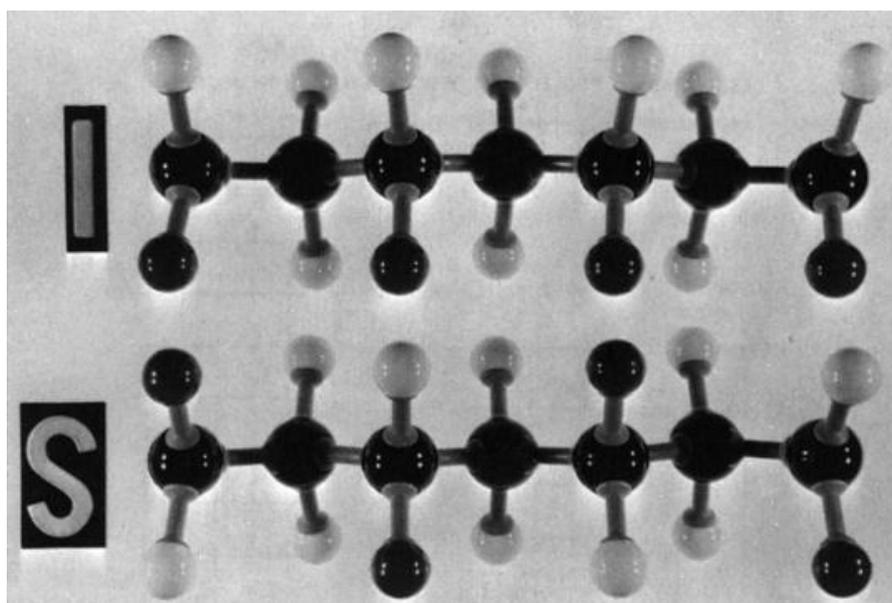
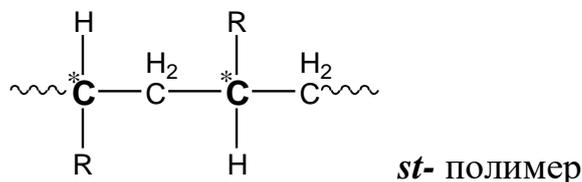


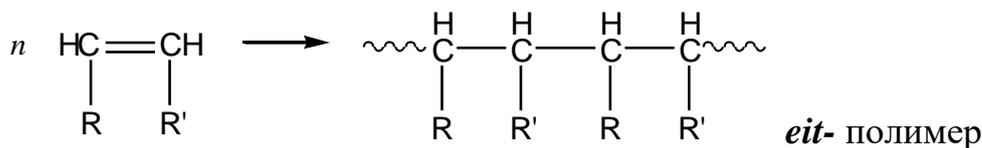
Рис. 3. Изотактическая (вверху) и синдиотактическая структуры поливинилхлорида (молекулярная модель Аллена и Бэкона)

В *синдиотактических* полимерах соседние псевдоасимметрические атомы имеют противоположную конфигурацию, т.е. являются энантиомерами (заместители расположены по разные стороны от воображаемой плоскости основной цепи):

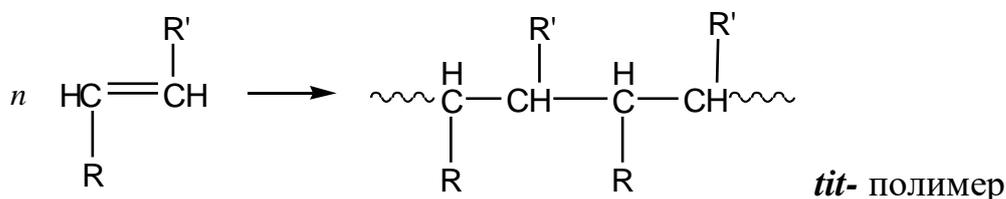


У *диизотактических* полимеров в звене содержится два псевдоасимметрических атома. Такие полимеры могут быть получены из 1,2 – дизамещенных алкенов. Строение диизотактических полимеров зависит не только от чередования L-, D- изомеров, но и от геометрической изомерии мономера.

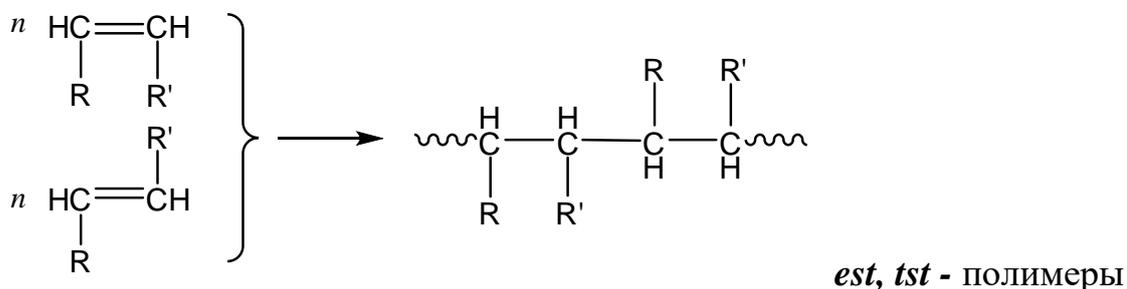
Из *цис*-изомера образуется *эритро*-диизотактический полимер:



Из *транс*изомера – *трео*-диизотактический полимер:



Дисиндиотактические полимеры – разновидность синдиотактических. Образуются также две синдиотактические структуры (*эритро*- и *трео*-), которые полностью идентичны и отличаются только концевыми группами:



В реальных цепях обычно наблюдается бóльшая или меньшая степень упорядоченности. Для них оценивают стереохимическую структуру – *микротактичность*, т.е. относительное расположение соседних по цепи пар центров стереоизомерии, троек таких центров и т.д.

Основной метод изучения стереорегулярных структур – ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Данные о расположении соседних пар центров –

диад, – т.е. сведения о доле изо- и синдиотактических диад, характеризуют степень тактичности макромолекулы. Цепь, в которой имеются протяженные стерически регулярные последовательности, называется *стереоблочной*. Степень микротактичности зависит от условий синтеза, типа и состава катализатора.

Зависимость свойств полимеров от пространственного строения цепи

Структура стереорегулярных полимеров остается неизменной под воздействием физических факторов (изотактический полистирол после плавления – атактический).

Стереизомеры отличаются по физическим свойствам: способности кристаллизоваться, температуре плавления, растворимости, эластичности, твердости, прочностным характеристикам (табл. 2). Например, температура плавления изотактического полистирола $T_{пл} = 235^{\circ}\text{C}$; атактического полистирола $T_{пл} \cong 80^{\circ}\text{C}$.

Стереизомеры легко разделяются методом фракционирования.

Кристаллиты стереорегулярных полимеров по сравнению с атактическими кристаллитами имеют более высокую температуру плавления, меньшую ползучесть под нагрузкой, повышенную механическую прочность, повышенную плотность.

Таблица 2. Сравнительные характеристики некоторых изомеров полибутадиена

Тип присоединения	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
Цис-1,4	1,01	1
Транс-1,4	1,01	148
1,2- <i>st</i>	0,963	154
1,2- <i>it</i>	0,96	120

При регулярном строении гораздо легче достигаются плотная упаковка макромолекул и максимальное сближение цепей, тем самым обеспечивается наиболее эффективное действие межмолекулярных сил.

Большинство стереорегулярных синтетических полимеров имеют изотактическую структуру. Исключением среди широко синтезируемых полимеров являются синдиотактические полипропилен и полибутадиен-1,2.

1.3. Конформация макромолекулы и конформационная изомерия

1.3.1. Внутримолекулярное вращение

Как и молекула низкомолекулярного соединения, макромолекула характеризуется двумя основными параметрами:

- длиной валентной связи l (расстояние между ядрами атомов);
- величиной валентного угла b (угол между соседними связями).

Химические связи между соседними звеньями макромолекулы являются ковалентными.

Атомы соседних звеньев расположены относительно друг друга определенным образом, согласно энергетически наиболее выгодной конформации (*конформация* – любое пространственное размещение молекул). Наиболее энергетически выгодная конформация – трансконформация. Она линейна и соответствует предельно вытянутой макромолекуле (рис. 4а). Однако увидеть длинную макромолекулу, пребывающую в трансконформации, довольно сложно – скорее, в каждый момент времени мы увидим нечто, похожее на запутанную нить (рис. 4б). Такая конформация полимерной цепи называется *клубком*.

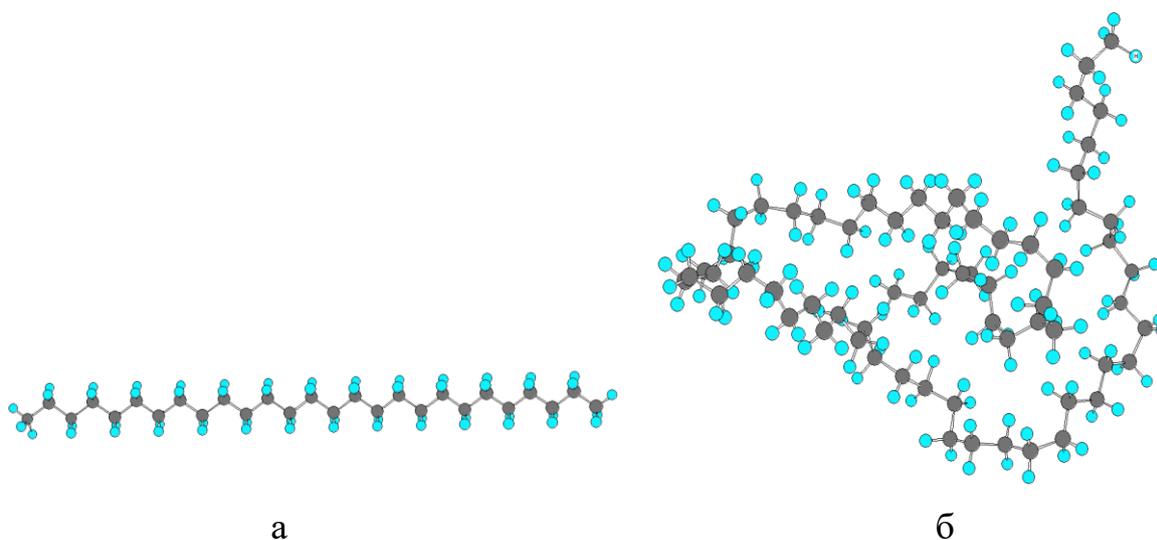


Рис. 4. Схематическое изображение участка макромолекулы:
а – трансконформация; б – клубок

Действительно, на коротких участках цепи соблюдается геометрия расположения атомов. В то же время на больших участках могут быть реализованы различные конформации – благодаря существованию поворотных состояний (ПИ) состояний.

Поворотные состояния возникают благодаря тому, что атомы не закреплены в своих равновесных положениях абсолютно жестко. Под влиянием внешних причин (тепловые соударения данной молекулы с молекулами растворителя) атомы отклоняются от положений равновесия и совершают вблизи них колебания. При этом длины валентных связей практически не меняются, но происходит деформация валентных углов и вращение частей молекулы относительно друг друга вокруг осей одиночных (но не двойных) валентных связей.

На основе этого П. Флори была создана *поворотная-изомерная модель* (ПИМ). Согласно этой модели молекула представляется конструкцией из жестких качающихся стерженьков.

Конечно, для небольших молекул такие колебания незначительны. Но в макромолекулах, на больших участках малые повороты складываются и, накапливаясь, приводят к картине хаотического запутывания длинной цепи как целого (получается полимерный клубок).

У поворотно-изомерной модели существует два приближения.

Первое приближение: конформация макромолекулы определяется последовательностью ее углов вращения (рис. 5).

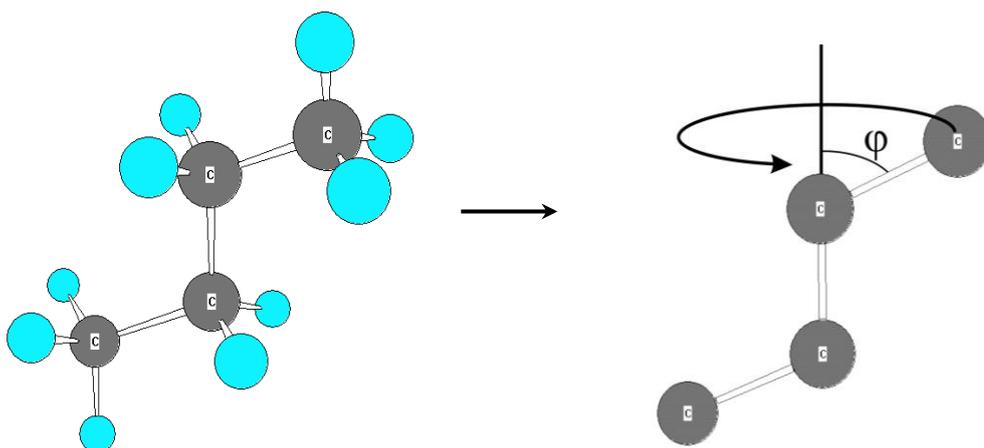


Рис. 5. Схематическое изображение участка цепи из четырех звеньев углерода: φ – угол вращения вокруг связи, или торсионный угол

Второе приближение: повторяющиеся единицы имеют не непрерывный, а дискретный набор поворотных изомеров (конформеров).

Для торсионных углов предпочтительны три положения – *транс*, *гош-плюс* и *гош-минус* (Т, G^+ и G^-).

Такая энергетическая предпочтительность нахождения угла вращения в определенном пространственном положении называется *заторможенным* внутренним вращением, которое сопровождается изменением потенциальной энергии молекулы (рис. 6).

Потенциальная кривая имеет следующие характеристики:

ΔE – разности между минимумами на потенциальной кривой внутреннего вращения. Они определяют разности энергий поворотных изомеров.

U_1 , U_2 – барьеры вращения, или потенциальные барьеры (разности между максимумами и минимумами на потенциальной кривой). Транс-изомерам соответствует более глубокий минимум потенциальной энергии, гош-изомерам – менее глубокий. Гош-изомеры существуют в виде зеркально-симметричных форм – энантиомеров (G^+ и G^-).

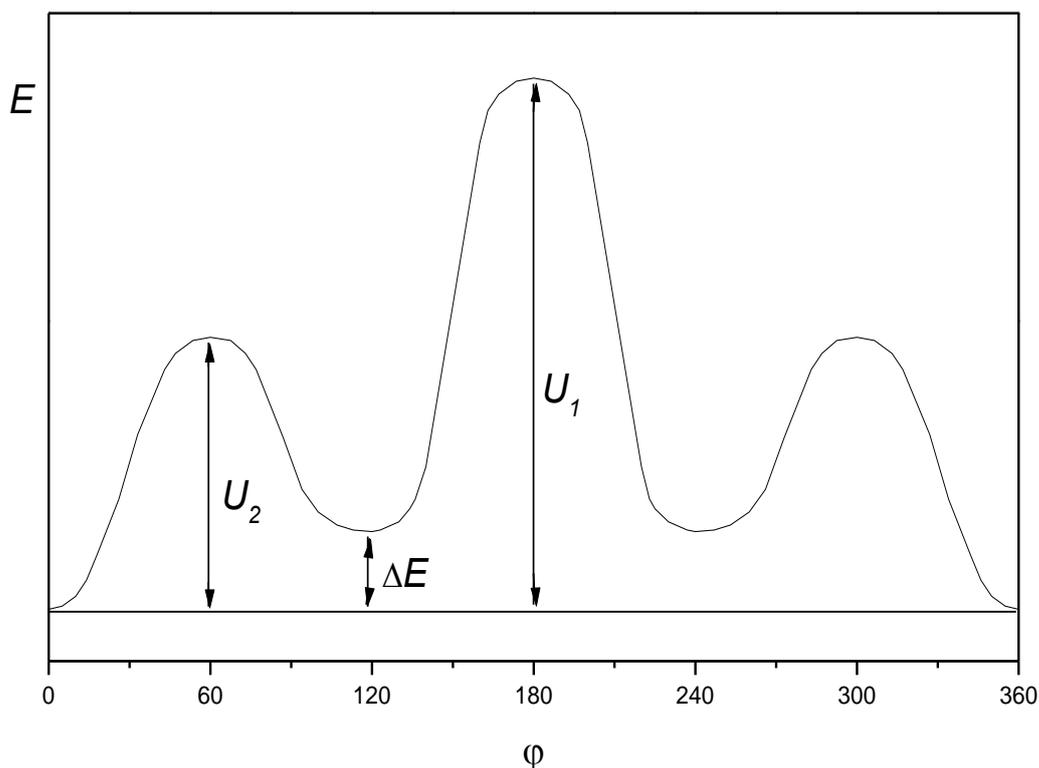


Рис. 6. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии молекулы 1,2-дихлорэтана от угла поворота φ

Физические свойства молекул с внутренним вращением зависят от отношения величин барьеров и разностей энергий конформеров к величине энергии теплового движения kT :

если $U \gg kT$, внутреннее вращение сильно заторможено;

если $U \ll kT$, внутреннее вращение практически свободно;

если $U = kT$, становится возможным превращение конформеров друг в друга, и при каждой температуре устанавливается их динамическое равновесие.

Величина барьера вращения зависит от строения молекулы. При увеличении числа замещающих радикалов он возрастает. Если одинарная связь соседствует с двойной связью, то барьер вращения вокруг этой одинарной связи уменьшается. Кроме того, барьеры вращения вокруг связей C-S, C-O, C-N, C-Si и т.п. значительно ниже, чем вокруг связей C-C.

Разности энергий поворотных изомеров, как и барьеры внутреннего вращения, находят из спектров, снятых методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и других.

Внутренним вращением отдельных участков цепи вокруг химических связей обусловлено одно из основных свойств полимерного состояния вещества – гибкость полимерной цепи.

1.3.2. Гибкость полимерной цепи

Гибкость макромолекул – это степень легкости, с которой происходит вращение соседних атомов, составляющих полимерную цепь. Различают термодинамическую и кинетическую гибкость.

Статистическая (термодинамическая) гибкость

Если разность между минимумами потенциальной энергии $\Delta E < kT$ (kT – тепловая энергия) – цепь статистически гибкая. Так как соотношения транс- и гош-конформаций примерно одинаковы, то цепь выглядит, как статистический клубок. Когда ΔE уменьшается по сравнению с kT , гибкость растет. Когда ΔE приближается по значению к kT , цепь локально становится жесткой, но на больших масштабах все равно будет выглядеть, как клубок.

Если игнорировать детали размером меньше некоторой характерной длины l_p , то макромолекула будет выглядеть, как непрерывная гибкая цепь (рис. 7). Параметр l_p – *персистентная длина цепи*. Для полиэтилена

$$l_p = l_0 \exp(\Delta E/kT),$$

где l_0 – величина в несколько ангстрем.

Итак, можно сказать, что в персистентном механизме гибкости полимерной цепи поворотная изомеризация несущественна, и изменение конформации осуществляется за счет деформации валентных углов.

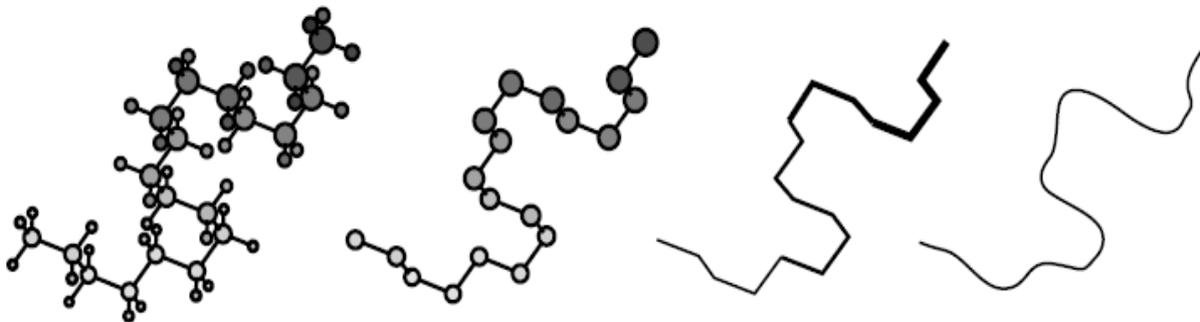


Рис. 7. Упрощение модели полимерной цепи при перемасштабировании

Для оценки термодинамической гибкости используется *статистический сегмент (сегмент Куна)* – наименьший жесткий участок цепи. Размер статистического сегмента изолированной макромолекулы – величина постоянная для данного полимера.

Динамическая (кинетическая) гибкость

Как было сказано выше, соседние углеродные связи одна относительно другой могут занимать одно из положений – транс- или гош-. Время τ_p , которое требуется для перехода из одного энергетического состояния в другое, зависит от высоты энергетического барьера U , разделяющего эти состояния. Если U чуть больше kT – барьер не играет существенной роли и изомеризация (переход из транс-конформера в гош-конформер и обратно)

происходит за время $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с. В этом случае цепь динамически гибкая. Если $U \gg kT$, τ_p (время перехода) становится экспоненциально большим:

$$\tau_p = \tau_0 \exp(U/kT),$$

где τ_p – персистентное время, τ_0 – период колебания атомов в молекуле ($\sim 10^{-13}$ с).

Можно найти молекулы, очень гибкие со статистической точки зрения (т.е. с разность между транс-, гош-переходами $\ll kT$), имеющие высокий барьер вращения (например, макромолекулы с гибким остовом и громоздкими боковыми группами). Такие молекулы имеют вид клубка, «замороженного» в одном конформационном состоянии.

Для оценки кинетической гибкости используется *механический сегмент* – минимальная длина молекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется ее кинетическая гибкость. Длина кинетического сегмента не является постоянной величиной и зависит от скорости воздействия силового поля. При быстрой деформации макромолекула ведет себя как абсолютно жесткая (превращается в один кинетический сегмент), так как не успевает деформироваться.

Перечислим факторы, определяющие кинетическую гибкость макромолекул.

Потенциальный барьер внутреннего вращения. Его значение зависит от величин внутри- и межмолекулярного взаимодействия и определяется строением цепи и химической природой атомов, входящих в нее.

Молекулярная масса полимера. С увеличением молекулярной массы возрастает число возможных конформаций, поэтому даже жесткие цепи (т.е. имеющие высокие потенциальные барьеры внутреннего вращения) могут сворачиваться.

Частота пространственной сетки полимера. Если сшивки расположены редко, то подвижность большинства сегментов может остаться неизменной. С увеличением числа сшивок длина отрезка, сохраняющего гибкость, уменьшается. В сетчатом полимере с очень развитой пространственной структурой гибкость цепей утрачивается.

Размер заместителей. Конформационные превращения цепей, содержащих большие по размерам и по массе заместители, требуют значительного времени и энергии.

Температура. Тепловая энергия увеличивает подвижность сегментов. Пока величина kT меньше значения потенциального барьера внутреннего вращения, звенья цепи совершают крутильные колебания около положений с минимальными значениями энергии. Когда значение kT становится соизмеримо с величиной потенциального барьера вращения, сегменты начинают свободно вращаться друг относительно друга.

1.3.3. Количественные характеристики гибкости

Отклонения от равновесного состояния на коротких участках цепи вызывают на длинных участках проявление такого свойства полимера, как гибкость.

Количественными характеристиками гибкости макромолекулы могут служить персистентная длина, статистический сегмент, среднеквадратичное расстояние между концами цепи, средний квадрат радиуса инерции макромолекулы.

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Конформация полимерного клубка постоянно меняется, отклоняется от равновесной. Расстояние между концами цепи при этом меняется. Чтобы узнать, какое расстояние между концами цепи наиболее часто реализуется, надо взять все значения, полученные в ходе измерений, и поделить на число измерений – т.е. найти среднее значение (рис. 8):

$$\langle R^2 \rangle = \langle (r_N - r_0)^2 \rangle.$$

Средний квадрат радиуса инерции (рис. 8) находится по формуле

$$\langle R_g^2 \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N \langle (r_i - r_g)^2 \rangle,$$

где $\langle (r_i - r_g)^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между i -м мономерным звеном цепи и ее центром масс (суммирование ведется по всем мономерным звеньям).

$\langle R_g^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ определяют средние размеры макромолекулы. Экспериментально их получают из данных по измерению вязкости полимерных растворов, коэффициентов диффузии или седиментации, по угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения.

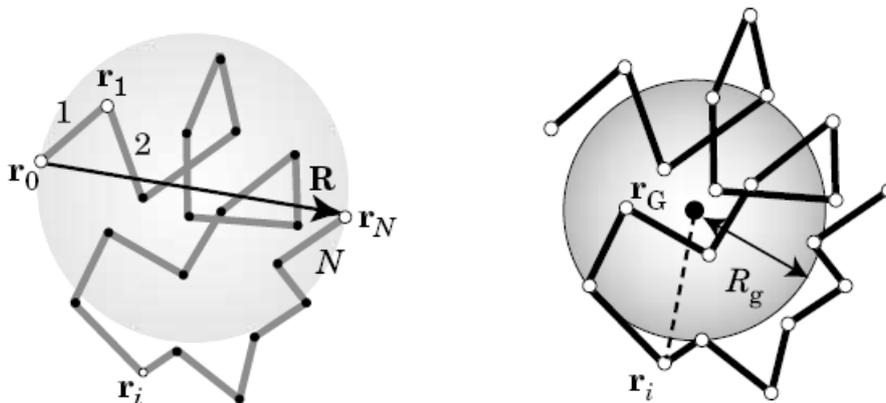


Рис. 8. Расстояние между концами цепи (слева) и радиус инерции (справа) в представлении свободно-сочлененной модели цепи

Зная длину жесткого сегмента l_N и количество таких сегментов в цепи N , можно рассчитать $\langle R \rangle$, используя разные приближения при описании механизмов гибкости макромолекулы.

Свободно-сочлененная модель. Полимерная цепь представляется в виде отрезков – сегментов, моделирующих жесткий участок цепи, последовательно соединенных шарнирными сочленениями (рис. 9). Вращение жестких участков на шарнирах свободно. Для такой модели

$$\langle R \rangle = N^{1/2} l_N.$$

Модель с фиксированными валентными углами b . Отличается от предыдущей модели тем, что между двумя соседними сегментами фиксируется угол. Вращение вокруг осей остается свободным. В таком случае

$$\langle R \rangle = N^{1/2} l_N \frac{1 + \cos b}{1 - \cos b}.$$

Поворотно-изомерная модель. В этой модели, кроме фиксированных валентных углов, появляется заторможенное внутреннее вращение, определяемое величиной торсионного угла φ :

$$\langle R \rangle = N^{1/2} l_N \frac{1 + \cos b}{1 - \cos b} \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}.$$

Для идеального клубка, зная $\langle R \rangle$, можно легко вычислить $\langle R_g \rangle$:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R_g^2 \rangle.$$

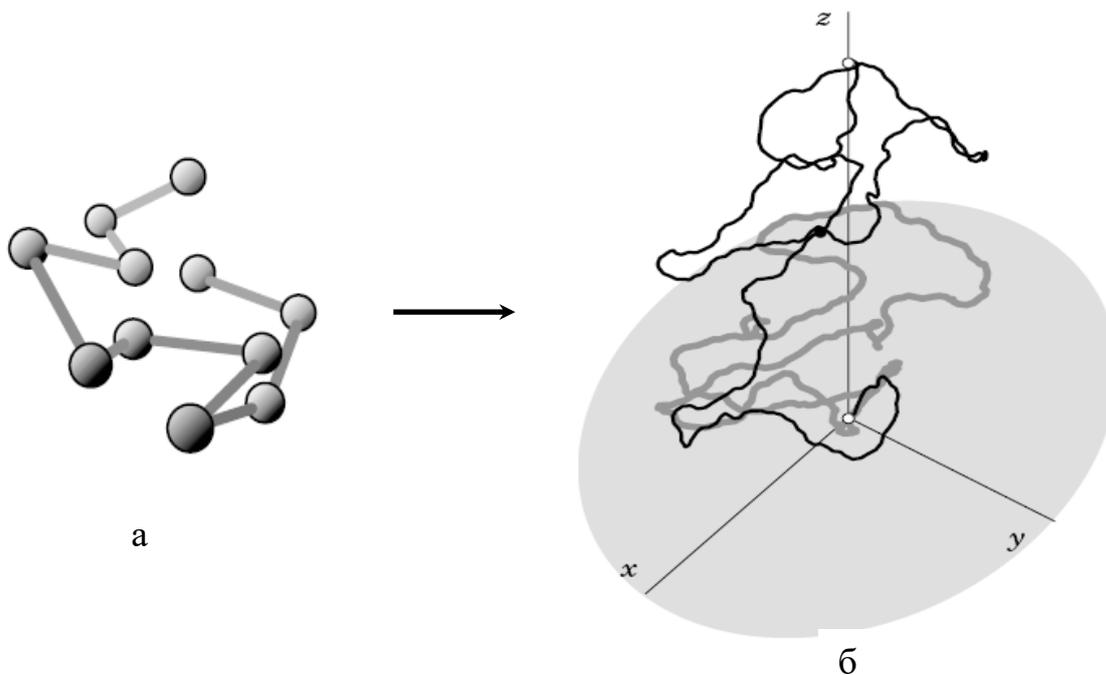


Рис. 9. Свободно-сочлененная модель полимерной цепи: а – участок макромолекулы; б – конформация полимерного клубка

Средние размеры макромолекулы также можно выразить через контурную длину цепи L . Контурная длина цепи определяется числом мономерных звеньев или СПЗ, образующих макромолекулу. Если поделить цепь на жесткие участки равной длины, то

$$L = Nl_N. \quad (1)$$

Отсюда можно записать, используя свободно-сочлененную модель:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= Ll_N, \\ \sqrt{\overline{R^2}} &= l_N \sqrt{N}. \end{aligned} \quad (2)$$

Такая модель справедлива для оценки термодинамической гибкости макромолекул гибкоцепных полимеров ($l_N \leq 100 \text{ \AA}$ или 10 нм).

Из выражений (1), (2) можно найти величину наименьшего жесткого участка цепи (сегмента Куна):

$$l_N = \frac{L}{N} = \frac{\langle R^2 \rangle}{L}. \quad (3)$$

Исходя из выражения (3), для объема клубка можно записать:

$$V \approx \frac{4}{3} \pi r^3 \approx (l_N L)^{3/2}.$$

Гауссово распределение расстояний между концами цепи

Типичная конформация полимерного клубка имеет очевидное сходство с траекторией движения броуновской частицы (рис. 9б).

Вектор \mathbf{r} , определяющий расстояние между концами цепи, сильно флуктуирует из-за теплового движения. Рассмотрим распределение вероятности вектора \mathbf{r} между концами цепи из N сегментов для свободно-сочлененной модели идеальной цепи. Так как каждый сегмент дает независимый вклад в \mathbf{r} , то, по аналогии с траекторией броуновской частицы, для величины \mathbf{r} будет справедливо гауссово распределение (поэтому идеальный клубок часто называют гауссовым клубком):

$$W(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi N l_N^2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2NL^2} \right),$$

где $R = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$ – средний размер клубка.

Таким образом, наибольшему числу конформаций соответствует не полностью свернутая ($R = 0$) или выпрямленная ($R = L$) цепь, а некое промежуточное значение. Для свободно-сочлененной цепи $R_{\max} = \frac{2}{3} Nl_N^2$.

Гауссово распределение графически изображено на рис. 10.

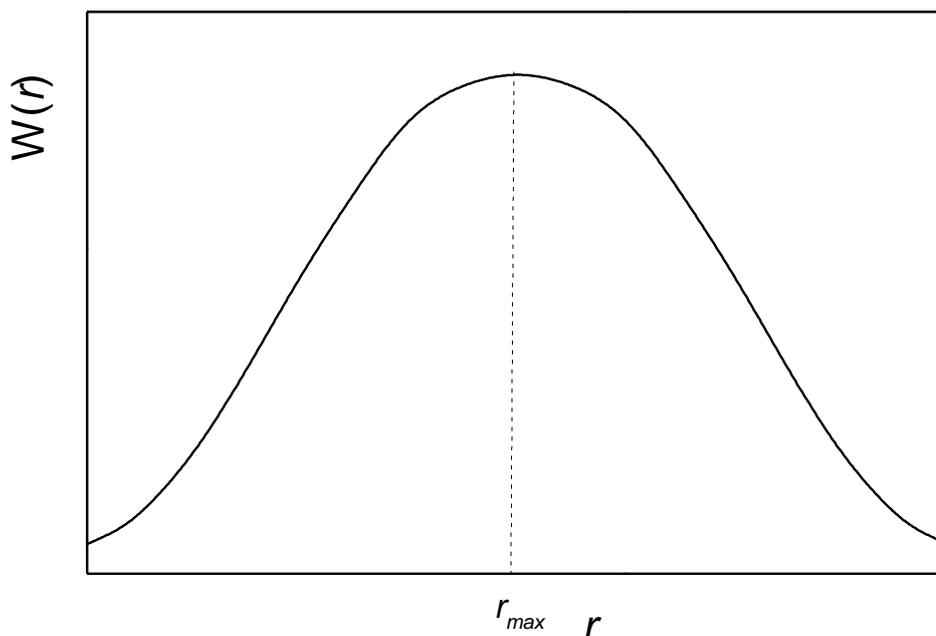


Рис. 10. Гауссово распределение

1.4. Потенциальная энергия макромолекулы

1.4.1. Механическая модель молекулы

Для описания потенциальной энергии макромолекулы пользуются механической моделью. В механической модели молекула представляется не как электронно-ядерная система, а как система взаимодействующих атомов. В атом-атомном приближении энергия молекулы записывается как

$$E_M = \sum_{\alpha < \beta} \epsilon_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha < \beta < \gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} + \dots,$$

где $\sum_{\alpha < \beta} \epsilon_{\alpha\beta}$, $\sum_{\alpha < \beta < \gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ и т.д. – вклады в энергию системы двойных, тройных и более многочастичных взаимодействий.

Суммирование ведется по всем парам, тройкам и т.д. атомов, каждое слагаемое вносит свой вклад в общую энергию системы. Наиболее существенны по вкладу парные взаимодействия, поэтому остальными пренебрегают при описании потенциальной энергии макромолекулы.

Парные взаимодействия делят на два типа:

- взаимодействия атомов, валентно-связанных между собой;
- взаимодействия атомов, валентно-несвязанных между собой.

Из разных видов энергии взаимодействия атомов складывается конформационная энергия.

Она делится на несколько составляющих:

$$U = U_{нев} + U_{угл} + U_{св} + U_{торс} + U_{эл} + U_{в.с} + U_{сольв} + \dots,$$

где $U_{нев}$ – энергия невалентных взаимодействий; $U_{угл}$ – энергия угловых деформаций; $U_{св}$ – энергия деформации связей; $U_{торс}$ – энергия торсионных взаимодействий; $U_{эл}$ – энергия электростатических взаимодействий; $U_{в.с}$ – энергия водородных связей; $U_{сольв}$ – энергия сольватации.

Энергия парных невалентных взаимодействий зависит от расстояния между парой атомов. Пример графической зависимости приведен на рис. 11. Часть кривой **1** (со значениями $r_{i,j} < \sigma$, $f_{i,j}(r) > 0$) – область отталкивания атомов; часть кривой **2** (со значениями $r_{i,j} > \sigma$, $f_{i,j}(r) < 0$) – область притяжения атомов; σ – расстояние между атомами, соответствующее нулевой энергии взаимодействия (когда притяжение и отталкивание компенсируются), соответствует Ван-дер-Ваальсовому диаметру атома; ε – минимум потенциальной энергии, «потенциальная яма», соответствующая максимальному притяжению атомов; r_0 – расстояние между атомами, соответствующее минимуму потенциальной энергии (равновесное расстояние); r_c – расстояние между атомами, на котором их взаимодействие минимально, приближается к нулю, и им можно пренебречь.

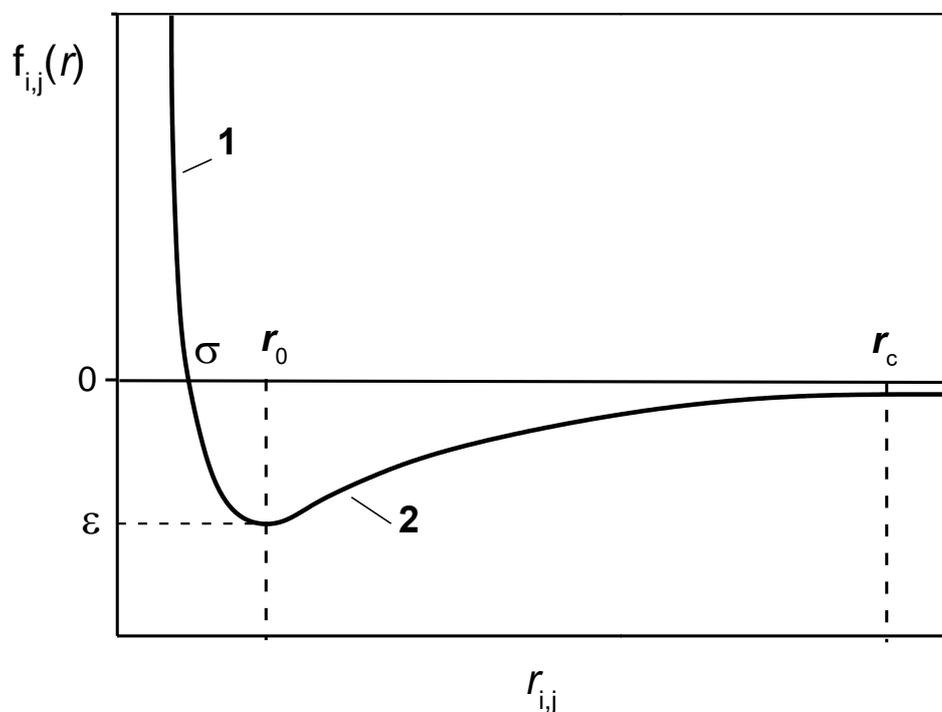


Рис. 11. Общий вид потенциальной функции невалентных взаимодействий $f_{i,j}(r)$

Уравнение, описывающее кривую на рис. 11, соответствует потенциалу Леннард-Джонса:

$$f_{i,j} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right].$$

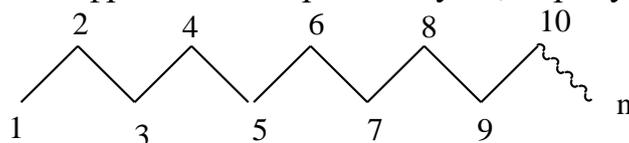
Для потенциала Леннард-Джонса $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ (отсюда, если принять $\sigma = 1$, то $r_0 = 1,12246$).

1.4.2. Ближние и дальние взаимодействия

Из основных взаимодействий, составляющих конформационную энергию молекулярной системы, можно выделить три наиболее влиятельных вклада: $U_{нев}$, $U_{угл}$, $U_{торс}$.

Если рассматривать полимерную цепочку, мы можем с очевидностью сказать, что чем дальше друг от друга находятся два взаимодействующих звена, тем слабее они друг с другом взаимодействуют.

Если мы выделим фрагмент макромолекулы, перенумеруем звенья



и найдем парную энергию взаимодействия разных звеньев, например, $U_{1,3}$, $U_{1,4}$, $U_{1,10}$, $U_{1,n}$, то наименьшей энергией взаимодействия будет $U_{1,n}$. Если расположить эти величины в ряд, получим

$$U_{1,3} > U_{1,4} > U_{1,10} > U_{1,n}.$$

Таким образом, можно сказать, что с удалением звеньев вдоль по цепи уменьшается величина энергии их взаимодействия. Ближайших по цепи звеньев немного, но их взаимодействия сильные. У далеких по цепи звеньев взаимодействия слабые, но их много. Если выделить в цепи некий участок m , включающий в себя несколько звеньев, то внутри этого участка взаимодействия будут считаться ближними, а на расстоянии больше m – дальними: ближние взаимодействия $\leq m <$ дальние взаимодействия.

В большинстве случаев достаточно учитывать ближние взаимодействия, так как они вносят наибольший вклад (стандартное значение $m = 5$).

1.4.3. Межмолекулярные взаимодействия

От величины сил межмолекулярного взаимодействия зависят многие характеристики полимера – вязкость расплава, растворимость, совместимость с другими полимерами и пластификаторами, механические и диэлектрические свойства, плотность упаковки и т.д.

Межмолекулярные взаимодействия можно условно разделить на силы притяжения и силы отталкивания. Основную роль играют силы притяжения. Они имеют электростатическую природу и делятся на два типа:

- действующие по всей длине макромолекулы (*силы Ван-дер-Ваальса*);
- действующие только на отдельных участках (водородные связи).

В свою очередь, силы Ван-дер-Ваальса имеют три составляющих.

Дипольные, или *ориентационные* силы, возникают в полярных полимерах при взаимодействии жестких диполей соседних макромолекул. Взаимное притяжение диполей вызывает ориентацию полярных групп. Величина энергии взаимодействия зависит от значений дипольных моментов и взаимного расположения диполей. Молекулярной ориентации такого рода противодействует тепловое движение, поэтому энергия ориентационного взаимодействия в значительной степени зависит от температуры:

$$E_{op} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6},$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул; k – константа Больцмана ($k = 1,38066 \cdot 10^{23}$ Дж/К); T – температура; r – расстояние между молекулами.

Индукционные, или *деформационные*, силы возникают при взаимном притяжении постоянных и наведенных диполей. Дипольная молекула может влиять на неполярные молекулы и вызывать некоторое смещение электронов и ядер окружающих молекул (поляризацию), при этом возникает наведенный диполь. Постоянный и наведенный диполи взаимно притягиваются. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением дипольного момента и быстро уменьшается с увеличением расстояния между ними, а также не зависит от температуры (т.к. наведение диполей происходит при любом пространственном расположении молекул):

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha_2\mu_1^2}{r^6},$$

где α_2 – величина поляризуемости неполярной молекулы.

Дисперсионные силы обусловлены движением электронов в молекулах. Систему «электрон – ядро» можно рассматривать как диполь, отрицательный полюс которого (электрон) быстро перемещается. В молекулах, находящихся на небольшом расстоянии друг от друга, движение электронов становится в известной мере согласованным, и диполи часто оказываются обращенными друг к другу противоположно заряженными полюсами. Вследствие этого возникает притяжение молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем слабее связь электронов с ядрами; она не зависит от температуры:

$$E_{дисп} = -\frac{3}{2} \frac{1}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2,$$

где α_1 и α_2 – величины поляризуемости двух взаимодействующих молекул; I_1 и I_2 – ионизационные потенциалы молекул.

Силы Ван-дер-Ваальса являются близкодействующими силами и действуют на расстоянии 3-5 Å (0,3 – 0,5 нм). Энергия индукционных взаимодействий $E_{инд}$ мала и не превышает 5% от суммарного эффекта; вклад энергии дисперсионных взаимодействий $E_{дисп}$ является наиболее значительным (до 80–90% от суммарного эффекта), однако для молекул с большими дипольными моментами энергия ориентационных взаимодействий $E_{ор}$ может приближаться к дисперсионной или даже превышать её.

Особое место среди межмолекулярных сил занимают водородные связи. Они прочнее сил Ван-дер-Ваальса и существенно влияют на свойства полимеров. Водородная связь возникает между атомом водорода, связанного ковалентной связью, и другим атомом, имеющим большую электроотрицательность и хотя бы одну неподеленную пару электронов (фтор, кислород, азот, хлор, сера). Другими словами, это связь между двумя электроотрицательными атомами через водород. Водородные связи возможны, если в макромолекуле содержатся гидроксильные, карбоксильные, амидные и другие подобные группировки. Энергия водородной связи невелика (20–35 кДж/моль). Она меньше величины валентных сил, но больше сил Ван-дер-Ваальса.

С возрастанием молекулярной массы вещества суммарные силы межмолекулярного взаимодействия могут превышать валентные силы. Так, энергия ковалентной связи между атомами углерода составляет 290 кДж, а в молекуле полиэтилена со степенью полимеризации 1000 суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия достигает 840 кДж.

В связи с полидисперсностью полимеров суммарные силы межмолекулярного взаимодействия вычисляют в расчете на мономерное звено. Вычисленная таким образом величина называется молярной энергией когезии.

ГЛАВА II. ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА

2.1. Фазовые, агрегатные и физические состояния высокомолекулярных соединений

Агрегатные состояния – это физические состояния тел, различающиеся по характеру теплового движения частиц, образующих эти тела.

Существует два понятия *фазы*: *термодинамическое* и *структурное*. В *термодинамике* фаза – часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от нее термодинамическими параметрами (температурой, давлением и т.д.). С точки зрения *структуры* фазы отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул. В этом случае различают три основных фазовых состояния: кристаллическое, аморфное и газообразное.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется трехмерным дальним порядком в расположении атомов в молекуле; *аморфное фазовое состояние* – наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего; *газообразное фазовое состояние* – отсутствием какого-либо порядка.

Сравним агрегатные и фазовые состояния для НМС и ВМС (рис.12 –13).

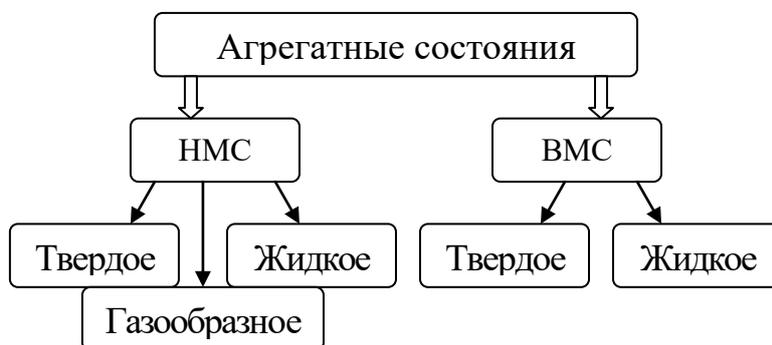


Рис. 12. Агрегатные состояния НМС и ВМС

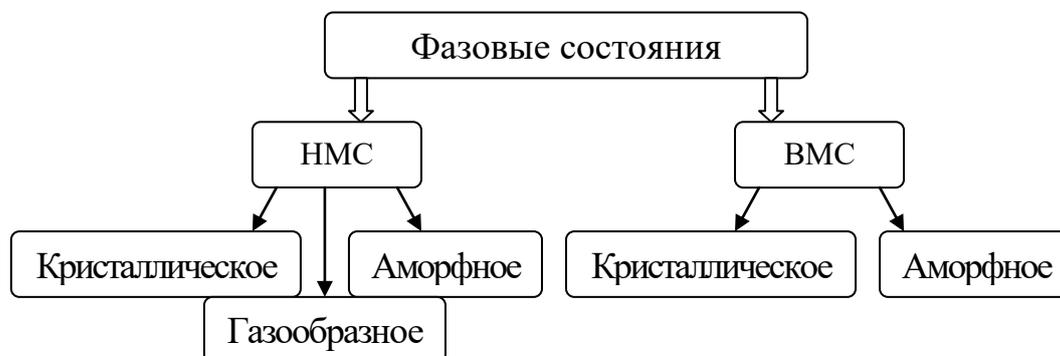


Рис. 13. Фазовые состояния НМС и ВМС

В отличие от низкомолекулярных соединений (НМС), у высоко-

молекулярных соединений (ВМС) гипотетическая температура кипения выше температуры разложения, поэтому перевод их в газообразное состояние невозможен. В силу этого полимеры могут находиться только в виде конденсированного вещества.

Полимеры могут находиться в четырех физических состояниях, из которых одно кристаллическое и три аморфных (стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее).

Кристаллическое физическое состояние характеризуется упорядоченной структурой вещества; *стеклообразное* состояние – наименьшей среди аморфных состояний подвижностью, наибольшей вязкостью и упругой деформацией; *высокоэластическое* состояние – высоким конформационным набором макромолекул и большими значениями обратимой деформации при малых растяжениях, причем эта деформация носит релаксационный характер. *Вязкотекучее* состояние отличается наибольшей подвижностью сегментов, минимальной вязкостью и пластической деформацией.

Температуры переходов

Аморфное состояние. Нахождение аморфных полимеров в одном из трех физических состояний (стеклообразное, высокоэластическое или вязкотекучее) зависит от температуры. При нагревании или охлаждении аморфные полимеры могут обратимо переходить из одного физического состояния в другое, причем такие переходы не являются фазовыми, так как во всех трех состояниях сохраняется аморфная структура. Границами раздела физических состояний служат две температурные точки:

- *температура стеклования* T_c , являющаяся средним значением температурной области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние;

- *температура текучести* T_T как среднее значение области перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Для определения температур стеклования и текучести используют dilatометрический или термомеханический методы. Чаще используют *метод термомеханических кривых*, который состоит из двух этапов.

Первый этап – проведение эксперимента и получение данных. К образцу подвешивают груз. Затем образец с грузом помещают в печь. Температура в печи медленно повышается. Измеряются температура печи T и удлинение образца D :

$$D = D_i - D_0,$$

где D_0 – начальная длина образца; D_i – длина образца в момент i -го замера.

Второй этап – графическое представление полученных результатов – построение термомеханической кривой (рис. 14).

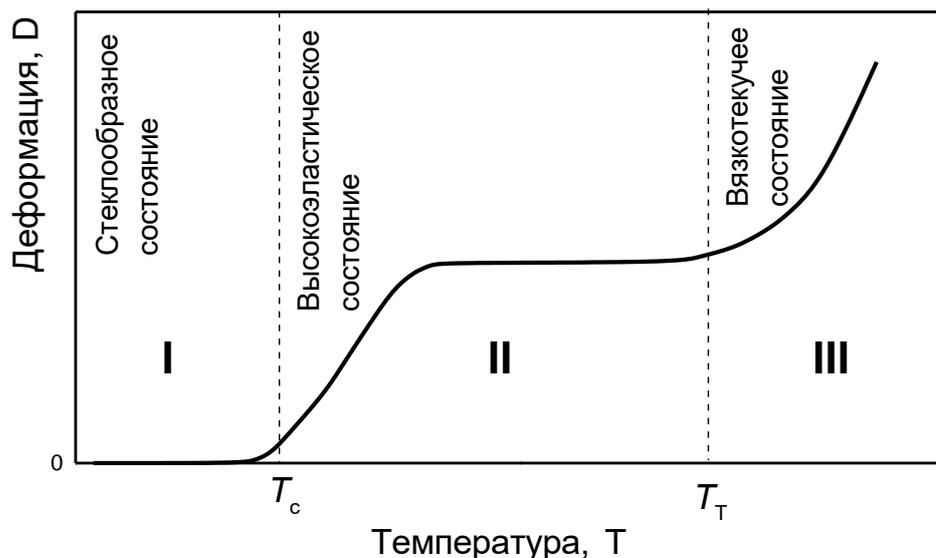


Рис. 14. Термомеханическая кривая: T_c – температура стеклования; T_t – температура текучести образца; I, II, III – области стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния

В области I удлинения образца нет; в области II происходит удлинение образца; в области III образец удлиняется, пока не рвется.

Типичная термомеханическая кривая имеет два перегиба, являющихся температурными областями переходов. T_c и T_t находят как проекции точек пересечения прямолинейных участков кривой.

Кристаллическое состояние характеризуется температурами кристаллизации ($T_{кр}$) и плавления ($T_{пл}$). *Температура кристаллизации* $T_{кр}$ – температура образования устойчивых кристаллических зародышей (находится в области между температурой стеклования и температурой текучести: $T_c < T_{кр} < T_t$). *Температура плавления* $T_{пл}$ – температура плавления кристаллической фазы. Она может быть ниже или выше температуры текучести T_t . Если ниже – кристаллический полимер при плавлении переходит в высокоэластическое состояние; если выше – в вязкотекучее. Температура кристаллизации всегда ниже температуры плавления: $T_{кр} < T_{пл}$.

На температуры переходов значительное влияние оказывают молекулярная масса и химическое строение полимера. Так, жесткоцепные полимеры не имеют высокоэластического состояния. У них температура текучести совпадает с температурой стеклования, и ее в этом случае называют *температурой размягчения*. Некоторые полимеры, например целлюлоза, политетрафторэтилен и др., не переходят в вязкотекучее состояние, так как их гипотетическая температура текучести выше температуры разложения.

При низких температурах и стеклообразные, и кристаллические полимеры способны разрушаться при малых деформациях. Такой вид разрушения называется *хрупким*, а температура, соответствующая ему – *температурой хрупкости* $T_{хр}$. Температура хрупкости находится ниже температу-

ры стеклования: $T_{xp} < T_c$. Ниже температуры хрупкости полимеры эксплуатировать нельзя.

Каждое физическое состояние характеризуется своим типом деформации (табл. 3).

Высокоэластическая деформация имеет релаксационную природу. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации, необходимым для перестройки структурных элементов. В реальных полимерах существует спектр времен релаксации, соответствующий перегруппировкам звеньев и участков цепей. Из-за релаксационного характера высокоэластической деформации времена достижения равновесного состояния могут быть очень значительны.

Таблица 3. Типы деформаций полимеров в зависимости от физического состояния в аморфной фазе

Физическое состояние	Тип деформации	Молекулярный механизм деформации
Стеклообразное	Упругая деформация	Деформация валентных углов и связей
Высокоэластическое	Высокоэластическая деформация	Молекулярные перестройки (транс-, гош-переходы), изменяется только энтропия
Вязкотекучее	Два типа деформации течения: физическое течение и химическое течение	Два механизма: физическое течение – скольжение макромолекул друг относительно друга; химическое течение – деформация за счет разрыва химических связей

2.2. Кристаллическое состояние полимеров

2.2.1. Основные условия кристаллизации полимеров

Многие синтетические и природные полимеры обладают способностью кристаллизоваться. По сравнению с аморфными, кристаллические полимеры имеют более высокие значения плотности, прочности, твердости, температуры плавления, но более низкие показатели паро- и газопроницаемости, а также растворимости.

Кристаллизация может проводиться из расплавов, растворов, в ходе получения полимеров и при растяжении аморфных полимеров.

Для осуществления процесса кристаллизации в полимерах необходимо соблюдение нескольких условий.

Во-первых, для построения кристаллической структуры необходимо, чтобы молекулы полимера были регулярными (лучше – стереорегулярными).

Во-вторых, при фазовом превращении укладка цепей и сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки (один из важнейших принципов кристаллохимии). Коэффициент упаковки, который представляет собой отношение собственного объема макромолекул (определяемого теоретически) к истинному объему тела (находят экспериментально на основе определения плотности), у большинства закристаллизованных полимеров лежит в пределах $0,62 \div 0,80$ и близок к коэффициентам упаковки обычных твердых тел.

В-третьих, для осуществления кристаллизации макромолекулы должны обладать определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.

Если хотя бы одно из условий кристаллизации не соблюдается, полимер может находиться только в аморфном состоянии.

2.2.2. Влияние различных факторов на скорость и глубину кристаллизации

В кристаллических полимерах всегда сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы, поэтому важное значение имеет степень кристалличности, по которой можно судить о глубине кристаллизации. Степень кристалличности – это отношение объема кристаллической фазы к общему объему полимера.

В зависимости от степени кристалличности, различают три типа структур:

- кристаллическая высокоориентированная (аморфная фаза практически отсутствует);
- кристаллически-аморфная (степень кристалличности $> 50\%$);
- аморфно-кристаллическая (степень кристалличности $< 50\%$).

Скорость кристаллизации – функция степени кристалличности по времени. Явный вид этой функции раскрывается уравнением Аврами-Колмогорова, применимым для первой стадии процесса (образования первичных кристаллических структур):

$$x_{\tau} = x_0(1 - e^{-k\tau^n}),$$

где x_{τ} – степень кристалличности на данный момент времени, x_0 – максимально достижимая в полимере степень кристалличности, τ – время, k – константа скорости полимеризации, n – показатель Аврами, константа, характеризующая тип зародышеобразования и растущих структур: для трех-

мерных кристаллов $n=4$, для пластинчатых плоских структур $n=3$, для фибриллярных структур $n=2$. Величины k и n находятся экспериментально для каждого вида полимера путем определения степени кристалличности при разных скоростях кристаллизации.

На степень кристалличности и скорость кристаллизации влияет ряд физико-химических факторов:

- сополимеризация – сополимеры имеют пониженную степень кристалличности или вообще теряют способность к кристаллизации;

- молекулярная масса – с ростом молекулярной массы скорость кристаллизации падает, что связано с уменьшением скорости диффузии длинных цепей;

- сшивки – с увеличением числа сшивок скорость кристаллизации понижается, при большом числе сшивок кристаллизация вообще невозможна;

- пластификация – небольшое количество пластификатора увеличивает скорость кристаллизации, большое – замедляет или вообще делает кристаллизацию невозможной, т.к. пластификатор препятствует сближению макромолекул;

- деформация – растяжение, приводящее к ориентации, способствует кристаллизации (иногда даже таких полимеров, которые не кристаллизуются в обычных условиях);

- температура – кристаллизация возможна только в определенном интервале температур, в котором обеспечивается оптимальная гибкость цепи.

Область кристаллизации лежит между температурой стеклования и температурой плавления. При температуре выше температуры плавления гибкость цепи слишком велика; интенсивное тепловое движение нарушает ориентацию звеньев, образование кристалла невозможно (кроме случаев растяжения). При температуре ниже температуры стеклования энергия теплового движения недостаточна для перегруппировки звеньев. Резкое охлаждение ниже температуры стеклования с целью снижения степени кристалличности (закалка) может использоваться только для полимеров с малой скоростью кристаллизации. Зависимость скорости кристаллизации и вязкости от температуры показана на рис. 15. Из графика видно, что существует оптимальная температура $T_{\text{опт}}$, соответствующая максимальной скорости кристаллизации.

2.2.3. Механизм кристаллизации

Процесс кристаллизации протекает по так называемому механизму нуклеации и состоит из ряда последовательных стадий:

- зародышеобразование (нуклеация);

- рост зародышей;

- совершенствование структуры внутри образовавшейся фазы (вторичная кристаллизация).

Различают три типа зародышеобразования: самопроизвольное гомогенное, гетерогенное и ориентационное.

Гомогенное зародышеобразование происходит при понижении температуры ниже температуры плавления. В этом случае происходит самопроизвольная агрегация полимерных цепей. При достижении критических размеров агрегатов агрегация становится необратимой – возникают центры кристаллизации. Температура, при которой образуются устойчивые агрегаты, – температура кристаллизации. Зародыши могут появиться одновременно при достижении данной температуры (мгновенное зародышеобразование) или возникать постепенно с определенной скоростью (спорадическое зародышеобразование).

Гетерогенное зародышеобразование возникает благодаря присутствию в жидкой фазе случайных примесей или посторонних микровключений (затравка). В технологической практике это важнейший прием регулирования надмолекулярной структуры полимеров.

Ориентационное зародышеобразование – процесс, предполагающий упорядочение молекул при деформации растяжения. Этот процесс имеет большое значение при переработке термопластов (волокна).

С возникновением центров процесс кристаллизации идет самопроизвольно. Количество центров кристаллизации и размер кристаллитов зависят от температуры и скорости охлаждения полимера.

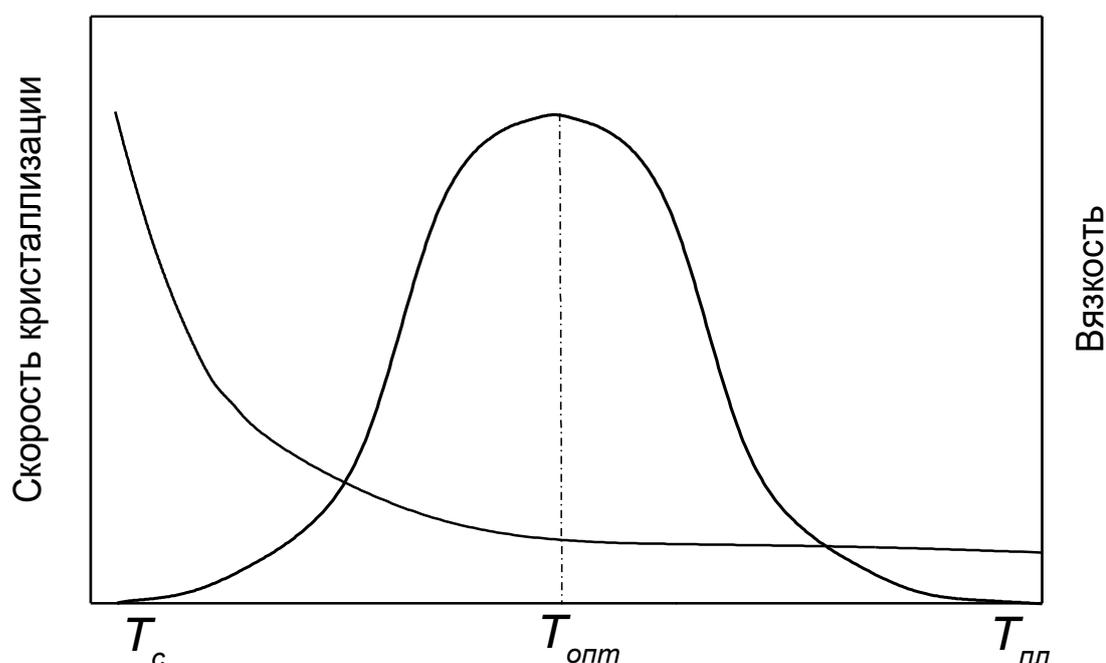


Рис. 15. Зависимость скорости кристаллизации и вязкости от температуры

Если кристаллизацию проводить, быстро охладив полимер до температуры, близкой к температуре стеклования (закалка), то образуются небольшие малоупорядоченные кристаллы. Если кристаллизацию проводить медленно, при температуре, близкой к температуре плавления (отжиг), то размеры кристаллитов и степень упорядоченности возрастают. Этими зависимостями часто пользуются на практике для создания необходимой кристаллической фазы и требуемой степени кристалличности.

2.2.4. Кинетические особенности кристаллизации

Для полимеров характерно отсутствие фиксированной температуры плавления, так как она зависит от условий кристаллизации. Чем выше скорость кристаллизации, тем больше дефектов имеет образующаяся кристаллическая структура. Чем меньше скорость кристаллизации, тем совершеннее кристалл.

Температуры плавления и кристаллизации у полимеров не совпадают: температура плавления всегда выше температуры кристаллизации вследствие релаксационного характера процессов, необходимых для создания кристаллической структуры.

Для полимеров характерен интервал температур плавления, который может достигать десятков градусов. Это зависит от двух причин: отличий в размерах кристаллитов (чем меньше кристаллит, тем ниже температура плавления) и неоднородности, дефектности структуры. Таким образом, чем выше дефектность и больше разница в размерах кристаллитов, тем больше интервал.

Протяженность интервала температур, в котором происходит плавление, зависит от температуры кристаллизации. Чем она выше и ближе к температуре плавления, тем медленнее идет кристаллизация, меньше возникает дефектов, однороднее по размерам возникающие кристаллиты. Соответственно, интервал температур плавления становится уже.

2.2.5. Характер деформации кристаллических полимеров

Кристаллические полимеры деформируются под напряжением. Рассмотрим зависимость напряжения от растяжения, представленную на рис. 16.

На первой, обратимой, стадии *OA* растяжение исходного образца происходит главным образом за счет аморфных областей полимера. При этом удлинение (величина которого колеблется от 2 до 15%) растет пропорционально усилию, т.е. происходит упругая деформация. Однако закон Гука здесь не соблюдается, так как модуль упругости не является постоянной величиной и заметно зависит от скорости деформации.

В точке *A*, соответствующей определенному значению усилия, зависящему от температуры, скорости деформации и природы полимера, в местах нахождения микродефектов внезапно возникает «шейка» (иногда не-

сколько «шеек») – участок со значительно меньшим сечением, отделенный резкой границей от остальной части образца и отличающийся от нее анизотропностью.

На участке AB при постоянной величине напряжения за счет сокращения размеров толстой части образца происходит дальнейшее удлинение «шейки», достигающее нескольких сот процентов.

Последняя стадия BC наступает после того, как весь образец перешел в «шейку». Теперь снова, аналогично первой стадии, усилие растет пропорционально удлинению. Эта стадия заканчивается разрывом образца.

Исследования показали, что материал «шейки» отличается от исходного полимера высокой упорядоченностью структуры, большей степенью кристалличности и анизотропностью (ориентированностью кристаллических областей в одном направлении).

Механизм формирования «шейки» является сложным и включает в себя несколько процессов. Первый процесс – *рекристаллизация*. В результате образования «шейки» при растяжении кристаллического полимера происходят полный распад кристаллитов, в которых цепи расположены под большими углами к направлению действующей силы, последующая ориентация участков цепей в этом направлении и повторное образование уже благоприятно ориентированных кристаллитов. При этом во вновь сформировавшиеся кристаллиты вовлекается и часть участков цепей, ранее находившихся в аморфных областях. Результатом процесса рекристаллизации является рост степени кристалличности.

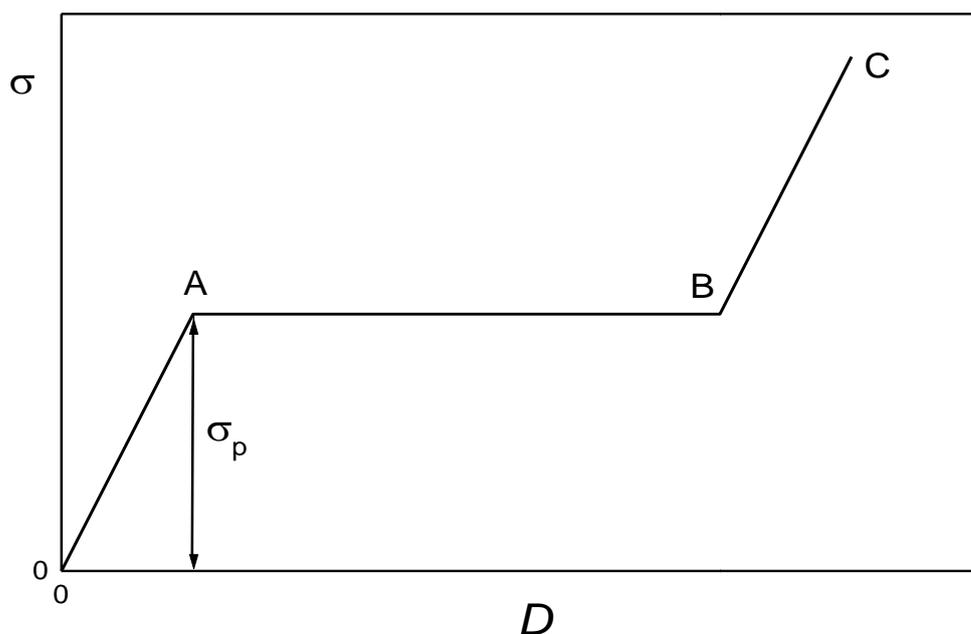


Рис. 16. Зависимость напряжения σ от растяжения D для кристаллического полимера

Второй процесс – частичное разрушение кристаллитов и перемещение образовавшихся более мелких структурных фрагментов в направлении деформирования за счет распрямления участков проходных цепей.

Третий процесс – истинно пластическая (необратимая) деформация вследствие перемещения кристаллитов по плоскостям скольжения и дефектам.

Вклад каждого из рассмотренных процессов в общий механизм деформации кристаллического полимера зависит от строения полимера и характера имеющихся в нем кристаллических структур, а также условий деформации.

Растяжение изотропного кристаллического полимера приводит к скачкообразному изменению направления ориентации без разрушения образца. Под влиянием растягивающего усилия происходит сначала разрушение (плавление), а потом образование новых кристаллических областей, ориентированных по направлению этого усилия. Таким образом, процесс возникновения и развития «шейки» является фазовым превращением, своеобразной рекристаллизацией полимера в силовом поле. Напряжение, при котором появляется «шейка», называется *напряжением рекристаллизации* σ_p .

Положение деформационной кривой зависит от температуры. При понижении температуры σ_p растет, и разрыв происходит при меньших удлинениях. При повышении температуры σ_p уменьшается. Протяженность отдельных участков на кривой практически не изменяется. При температуре, близкой к температуре плавления, кривая становится похожей на кривую растяжения эластичного полимера. При сильном охлаждении разрыв может наступить до образования «шейки», т.е. имеет место только хрупкое разрушение.

К образованию «шейки» при растяжении способны не все кристаллические полимеры. В частности, хрупко разрушаются полимеры с кристаллитами из выпрямленных цепей; не образуется «шейка» и при растяжении жесткоцепных кристаллических полимеров.

2.2.6. Лиотропные и термотропные жидкокристаллические полимеры

Многие кристаллические вещества органической или неорганической природы после плавления образуют жидкости с ярко выраженной ассоциацией молекул, характеризующейся определенным порядком в их расположении. При последующем повышении температуры этот порядок нарушается, и вещество переходит в состояние истинной жидкости. Такое переходное состояние между кристаллами и жидкостью, формирование которого обусловлено способностью системы сохранять определенный порядок после плавления кристалла, называется *мезоморфным* состоянием (от «мезос» – промежуточный). Известны два вида мезофаз: *пластические* и *жид-*

кие кристаллы. Пластические кристаллы формируются в веществах, имеющих сферическую форму молекул. Жидкие кристаллы возникают, когда молекулы имеют жесткую стержнеобразную конфигурацию с большой степенью асимметрии (отношением длины к диаметру).

Жидкие кристаллы, в зависимости от характера упорядоченности, подразделяются на нематические, смектические и холестерические (рис. 17).

В *нематических* жидких кристаллах (нематиках) стержнеобразные молекулы расположены согласованно вдоль одной оси (параллельно друг другу).

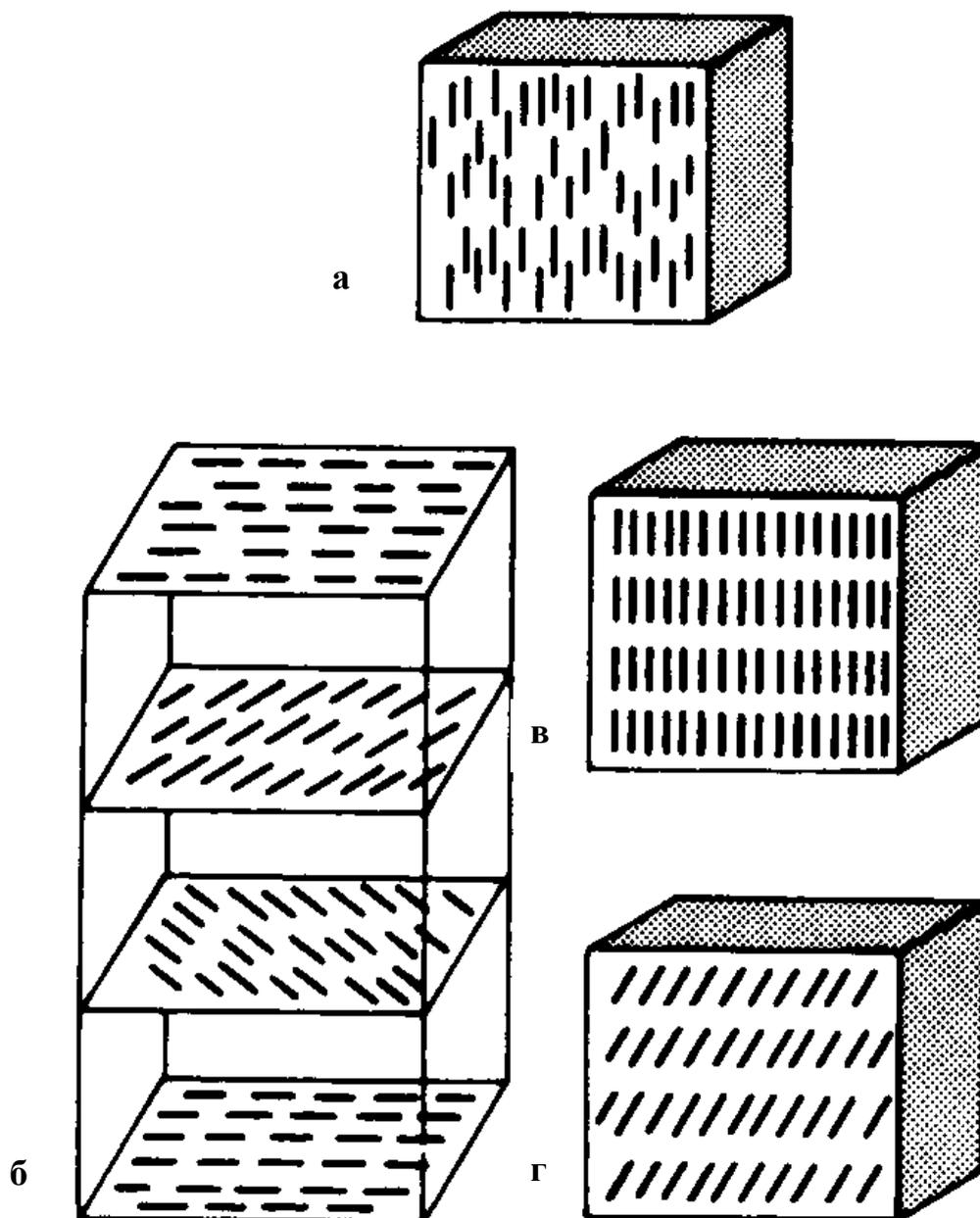


Рис. 17. Схематическое изображение нематического (а), холестерического (б) и смектического (в, г) упорядочения:

в – смектик А; г – смектик С

В *смектических* жидких кристаллах (смектиках) наблюдается послойная ориентация вдоль одной оси.

В *холестерических* жидких кристаллах (холестериках) молекулы располагаются взаимно параллельно по плоскостям, при этом их большие оси при переходе от одной плоскости к другой постепенно меняют направление ориентации.

Температурный интервал существования жидкокристаллического состояния может быть различным: от одного до нескольких десятков градусов. Некоторые органические вещества склонны к проявлению полиизоморфизма: они обнаруживают несколько переходов внутри мезофазы, например, кристалл – смектическая мезофаза – нематическая мезофаза – изотропная жидкость.

Жидкие кристаллы, образующиеся при плавлении кристаллических тел, называют термотропными жидкими кристаллами. Однако формирование определенного порядка в расположении молекул возможно и в среде инертного растворителя при достижении определенной концентрации этих молекул. Такие жидкие кристаллы называют лиотропными жидкими кристаллами.

Пластические жидкие кристаллы образуются при плавлении кристаллических веществ, молекулы которых имеют сферическую или близкую к ней форму. При плавлении кристалла, в узлах решетки которого находятся молекулы сферической формы, и переходе его в мезоморфное состояние пластического кристалла положение молекул в узлах решетки не изменяется, т.е. сохраняется дальний трехмерный порядок, но при этом нарушается строго определенное расположение в пространстве атомов и групп атомов.

В отличие от способных к течению жидкокристаллических мезоморфных тел, пластические кристаллы, как правило, сохраняют свою форму, но легко подвергаются необратимым деформациям при действии сравнительно небольших нагрузок. Как и в случае жидких кристаллов, температуры переходов «кристалл – пластический кристалл – изотропная жидкость» можно определить по данным калориметрии. Однако их можно оценить и по температурной зависимости какого-либо свойства, связанного с тепловым движением, например, диэлектрической проницаемости.

Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров

Если в разбавленном растворе находится полимер, имеющий жесткие стержнеобразные макромолекулы, то с увеличением их числа в растворе (повышением концентрации) произвольное расположение этих макромолекул становится все менее вероятным, и при достижении некоторой критической концентрации дальнейшее ее увеличение станет невозможным без взаимного упорядочения части молекул. В результате должно последовать разделение системы на две фазы: в одной – стержнеобразные молекулы будут расположены согласованно, в другой – произвольно.

При дальнейшем увеличении содержания макромолекул в растворе доля упорядоченной фазы будет возрастать, и в конце концов система станет однофазной, причем все молекулы будут взаимопорядоченными.

П. Флори вывел следующее приближенное соотношение между критической концентрацией, при которой в растворе стержнеобразных молекул начинается их упорядочение, и степенью асимметрии x :

$$C_{\text{крит}} = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right),$$

где x – отношение длины макромолекулы к ее диаметру.

При достаточно больших степенях асимметрии x (больших молекулярных массах жесткоцепных молекул) отношение концентраций макромолекул в фазе изотропного ($C_{\text{крит}}$) и анизотропного (C) растворов стремится к 1,56:

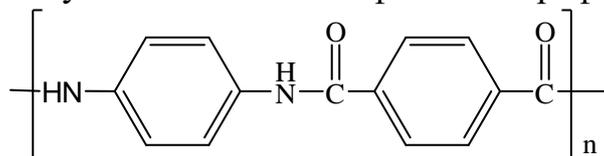
$$\frac{C}{C_{\text{крит}}} \rightarrow 1,56.$$

Сами концентрации связаны с x простыми соотношениями:

$$C_{\text{крит}} = \frac{8}{x}; \quad C = \frac{12,5}{x}.$$

Очевидно, что чем длиннее жесткие цепи, тем при меньшей их концентрации в растворе начинается образование анизотропной фазы.

В отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов тип образующихся в растворе жесткоцепного полимера мезофаз не всегда четко определен: учитывая полидисперсность синтетических жесткоцепных полимеров, можно считать для них более предпочтительным нематический тип лиотропных жидких кристаллов. При переработке анизотропных растворов жесткоцепных полиамидов пара-структуры получают сверхвысокопрочные волокна, превосходящие по удельной прочности стальные в 5 – 6 раз. Эффект высокой прочности достигается предварительным согласованным расположением цепей в жидкокристаллическом растворе, ориентацией их в потоке вдоль оси формируемого волокна и фиксацией этого расположения при формовании волокна в осадительной ванне. Примером может служить волокно «кевлар», получаемое из поли-*n*-фенилентерфталамида:



Это волокно используют в авиации, судостроении, для изготовления пуленепробиваемых жилетов и шлемов и т.д.

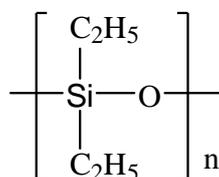
Термотропные жидкие кристаллы полимеров

Выделяют три группы термотропных жидкокристаллических полимеров:

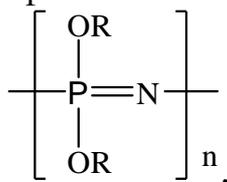
- расплавы некоторых кристаллических полимеров;

- полимеры, содержащие мезогенные группы в основной цепи;
- полимеры с мезогенными группами в боковых цепях.

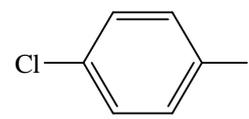
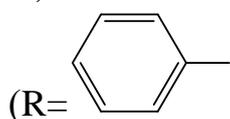
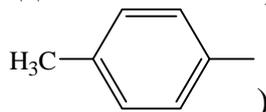
К первой группе относятся некоторые элементоорганические соединения, в частности, полидиэтилсилоксан:



и некоторые полиорганоксифосфазены:

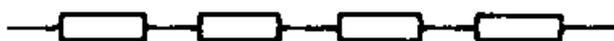


где R – органический радикал

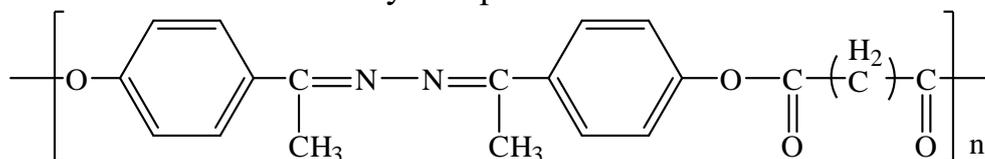


Как полагают, в мезоморфном состоянии этих полимеров при сохранении порядка в расположении цепей нарушается строго фиксированное пространственное расположение боковых заместителей, т.е. реализуется ситуация, аналогичная пластическим кристаллам, хотя организация макромолекул наиболее вероятно смектическая.

Вторая группа термотропных жидкокристаллических полимеров получается путем гибкого соединения в цепи мезогенных фрагментов:



Такой схеме соответствует строение полиалканоатов:

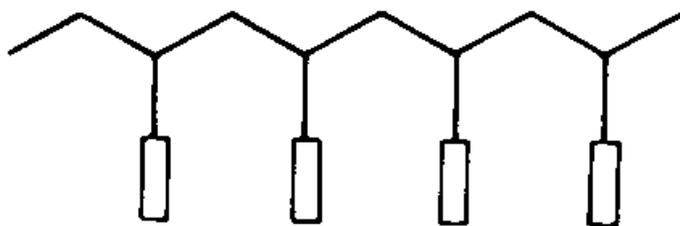


Полиалканоаты характеризуются смектической организацией мезогенных фрагментов.

При увеличении длины мезогенного фрагмента можно прийти к созданию термотропных жидкокристаллических блок-сополимеров, осуществляя химическое соединение жестких олигомеров посредством гибких олигомерных блоков.

Третью группу термотропных жидкокристаллических полимеров получают либо присоединением мезогенных фрагментов к основной цепи за-

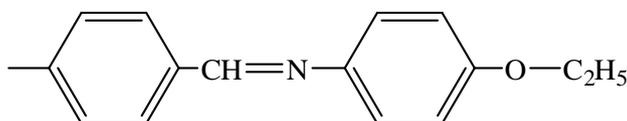
ранее полученного полимера, либо к мономеру с последующим превращением последнего в полимер:



Значительная часть полимеров с боковыми группами, способными к образованию мезофазы, получена полимеризацией акриловых мономеров:



где X – атом водорода или алкильная группа; R – боковая жесткая цепь, например:



Способность к формированию порядка в расположении боковых мезогенных групп существенно возрастает, если они разделены с основной цепью гибкой мостиковой связью. Для облегчения образования мезофазы боковыми радикалами используют более гибкую основную цепь, способствующую упорядочению боковых радикалов, например, полисилоксаны и полифосфазены.

При рассмотрении особенностей упорядоченного состояния полимеров условно можно выделить пять основных типов их структурной организации:

- упорядоченное расположение в пространстве элементарных звеньев цепи и, следовательно, основных и боковых цепей. Достигается в случае кристаллов с выпрямленными цепями и, частично, для кристаллов со сложными цепями (в случае гибкоцепных регулярно построенных макромолекул);

- упорядоченное расположение основных цепей макромолекул при отсутствии строго определенного расположения в пространстве боковых заместителей. Реализуется для лиотропных жидких кристаллов жесткоцепных полимеров и термотропных жидких кристаллов некоторых гибкоцепных полимеров (полисилоксаны, полифосфазены);

- строго фиксированное расположение в пространстве макромолекул в целом при отсутствии такового для составных повторяющихся звеньев. Характерен для глобулярных кристаллов гибкоцепных монодисперсных природных ВМС;

- упорядоченное расположение боковых радикалов при отсутствии порядка в расположении основных цепей. Характерен для полимеров с ме-

зогенными фрагментами в боковых ответвлениях (радикалах); кроме того, он реализуется для некоторых привитых сополимеров, привитые цепи которых способны к кристаллизации;

- упорядоченное расположение отдельных участков основных цепей, что характерно для полимеров с мезогенными группами в основных цепях.

От наличия того или иного типа упорядочения в полимере будут зависеть его механические, оптические, диэлектрические и другие характеристики. Поэтому формирование той или иной упорядоченности структуры является одним из важнейших путей регулирования свойств ВМС.

2.3. Стеклообразное состояние

2.3.1. Характеристика состояния

Верхняя граница стеклообразного состояния – температура стеклования, нижней границы нет.

Механизм перехода полимеров в стеклообразное состояние обусловлен двумя причинами:

- внутримолекулярным взаимодействием (при снижении температуры усиливается взаимодействие боковых групп в каждом звене макромолекулы, что повышает внутримолекулярную жесткость);

- межмолекулярным взаимодействием (при сближении полярных молекул усиливается ориентационное взаимодействие; у неполярных полимеров интенсифицируется дисперсионное взаимодействие, следовательно, возрастает межмолекулярная жесткость).

Структура полимера в стеклообразном состоянии может быть плотной и рыхлой. Плотная характерна для эластического полимера, способного уплотняться с понижением температуры. Рыхлая характерна для полярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием (макромолекулы «застывают», не успевая плотно упаковаться). Плотность структуры полимера определяет характер его деформации в условиях стеклообразного состояния: с повышением плотности возрастает вероятность хрупкого разрушения.

Переход в стеклообразное состояние имеет релаксационный характер, т.е. протекает во времени. Время перегруппировки в зоне температуры стеклования имеет экспоненциальную зависимость от времени τ :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\varepsilon}{RT}},$$

где τ – время релаксации; τ_0 – величина постоянная и обратная частоте колебаний молекул небольшой молекулярной массы ($\tau_0 = 10^{-13} \div 10^{-14}$ с); ε – энергия когезии; R – газовая постоянная; T – температура, К.

Время релаксации зависит от величины молекулярной массы и физического состояния вещества: для низкомолекулярных соединений $\tau \sim 10^{-13}$ с, для высокомолекулярных жидкостей $\tau \sim 10^{-4}$ с, для каучуков $\tau \sim 10^4$ с \div 10 мин, для пластмасс $\tau \sim 30$ мин. Различия во времени релаксации следует учитывать при переработке и эксплуатации полимеров.

2.3.2. Температура хрупкости и температура стеклования

Температура хрупкости – это температура, при которой происходит разрушение материала или изделия в условиях постоянно действующей нагрузки. Температура хрупкости зависит от метода испытаний, вида и формы изделий.

Для плотно упакованных полимеров (каучуки и другие эластомеры) в стеклообразном состоянии температура хрупкости близка к температуре стеклования и мало зависит от метода испытаний. Для полимеров с рыхлой структурой при малых скоростях нагрузки $T_{\text{хр}} < T_{\text{с}}$, при значительных скоростях нагрузки $T_{\text{хр}} > T_{\text{с}}$.

Как важнейшая технологическая характеристика *температура стеклования* имеет ряд определений:

- температура, при которой вязкость полимера равна вязкости твердого тела;
- для жестких пластиков – верхняя предельная рабочая температура;
- для эластиков – нижняя предельная рабочая температура;
- для кристаллизующихся полимеров – нижний температурный предел области кристаллизации;
- температура падения удлинения при действии механических нагрузок и появления хрупкости разной степени;
- температура, ниже которой надо производить закалку полимеров, чтобы сохранить аморфность;
- температура, выше которой надо производить термообработку изделий с целью снятия механических внутренних напряжений (отжиг);
- температура, выше которой материалы можно деформировать (вытягивать, ориентировать);
- температура, ниже которой следует охлаждать формы при изготовлении изделий из термопластов.

Факторы, влияющие на температуру стеклования

Гибкость полимерной цепи. С увеличением жесткости макромолекулы (которая зависит как от строения углеродного скелета, так и от наличия полярных групп) повышается температура стеклования. Так, в углеводородных полимерах с этиленовой основной цепью температура стеклования сильно зависит от строения и частоты пришивки боковых заместителей: чем чаще расположены заместители и чем они объемнее, тем жестче цепь и, соответственно, выше температура стеклования. Например, температура стеклования полиизобутилена, имеющего метильные заместители, более

чем на 100 градусов ниже, чем температура стеклования полистирола, в котором к каждому второму метиленовому фрагменту основной цепи пришит фенильный заместитель: T_c полиизобутилена – -74°C , T_c полистирола – 81°C . Если жесткие боковые цепи повышают температуру стеклования, то, напротив, увеличение длины гибкого алифатического фрагмента боковой цепи приводит к уменьшению температуры стеклования, что связано с уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия.

Молекулярная масса. Температура стеклования растет с увеличением молекулярной массы полимера. Согласно теории Флори эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$T_c = T_{c\infty} - \frac{K}{Mr}, \quad (4)$$

где K – константа, зависящая от природы полимера; $T_{c\infty}$ – предельное значение температуры стеклования, достигаемое для бесконечной длины цепи; T_c – температура стеклования полимера с данной молекулярной массой.

На Рис. 18 показана зависимость температуры стеклования полистирола от молекулярной массы.

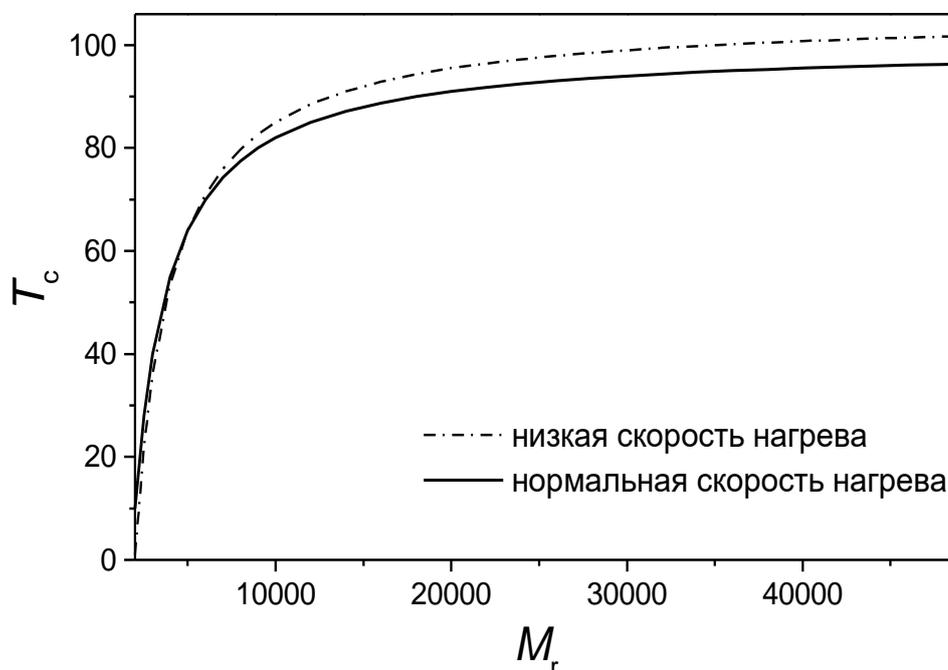


Рис. 18. Зависимость температуры стеклования T_c от молекулярной массы полистирола при разных скоростях нагрева образца

Кривые построены согласно зависимости (4), которая для полистирола выражается в виде

$$T_c = 106^\circ\text{C} - \frac{2,1 \times 10^5}{Mr} \quad (\text{выражение справедливо для случая}$$

низкой скорости нагрева);

$$T_c = 100^\circ\text{C} - \frac{1,8 \times 10^5}{Mr} \quad (\text{нормальная скорость нагрева}).$$

Наличие полярных групп атомов. Полярность влияет как на гибкость цепи (она уменьшается вследствие отталкивания одноименно заряженных атомов), так и на энергию межмолекулярных взаимодействий. Увеличение доли полярных групп в расчете на мономерное звено приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, повышению температуры стеклования. Однако при симметричном расположении полярных групп их электрические поля взаимно компенсируются, что приводит к понижению температуры стеклования. Так, поливинилхлорид, в котором полярные группы (атомы хлора) расположены несимметрично, имеет более высокую температуру стеклования ($+80^\circ\text{C}$), чем поливинилиденхлорид, в котором полярные заместители расположены симметрично: для поливинилхлорида $T_c = 80^\circ\text{C}$, для поливинилиденхлорида $T_c = -17^\circ\text{C}$.

Таким образом, суммируем факторы химического строения, увеличивающие температуру стеклования: введение полярных групп (увеличивающих межмолекулярные силы и энергию когезии); жесткие боковые цепи; внутримолекулярные стерические препятствия. Напротив, уменьшают температуру стеклования атомы и атомные группировки, увеличивающие гибкость основной цепи; гибкие боковые цепи; симметричное расположение заместителей.

Стереорегулярность. Изотактические полимеры имеют более низкую температуру стеклования, чем синдиотактические. Так, для изотактического полиметилметакрилата $T_c = 43^\circ\text{C}$, а для синдиотактического $T_c = 160^\circ\text{C}$.

Сшивание макромолекул приводит к повышению T_c .

Давление. Температура стеклования линейно растет с увеличением давления, что связано с уменьшением свободного объема в системе.

Введение низкомолекулярных веществ (мономеров, растворителей, пластификаторов, примесей) приводит к уменьшению температуры стеклования.

Наличие в высокомолекулярной системе гетерогенности (сополимеры и смеси полимеров). Характер зависимости может быть различным и зависит от соотношения и химического сродства компонентов. Для определения зависимостей строят фазовые диаграммы.

2.3.3. Деформация стеклообразных полимеров и явление вынужденной эластичности

Для стеклообразного состояния характерна упругая деформация:

$$\sigma = \varepsilon D, \quad (5)$$

где ε – модуль упругости (модуль Юнга); σ – механическое напряжение (измеряется на динамометре); D – относительная деформация (удлинение).

При больших напряжениях в определенном температурном интервале стеклообразные полимеры способны подвергаться значительным деформациям – до нескольких сотен процентов. Такие деформации близки по своей природе к высокоэластическим, поэтому они были названы *высокоэластическими* (А.П. Александров, 1944 г.), а само явление – *явлением вынужденной эластичности*.

Зависимость напряжения σ от деформации D показана на рис. 19. Кривую можно разделить на несколько участков.

На участке oA соблюдается линейная зависимость напряжения от деформации, что соответствует обратимой упругой деформации.

На участке AB тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс с увеличением напряжения уменьшается. Это связано с началом развития в образце вынужденной эластичности. Под действием значительных внешних напряжений макромолекулы разворачиваются и ориентируются в направлении действия силы. В точке B (максимум на кривой) напряжение достигает значения, соответствующего пределу вынужденной эластичности σ_B .

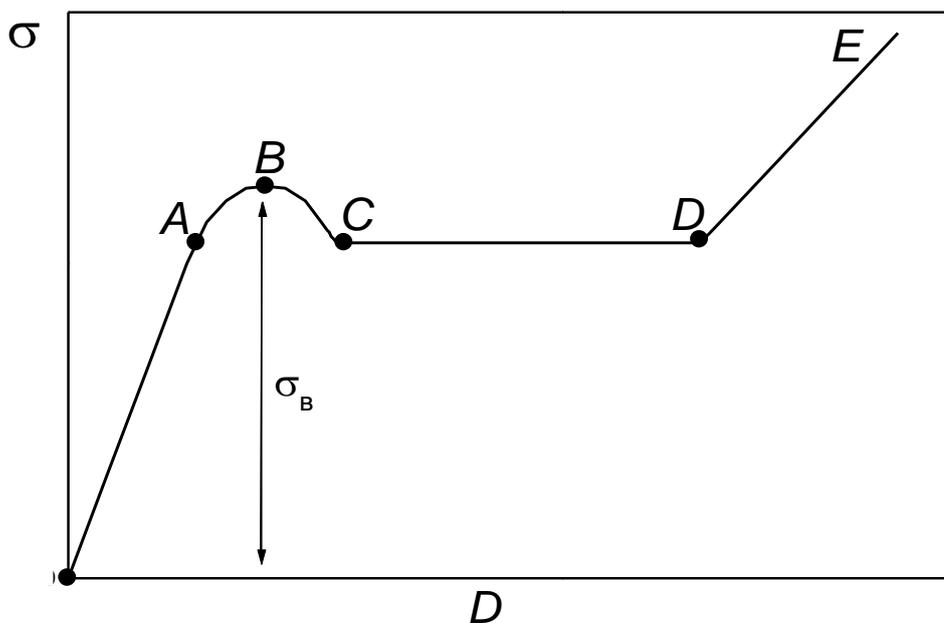


Рис. 19. Зависимость напряжения σ от деформации D для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии

На участке BC наблюдается спад напряжения. Это происходит из-за начала образования шейки. В точке C процесс формирования шейки заканчивается.

На отрезке CD происходит удлинение шейки за счет соседних, мало деформированных участков образца. На этом этапе $\sigma = const$, поэтому прямая CD параллельна оси абсцисс. В точке D весь образец переходит в шейку, т.е. его толщина становится равной толщине шейки. Рост шейки прекращается.

В области DE происходит дальнейшее удлинение образца как единого целого. Здесь, как и на первой стадии OA , зависимость напряжения от деформации линейна и подчиняется закону Гука.

У некоторых полимеров (например, нитрат целлюлозы) высокоэластическая деформация не сопровождается образованием шейки, в этом случае на деформационной кривой отсутствует максимум.

Вынужденная эластичность, как и высокоэластичность, носит релаксационный характер, т.е. зависит от времени и скорости деформации. Чем меньше время воздействия и больше скорость деформации, тем больше напряжение, а значит, выше значение предела вынужденной эластичности σ_e . При этом область вынужденной эластичности сокращается вплоть до исчезновения, когда образец разрушается ниже σ_e .

Аналогичная зависимость наблюдается с понижением температуры (рис. 20), что отвечает принципу температурно-временной суперпозиции: увеличение частоты действия силы эквивалентно понижению температуры (рис. 21). С повышением температуры уменьшается значение σ_e , что видно из рис. 20. При $T = T_c$ предел вынужденной эластичности становится равным нулю: $\sigma_e = 0$. При понижении температуры до значения, когда она становится равной температуре хрупкости $T = T_{xp}$, напряжение, необходимое для перегруппировки сегментов под действием силы, достигает значения разрушающего напряжения σ_{xp} ($\sigma_e = \sigma_{xp}$). При этом происходит хрупкое разрушение материала.

Таким образом, температуру хрупкости можно определить как температуру, ниже которой полимер не проявляет вынужденной эластичности. Графически T_{xp} находится, как точка пересечения кривых зависимостей $\sigma_{xp} = f(T)$ и $\sigma_e = f(T)$ (рис. 22).

Температура хрупкости, в отличие от температуры стеклования, зависит не только от скорости воздействия силы, но и от вида деформации (сжатие, растяжение, сдвиг).

Итак, температурный интервал вынужденной эластичности снизу ограничен температурой хрупкости, а сверху – температурой стеклования. Чем больше разница между значениями T_c и T_{xp} , тем шире область вынужденной эластичности.

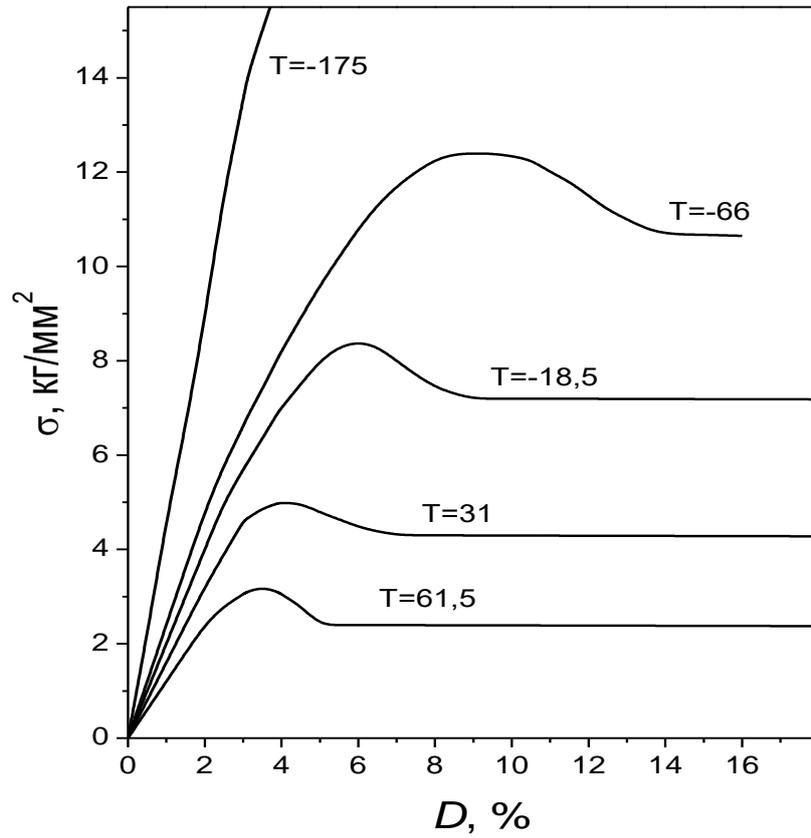


Рис. 20. Зависимость напряжения σ от деформации D при разных температурах образца ($T < T_c$) для поливинилхлорида; температура указана в градусах Цельсия

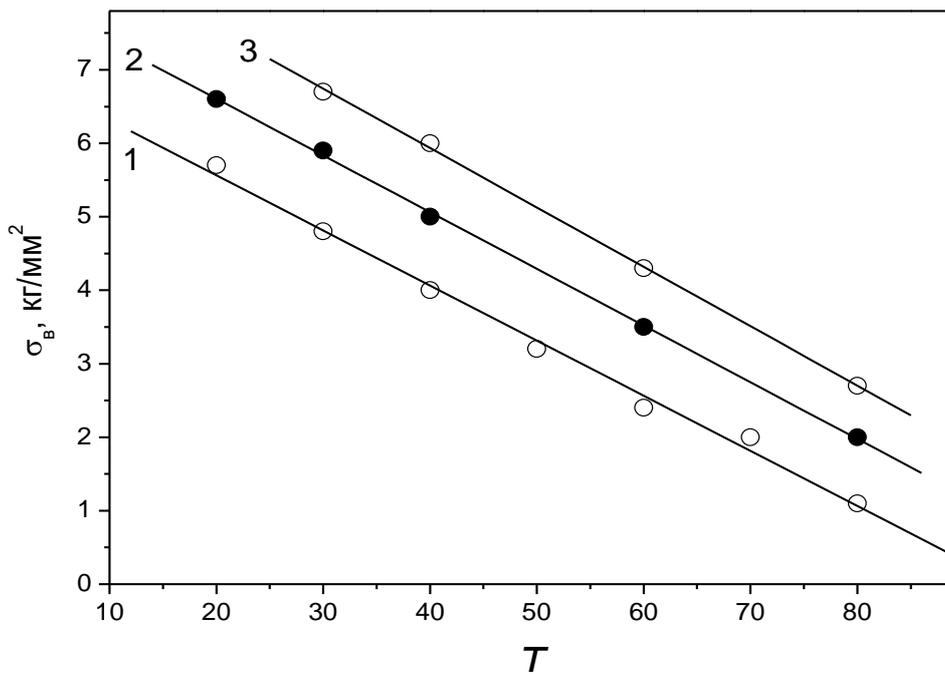


Рис. 21. Температурная зависимость предела вынужденной эластичности полиметилметакрилата при различных скоростях деформации: $v_1 < v_2 < v_3$

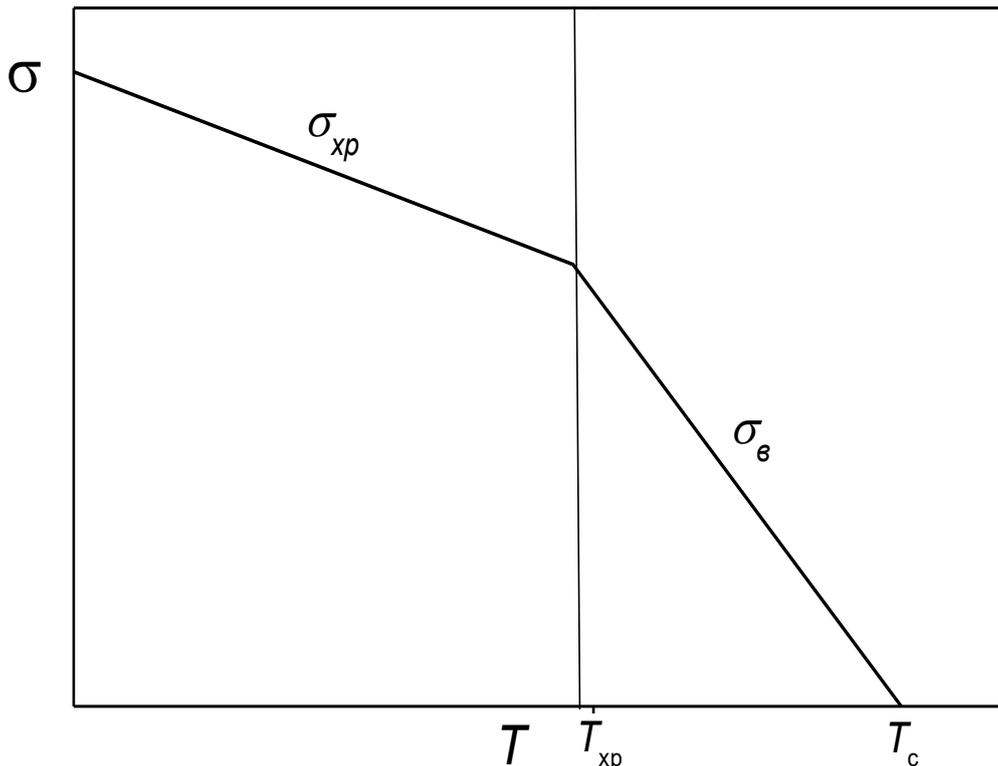


Рис. 22. Зависимость разрушающего напряжения σ_{xp} и предела вынужденной эластичности σ_e от температуры

Температура стеклования определяет верхний предел, а температура хрупкости – нижний предел температурной области эксплуатации пластмасс, поэтому большой интервал $T_{xp} - T_c$ – ценное свойство полимера.

На характер температурной зависимости предела вынужденной эластичности от температуры оказывает влияние природа полимера: наличие полярных групп, плотность упаковки и молекулярная масса.

С усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие присутствия полярных групп температурный интервал вынужденной эластичности расширяется.

При понижении плотности упаковки снижается температура хрупкости, что также приводит к расширению интервала $T_{xp} - T_c$.

С увеличением молекулярной массы температура стеклования повышается до степени полимеризации $n \approx 200$, а температура хрупкости – до $n \approx 600$. При $n > 200$ температура стеклования становится постоянной, а температура хрупкости понижается, т.к. величина разрушающего напряжения σ_{xp} продолжает увеличиваться. При $n > 600$ температура хрупкости сохраняет постоянное значение.

Изменение температур стеклования T_c , текучести T_t и хрупкости T_{xp} от молекулярной массы полимера показано на рис. 23.

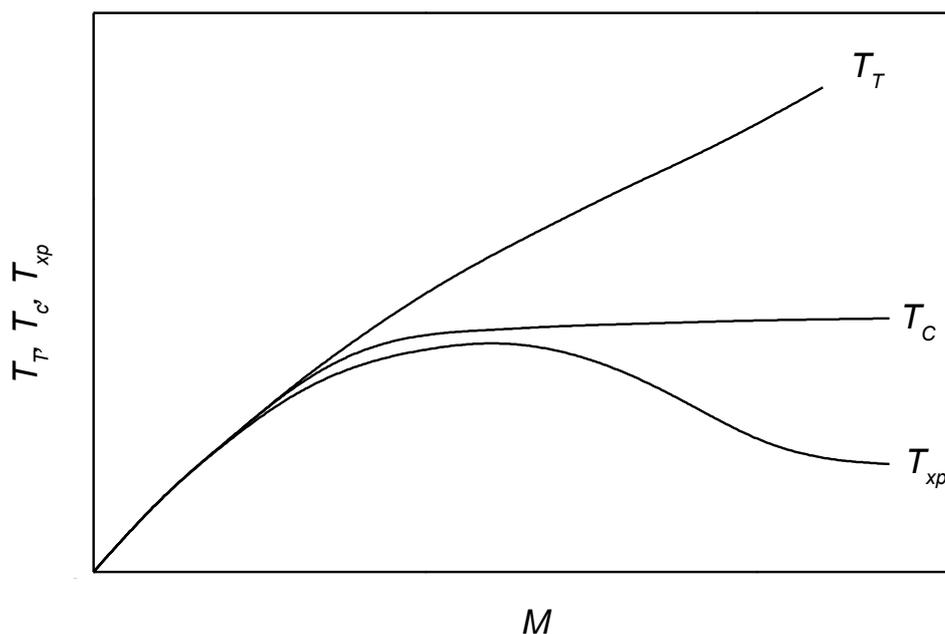


Рис. 23. Изменение температур текучести T_T , стеклования T_C и хрупкости T_{xp} в зависимости от молекулярной массы полимера

2.4. Высокоэластическое состояние полимеров

2.4.1. Особенности высокоэластического состояния

Высокоэластическое состояние проявляется в области температур выше температуры стеклования и ниже температуры текучести. Характерная особенность состояния — большая величина обратимых деформаций ($10^2 - 10^3$ %) при малых нагрузках. Полимеры, способные к таким деформациям, называют *эластомерами*, а саму деформацию — *эластичностью*.

Эластическая деформация происходит за счет конформационных переходов макромолекул, поэтому сопровождается только изменением энтропии. Чем больше гибкость макромолекулы, тем выше конформационный набор, а значит, выше величина эластичности.

Для того чтобы полимер проявлял высокоэластические свойства, он должен, как правило, удовлетворять трем условиям:

- состоять из длинных цепных молекул со связями, вокруг которых возможно достаточно свободное вращение сегментов;
- иметь достаточно слабые силы межмолекулярного взаимодействия (как в жидкости);
- иметь небольшое число поперечных сшивок между макромолекулами.

Первые два условия обеспечивают гибкость полимерных макромолекул: молекулы должны обладать свободой движения и способностью изменять свою конфигурацию. Третье условие предотвращает течение полимера, не мешая локальному перемещению сегментов.

Обычно молекулярная масса эластомеров составляет порядка $10^4 - 10^5$ г/моль. Полимеры, обладающие высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием, проявляют высокоэластические свойства только при повышенных температурах. Увеличение числа сшивок резко ограничивает подвижность сегментов (две сшивки на сегмент полностью фиксируют его) и приводит к потере высокоэластичности.

Полимер, состоящий из жесткоцепных макромолекул, у которого температура стеклования совпадает с температурой текучести, эластичностью не обладает.

2.4.2. Два типа упругих тел и характер высокоэластической деформации

По признаку характера деформации различают два типа упругих тел – упругие твердые тела и высокоэластичные полимеры.

В упругих твердых телах деформация подчиняется закону Гука ($\sigma = \epsilon D$), т.е. пропорциональна приложенному напряжению, причем большим значениям напряжения соответствуют малые (0,1%) деформации. Модуль упругости велик, и для металлов, например, составляет $10\ 000-20\ 000$ кг/мм² ($\sim 10^5$ мПа).

В высокоэластических полимерах упругая деформация может достигать многих сотен процентов при сравнительно низких напряжениях (явление эластичности). Эта деформация является обратимой, но весьма медленно изменяющейся во времени, т.е. носит релаксационный характер. Модуль упругости для вулканизированных каучуков составляет величину $\epsilon=0,8$ кг/мм² (8 мПа).

2.4.3. Термодинамическое рассмотрение природы упругих сил

Существование двух типов упругих тел (и упругости двух типов) можно объяснить при термодинамическом рассмотрении процесса высокоэластической деформации.

Пусть эластомер длиной l_0 под действием силы f удлинился на величину dl . Так как эластомеры практически не меняют объема при деформации, работа деформации образца dA обусловлена только действием приложенной силы:

$$dA = -fdl.$$

Согласно первому закону термодинамики для изолированных систем разность полученной системой теплоты Q и произведенной ею работы A не

зависит от условий проведения процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями системы:

$$dU = dQ - dA ,$$

где Q – теплота; U – внутренняя энергия; A – работа. Внутренняя энергия складывается из теплоты, подведенной к системе, и работы, совершенной над системой.

Для нашего случая деформации образца

$$dU = dQ + fdl . \quad (6)$$

Кроме того, согласно закону термодинамики любой самопроизвольный процесс сопровождается увеличением энтропии:

$$dQ = TdS .$$

Подставив это выражение в уравнение (6), получим

$$dU = fdl + TdS . \quad (7)$$

Согласно второму закону термодинамики внутренняя энергия системы складывается из свободной dF и связанной TdS :

$$dU = dF + TdS . \quad (8)$$

Сделав подстановку из уравнения (8) в (7), получим выражение для изменения свободной энергии системы

$$dF = fdl .$$

При постоянных объеме и температуре образца

$$f = \left(\frac{dF}{dl} \right)_{T,V} . \quad (9)$$

Выражение (9) раскрывает физический смысл деформирующей силы: она равна изменению свободной энергии системы в расчете на единицу удлинения. Таким образом, выражение для изменения свободной энергии ($dF = dU - TdS$) можно перевести в выражение для изменения термодинамических параметров эластомеров в процессе деформации:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,V} ,$$

или

$$f = f_u + f_s .$$

Сила, приложенная к эластомеру, вызовет его деформацию, связанную с изменением внутренней энергии и энтропии.

Пространственно-сшитые эластомеры с малой частотой сшивков (редкосетчатые) при температурах, значительно превышающих температуру стеклования, ведут себя как идеальные эластомеры, в которых $f_u = 0$. В идеальном эластомере возникающее напряжение обусловлено только изменением энтропии.

Очевидно, что при малой деформации идеально твердого тела (кристалла), когда кристаллическая структура не нарушается, напряжение воз-

никает только за счет изменения межатомных расстояний кристаллической решетки, и тогда для идеального кристалла $f_s = 0$.

В пространственно-сшитых эластомерах при комнатной температуре изменение внутренней энергии ответственно лишь за 5 – 15% действующего напряжения. Вклад зависит от удлинения: при малых удлинениях, когда энтропия меняется незначительно, вклад внутренней энергии велик, однако в широком диапазоне удлинений величина действующего напряжения обусловлена главным образом изменением энтропии. Чем ближе температура к температуре стеклования, т.е. чем больше эластомер по свойствам напоминает пластмассу, тем больше роль энергетической составляющей f_u , тем больше ее доля в величине общей силы (f_u/f). Это видно на примере пространственно-сшитого полигексилметакрилата (табл. 4). При 100°C полигексилметакрилат ведет себя как обычный эластомер, а при 30°C свойства его близки к свойствам пластмассы.

Таблица 4. Значения доли энергетической составляющей f_u/f при разных температурах для полигексилметакрилата

T, °C	30	50	80	100
f_u/f	0,97	0,65	0,41	0,26

Правильность выводов, сделанных на основе термодинамического рассмотрения процесса деформации эластомеров, подтверждается измерением сопутствующих тепловых эффектов.

Если стальной стержень с висящим на нем грузом нагреть, то стержень удлинится. Кроме обычного теплового расширения, проявится ослабление взаимодействия атомов в кристаллической решетке, и упругость стали, удерживающей груз, уменьшится. С эластомерами дело обстоит иначе. При деформации эластомеров вся работа внешних сил превращается в теплоту, а энтропия деформируемого эластомера уменьшается.

Явление выделения тепла при растяжении тесно связано с сокращением растянутого эластомера при нагревании. Если образец эластомера быстро растянуть, его температура повышается. Но если его держать в растянутом состоянии до тех пор, пока он остынет до комнатной температуры, а затем освободить концы, то это приведет к понижению температуры образца. Следовательно, выделение тепла обратимо.

Уменьшение энтропии при растяжении эластомера легко объяснимо исходя из природы эластической деформации. Растяжение эластомера, связанное с распрямлением скрученных макромолекул, приводит к уменьшению числа возможных конформаций.

Согласно формуле Больцмана

$$S = \left(\frac{R}{N_A} \right) \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, W – термодинамическая вероятность состояния.

Термодинамическая вероятность состояния определяется числом микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию. Согласно формуле, с уменьшением W уменьшается энтропия. Таким образом, растяжение эластомера приводит к статистически менее вероятному термодинамическому состоянию, т.е. к уменьшению энтропии.

2.4.4. Кинетическая теория высокоэластичности

При деформации эластомеры проявляют упругость, природа которой схожа с упругостью газов. И сжатие газа, и растяжение эластомера приводят к возникновению сопротивления растяжению образца. Модуль упругости газа и равновесный модуль эластичности возрастают пропорционально температуре (с повышением температуры увеличивается интенсивность теплового движения и возрастает сопротивление деформации).

Одинаковая природа упругости газов и эластомеров и близкие значения их модулей упругости нашли практическое применение (например, резиновая шина, заполненная воздухом).

Однако есть и значительные отличия. Так, у газов межмолекулярные взаимодействия незначительны, а у эластомеров – значительны. При деформации газов меняется объем (уменьшается расстояние между молекулами), а при деформации эластомеров объем не изменяется.

Таким образом, при деформации высокоэластического полимера меняется степень свернутости макромолекул, что приводит их из более вероятного в менее вероятное состояние. После прекращения действия нагрузки полимерные цепи с течением времени самопроизвольно под влиянием теплового движения возвращаются к исходному состоянию.

Развитие кинетической теории высокоэластичности позволило количественно связать равновесные упругие свойства идеальных сеток с их структурными параметрами. В теории идеальная полимерная сетка рассматривается в виде пространственной структуры, образованной полимерными цепями, соединенными между собой в узлах.

Напряжение σ , рассчитанное на исходное сечение образца:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} [D - D^{-2}],$$

где ρ – плотность образца; M_c – молекулярная масса; R – газовая постоянная; T – температура; D – относительное удлинение.

Относительное удлинение равно отношению текущей длины образца l к начальной длине l_0 :

$$D = \frac{l}{l_0}.$$

М.В. Волькенштейном, О.Б. Птицыным, П. Флори теоретически было доказано, что высокоэластическая деформация имеет не только кинетический, но и энергетический характер, т.е. связана с преодолением потенциальных барьеров внутреннего вращения. Эта зависимость описывается эмпирическим уравнением Муни-Ривлина:

$$\sigma = \left(\frac{RT\rho}{M_c} + AD^{-1} \right) (D - D^{-2}),$$

где A – постоянная для данного полимера.

Таким образом, кинетическая теория базируется на четырех условиях: тенденция макромолекул к искривлению, высокая гибкость макромолекул, степень сшивки и преодоление потенциальных барьеров вращения.

В высокоэластическом состоянии для полимеров характерно уникальное сочетание свойств всех трех агрегатных состояний вещества: по механическим свойствам – это твердые тела, по внутренней структуре – жидкости, а по природе упругих сил при деформации – газы.

2.4.5. Релаксационный характер процесса деформации эластомеров

Характерная особенность процессов, имеющих место в полимерах, заключается в том, что они протекают не мгновенно, а требуют для своего осуществления значительных промежутков времени. Если равновесие в полимерной системе нарушено, то она возвращается в равновесное состояние не сразу, а по истечении времени.

Процессы перехода из неравновесного состояния в равновесное, протекающие во времени в результате теплового движения кинетических единиц, называются *релаксационными*. Время, необходимое для полного завершения процесса релаксации, называется *временем релаксации*. При одной и той же степени отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет в равновесие та, у которой либо выше температура, либо меньше размер кинетических единиц, либо меньше энергия взаимодействия между этими единицами. Скорость релаксации

$$v = Ae^{-\frac{E}{kT}},$$

где A – предэкспонента; E – энергия активации (потенциальный барьер); T – температура; k – константа Больцмана.

При высокоэластической деформации, если время воздействия внешнего усилия длительно, перегруппировка сегментов успевает завершиться и приводит к максимальной деформации. Если же время мало, перегрупп-

пировка не успевают произойти, и деформация мала. Таким образом, высокоэластическая деформация, являясь разновидностью упругой, носит релаксационный характер.

Каждый полимер обладает своим значением высокоэластической деформации ($D_{эл\infty}$). Реально достигаемая величина $D_{эл}$ всегда меньше максимальной и приближается к ней в зависимости от температуры и соотношения времен релаксации (τ) и времени действия внешней нагрузки (t)

($\frac{\tau}{t}$ – критерий Деборы):

$$D_{эл} = D_{эл\infty} f(t),$$

где $f(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$.

Тогда

$$D_{эл} = D_{эл\infty} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}).$$

Если $t \ll \tau$, то $D_{эл} \rightarrow 0$. Если $t > \tau$, то $D_{эл} \rightarrow D_{эл\infty}$.

Зависимость величины высокоэластической деформации от температуры показана на рис. 24.

Как и упругая деформация кристаллических тел, высокоэластическая деформация зависит от напряжения

$$D_{эл} = \frac{\sigma}{\varepsilon_{эл}},$$

где σ – напряжение; $\varepsilon_{эл}$ – равновесный модуль эластичности.

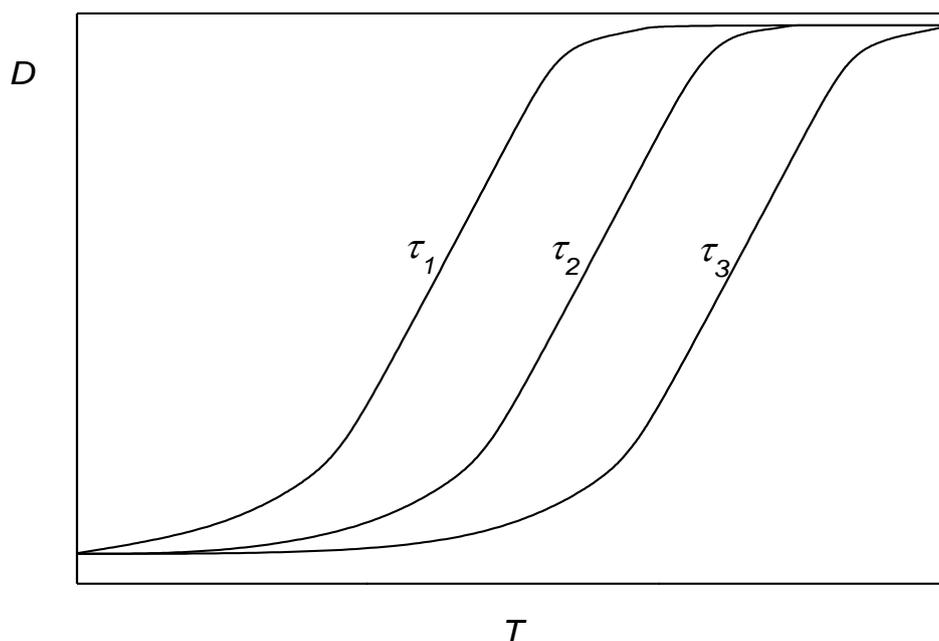


Рис. 24. Зависимость высокоэластической деформации от температуры

Напряжение, вызывающее $D_{эл}$, способно релаксировать во времени. Если образец эластомера подвергнуть быстрой деформации и зафиксировать ее, то напряжение, требуемое для поддержания постоянной деформации, будет с течением времени постоянно убывать (рис. 25):

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где σ_t – текущее напряжение; σ_0 – максимальное напряжение, примененное к образцу; σ_p – равновесное напряжение, соответствующее фиксированной деформации.

Это явление называется релаксацией напряжения и обусловлено тем, что при быстром растяжении происходит распрямление макромолекул, а флуктуационная сетка, образованная межмолекулярным взаимодействием, не успела разрушиться. При достаточно длительном времени тепловое движение приводит к распаду физических узлов сетки и постепенному сворачиванию клубков. При σ_p все клубки переходят в термодинамически наиболее вероятное состояние.

Если к образцу приложить постоянное растягивающее напряжение, то в различные моменты времени будет наблюдаться все увеличивающаяся деформация (удлинение) образца:

$$D_t = D_0 e^{\frac{t}{\tau_3}},$$

где D_t – деформация к данному моменту времени t ; D_0 – начальная деформация; τ_3 – время запаздывания деформации.

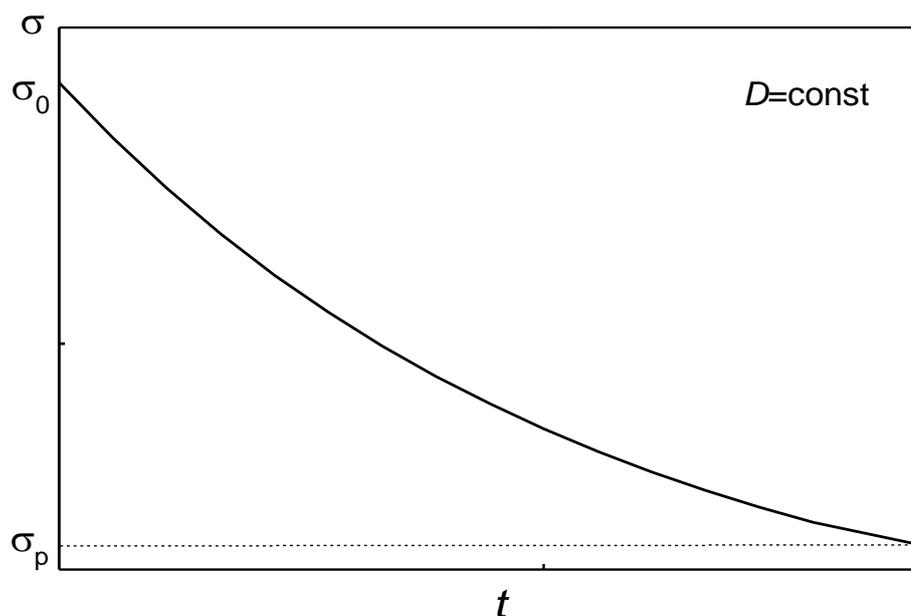


Рис. 25. Зависимость напряжения σ от времени воздействия нагрузки t при постоянной величине относительного удлинения D

На рис. 26 показана зависимость деформации D от времени t . Здесь D_∞ соответствует максимальному равновесному значению деформации, соответствующему приложенному напряжению. Криволинейная зависимость указывает на то, что деформация как бы запаздывает. Такое явление называется *релаксацией деформации*, или *упругим последствием*.

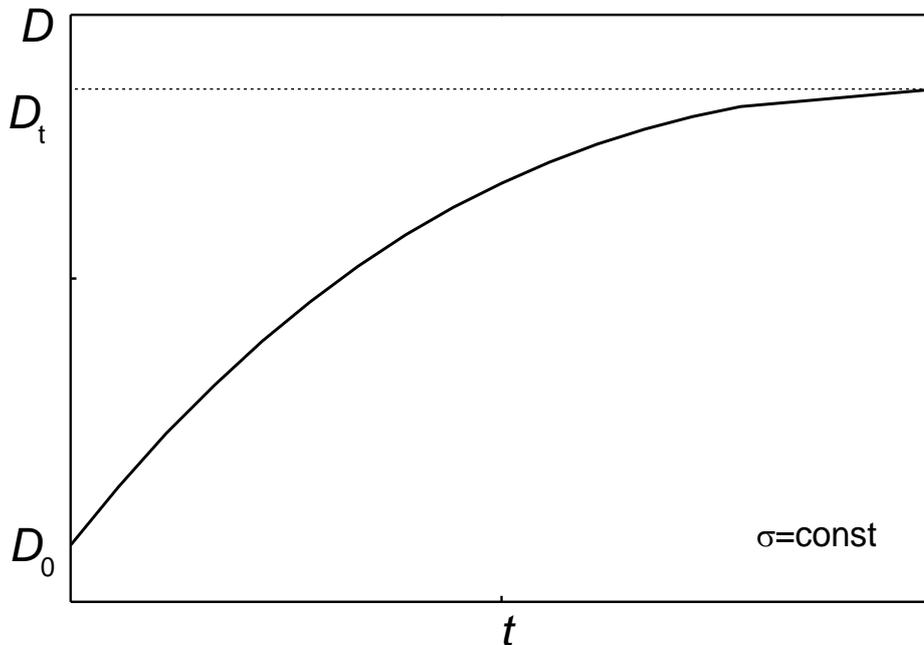


Рис. 26. Зависимость деформации D от времени воздействия t при постоянном напряжении σ

2.4.6. Явление гистерезиса

Одним из важнейших проявлений релаксационных процессов является упругий гистерезис, сущность которого заключается в следующем. Если действовать на образец постепенно возрастающим напряжением, а затем уменьшать его с той же скоростью, то кривая «напряжение – деформация», отвечающая росту напряжения, не совпадет с кривой падения, т.е. изменение деформации D отстает от изменения напряжения σ .

Кривая убывания деформации при понижении напряжения не возвращается в начало координат и соответствует вполне определенному значению деформации D_1 , которую формально можно принять за необратимую остаточную деформацию (рис. 27). Однако со временем эта деформация постепенно убывает, поэтому ее называют кажущейся остаточной деформацией. Явление упругого гистерезиса зависит от скорости нагружения и температуры. Если время действия нагрузки равно времени релаксации, $t = \tau$, то петля вырождается в равновесную кривую.

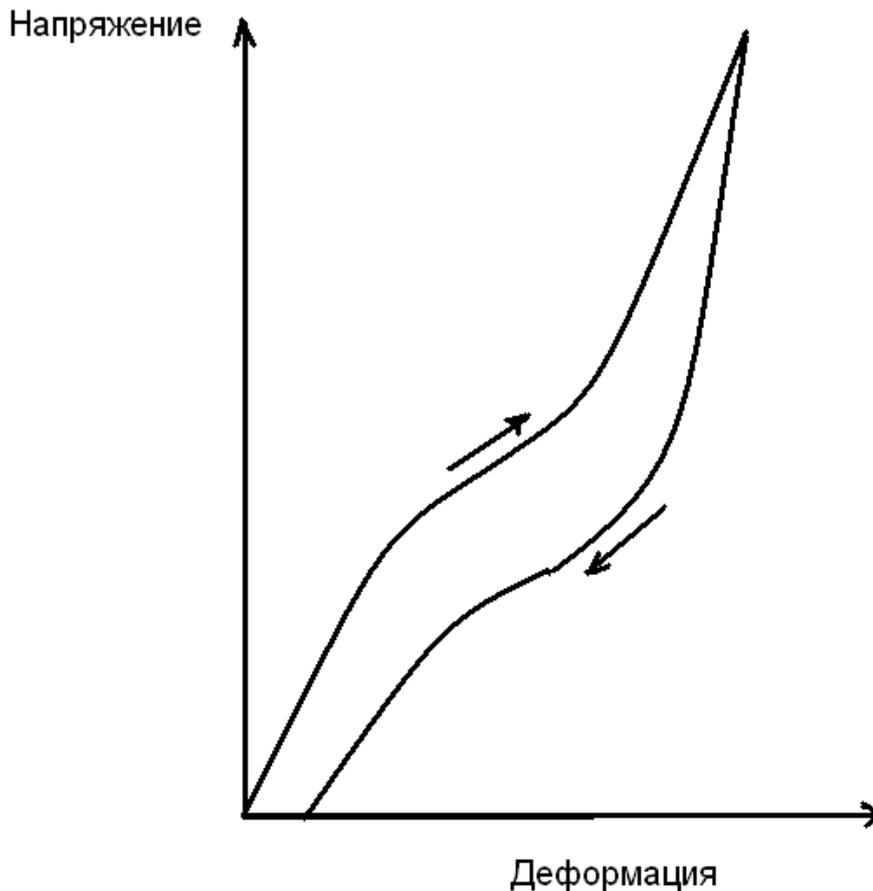


Рис. 27. Петля гистерезиса: 1 – нагружение, 2 – разгрузка

Энергия, накопленная в образце, определяется площадью петли гистерезиса как разность удельной работы, затраченной при нагружении и разгрузке образца:

$$A_{нагр} = \int_0^{D_2} \sigma_1 dD ,$$

$$A_{разр} = - \int_{D_2}^{D_1} \sigma_2 dD ,$$

где σ_1 и σ_2 – функция изменения напряжения при его возрастании и убывании соответственно.

Отсюда площадь петли гистерезиса

$$S = A_{нагр} - A_{разр} = \int_0^{D_2} \sigma_1 dD - \left(- \int_{D_2}^{D_1} \sigma_2 dD \right) = \int_0^{D_2} \sigma_1 dD + \int_{D_2}^{D_1} \sigma_2 dD .$$

Эта накопленная невозвращенная энергия может превращаться только в тепло, вызывающее нагревание образца. Механическую энергию, которая теряется в виде тепла, называют механическими потерями.

При быстросействующих переменных нагрузках количество тепла, которое выделяется за счет механических потерь, очень велико и может

вызвать сильный разогрев материала. Так, например, в автомобилях при больших скоростях температура в резиновых шинах может подниматься до 100°C. Следствием тепловыделения может быть активирование химических реакций, в частности, реакций окисления (старения) эластомеров.

Гистерезисные явления особенно часто наблюдаются при эксплуатации изделий при пониженных температурах (но выше температуры стеклования), когда время релаксации велико и процесс восстановления размеров изделия после снятия напряжения происходит очень медленно.

2.5. Вязкотекучее состояние полимеров

2.5.1. Характеристика состояния

Если знание особенностей свойств полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях связано большей частью с эксплуатационными характеристиками изделий из полимеров, то закономерности поведения полимеров в вязкотекучем состоянии необходимо знать для того, чтобы создавать высокоэффективные процессы переработки их в изделия.

В вязкотекучем состоянии полимеры находятся при температуре выше температуры текучести T_T . Это состояние характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул и возможностью направленного перемещения центров тяжести макромолекул друг относительно друга. В вязкотекучем состоянии могут находиться линейные и разветвленные полимеры. Наличие даже редких химических сшивок препятствует перемещению макромолекул.

Граница между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями условна и зависит от выбранного метода характеристики свойств материала.

При переходе в вязкотекучее состояние аморфных полимеров воздействие механической силы при температурах выше температуры текучести приводит к развитию необратимых деформаций течения.

Течение всегда сопровождается развитием необратимых пластических деформаций. Наука, изучающая течения и развивающиеся при этом деформации, называется *реологией* (от греческого «реос» – течь).

Важнейшими характеристиками полимера в вязкотекучем состоянии являются температура текучести, вязкость расплава и поведение под действием приложенного напряжения, т.е. деформации.

Особенности расплавов полимеров:

- высокая вязкость, возникающая вследствие длинноцепочечного строения полимеров;
- маскировка истинного вязкого течения сопутствующими ему процессами высокоэластической деформации;

- возрастание (при определенных условиях) вязкости расплавов полимеров в процессе их течения;
- специфический механизм процесса течения полимеров, отличный от механизма течения низкомолекулярной жидкости – *сегментальный* механизм;
- возможность протекания в процессе течения расплавов полимеров механохимических процессов.

2.5.2. Температура текучести

Температура текучести T_T – это температура, выше которой при любых малых напряжениях наблюдается вязкое течение.

Температура текучести отмечается перегибом на термомеханической кривой. Она, в отличие от температуры стеклования, монотонно растет с увеличением молекулярной массы.

Чем выше температура текучести, тем протяженнее область высокоэластического состояния. Вместе с тем рост T_T уменьшает область вязкотекучего состояния, т.е. интервал между температурами текучести и начала деструкции T_d . Это ограничивает возможности переработки полимера, поскольку небольшие колебания температуры при переработке приводят либо к потере текучести, либо к заметной термодеструкции.

Кроме длины цепи, температура текучести определяется характером межмолекулярного взаимодействия и может быть понижена введением низкомолекулярных примесей (пластификаторов-мягчителей) или изменением молекулярно-массового распределения в сторону низкомолекулярных фракций (пластификация).

До сих пор недостаточно ясны с термодинамической точки зрения процессы размягчения и плавления полимеров, так как в полимерных системах, находящихся даже в вязкотекучем состоянии, сохраняются достаточно большие надмолекулярные упорядоченные структуры, существование которых обусловлено очень большой вязкостью системы и, как следствие, длительными временами перестройки флуктуационных образований.

Переход в вязкотекучее состояние, плавление кристаллических и размягчение аморфных полимеров происходят в широком температурном интервале. Так, для кристаллических полимеров температурный интервал плавления может достигать очень больших значений ($\sim 10 \div 10^2$ °C), причем «узость» температурного интервала плавления может служить критерием «идеальности» кристаллической структуры.

Температура плавления кристаллического полимера выше его температуры кристаллизации, т.е. кристаллизация всегда происходит при переохлаждении. Чем выше температура кристаллизации, тем выше температуры начала и конца плавления и тем уже интервал плавления. Это явление

ние можно объяснить тем, что по мере повышения температуры кристаллизации возрастает подвижность полимерных цепей, что способствует правильной укладке и образованию хорошо организованных кристаллических структур, имеющих более высокую температуру плавления.

Количественная оценка этих процессов может быть проиллюстрирована уравнением:

$$T_{ml} = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

где ΔH – изменение теплосодержания при плавлении, ΔS – изменение энтропии при плавлении.

Действительно, более высокая упорядоченность расположения макромолекул, лучшая симметрия в расположении заместителей, жесткость цепей способствуют повышению температуры плавления вследствие уменьшения энтропии. В то же время увеличение межмолекулярного взаимодействия приводит к возрастанию энтальпии системы, что также при прочих равных условиях сдвигает температуру плавления в область более высоких значений.

С увеличением молекулярной массы температура текучести и температура плавления полимеров растут, однако очень многие полимеры большой молекулярной массы с гибкими цепями имеют температуру плавления ниже, чем полимеры меньшей молекулярной массы, но с жесткими цепями.

Установлено, что присутствие в основной цепи простой или сложной эфирной связи вследствие наличия «шарнирного» атома кислорода приводит к повышению гибкости цепей и снижению температуры плавления.

2.5.3. Схема течения полимеров

Процесс течения расплавов высокомолекулярных соединений значительно отличается от течения низкомолекулярных жидкостей.

Согласно теории Я.И. Френкеля и Г. Эйрина, течение жидкостей осуществляется перемещением, а точнее, перескоком отдельных молекул в соседнее положение, если оно свободно. Перескоки происходят в жидкости даже в отсутствие течения под действием флуктуаций тепловой энергии (чем выше температура, тем выше кинетическая энергия, тем чаще перескоки). Течение же возникает, когда на жидкость действует напряжение сдвига. Наличие напряжения делает перескоки молекул более вероятными и направленными. Очевидно, что любой запас энергии недостаточен для перескока, если соседние с молекулой места заняты другими молекулами. Иными словами, для перескока необходимо наличие «дырки» по соседству с «горячей» молекулой. После перескока такой «горячей» молекулы на место «дырки» ее место оказывается вакантным. Таким образом, молекулы перемещаются в направлении действия напряжения, а «дырки» – в обрат-

ном направлении. Этому перемещению препятствуют силы межмолекулярного взаимодействия и внутреннего трения, т.е. вязкость жидкости.

Перескок молекулы можно рассматривать как процесс микроиспарения – перехода молекулы из конденсированного состояния в пар с последующей конденсацией. Если такое рассмотрение закономерно, то должна наблюдаться связь между скрытой теплотой испарения и энергией активации вязкого течения.

Особенность течения в полимерах состоит в том, что в них длинные гибкие цепные молекулы не могут перемещаться как единое целое вследствие сильного суммарного межмолекулярного взаимодействия. Как упругая высокоэластическая деформация, так и деформация вязкого течения осуществляются путем последовательного перемещения сегментов макромолекул, т.е. механизм течения полимеров сегментальный.

Перемещение сегментов в направлении действующего напряжения обеспечивает перемещение центра тяжести всей макромолекулы. Такой механизм перемещения макромолекул называется *рептацией* (так как подобен передвижению змеи).

Течение полимера, т.е. перемещение макромолекул, требует определенной энергии активации, складывающейся в соответствии со вторым законом термодинамики из теплоты активации вязкого течения и энтропии:

$$\Delta G_{\text{вязк}} = \Delta H_{\text{вязк}} - T\Delta S_{\text{вязк}}$$

где $\Delta G_{\text{вязк}}$ – свободная энергия активации вязкого течения; $\Delta H_{\text{вязк}}$ – теплота активации вязкого течения; $\Delta S_{\text{вязк}}$ – энтропия активации вязкого течения.

Так как энтропия мало изменяется с температурой в пределах жидкого агрегатного состояния, то

$$\Delta G_{\text{вязк}} = \Delta H_{\text{вязк}}$$

В полимергомологическом ряду возрастание энергии активации вязкого течения наблюдается до определенного значения молекулярной массы. Дальнейшее нарастание длины макромолекул не сопровождается изменением энергии активации. Оказалось, что, как только полимерная цепь превысит длину сегмента, энергия активации перестает зависеть от молекулярной массы полимера – еще одно доказательство сегментального характера механизма течения.

Вязкое течение полимеров оценивают по смещению центра тяжести макромолекул в целом. Чем выше молекулярная масса полимера, тем больше согласованных перемещений должно произойти для того, чтобы сместился центр тяжести макромолекулы, поэтому вязкость расплава полимера существенно зависит от молекулярной массы.

Высокая вязкость расплавов полимеров предопределяет ламинарный гидродинамический режим полимерных потоков.

Для описания течения полимеров подходит формула, предложенная Оставальдом и Де-Вилом:

$$\sigma_T = \eta \varphi^n,$$

где σ_T – напряжение сдвига; η – коэффициент вязкости, φ – скорость относительного сдвига, n – индекс течения. Индекс течения – это физическая характеристика жидкости. Он мало зависит от скорости и напряжения сдвига. Если $n = 1$, – это ньютоновская жидкость, если $n=0 \div 1$, – пластичное тело (тело Бингама), если $n=1 \div \infty$, – дилатантная система (дилатансия – возрастание вязкости с увеличением скорости сдвига).

Большинство низкомолекулярных жидкостей, а также (при определенных условиях) расплавы полимеров подчиняются закону Ньютона:

$$F = \eta S \frac{dv}{dz},$$

где F – внешняя сила, действующая на расплав; v – скорость течения слоев расплава; S – площадь соприкосновения слоев; η – коэффициент вязкости, z – ось градиента скоростей слоев.

Скорость течения слоев определяется изменением деформации D во времени τ :

$$v = \frac{dD}{d\tau},$$

отсюда

$$\frac{dv}{dz} = \frac{d^2 D}{dz d\tau}.$$

Производная

$$\frac{dD}{dz} = \gamma,$$

где γ – относительный сдвиг. Тогда

$$\frac{d^2 D}{dz d\tau} = \frac{d\gamma}{d\tau} = \varphi,$$

где φ – скорость относительного сдвига.

Сделав подстановку и разделив обе части уравнения на S , получим уравнение течения жидкости:

$$\frac{F}{S} = \sigma_T = \eta \varphi.$$

Таким образом, закон Ньютона устанавливает связь между скоростью и напряжением сдвига (для идеально вязкого тела):

$$\sigma_T = \eta\varphi .$$

2.5.4. Ориентация макромолекул при течении полимера. Структурная вязкость

Графические зависимости скорости относительного сдвига и вязкости от напряжения сдвига показаны на рис. 28, 29. Они построены согласно уравнению

$$\lg \sigma_T = \lg \eta + \lg \varphi .$$

S-образный ход кривой обусловлен зависимостью вязкости от скорости течения полимера.

Вязкость – это сопротивление полимера сдвигу, или его внутреннее трение.

При низких скоростях течения φ дезориентация кинетических сегментов протекает быстрее, чем ориентация макромолекул. Макромолекулы перемещаются без ориентации, и полимер ведет себя как низкомолекулярная жидкость, что соответствует ньютоновскому течению.

При дальнейшем увеличении φ ориентация макромолекул происходит быстро. Равновесная степень ориентации соответствует максимальному распрямлению цепей, поэтому влиянием дезориентирующего действия кинетического движения сегментов можно пренебречь.

Дальнейшее повышение скорости течения перестает влиять на вязкость расплава – система вновь подчиняется закону вязкости Ньютона.

В реальных процессах течения полимеров вязкость зависит от скоро-

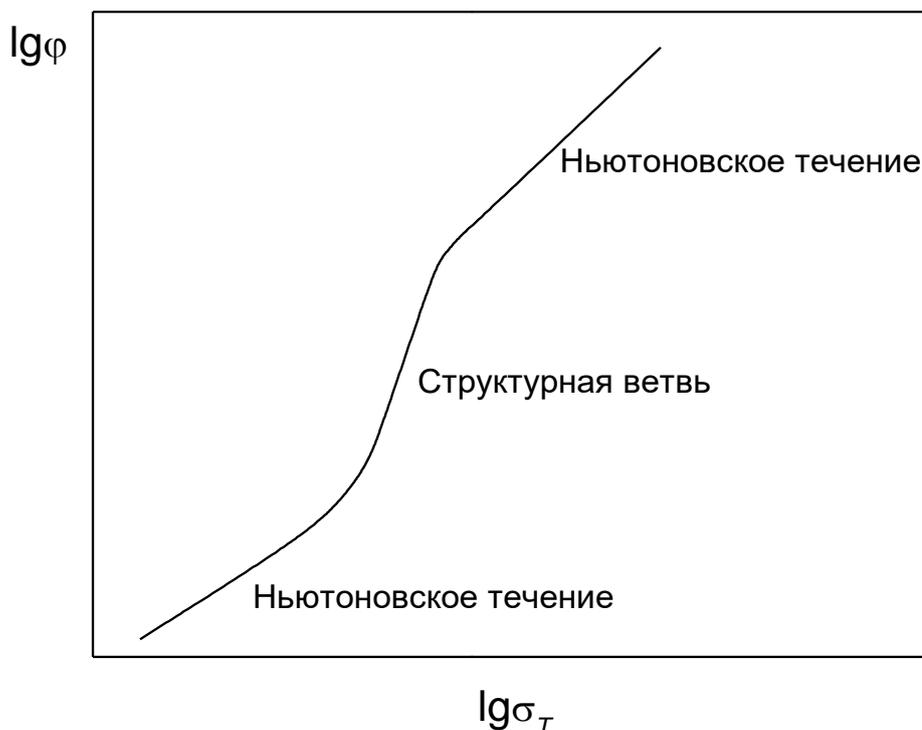


Рис. 28. Зависимость скорости относительного сдвига φ от напряжения сдвига σ_T (кривая течения)

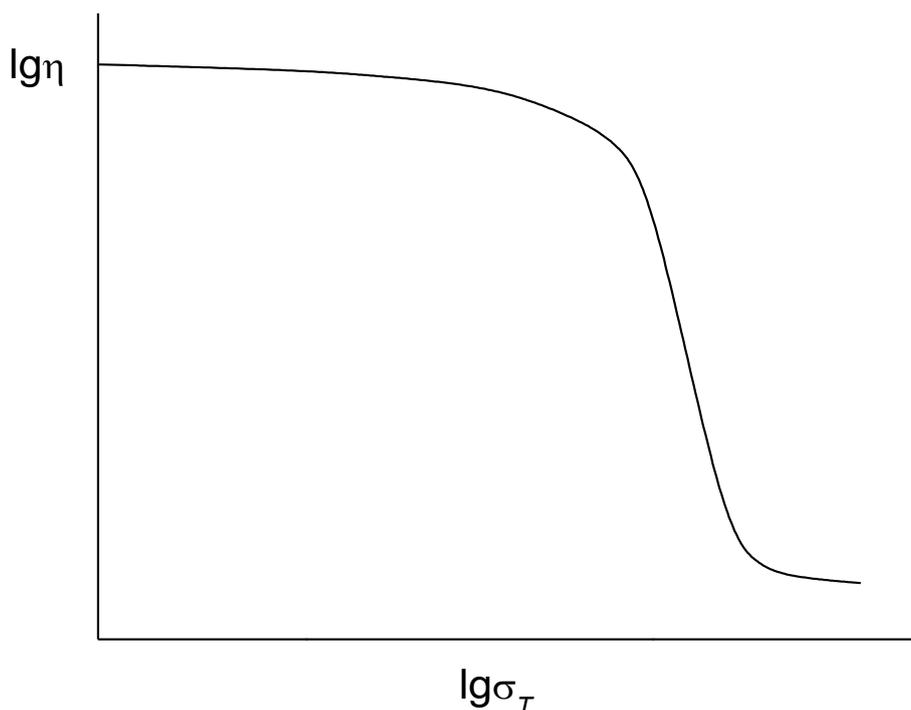


Рис. 29. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига σ_T

сти течения, т.е. не подчиняется закону Ньютона. Вязкость, изменяющаяся в зависимости от напряжения и скорости сдвига, называется *эффективной*, или *структурной вязкостью*. Жидкости, у которых напряжение сдвига изменяется непропорционально скорости сдвига, называются *неньютоновскими жидкостями*.

Явление зависимости вязкости от σ_T и φ называется аномалией вязкости: в структурной ветви происходит изменение структуры расплава полимера под влиянием сдвига. Деформирование вызывает разрушение надмолекулярной структуры, разворачивание и ориентацию макромолекул в направлении течения.

Коэффициент вязкости η зависит от молекулярной массы и температуры: он растет с увеличением молекулярной массы и понижением температуры.

Согласно формуле Френкеля-Эйринга-Аррениуса

$$\eta = Ae^{\frac{U}{kT}},$$

где A – предэкспонента, зависящая от молекулярной массы; U – энергия активации вязкого течения; R – газовая постоянная; T – температура.

2.5.5. Механическое стеклование. Химическое течение

Течение полимера сопровождается разворачиванием и ориентацией свернутых макромолекул (т.е. высокоэластической деформацией).

При течении полимера молекула распрямляется, вытягивается, расстояние между цепями сокращается, межмолекулярные взаимодействия возрастают, и в результате коэффициент вязкости увеличивается.

Ориентация полярных и высокомолекулярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием может привести к механическому стеклованию. Это явление наблюдается при экструзии и истечении расплавов через тонкие отверстия. *Механическое стеклование* заключается в увеличении вязкости полимера в процессе течения в условиях постоянного по величине напряжения и связано с распрямлением скрученных макромолекул.

При увеличении вязкости η и напряжения сдвига σ_T длинные макромолекулы не успевают перегруппироваться и сориентироваться в направлении потока: возникает внутреннее напряжение, разрывающее химические связи, что приводит к образованию макрорадикалов с пониженной молекулярной массой (в сравнении с исходным полимером). В результате вязкость снижается, текучесть возрастает – возникает химическое течение (перемещение образовавшихся при разрыве химических связей радикалов и их рекомбинация), которое сопровождается появлением новых структур и разветвлений.

Таким образом, механизм течения полимеров двойственный – вязкий (физический) и химический. В случае высокой вязкости и интенсивного динамического воздействия внешних сил растет роль химического течения. Течение пространственных полимеров осуществляется только по химическому механизму. В случае линейных и разветвленных полимеров физическое и химическое течения сопутствуют друг другу.

2.5.6. Пластическая и общая деформация полимеров

Деформация полимеров в вязкотекучем состоянии носит необратимый характер и называется *пластической*. Величину пластической деформации можно определить по формуле

$$D_{nl} = \frac{\sigma_T}{\eta} \tau ,$$

где σ_T – напряжение сдвига; τ – время действия напряжения; η – вязкость расплава.

В условиях текучести полимеры имеют специфическую зависимость деформации от напряжения:

$$D = A(\sigma - \sigma_1)^n ,$$

где n – индекс течения; σ_1 – предельное напряжение сдвига, т.е. напряжение, при котором начинается течение. Тела, течение которых начинается при любом значении напряжения σ , – вязкие; тела, обладающие σ_1 , ниже которого течение не возникает, – пластичные (тела Бингама).

Графическая зависимость деформации от напряжения показана на рис. 30. Вязкое тело и идеально пластичное тело имеют линейные зависимости. Для псевдопластичного тела наблюдается криволинейная зависимость, что объясняется наложением на деформацию течения высокоэластических обратимых деформаций.

Эластичность расплавов полимеров оказывает влияние на течение и определяет отличия реологического поведения полимеров от гидродинамики простых жидкостей. Перечислим основные формы проявления эластичности при течении полимеров.

Аномалия вязкости является прямым следствием эластических деформаций.

Эластичность в расплаве полимера, в отличие от низкомолекулярных жидкостей, приводит к постепенному нарастанию напряжения в соответствии с развитием эластических деформаций. В начальный момент в системе возникает напряжение больше, чем то, которое может быть обусловлено собственно сопротивлением вязкому течению. Это приводит к тому, что на экструдерах, вальцах и каландрах необходимо устанавливать более мощные моторы, чем это требуется для поддержания стационарного процесса течения в перерабатываемом материале.

При экструзии может наблюдаться искажение формы струи, что является следствием развития больших высокоэластических деформаций, которые приводят к скольжению полимера по стенкам капилляра и срыву струи (полимер теряет связь со стенками вследствие утери способности к сегментальному течению и выскакивает из канала, как пробка).

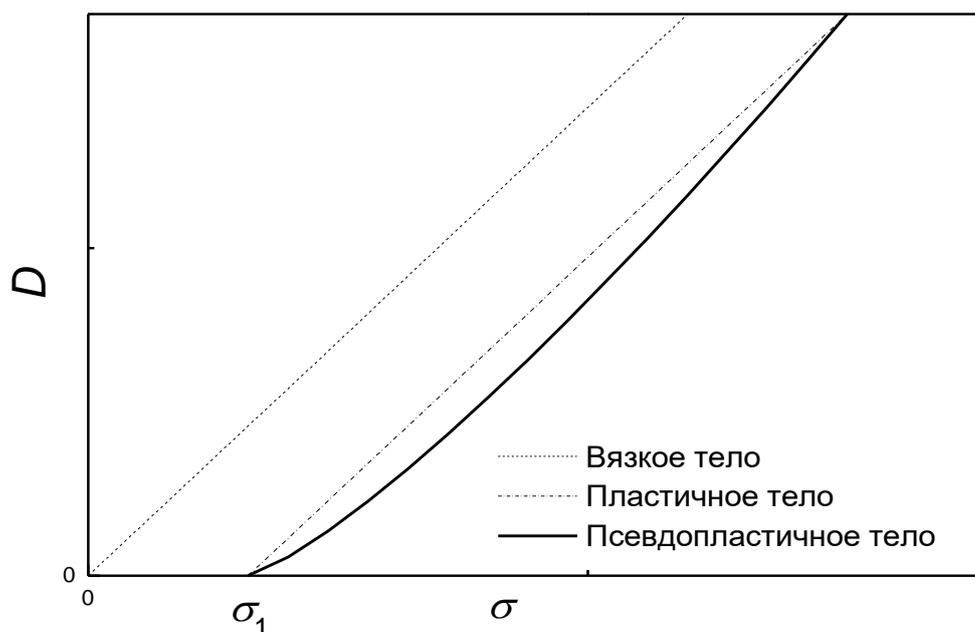


Рис. 30. Зависимость деформации D от напряжения σ для разных типов тел

Эластические деформации, накапливающиеся при течении, релаксируют при выходе из капилляра или головки экструдера. Это приводит к сокращению струи. Если струя длинная, то сокращение ее длины незаметно; однако оно проявляется в «разбухании» струи, увеличении ее поперечного сечения по сравнению с сечением канала. Это явление называется высокоэластическим восстановлением, или Баррус-эффектом. Чем выше эластичность расплава, тем больше увеличивается диаметр струи. Это явление приводит к необходимости сложных расчетов диаметра отверстия, которое обеспечит получение профиля экструдата необходимого диаметра и формы.

Эластичность полимера снижают либо повышением температуры переработки, либо снижением молекулярной массы, либо рецептурными факторами, например, введением неэластичного наполнителя.

Итак, полимеры обладают свойствами твердого тела и вязкой жидкости. Они могут находиться, как твердые тела, в стеклообразном, кристаллическом и высокоэластическом, а как жидкости, – в вязкотекучем состояниях.

Для каждого состояния под влиянием напряжения характерна определенная преобладающая деформация. Общая деформация складывается из суммы отдельных видов деформации:

$$D_{\text{общ}} = D_{\text{упр}} + D_{\text{эл}} + D_{\text{пл}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_{\text{упр}}} + \frac{\sigma}{\varepsilon_{\text{эл}}} + \frac{\sigma}{\eta} \tau.$$

Таким образом, кристаллические и аморфные полимеры имеют два вида деформации – упругую и пластическую, а высокомолекулярные аморфные – все три вида деформации.

2.6. Надмолекулярные структуры в полимерах

Надмолекулярные структуры – это структуры, возникающие в результате той или иной укладки макромолекул. Для полимеров характерна многоуровневая надмолекулярная организация. Простейшие формы надмолекулярных структур – *глобулярные* или *пачечные* агрегаты макромолекул.

Надмолекулярные структуры в аморфном состоянии. Формирование надмолекулярных структур начинается в аморфной области. Уже в расплаве полимера возникают временные флуктуационные образования – *домены*, внутри которых соблюдается ближний порядок в расположении цепей, имеющих складчатую конформацию. Домены в дальнейшем могут играть роль зародышей кристаллизации.

При $T < T_g$ формируются *пачки* – независимые структурные образования, в которые входят от десятков до сотен развернутых макромо-

лекул. Длина пачек значительно превосходит длину отдельных цепей. Как и в доменах, в аморфных пачках наблюдается только ближний порядок в расположении макромолекул и их звеньев. Пачки по размерам и числу входящих в них макромолекул в несколько раз меньше доменов, но более упорядочены и более устойчивы, так как имеют длительные времена релаксации.

В аморфных эластомерах (при $T_c < T < T_T$) из пачек формируются *полосатые структуры* (рис. 33а), в которых агрегирующие пачки сливаются. Из полосатых структур затем формируются кристаллические фибриллы, переходящие затем в сферолиты или монокристаллы (см. ниже).

В стеклообразных полимерах (при $T < T_c$), когда макромолекулы в пачках малоподвижны, образуются фибриллы, в которых пачки сохраняются как отдельные элементы. *Фибриллы* – агрегаты параллельно упакованных цепей. Длина фибрилл значительно превосходит толщину (при толщине 10-20 нм длина достигает нескольких микрон), поэтому внешне фибриллы представляют собой тонкие протяженные нитевидные образования.

Надмолекулярные структуры в кристаллическом состоянии. В кристаллической пачке, в отличие от аморфной, наблюдается совершенный дальний порядок в расположении как макромолекул, так и звеньев. Как и в случае низкомолекулярных соединений, для полимеров характерен *полиморфизм*: в зависимости от условий кристаллизации возможно возникновение разных типов кристаллических структур.

Кристаллизация расплава при температуре, близкой к температуре плавления (переохлаждение не более чем на 1 градус), происходит очень медленно, однако такие условия позволяют получить наиболее совершенные кристаллические структуры, в которых макромолекулы укладываются, как карандаши в коробке. Такие структуры называются *кристаллами с выпрямленными цепями* (КВЦ). В них упорядоченно расположены как макромолекулы, так и их звенья. Это термодинамически наиболее выгодная структура. Однако обеспечить такие условия очень трудно, поэтому обычно КВЦ получают при высоком давлении (500 – 1000 мПа).

Образование таких кристаллов в расплавах обычных высокополимеров и при обычных скоростях кристаллизации, далеких от равновесных, хотя и выгодно термодинамически, но не достижимо кинетически. В этих условиях образуются *кристаллы со сложенными цепями* (КСЦ). В соответствующих термодинамических условиях в пачках, образованных гибкими регулярными макромолекулами, происходит кристаллизация. Закристаллизовавшаяся пачка обладает поверхностью раздела и соответствующим ей поверхностным натяжением.

Избыточная поверхностная энергия выпрямленной пачки придает ей ярко выраженную способность складываться путем многократных поворотов на 180° в ленты, обладающие меньшей поверхностью (длина лент составляет порядка 1000 нм, ширина – порядка 10 нм). В местах поворотов пачки пространственная кристаллическая решетка испорчена или совсем разрушена.

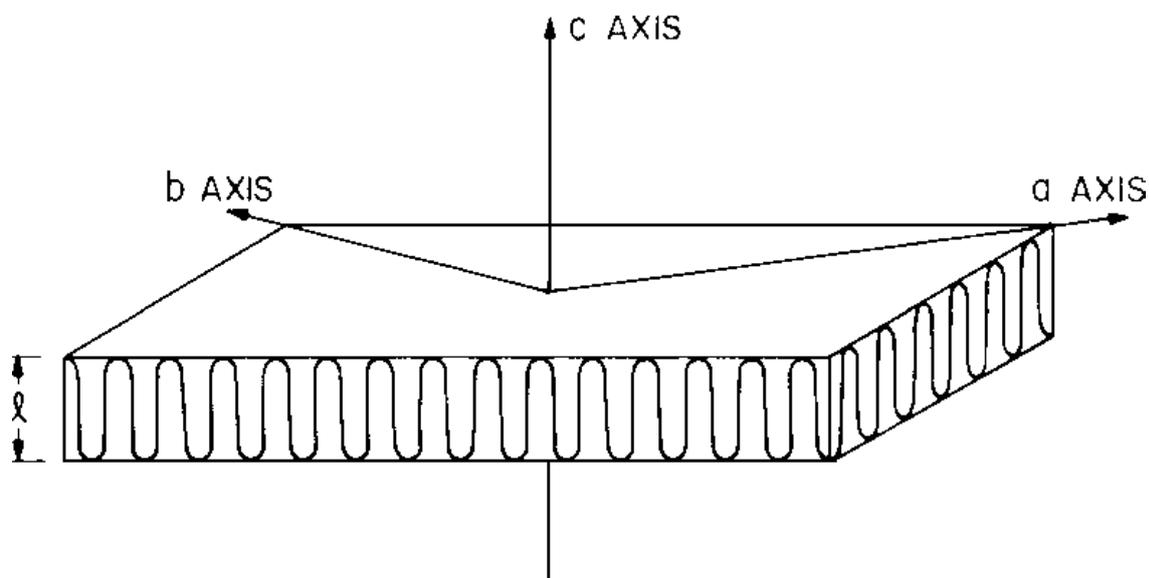


Рис. 31. Схематическое представление ламели кристаллического полимера

Требование дальнейшего снижения поверхностной энергии приводит к соединению лент в пластины (*ламели*) путем примыкания плоскими сторонами друг к другу (рис. 31).

Ламели, стремясь к уменьшению поверхностной энергии, наслаиваются друг на друга с образованием единичного кристалла.

Необходимо заметить, что, в отличие от идеальной упакованной регулярной ламели (рис. 32а), из кристаллической ламели выходят не вошедшие в кристалл части макромолекул – петли и длинные участки (рис. 32б). Длинные участки могут входить в структуру соседней ламели – они называются проходными цепями. Петли и проходные цепи формируют аморфную прослойку между ламелями. Возникает специфическая картина, когда кристаллические ламели разделены слоями аморфного незакристаллизовавшегося полимера и в то же время прочно соединены проходными макромолекулами, которые принимают участие в построении нескольких соседних ламелей.

При быстрой кристаллизации из расплава в большинстве кристаллизующихся полимеров возникают кристаллические образования с размерами порядка 15 – 100 нм, не имеющие строго определенной формы и без резко очерченной границы раздела кристаллического и

аморфного состояний. Такие образования называют кристаллитами. При медленном охлаждении расплавов кристаллиты достигают больших размеров – образуются *пластинчатые кристаллы*, наиболее совершенной формой которых является *монокристалл* (рис. 33б, 33в, 33г). Монокристаллы образуются только из разбавленных растворов. При этом создаются условия, необходимые для формирования в ламелях гладкой поверхности – предельно упорядоченных кристаллических структур со складчатыми цепями.

В конденсированной фазе при кристаллизации полимеров возникают сферолиты. *Сферолит* – это кристаллическое образование округлой формы. Термодинамически это не самые выгодные структуры, но кинетически они предпочтительнее, поэтому являются самыми распространенными при кристаллизации в конденсированной фазе. Сферолит построен из ламелей, растущих из единого центра кристаллизации. Ламели разделены прослойками аморфного полимера и соединены в единое целое проходными макромолекулами. Иногда ламели изгибаются в виде спирали.

Структура сферолита отражается и в его внешнем виде: плоские ламели образуют радиальный сферолит (рис. 33д), а спиральные ламели – кольцевой сферолит. Размеры сферолитов могут колебаться от десятых долей микрометра до нескольких миллиметров и даже сантиметров. Механизм образования сферолитов фибриллярный.

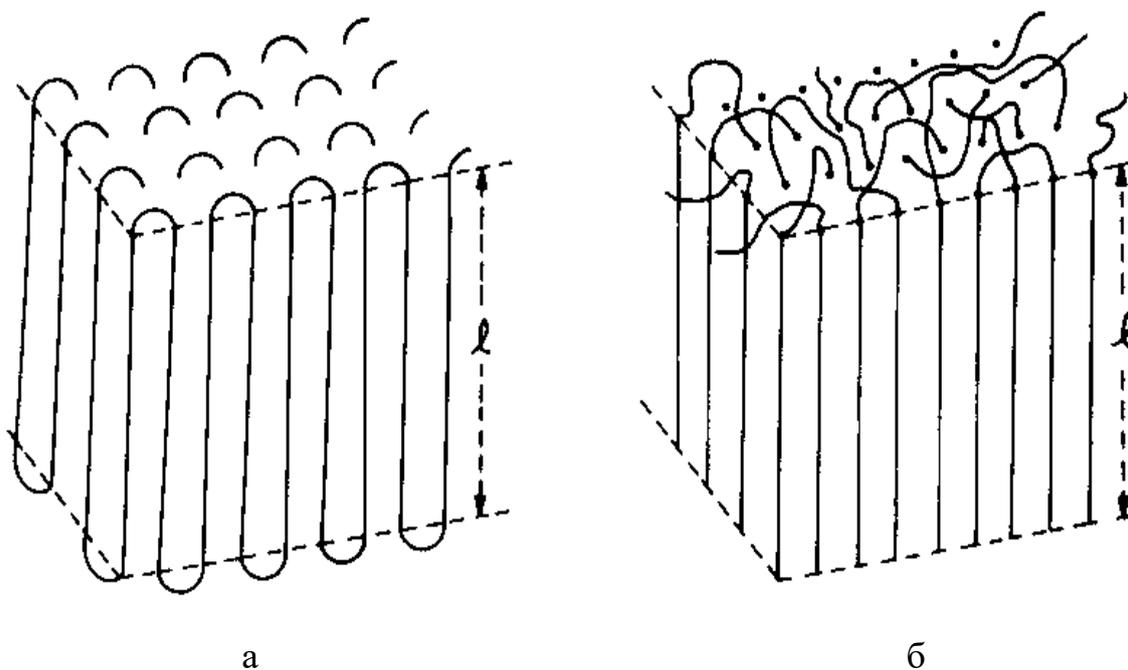


Рис. 32. Поверхность кристаллической ламели: а – идеальная модель; б – ламель с поверхностью, на которой находятся петли и длинные участки цепей, не вошедшие в ламель

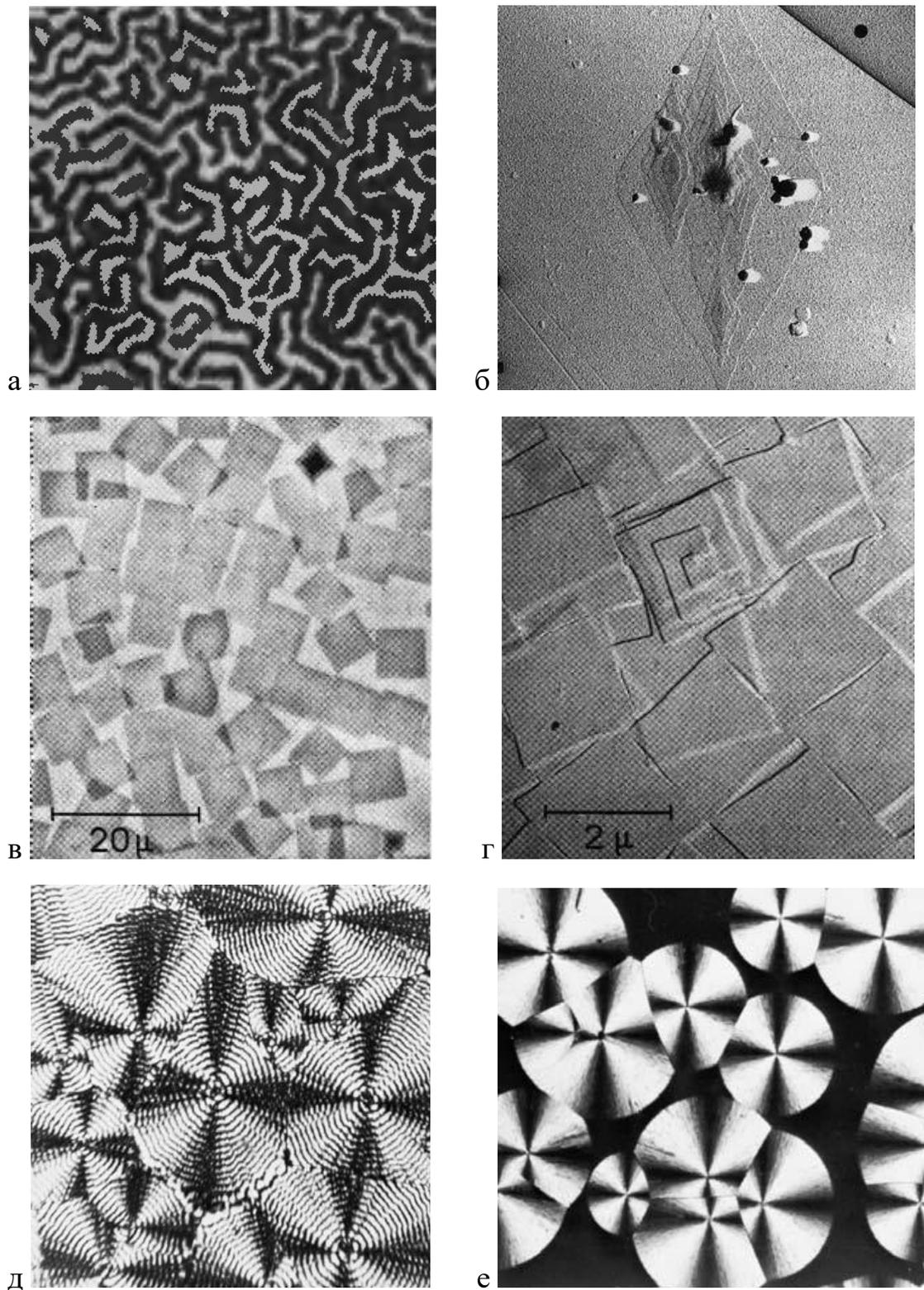


Рис. 33. Микрофотографии надмолекулярных структур полимеров: а – полосатая структура; б – монокристалл полиамида-6 (толщина ламели около 60 Å); в, г – монокристаллы диблоксополимера полиэтиленокид-блок-полистирола (массовая доля полистирола – 0,34); д – радиальный сферолит изотактического полистирола, формирующийся из расплава;

е – кольцевой сферолит полиэтилена

Фибриллярные монокристаллы построены из микрофибрилл – тонких протяженных нитевидных образований, которые, в свою очередь, сложены либо из выпрямленных цепей, либо из цепей складчатой конформации. Микрофибриллы в монокристаллах практически не содержат аморфных участков, т.е. практически бездефектны.

Схематическое изображение микрофибриллы целлюлозы представлено на рис. 34. Она представляет собой скрученную в спираль ленту. Макромолекулы в ленте находятся в сложенном состоянии, и их ось находится под острым углом к оси ленты, а ось микрофибриллы параллельна оси макромолекулы.

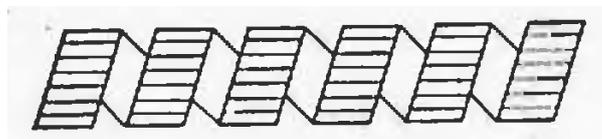


Рис. 34. Схематическое представление микрофибриллы целлюлозы

Один и тот же полимер может кристаллизоваться как по пластинчатому, так и по фибриллярному механизмам. Разница в этих механизмах возникает только на стадии высших ступеней надмолекулярных структур.

Формирование надмолекулярных структур также возможно из разбавленных растворов с глобулярной конформацией макромолекул. С увеличением концентрации происходят следующие структурные перестройки:

- в разбавленных растворах – отдельные мономолекулярные глобулы;

- в полуразбавленных растворах – полимолекулярные ассоциаты (могут содержать от двух глобул до нескольких тысяч);

- в концентрированных растворах – при $T > T_c$ ассоциаты перестраиваются в линейные структуры, так как при большом числе молекул в ассоциате линейная форма приводит к более плотной упаковке и энергетически более выгодна; при $T < T_c$ переходят в глобулярную кристаллическую структуру.

Если глобулярная аморфная структура образована в результате синтеза, размер глобулы может увеличиваться путем полимеризации мономера внутри нее (в случае, если макромолекулы достаточно подвижны). Иначе фиксируются глобулы малых размеров.

Кристаллические надмолекулярные структуры образуются главным образом у полимеров с пачечным строением. Глобулярные полимеры образуют единичные кристаллы только при монодисперсном строении, например, природные белки.

Итак, кристаллическая фаза полимера является сложной многостадийной формацией (пачки, ленты, пластины, фибриллы, сферолиты, единичные кристаллы), в которой имеется много дефектов (области поворота пачек, нерегулярность в укладке лент, пластин и т.д.), специфичных для полимеров.

Регулирование характера надмолекулярных образований в полимерах

Целями регулирования являются стабилизация и создание оптимальных надмолекулярных структур для получения однородных и устойчивых по структуре и свойствам полимеров.

Существует несколько способов физического и химического регулирования структурообразования:

- пришивка к основной цепи полимера боковых ответвлений. Возникающая при этом нерегулярность строения способствует образованию только первичных надмолекулярных структур;
- использование смесей полимеров, затрудняющих кристаллизацию;
- термообработка полимера (закалка, отжиг);
- введение в полимер ПАВ, изменяющих размер и форму надмолекулярных образований;
- ориентация, повышающая степень кристалличности кристаллического полимера и степень упорядоченности аморфного полимера.

Форма и характер надмолекулярных образований в значительной степени определяется молекулярными параметрами исходного полимера – молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и степенью разветвленности.

ГЛАВА III. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

3.1. Общая характеристика

Растворы полимеров – жидкие многокомпонентные однородные физико-химические системы, содержащие полимер. Практическое значение растворов полимеров огромно. Во-первых, они являются неотъемлемой частью технологии синтеза и переработки полимерных материалов (лаки, клеи, пластифицированные системы; многие волокна и пленки получают из растворов). Во-вторых, растворение полимеров – единственный способ выделения отдельных макромолекул. Благодаря этому возможно изучение молекулярных параметров полимера (средних молекулярных масс, ММР, среднеквадратичного расстояния между концами цепи, радиуса инерции и т.п.).

Как и низкомолекулярные соединения, ВМС могут образовывать истинные или коллоидные растворы (латексы) в зависимости от природы дисперсионной среды (лиофильность, лиофобность). В лиофильной среде дисперсная фаза (полимер) диспергируется до молекулярного уровня, растворяется и образует истинные растворы. В лиофобной среде образуются только коллоидные растворы. Любой полимер в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить в виде истинного раствора или коллоидной системы (табл. 5). К коллоидным полимерным растворам относятся полимерные гели.

Таблица 5. Сравнительная характеристика истинных и коллоидных растворов

Истинные растворы	Коллоидные растворы
Наличие сродства между компонентами	Отсутствие сродства между компонентами
Самопроизвольное образование	Несамостоятельное образование
Молекулярная (ионная) дисперсность	Коллоидная дисперсность
Термодинамическая устойчивость	Термодинамическая неустойчивость
Агрегативная устойчивость	Агрегативная неустойчивость
Однофазность	Двухфазность
Отсутствие поверхности раздела	Наличие поверхностей раздела
Обратимость	Необратимость

Отличия растворов ВМС от растворов низкомолекулярных соединений:

- малая скорость установления равновесного состояния при изменении условий растворения;

- высокая вязкость даже сильно разбавленных растворов (растворы с концентрацией менее 10% имеют вязкость в 10 – 100 раз больше, чем исходный растворитель. Например, вязкость 1% раствора каучука в бензоле в 18 раз больше вязкости бензола);

- процессу растворения всегда предшествует стадия набухания.

Существует три основных концентрационных режима растворов полимеров – разбавленный раствор, полуразбавленный раствор и концентрированный раствор полимера.

В разбавленном растворе полимерные клубки не перекрываются и не касаются друг друга (рис. 35а). В этом режиме можно рассматривать полимерную молекулу как отдельный элемент.

При достижении концентрации, называемой концентрацией перекрытия, полимерные клубки начинают касаться друг друга, но при этом не перекрываются и не перепутываются (рис. 35б).

Выше этой концентрации происходит переход от разбавленного к полуразбавленному раствору, в котором полимерные клубки перекрываются и сильно зацеплены (рис. 35в).

В концентрированном растворе полимерные клубки сильно перекрываются и проникают друг в друга.

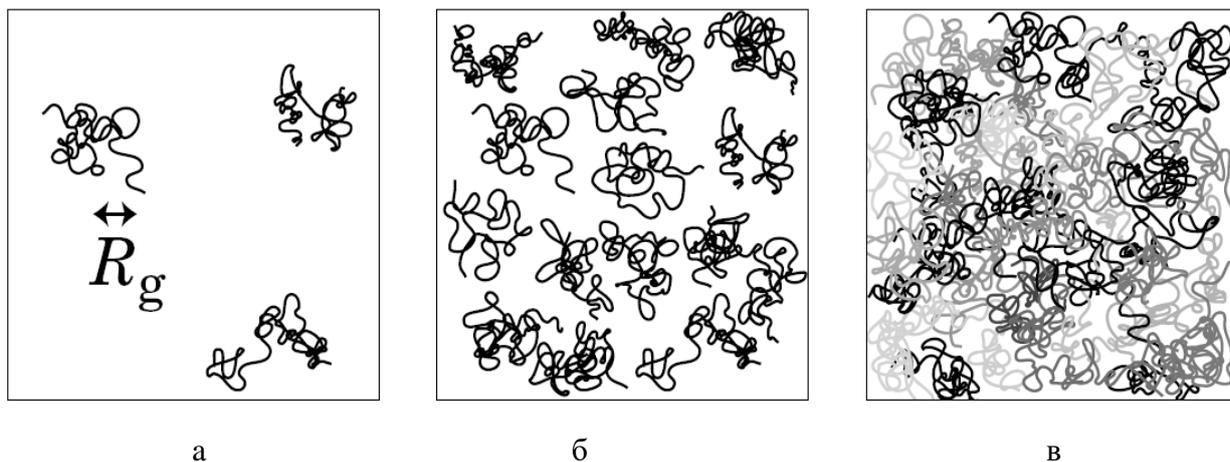


Рис. 35. Схематическое изображение концентрационных режимов: а – разбавленный раствор полимера; б – полимерный раствор при концентрации перекрытия; в – полуразбавленный раствор

3.2. Разбавленные растворы полимеров

3.2.1. Теория Флори-Хаггинса

Поведение растворов полимеров отличается от закона Вант-Гоффа:

- макромолекулы могут образовывать ассоциаты, величина которых зависит от концентрации раствора, природы полимера и растворителя;

- гибкость полимерных цепей приводит к тому, что сегменты ведут себя до некоторой степени как отдельные молекулы, и, т.к. молекулярная масса обратно пропорциональна осмотическому давлению, это давление оказывается завышенным.

Эти факторы учли Флори и Хаггинс при создании статистической теории разбавленных растворов полимеров. Согласно этой теории, существует степенная зависимость между приведенным осмотическим давлением и концентрацией:

$$\pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots),$$

где π – осмотическое давление; c – концентрация раствора, г/см³; R – газовая постоянная; T – температура; $A_1, A_2, A_3 \dots$ – вириальные коэффициенты.

Первый вириальный коэффициент

$$A_1 = \frac{1}{M_2},$$

второй вириальный коэффициент

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right),$$

третий вириальный коэффициент

$$A_3 = \frac{\rho_1}{3M_1\rho_2^3},$$

где ρ_1, M_1 – плотность и молекулярная масса растворителя; ρ_2, M_2 – плотность и молекулярная масса полимера; χ – параметр взаимодействия Флори-Хаггинса (характеризует взаимодействие «полимер-растворитель»; отражает энергию и энтропию взаимодействия и мало зависит от молекулярной массы).

Четвертый и более высокие вириальные коэффициенты – бесконечно малые величины, поэтому ими можно пренебречь. Более того, для сильно разбавленных растворов $A_3 \rightarrow 0$. Поэтому зависимость π/c от c можно выразить как

$$\pi/c = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c.$$

Идеальный полимерный раствор – это раствор, в котором отсутствуют взаимодействия между молекулами (как в идеальном газе). Взаимодействия звеньев внутри отдельной макромолекулы сводятся к их неразрывному соединению в цепь; взаимодействия остальных звеньев, даже при самопересечениях цепи, отсутствуют. Полимерную цепь можно считать идеальной, когда энергия ковалентных связей каждого звена с соседями по цепи гораздо больше характерных энергий всех других взаимодействий (звеньев с молекулами растворителя, с несоседними звеньями, со звеньями других цепей и т.д.).

Второй вириальный коэффициент характеризует отклонение полимерных растворов от идеальности. A_2 связан с параметром Флори-Хаггинса χ и является одной из важнейших характеристик раствора. Раствор ведет себя как идеальный при $A_2 = 0$. Тогда

$$\pi / c = \frac{RT}{M_2}.$$

Температура, при которой $A_2 = 0$, получила название θ -температуры. Вычислим значение параметра Флори-Хаггинса при θ -температуре:

$$\frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = 0,$$

отсюда $\chi = \frac{1}{2}$.

На теории Флори-Хаггинса основан один из методов определения средних молекулярных масс полимеров – *осмометрия* (см. п. 3.7.2).

3.2.2. Качество растворителя и θ -точка

Взаимодействие звеньев в цепи зависит от нескольких параметров, в том числе от типа и состояния растворителя и от температуры.

Температура, тип и состояние растворителя формируют его *качество* по отношению к данному типу полимерной цепи.

Наиболее распространенные представления о качестве растворителя и типе полимерной цепи – «гидрофоб» и «гидрофил». Это касается только водных растворов. В общем случае речь идет о «сольвофобах» и «сольвофилах».

При попадании полимерной цепи в раствор возникает характерная энергия притяжения между звеньями – ε (рис. 11, потенциал Леннарда-Джонса – чем «хуже» растворитель, тем глубже потенциальная «яма»).

В термодинамически «хорошем» растворителе $\varepsilon \sim 0$, $-\varepsilon < kT$.

Если характерная энергия притяжения ε меньше тепловой энергии kT , притяжение звеньев играет второстепенную роль, доминирует отталкивание на малых расстояниях, макромолекула набухает. Возникает *эффект*

исключенного объема – набухание клубка за счет взаимной непроницаемости звеньев. В этих условиях $A_2 > 0$, $\chi < \frac{1}{2}$.

В термодинамически «плохом» растворителе $\varepsilon < 0$, $-\varepsilon > kT$.

Если характерная энергия притяжения ε велика по сравнению с тепловой энергией kT , то силы притяжения между звеньями играют основную роль и макромолекула сжимается относительно размеров идеального клубка (переходит в состояние глобулы). В этих условиях $A_2 < 0$, $\chi > \frac{1}{2}$.

При изменении температуры или состава растворителя может меняться его качество.

При $T = \theta$ притяжение и отталкивание компенсируются, и клубок ведет себя как идеальный – θ -растворитель ($A_2 = 0$, $\chi = \frac{1}{2}$).

При $T > \theta$ доминирует отталкивание – «хороший» растворитель ($A_2 > 0$, $\chi < \frac{1}{2}$).

При $T < \theta$ доминирует притяжение – «плохой» растворитель ($A_2 < 0$, $\chi > \frac{1}{2}$).

θ -условия возможны благодаря несущественности тройных и более многочастичных взаимодействий. Таким образом, существование θ -точки, в которой взаимодействия звеньев не влияют на конформацию клубка, связано с малостью концентрации звеньев в клубке.

При переходе клубка через θ -точку, когда в парном взаимодействии начинает доминировать притяжение и когда оно становится достаточно сильным, в макромолекуле происходит переход типа «газ-жидкость»: участки полимерной цепи конденсируются сами на себя, и вместо разреженного клубка возникает плотная сконденсированная «капля» – полимерная глобула. Это явление называется переходом «клубок-глобула» (1968 г., Лифшиц). Для жесткоцепных полимеров этот переход близок к фазовому переходу 1-го рода (переход 1-го рода – скачок первой производной энергии Гиббса; переход 2-го рода – скачок второй производной (теплоемкость, сжимаемость и т.д.)).

Размеры макромолекулы в θ -точке являются *невозмущенными*, т.е. цепь ведет себя, как идеальная цепь без объемных взаимодействий (будто мономерные звенья не имеют объема и проникают друг в друга).

Качество растворителя можно оценить по двум параметрам – коэффициент набухания α и показатель степени ν , формулы для их определения представлены ниже:

$$\alpha = \frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{\langle R^2 \rangle_{\theta}^{1/2}};$$

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \sim N^\nu.$$

Для глобул: $\alpha < 1$; $\nu = 1/3$;
 в θ -точке: $\alpha = 1$; $\nu = 1/2$;
 для клубков: $\alpha > 1$; $\nu = 3/5$.

Таким образом, в «хорошем» растворителе макромолекулы набухают. Переход «клубок-глобула», полученный при изменении температуры разбавленного раствора, характеризуется S-образным ходом кривой (рис. 36). У жесткоцепных полимеров кривая имеет более резкий скачок в области перехода, чем у гибкоцепных полимеров.

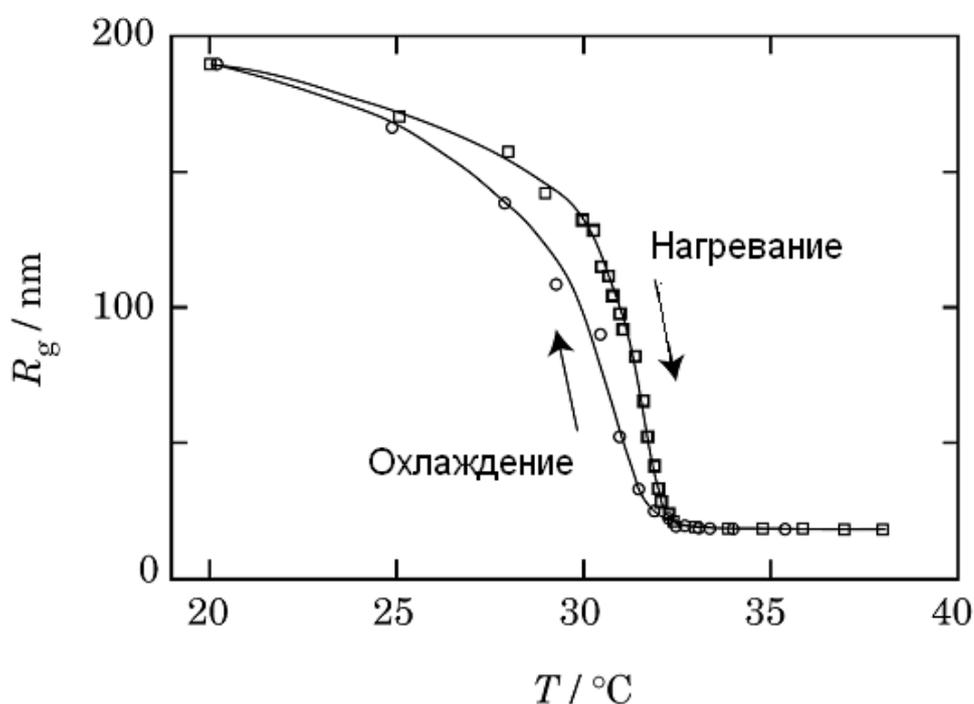


Рис. 36. Зависимость среднего радиуса инерции R_g от температуры T . Кривые построены для линейного поли-*N*-изопропилакриламида при охлаждении и нагревании

3.2.3. Уравнение Марка-Куна-Хувинка

Для линейных полимеров широкое применение нашло обобщенное уравнение Штаудингера, или уравнение Марка-Куна-Хувинка:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\varphi_{y\partial}}{c} = K \bar{M}_v^\alpha,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость (характеризует гидродинамическое сопротивление молекул данного полимера потоку); $\varphi_{y\partial}$ – удельная вязкость; c – концентрация полимера в растворе; K – константа, характерная

для каждого полимергомологического ряда и данного растворителя; \bar{M}_v – средняя молекулярная масса полимера; α – показатель, отражающий влияние формы макромолекулы на пропорциональность между $[\eta]$ и \bar{M}_v :

$\alpha < 0,5$ – глобула («плохой» растворитель);

$\alpha = 0,5$ – идеальный клубок (θ -условия);

$0,5 < \alpha < 0,8$ – клубок («хороший» растворитель);

$\alpha \approx 1$ – жесткая макромолекула;

$\alpha \approx 2$ – стержень (молекула сильнозаряженного полиэлектролита).

Уравнение Марка-Куна-Хувинка используют в вискозиметрическом анализе полимеров (см. 3.7.5).

3.3. Полуразбавленные растворы полимеров. Явления ассоциации и гелеобразования

Существование области полуразбавленных растворов – это специфическая черта полимерных систем, связанная с тем, что $N \gg 1$. В этой области полимерные клубки перекрываются и сильно зацеплены, что приводит к возникновению межмолекулярных взаимодействий, но при этом объемная доля полимера $\varphi \ll 1$. Разбавленные и полуразбавленные растворы разделяются концентрацией перекрывания c^* .

Растворенный полимер, образуя идеальный раствор, находится в виде отдельных молекул только в сильно разбавленных системах, где вероятность столкновения макромолекул мала. С возрастанием концентрации макромолекулы сталкиваются друг с другом, и под действием межмолекулярных сил объединяются в ассоциаты – временные образования, носящие флуктуационный характер.

Для оценки размеров ассоциатов рассчитывают *среднюю степень ассоциации*

$$\gamma_a = \frac{\sum_{n_a} m_a}{n_a},$$

где m_a – число молекул в ассоциате; n_a – число ассоциатов.

Степень ассоциации зависит от химического сродства полимера и растворителя, концентрации и температуры. С увеличением концентрации, понижением температуры и ухудшением качества растворителя растет средняя степень ассоциации. При достижении критического размера ассоциата происходит выделение новой фазы (осаждение полимера из раствора). Образование и распад ассоциатов протекают обратимо, т.е. при задан-

ных температуре, концентрации в данном растворителе величина средней степени ассоциации – величина постоянная.

С повышением концентрации макромолекулы все сильнее перекрываются, и между ними возникают физические зацепления. Раствор от полуразбавленного переходит в концентрированный.

Усиление ассоциации под влиянием понижения температуры и повышения концентрации приводит к распаду на фазы, начало которого может сильно замедлиться, что приводит к образованию геля.

Полимерный гель – двухкомпонентная система, лишенная текучести в результате образования в ней пространственной сетки, образованной макромолекулами и их агрегатами, в которых распределены молекулы низкомолекулярной жидкости. Если пространственная сетка образуется только за счет физических связей (зацеplений макромолекул) – гелеобразование обратимо, если при гелеобразовании возникают химические связи (поперечные химические сшивки) – гелеобразование необратимо. В первом случае образуется плавкий гель, во втором – неплавкий. Плавкий гель может многократно переходить в раствор при повышении температуры или интенсивном механическом перемешивании. Образование и плавление такого геля протекает плавно и в определенном температурном интервале. Гели от растворов отличаются отсутствием текучести, поэтому они занимают промежуточное положение между растворами и твердыми телами (близки по свойствам аморфным твердым телам). Гели включают в себя два элемента:

- пространственный каркас (сетка, остов), имеющий свойства твердого тела;

- жидкую низкомолекулярную составляющую, включенную в виде изолированных субмикроскопических областей, не сливающихся друг с другом из-за высокой вязкости разделяющего их каркаса.

Пути образования гелей:

- набухание сетчатого полимера в хорошем растворителе;
- трехмерная полимеризация или поликонденсация в растворе;
- охлаждение раствора линейного полиэлектролита.

Полиэлектролиты – полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы). В зависимости от природы и степени диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты делятся на *слабые*, *сильные* полиэлектролиты и *полиамфолиты* (содержат в цепи участки разной химической природы – диссоциирующие полярные и неполярные).

Свежесформированный гель не является термодинамически равновесной системой и не может существовать во времени без изменений. С течением времени происходит самопроизвольное расслоение геля с отделением низкомолекулярной составляющей. Это явление носит название *синерезиса*. Синерезис является следствием окончательного распада на фазы. При-

чина синерезиса – увеличение числа межмолекулярных контактов, приводящее к уплотнению остова. Таким образом, гелеобразование – это начало расслоения, носящего релаксационный характер, а гель – это полимерная система с незавершенным фазовым расслоением, временное воздействие на которую приводит к синерезису.

3.4. Концентрированные растворы полимеров и расплавы

3.4.1. Характеристика концентрированных растворов

Концентрированными называют растворы, в которых молекулы полимера зацеплены, что приводит к резкому возрастанию вязкости (по сравнению с вязкостью чистого растворителя). В зависимости от жесткости полимера нижний предел концентраций перехода в концентрированный раствор может варьироваться от долей процента для жесткоцепных полимеров до 10% для гибкоцепных полимеров с небольшой молекулярной массой. Верхний предел – полимерный расплав, в котором молекулы полимера сильно зацеплены, но отсутствует растворитель. И концентрированный раствор, и расплав являются жидкостями с зацеплениями, поэтому во многом их свойства схожи.

Экспериментально известно несколько характерных особенностей полимерных жидкостей с зацеплениями, которые отличают их от обычных жидкостей:

- обладают очень высокой вязкостью;
- долго сохраняют память об истории потока;
- обладают свойством *вязкоупругости*: при быстром (высокочастотном) внешнем воздействии отклик жидкости упругий, при медленном (низкочастотном) внешнем воздействии отклик жидкости вязкий (то есть возникает течение).

Концентрированные растворы условно подразделяют:

- на умеренно концентрированные (объемная доля полимера $\varphi \leq 0,3$) – лаки и гели;
- высококонцентрированные (объемная доля полимера $\varphi > 0,3$) – пластифицированные системы.

В простейшем виде структуру концентрированного раствора полимера рассматривают как лабильную пространственную сетку, узлы которой обусловлены силами межмолекулярного взаимодействия или зацеплениями макромолекул. Внутри сетки распределены молекулы растворителя. Механические воздействия на такую систему приводят к нарушению сетки, но она вновь восстанавливается после снятия внешнего силового поля. Явление обратимого изотермического разрушения структуры с восстанов-

лением ее после прекращения механического воздействия получило название *тиксотропии*. На этом явлении основана техника работы с лаками и красками (размешивание, работа с кистью).

3.4.2. Пластификация полимеров. Пластификаторы

Пластификация – это целенаправленное изменение свойств полимеров путем введения в них пластификаторов – низкомолекулярных веществ, способных частично или неограниченно смешиваться с полимером. Пластификация – это всегда смещение температуры стеклования T_c в область более низких температур.

Цели пластификации:

- снижение температуры стеклования и повышение морозостойкости полимеров;
- понижение температуры текучести и снижение температуры переработки полимера в изделие;
- повышение прочности изделий на удар;
- придание повышенной деформируемости изделиям;
- уменьшение растрескивания изделий под нагрузкой.

В зависимости от целей пластификаторы делят на несколько групп:

- *эластификаторы* расширяют область высокоэластического состояния и применяются в производстве эластомеров;
- *антифризы* повышают морозостойкость и применяются в резиновой промышленности;
- *мягчители* снижают температуру текучести при переработке.

Требования, предъявляемые к пластификаторам:

- малая летучесть;
- бесцветность и прозрачность;
- неокрашиваемость в процессах переработки и эксплуатации;
- нетоксичность;
- дешевизна.

В зависимости от сродства к полимеру, все пластификаторы делят на истинные и косвенные, или на первичные и вторичные (обладающие, соответственно, хорошей или ограниченной совместимостью с полимером). Это деление в известной степени условно, так как совместимость пластификатора с полимером может существенно зависеть от температуры, давления, влажности воздуха, интенсивности солнечной радиации и других факторов. В истинном пластификаторе полимер, как правило, набухает; при введении косвенного происходит коллоидное диспергирование. Как правило, косвенные пластификаторы вводят в полимерные материалы вместе с истинными. Они могут придавать материалам некоторые специфические свойства (например, негорючесть, термостойкость) или служить дешевыми заменителями первичных.

В качестве истинных пластификаторов чаще всего используют сложные эфиры двухосновных органических кислот (фталевая, себациновая, адипиновая, ортофосфорная) и спиртов (бутиловый, гексиловый, октиловый и др.).

Иногда используют смесь пластификаторов, активность которых превышает сумму активностей отдельных компонентов (явление синергизма).

Пластификация полимерами. Внутренняя пластификация

Смешивая два полимера, можно понизить температуру стеклования, т.е. пластифицировать полимер полимером. Пластифицирующий эффект ВМС более низкий, чем у низкомолекулярных пластификаторов. Однако применение высокомолекулярных пластификаторов дает возможность получать системы с гораздо меньшим снижением прочности, чем при использовании низкомолекулярных пластификаторов. Эффективность применения высокомолекулярных пластификаторов обусловлена еще и тем, что они нелетучи.

Применение полимеров в качестве пластификаторов для других полимеров определяется их термодинамическим сродством (совместимостью).

Пластификация путем сополимеризации мономеров, часть из которых в макромолекуле сополимера выполняет функцию пластификатора, называется внутренней пластификацией. При внутренней пластификации происходит ослабление межмолекулярных связей между цепями полимера и изменение потенциального барьера вращения вследствие изменения структуры самой цепи.

Например, температура стеклования полистирола 80°C , а температура стеклования сополимера стирола с бутадиеном (в зависимости от соотношения звеньев) от -30 до -65°C .

Влияние пластификации на температуры физических переходов

Важнейшим результатом пластификации является снижение температур физических переходов – температуры стеклования и температуры текучести.

По мере увеличения количества пластификатора температура стеклования закономерно снижается, что связано с рядом физических явлений:

- взаимодействие пластификатора с полярными группами полимера или неполярной углеродной цепью;
- интенсификация броуновского движения сегментов цепи за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия;
- разрушение надмолекулярных структур.

Снижение температуры стеклования и вязкости при введении пластификатора связано только с изменением геометрии расположения макромолекул в системе «полимер-пластификатор». Текучесть системы повышается не только потому, что наряду с громоздкими макромолекулами имеются легкоподвижные молекулы пластификатора, но и потому, что изменение

расположения макромолекул в чистом полимере геометрически более затруднено, чем в том случае, когда они находятся в среде малых молекул.

При введении небольшого количества пластификатора (< 30%) температура стеклования T_c снижается сильнее температуры текучести T_T , и интервал $T_c - T_T$ расширяется. С увеличением количества вводимого пластификатора температура текучести снижается сильнее, чем температура стеклования, что приводит к сужению интервала $T_c - T_T$.

При введении большого количества пластификатора (выше определенного предела) гибкость макромолекул уже не увеличивается, а температура текучести все больше снижается, так как повышение содержания пластификатора облегчает необратимое перемещение макромолекул. Поэтому при больших количествах пластификатора образуется концентрированный раствор полимера, неспособный к высокоэластической деформации.

Снижение температуры текучести ухудшает некоторые эксплуатационные свойства, но улучшает условия переработки, что особенно ценно для полимеров, у которых температура текучести близка к температуре разложения.

Пластификация снижает прочностные показатели материала, ухудшает диэлектрические свойства и теплостойкость, повышает морозостойкость и приводит к изменению температуры хрупкости. Снижение температуры хрупкости возможно только при введении больших количеств пластификатора, т.е. ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности. В остальных случаях при сужении области высокоэластического состояния происходит повышение температуры хрупкости.

На рис. 37 показаны две кривые, соответствующие непластифицированному (кривая 1) и пластифицированному (кривая 2) полимерам. Так как у пластифицированного полимера понижена механическая прочность, то для него величина разрушающего напряжения σ_{xp}^{II} будет меньше, чем для непластифицированного полимера: $\sigma_{xp}^{II} < \sigma_{xp}$. Прямая зависимости вынужденной эластичности σ_e от температуры при введении пластификатора меняет наклон, причем тангенс угла наклона в случае пластифицированного полимера больше. Соответственно, при введении пластификатора температура хрупкости повышается, а интервал вынужденно-эластического состояния сужается, что видно из рис. 37.

Критические температуры смешения

Количество вводимого пластификатора должно быть оптимальным для каждого полимера и соответствовать его истинной растворимости в полимере как при температуре смешения, так и в широкой области температур хранения и эксплуатации изделий.

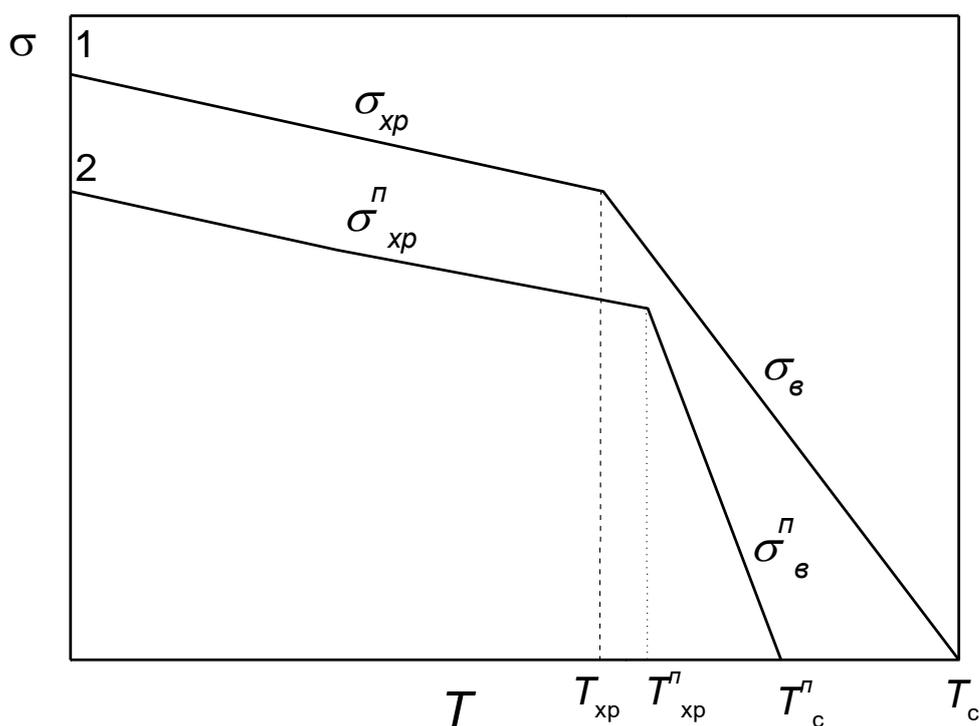


Рис. 37. Зависимость разрушающего напряжения σ_{xp} и предела вынужденной эластичности σ_v от температуры для непластифицированного полимера (1) и пластифицированного полимера (2)

Различают верхнюю и нижнюю критические температуры смешения пластификатора с полимером. Чем ниже верхняя и выше нижняя температуры смешения, тем лучше пластификатор.

Механизмы пластификации полимеров

На механизм пластификации влияют химическая природа пластификатора (истинный или косвенный) и полимера (его полярность).

В зависимости от природы пластификатора различают два вида пластификации – внутripачечную и межпачечную. При *внутripачечной* пластификации, которая возможна с истинным пластификатором, происходит неограниченное смешение пластификатора с полимером, протекающее самопроизвольно с повышением энтропии системы. Необходимое условие внутripачечной пластификации – активное взаимодействие молекул пластификатора и полимера, приводящее к появлению равновесного термодинамического состояния системы с потерей всех структурных особенностей полимера: ориентации, кристаллизации, надмолекулярных структур. При *межпачечной* пластификации (с косвенным пластификатором) происходит только разрушение части надмолекулярных структур. Такой эффект обычно вызывают нерастворимые пластификаторы, смазывающие грани пачечных структур на границах раздела. При межпачечной пластификации не

происходит изменений физической связи между макромолекулами в пачках.

Полярность полимера также оказывает влияние на механизм пластификации. Пластификация неполярных полимеров подчиняется правилу объемных концентраций Каргина-Малинского:

$$\Delta T_c = \varphi c ,$$

где ΔT_c – изменение температуры стеклования; φ – константа, не зависящая от природы пластификатора; c – объемная доля введенного пластификатора.

Как показывает правило, эффект пластификации определяется количеством введенного пластификатора. Влияние пластификатора в данном случае имеет геометрический характер.

Пластификация полярных полимеров включает в себя три этапа: диффузия молекул пластификатора в полимер; сольватация молекул полимера по полярным группам молекулами пластификатора; раздвижение цепей макромолекул вследствие проникновения молекул пластификатора.

Эффект пластификации в этом случае определяется числом молей пластификатора и подчиняется правилу молярных концентраций Журкова:

$$\Delta T_c = Kn ,$$

где K – константа пропорциональности; n – число молей пластификатора.

Реальные полимеры и пластификаторы имеют как полярные, так и неполярные группы, поэтому пластификационный эффект связан с взаимодействием пластификатора как с полярными, так и неполярными группами, и в реальных полимерах правила равных объемов и равных долей налагаются друг на друга в различных соотношениях.

3.5. Основы термодинамики растворов полимеров

3.5.1. Самопроизвольный характер процессов растворения

При постоянных температуре и давлении самопроизвольное растворение полимеров происходит только в том случае, если

$$\Delta F_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} < 0 , \quad (10)$$

где $\Delta F_{см}$, $\Delta H_{см}$, $\Delta S_{см}$ – соответственно изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии смешения полимера с растворителем.

Так как при растворении объем системы остается постоянным, это уравнение удовлетворяет описанию самопроизвольного процесса. Равновесие самопроизвольного процесса растворения ВМС устанавливается во времени.

Из уравнения (10) очевидно, что чем выше температура, тем больше значение $T\Delta S_{см}$. Следовательно, если при какой-то температуре полимер не растворяется, то повышением температуры можно изменить знак неравенства на обратный, и тогда полимер растворится. Таким образом, повышая и понижая температуру, можно неограниченное число раз растворять полимер и высаживать его из раствора (обратимый процесс). Температура, при которой происходит растворение или выпадение полимера в осадок, называется *критической температурой смешения*. Она определяется из условия:

$$\Delta F_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = 0.$$

Отсюда

$$T_{кр} = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

где $T_{кр}$ – тета-температура.

3.5.2. Тепловой эффект процессов растворения

Процессы растворения сопровождаются тепловым эффектом, знак которого определяется физическим состоянием полимера и интенсивностью взаимодействия между макромолекулами и молекулами растворителя.

Суммарный тепловой эффект при растворении полимера пропорционален сумме энергий межмолекулярного взаимодействия:

$$Q_p = k(-E_{\Pi-\Pi} - E_{P-P} + 2E_{\Pi-P}),$$

где k – коэффициент пропорциональности; $E_{\Pi-\Pi}$ – энергия взаимодействия между молекулами полимера; E_{P-P} – энергия взаимодействия между молекулами растворителя; $E_{\Pi-P}$ – энергия взаимодействия между молекулами полимера и растворителя.

При растворении полимера возможны три случая процессов: атермический, эндотермический и экзотермический.

Атермический процесс ($Q_p = 0$) наблюдается при равенстве $E_{\Pi-\Pi} = E_{P-P} = E_{\Pi-P}$. Реализуется при близкой химической природе полимера и растворителя, например, при растворении полимера в собственном гидрированном мономере.

Эндотермический процесс ($Q_p < 0$) имеет место при неравенстве $E_{\Pi-\Pi} > E_{\Pi-P}$, причем $E_{P-P} \approx E_{\Pi-P}$: $Q_p = k(-E_{\Pi-\Pi} + E_{\Pi-P}) < 0$. Реализуется в случае, когда взаимодействие полимера с растворителем незначительно, а плотность упаковки макромолекул высока.

Экзотермический процесс ($Q_p > 0$) имеет место при неравенстве $E_{\Pi-\Pi} < E_{\Pi-P}$, причем $E_{P-P} \approx E_{\Pi-P}$: $Q_p = k(-E_{\Pi-\Pi} + E_{\Pi-P}) > 0$. Возможен в случае растворения рыхлоупакованных стеклообразных полимеров.

Изменение энтальпии и энтропии при растворении

Из условия $\Delta F < 0$ следует, что самопроизвольное растворение полимера возможно в следующих случаях:

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, т.е. процесс растворения сопровождается выделением тепла и возрастанием энтропии. Это имеет место при растворении, когда энергия взаимодействия разнородных молекул превышает энергию взаимодействия однородных.

2. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, но $|\Delta H| > |T\Delta S|$. В этом случае происходит экзотермическое растворение полимера, которое сопровождается уменьшением энтропии. Наблюдается при растворении полярных полимеров в полярных жидкостях (например, поливинилового спирта в воде). Понижение энтропии связано с образованием устойчивых сольватных оболочек вокруг звеньев цепей.

3. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, но $|\Delta H| < |T\Delta S|$, т.е. растворение полимера в жидкости является термическим и сопровождается увеличением энтропии. Это соответствует растворению гибкоцепных малополярных полимеров в неполярных жидкостях (например, полибутадиена в бензоле).

4. $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$, т.е. при атермическом растворении возрастает энтропия раствора. Это наблюдается в системах, где полимеры смешиваются с соответствующими гидрированными мономерами (например, поливинилацетат в этилацетате).

Термодинамические параметры растворения зависят от химического строения цепи полимера, а значит, от ее гибкости, а также молекулярной массы, плотности упаковки макромолекул, физического и фазового состояния полимера.

3.5.3. Модель полимерного раствора Флори-Хаггинса

Простейшей моделью полимерного раствора является модель Флори-Хаггинса. Это атермический раствор, в котором компоненты не взаимодействуют, а энтропия смешения определяется только перестановками частиц компонентов раствора. Раствор представляет собой жесткую трехмерную квазикристаллическую решетку, все ячейки которой заполнены таким образом, что в каждой из них находятся одна молекула растворителя или сегмент полимерной цепи, способные в процессе теплового движения обмениваться местами с молекулами растворителя или другими сегментами. В таком представлении цепь полимера должна быть достаточно гибкой.

Учитывая разницу в размерах молекул растворителя и макромолекул, а также взаимосвязанность сегментов в цепях, Флори и Хаггинс вывели выражение для изменения свободной энергии раствора для атермического смешения ($\Delta H = 0$):

$$\Delta F = -T\Delta S = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2),$$

где φ_1 и φ_2 – объемные доли растворителя и полимера соответственно; n_1 и n_2 – число молей компонентов.

В действительности при растворении $\Delta H \neq 0$, $\Delta V \neq 0$, а ΔS отличается от теоретической ΔS из-за наличия взаимодействия «полимер-растворитель». Для учета этого взаимодействия вводят дополнительное слагаемое, в котором содержится безразмерный параметр χ – параметр Флори-Хаггинса. Он учитывает энтальпийный и энтропийный вклад взаимодействия растворителя с макромолекулами в изменение свободной энергии смешения при образовании полимерного раствора:

$$\Delta F = -T\Delta S = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi).$$

Несмотря на ряд существенных приближений и ограничений решеточной модели, полученные с ее помощью уравнения свободной энергии смешения позволили объяснить обнаруженные на опыте важнейшие особенности поведения растворов полимеров – отрицательное отклонение от закона Рауля, повышенное осмотическое давление и т.п.

3.5.4. Фазовые равновесия системы «полимер-растворитель»

Для растворов полимеров характерно явление ограниченной растворимости. При достижении предельной растворимости полимера в результате изменения температуры или концентрации раствор разделяется на фазы. Равновесие в многокомпонентной системе (двухкомпонентной для пары «полимер-растворитель») определяется правилом фаз Гиббса:

$$F = k + 1 - f,$$

где F – число степеней свободы; k – число компонентов; f – число фаз в системе.

Число степеней свободы показывает, сколько термодинамических переменных, определяющих состояние системы (давление, температура и т.д.), можно произвольно менять, не вызывая изменения числа фаз в системе, т.е. не нарушая ее равновесия.

Двухкомпонентная однофазная система (раствор полимера) имеет две степени свободы: состояние системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов.

Двухкомпонентная двухфазная конденсированная система имеет одну степень свободы: изменение температуры вызывает изменение компонентов в каждой фазе.

При определенной температуре однофазный гомогенный раствор может разделиться на две фазы (расслоиться) – это *температура фазового разделения*.

Первым признаком расслоения гомогенной прозрачной системы на две фазы является опалесценция (рассеяние света).

Для системы «полимер-растворитель» возможно несколько видов фазовых диаграмм. Пример фазовой диаграммы приведен на рис. 38. Кривая, разделяющая области составов, отвечающих одно- и двухфазной системам, называется *бинодалью*. Любая точка, лежащая внутри бинодали, отвечает двухфазной системе «жидкость-жидкость». Точки, лежащие вне бинодали, отвечают однофазным растворам (составы растворов определяются координатами точек): НКТР – нижняя критическая точка растворения; ВКТР – верхняя критическая точка растворения.

НКТР имеют растворы, расслаивающиеся при нагревании (происходит разрушение водородных или донорно-акцепторных связей, возникает различие в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя – растворитель расширяется сильнее). ВКТР имеют растворы, расслаивающиеся при охлаждении.

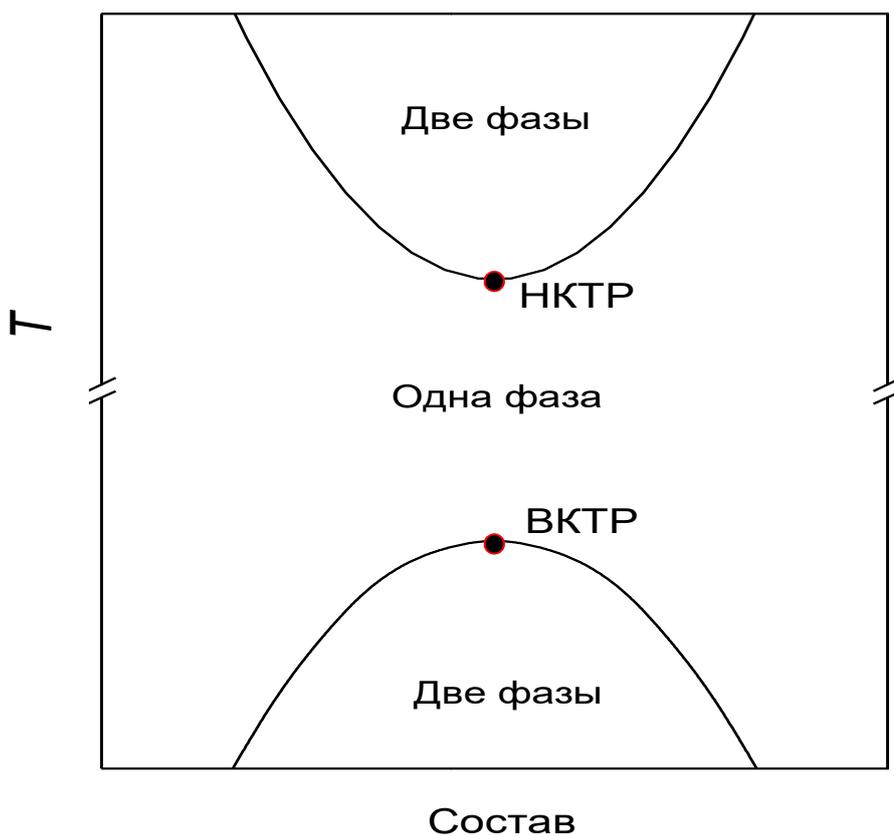


Рис. 38. Фазовая диаграмма системы «полимер-растворитель»

3.6. Набухание и растворение полимеров

Процесс растворения ВМС, в отличие от НМС, включает в себя дополнительную стадию – набухание. При соприкосновении полимера с растворителем и проникновении молекул растворителя в полимер макромолекулы раздвигаются, и объем образца резко увеличивается. Если растворитель способен растворять данный полимер, то процесс заканчивается растворением полимера, т.е. полной взаимодиффузией.

По фазовому признаку весь процесс растворения можно разделить на четыре этапа:

1) система гетерогенная – присутствует фаза полимера и фаза низкомолекулярного растворителя;

2) система гетерогенная – одна фаза представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере (набухший полимер), а вторая – низкомолекулярную жидкость;

3) система гетерогенная – одна фаза является раствором низкомолекулярной жидкости в полимере, а вторая – раствором полимера в этой жидкости;

4) система гомогенная – в результате все большего проникновения макромолекул в низкомолекулярную жидкость обе фазы стали тождественными.

Растворение с предварительным набуханием наблюдается только у веществ с достаточно большой молекулярной массой. Таким образом, у неполярных полимеров процесс растворения идет в две стадии: набухание и собственно растворение; у полярных полимеров – в три стадии: сольватация макромолекул молекулами растворителя, набухание и растворение.

Сольватация – это нехимическое взаимодействие макромолекул полимера с молекулами растворителя, приводящее к относительно прочному их соединению. Сольватация осуществляется по полярным группам полимера полярными группами растворителя, причем количество тепла тем больше, чем сильнее взаимодействие полимера с растворителем. При этом происходит также уменьшение энтропии. Сольватный слой (остаточный растворитель) удалить чрезвычайно трудно даже при испарении в глубоком вакууме. Его можно вытеснить жидкостью, которая с ним хорошо смешивается, но имеет меньшее сродство к данному полимеру. Сольватация завершается на начальных стадиях набухания и приводит к значительному ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами, что обеспечивает набухание полимера.

Набухание – процесс поглощения (сорбции) низкомолекулярной жидкости полимером, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций его макромолекул. Набухание является следствием большой разницы в скоростях диффузии макромолекул и молекул растворителя, возникающей из-за большого различия в молекулярных мас-

сах (чем выше молекулярная масса, тем ниже скорость диффузии молекулы). Более подвижные молекулы растворителя быстрее проникают в полимерную фазу, заполняя свободные места между цепями и «раздвигая» клубки макромолекул, увеличивая их гибкость и броуновскую подвижность. При очень сильном набухании сшитых полимеров возможен даже разрыв химических связей.

Способность полимера набухать или растворяться обусловлена многими факторами: химической природой полимера и растворителя, молекулярной массой полимера, гибкостью цепи полимера, плотностью упаковки макромолекул, фазовым состоянием полимера, температурой, наличием пространственной сетки.

Взаимная растворимость веществ зависит от их химического строения («подобное растворяется в подобном»). Признаком подобности может служить близость энергии межмолекулярного взаимодействия полимера и растворителя: неполярный полимер растворяется в неполярном растворителе; полярный полимер растворяется в полярном растворителе. Если полярности сильно различаются, то набухание и растворение не могут произойти.

В качестве меры межмолекулярного взаимодействия часто используют параметр растворимости δ :

$$\delta = \left(\frac{\Delta E^0}{v} \right)^{1/2},$$

где ΔE^0 – энергия испарения 1 моля жидкости; v – ее мольный объем;

$\frac{\Delta E^0}{v}$ – энергия когезии, или межмолекулярного взаимодействия.

Малое значение δ характерно для неполярных полимеров, большое – для полярных.

Полимеры с гибкими цепями, как правило, набухают и растворяются. Высокая гибкость цепей облегчает их раздвигание при набухании и диффузию при растворении.

С увеличением молекулярной массы растет суммарное межмолекулярное взаимодействие, вследствие чего цепи труднее отделить друг от друга, что приводит к уменьшению растворимости.

Кристаллические полимеры обладают худшей растворимостью по сравнению с аморфными, что также объясняется наличием большего межмолекулярного взаимодействия.

Химические связи между макромолекулами лишают полимеры способности растворяться, таким образом, сшитые полимеры могут только набухать в растворителях.

В зависимости от природы полимера и растворителя набухание может быть ограниченным и неограниченным. *Неограниченное набухание* – это

набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. При *ограниченном набухании* цепи полимера полностью не отделяются друг от друга; возникают две сосуществующие фазы: набухший полимер и раствор малой концентрации, разделенные четкой поверхностью раздела. Ограниченное набухание возможно в двух случаях:

- ограниченная способность к смещению;
- наличие сшивок между макромолекулами.

В первом случае изменение температуры может перевести ограниченное набухание в неограниченное. Во втором случае набухание не может перейти в растворение ни при каких условиях. Сшитые полимеры при набухании образуют *гели* – двухфазные системы, состоящие из полимерной сетки и растворителя, заполняющего в этой сетке пустоты.

Количественной характеристикой процесса набухания является степень набухания

$$\gamma = \frac{v - v_0}{v_0} = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где v_0 и m_0 – объем и масса исходного полимера; m и v – объем и масса набухшего полимера.

На начальных стадиях процесса набухания в случае рыхлоупакованных аморфных полимеров небольшие молекулы растворителя проникают между макромолекулами, не раздвигая их. В результате происходит повышение плотности упаковки вещества и уменьшение объема всей системы «полимер-растворитель». Это явление называется *контракцией объема* при набухании.

Набухание и растворение полимеров сопровождается тепловым эффектом, величина которого зависит от природы полимера и растворителя. При набухании полярных ВМС в полярных растворителях тепловой эффект набухания положителен, а в случае неполярных полимеров и растворителей он близок к нулю. Различают *интегральную теплоту набухания*, т.е. общее количество тепла, выделившегося при набухании 1 г полимера, и *дифференциальную теплоту набухания*, представляющую собой тепловой эффект при поглощении набухающим полимером 1 г растворителя.

Кинетика процесса набухания

Степень набухания γ изменяется во времени. В простейшем случае кинетика набухания может быть выражена временной функцией степени набухания:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\gamma_{\max} - \gamma_{\tau}),$$

где $\frac{d\alpha}{d\tau}$ – скорость набухания полимера; K – константа набухания (зависит от природы растворителя и полимера, а также температуры); γ_{\max} – предельно достижимая степень набухания; γ_{τ} – степень набухания на данный момент времени.

Графическая зависимость степени набухания во времени показана на рис. 39. Кривые 1, 2, 3 соответствуют ограниченному набуханию. На кривой 1 набухание быстрое, но с маленьким пределом. На кривой 2 – наоборот, медленное, но с большим пределом. Кривая 3 демонстрирует набухание с экстракцией низкомолекулярных фракций. Кривая 4 соответствует неограниченному набуханию.

Скорость набухания определяют по тангенсу угла наклона касательных, а способность к набуханию – по предельной степени набухания.

Чем выше молекулярная масса и полярность полимера, тем медленнее устанавливается равновесное состояние набухания. Медленно набухают также полимеры в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Давление набухания

Набухание полимера можно осуществить в условиях, в которых его объем не увеличивается (ограничить со всех сторон жесткими стенками и оставить отверстие для проникновения растворителя). При этом набухающий образец будет оказывать на ограничивающие его стенки давление, называемое давлением набухания (природа давления набухания и осмотического давления одинакова).

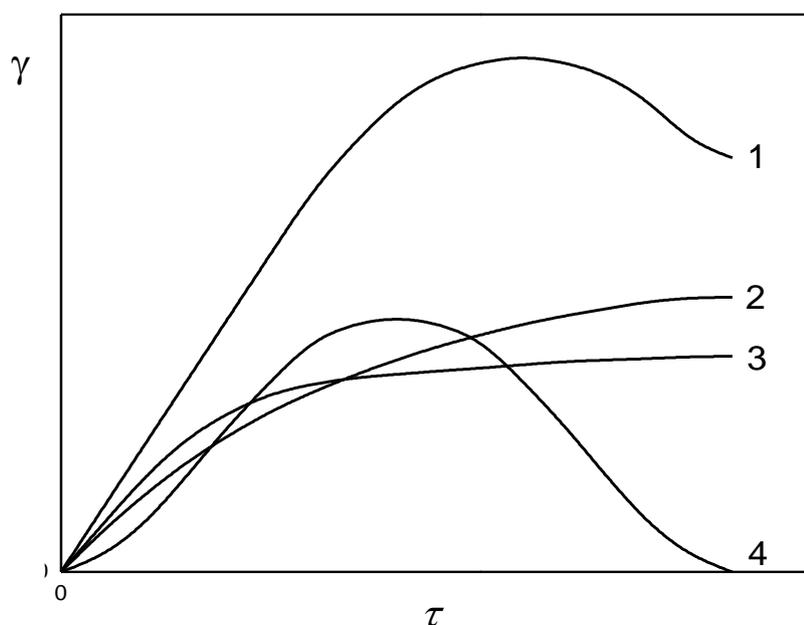


Рис. 39. Изменение степени набухания γ во времени для различных полимеров

В зависимости от степени набухания это давление может достигать 0,8-1,2 мПа. Величину давления набухания можно определить по уравнению Позняка:

$$p = p_0 c^k,$$

где p_0 – константа, зависящая от природы полимера, растворителя и температуры; c – содержание полимера в набухшем образце; k – константа.

3.7. Методы исследования растворов полимеров

3.7.1. Методы определения средних молекулярных масс

Методы определения средних молекулярных масс можно классифицировать по принципу, на котором они основаны, на четыре группы: термодинамические, гидродинамические, оптические и химические.

Термодинамические методы (криоскопия, эбулиоскопия, осмометрия) основаны на изучении термодинамики разбавленных растворов полимеров и использовании их коллигативных свойств. *Коллигативные свойства* – свойства растворов, которые могут быть охарактеризованы экспериментально определяемыми величинами (понижение давления пара растворителя, осмотическое давление и т.д.) и являются мерой химического потенциала растворителя. Эти величины часто используются для вычисления молекулярных масс полимера при условии, что раствор подчиняется законам идеальных систем (законы Рауля, Вант-Гоффа и т.д.).

Гидродинамические, или молекулярно-кинетические, методы (вискозиметрия, седиментация) основаны на изучении гидродинамических свойств растворов, проявляющихся при движении макромолекул в среде растворителя и сильно зависящих от размеров и формы, которую макромолекулы принимают в растворе.

Как на термодинамические, так и на гидродинамические свойства большое влияние оказывает степень разбавления раствора, поэтому для получения требуемых характеристик делают измерения при нескольких значениях концентраций и затем проводят экстраполяцию к нулевой концентрации.

Оптические методы (светорассеяние) основаны на изучении оптических свойств растворов.

3.7.2. Осмометрия

Метод осмометрии используется для определения молекулярной массы полимера в разбавленных растворах.

Осмоз – явление одностороннего проникновения молекул растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку (мембрану).

Осмотическое давление раствора π – это термодинамическое средство между компонентами, отнесенное к единице объема растворителя:

$$\pi = \frac{\Delta\mu_1}{V_1},$$

где $\Delta\mu_1 = \mu_1^0 - \mu_1$ – разность химических потенциалов чистого растворителя и компонента в растворе; V_1 – объем растворителя.

Для низкомолекулярных соединений осмотическое давление связано с молекулярной массой законом Вант-Гоффа:

$$\pi V = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

$$\frac{m}{V} = c,$$

отсюда

$$\pi = \frac{c}{M} RT,$$

где V – объем; T – температура; n – число моль вещества в растворе; m – масса растворенного вещества; M – молекулярная масса растворенного вещества; c – концентрация раствора.

В случае растворов ВМС закон Вант-Гоффа не работает, поэтому для исследования полимеров методом осмометрии используется теория Флори-Хаггинса (см. п. 3.2.1).

В области больших разбавлений зависимость приведенного осмотического давления π/c от концентрации c выразится прямой (см. рис. 40):

$$\pi/c = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c, \quad (11)$$

где ρ_1 , M_1 – плотность и молекулярная масса растворителя; ρ_2 , M_2 – плотность и молекулярная масса полимера; χ – параметр взаимодействия Флори-Хаггинса, c – концентрация.

При $c \rightarrow 0$ уравнение (11) принимает вид

$$\pi/c = \frac{RT}{M_2},$$

что позволяет экспериментально определить среднечисловую молекулярную массу \bar{M}_n , которая зависит от числа частиц, находящихся в растворе.

Порядок определения молекулярной массы по осмотическому давлению

Измеряют осмотическое давление π при нескольких концентрациях раствора c в области больших разбавлений.

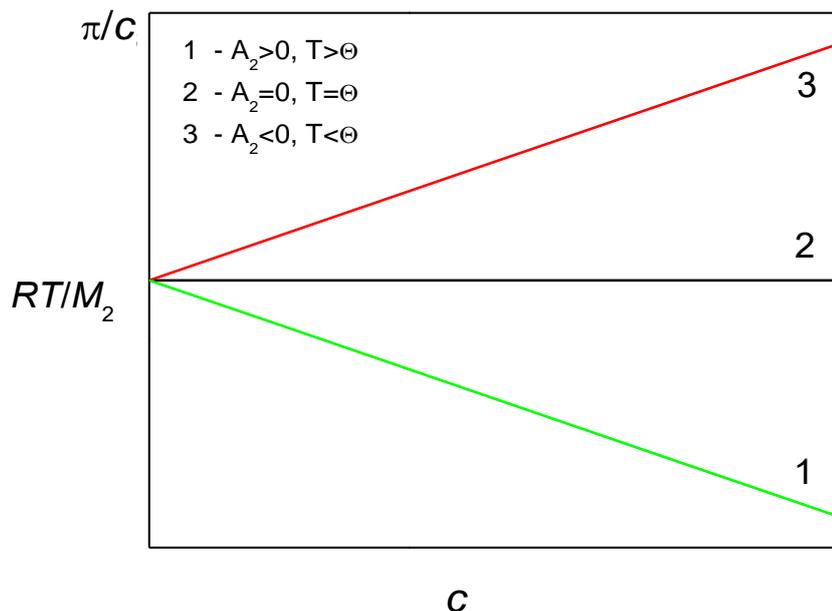


Рис. 40. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации

Находят отношение π/c . Строят зависимость приведенного осмотического давления π/c от концентрации c (см. рис. 40).

Прямую экстраполируют к $c = 0$, при этом получают значение π/c , численно равное $\frac{RT}{M_2}$. Отсюда получают значение молекулярной массы

полимера $M_2 = \frac{RT}{\pi/c}$.

Метод является одним из наиболее точных, но трудоемких, требует тщательного фракционирования. Надежные результаты дает для фракций с молекулярной массой от 10^4 до 10^6 .

Наклон прямых определяется величиной второго вириального коэффициента A_2 , зависящей от характера взаимодействия «полимер-растворитель». Тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\alpha$ соответствует значению второго вири-

ального коэффициента A_2 ($\operatorname{tg}\alpha = A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2}(\frac{1}{2} - \chi)$).

Большое практическое значение имеет явление обратного осмоса, основанное на том, что при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое, растворитель, проходя через полупроницаемую мембрану в противоположном по сравнению с обычным осмосом направлении, освобождается от растворенного вещества. На этом явлении основаны методы

ультра- и суперфльтрации (используются для опреснения и биоочистки воды, концентрирования соков, разделения газов и т.д.).

3.7.3. Эластоосмометрия

В данном методе измеряется не осмотическое давление, а величина деформации набухшего полимера (обычно берется образец в виде волокна или ленты) или растягивающее усилие при постоянном удлинении. Метод прост и позволяет определять молекулярную массу в диапазоне $10^3 \div 10^5$.

3.7.4. Криоскопия и эбулиоскопия

Эти методы в своем обычном виде непригодны для определения молекулярной массы полимеров, так как понижение температуры плавления ($\Delta T_{пл}$) и повышение температуры кипения ($\Delta T_{кип}$) настолько незначительны, что не могут быть измерены с достаточной точностью ($\Delta T_{пл}$ и $\Delta T_{кип}$ обратно пропорциональны молекулярной массе).

Совершенные эбулиометры и криоскопические ячейки позволяют определять молекулярную массу только до 50 000.

Достоинства методов в том, что они просты в аппаратном оформлении. Криоскопия позволяет работать при столь низких температурах, что полностью предотвращает разложение термически неустойчивых полимеров. Эбулиоскопия дает возможность быстро и легко проводить измерение и учитывать присутствие даже самых маленьких макромолекул; не требует, как другие методы, тщательного термостатирования.

3.7.5. Вискозиметрия

Экспериментальное определение вязкости основано на истечении жидкости через узкие капилляры (вискозиметры).

Различают несколько понятий вязкости:

а) относительная вязкость $\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0}$, где τ – время истечения раствора, τ_0 – время истечения растворителя;

б) удельная вязкость $\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \eta_{отн} - 1$;

в) приведенная вязкость $\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{c}$, где c – концентрация раствора;

г) характеристическая вязкость $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}$.

Произведение $[\eta]c$ является безразмерным критерием разделения растворов на разбавленные ($[\eta]c < 1$) и концентрированные ($[\eta]c > 1$).

В методе используют уравнение Марка-Куна-Хувинка $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\varphi_{y\partial}}{c} = K\bar{M}_v^\alpha$ (см. п. 3.2.3). В результате расчетов получают средневязкостную молекулярную массу \bar{M}_v (отличается от среднемассовой не более чем на 20%).

Порядок определения молекулярной массы по времени истечения раствора

1) измеряют время истечения раствора для нескольких концентраций, а также время истечения чистого растворителя;

2) рассчитывают значение приведенной вязкости $\frac{\eta_{y\partial}}{c} = \frac{(\tau - \tau_0)}{\tau_0 c}$;

3) строят зависимость приведенной вязкости $\frac{\eta_{y\partial}}{c}$ от концентрации c (см. рис. 41);

4) проводят экстраполяцию к нулевой концентрации, получают значение характеристической вязкости $[\eta]$.

Так как вязкость раствора зависит от температуры, то при проведении измерений необходимо тщательное термостатирование.

Концентрационная зависимость приведенной вязкости описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{y\partial}}{c} = [\eta] + ac,$$

где a – тангенс угла наклона прямой (чем ниже молекулярная масса, тем меньше a).

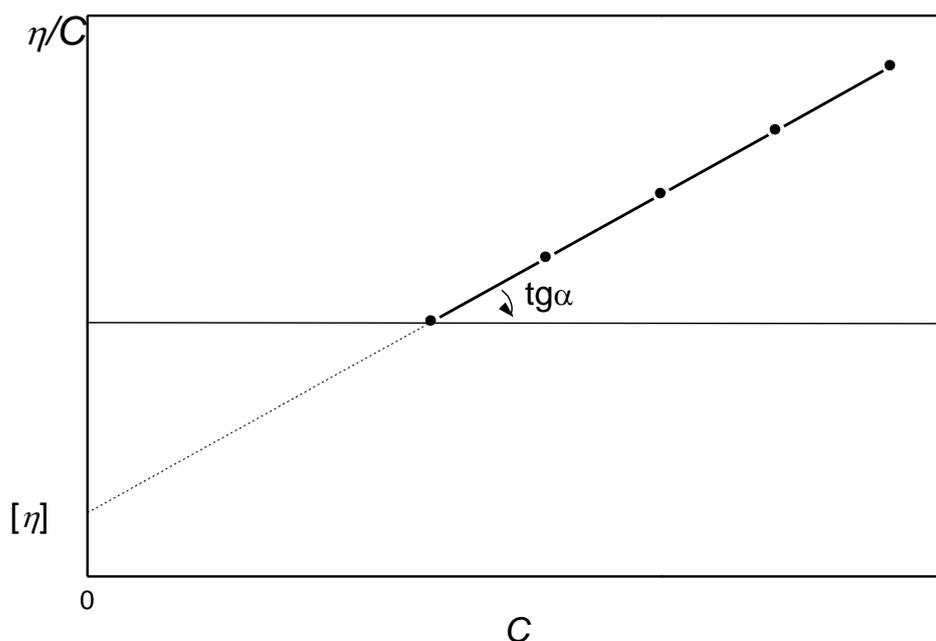


Рис. 41. Зависимость приведенной вязкости $\frac{\eta_{y\partial}}{c}$ от концентрации c

Поведение цепей макромолекул в растворе определяется размером полимерных клубков, что связано с характеристической вязкостью $[\eta]$. Согласно уравнению Флори-Фокса

$$[\eta] = \Phi \frac{(R^2)^{3/2}}{M_2},$$

где Φ – константа Флори, равная $2,84 \times 10^{21}$ для линейных цепей в тетрагидрофуране. С улучшением качества растворителя Φ несколько уменьшается.

3.7.6. Светорассеяние

При падении луча света на частицу, линейные размеры которой составляют около 0,1 длины световой волны, наряду с отражением наблюдается дифракционное рассеяние света.

В растворе полимера вследствие тепловой флуктуации происходят отклонения плотности и концентрации от равновесного значения. Образующиеся временные ассоциаты являются центрами рассеяния света. В разбавленных растворах почти весь эффект рассеяния света обусловлен флуктуациями концентрации, т.к. возникающие флуктуации плотности растворителя невелики.

Дебай, исходя из теории флуктуационного рассеяния света Эйнштейна, доказал, что разбавленные растворы полимеров подчиняются следующей зависимости:

$$\frac{HC}{g} = \frac{1}{M} + 2A_2c,$$

$$H = \frac{32\pi^3}{3} \times \frac{n_0^2}{N_a \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2,$$

где c – концентрация; n и n_0 – показатели преломления растворителя и раствора соответственно; N_a – число Авогадро; λ – длина волны применяемого света; g – мутность раствора (определяется из закона Бугера $\frac{I}{I_0} = e^{-gx}$, где I – интенсивность света после прохождения пути длиной x , I_0 – начальная интенсивность). Для растворов полимеров $g \cong 10^{-3}$.

Порядок определения молекулярной массы:

1) находят значение g для ряда разбавленных растворов разных концентраций;

2) строят график $\frac{HC}{g} = f(c)$ (рис. 42);

3) экстраполируют к $c = 0$: при $C \rightarrow 0 \frac{HC}{g} \rightarrow \frac{1}{M}$.

Это наиболее точный метод, позволяющий определить $\bar{M}_w > 50000$.

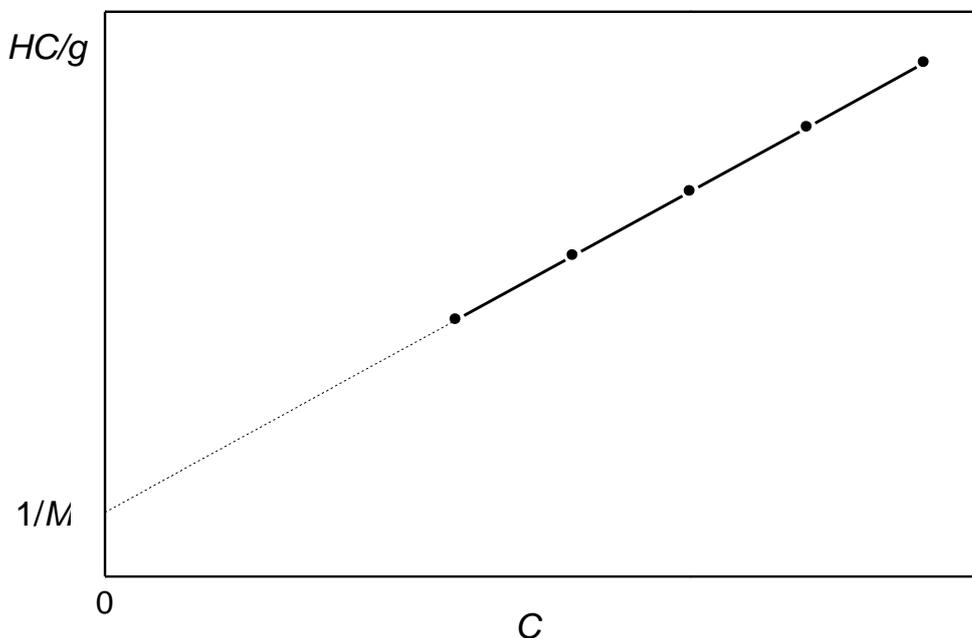


Рис. 42. Графический способ нахождения молекулярной массы по результатам метода светорассеяния

3.7.7. Фракционирование. Гельпроникающая хроматография и седиментация

Полимеры нельзя разделить на индивидуальные соединения вследствие очень незначительного отличия физико-химических свойств полимергомологов, а можно разделить лишь на отдельные менее полидисперсные фракции. Различают два типа фракционирования: препаративное (при котором выделяют фракции и изучают их свойства) и аналитическое (при котором получают кривую распределения без выделения отдельных фракций).

К *препаративным методам* относятся дробное растворение и осаждение. Наиболее часто используют метод фракционного осаждения, который состоит в последовательном осаждении из раствора полимера ряда фракций, молекулярные массы которых монотонно убывают. Существует несколько способов: добавление осадителя к раствору полимера; испарение растворителя, если полимер был растворен в смеси «растворитель – осадитель»; изменение температуры раствора. Метод фракционного растворения состоит в последовательном экстрагировании полимера рядом жидкостей,

растворяющая способность которых по отношению к полимеру последовательно возрастает (например, смеси «растворитель – осадитель»). Получаемые фракции обладают последовательно возрастающими молекулярными массами.

К *аналитическим методам* относятся седиментация (ультрацентрифугирование), турбодиметрическое титрование, гельпроникающая хроматография (ГПХ).

Турбодиметрическое титрование – простой и быстрый метод, но он дает лишь качественную картину ММР. Метод состоит в измерении мутности раствора полимера при постоянном добавлении к нему осадителя.

Метод *гельпроникающей хроматографии* основан на применении принципа молекулярного сита, т.е. разделение молекул происходит только по размерам и не зависит от химической природы компонентов. В колонку, заполненную частицами пористого полимерного геля, набухшего в растворе, помещают раствор полидисперсного полимера. Частицы геля содержат открытые поры разных размеров. Промежутки между частицами гораздо больше размеров пор. Небольшие макромолекулы свободно диффундируют внутрь частиц геля. Очень большие макромолекулы внутрь геля вообще проникнуть не могут. Макромолекулы промежуточных размеров не могут проникнуть в малые поры. Полимер элюируют («вымывают») растворителем в таких условиях, чтобы в системе практически успевало установиться диффузионное равновесие между наружным и внутренним объемами геля. Первыми элюируются самые крупные макромолекулы.

Метод седиментации, или ультрацентрифугирования, основан на определении скорости оседания макромолекул в растворе под действием больших центробежных сил, развиваемых в ультрацентрифуге. Этот метод дает так называемую z -среднюю молекулярную массу M_z .

Применяемые для ускорения оседания макромолекул центрифуги способны, благодаря огромной скорости вращения ротора, создавать центробежную силу, до 10^6 раз превышающую силу земного тяготения. Центробежным силам препятствует сопротивление среды.

Уравнение седиментационного равновесия, согласно закону Стокса для шарообразных частиц, имеет вид

$$V(d_k - d_o)\omega^2 x = 6\pi\eta^2 \frac{dx}{d\tau},$$

где V – объем оседающей молекулы; d_k – плотность частицы; d_o – плотность среды; ω – угловая скорость вращения; x – расстояние частицы до оси вращения в процессе оседания; $\omega^2 x$ – ускорение центробежного поля; τ – время осаждения; η – вязкость среды.

Вынесем d_k за скобку и умножим обе части уравнения на число Авогадро N_a :

$$Vd_k N_a \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right) \omega^2 x = 6\pi\eta^2 N_a \frac{dx}{d\tau}.$$

При оседании 1 моля вещества

$$Vd_k N_a = \bar{M},$$

$$6\pi\eta^2 N_a = \frac{RT}{D},$$

где D – коэффициент диффузии.

Тогда

$$\bar{M} \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right) \omega^2 x = \frac{RT}{D} \frac{dx}{d\tau},$$

отсюда

$$\bar{M} = \frac{RT}{D \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right)} \frac{dx/d\tau}{\omega^2 x}.$$

Примем $\frac{dx/d\tau}{\omega^2 x} = S,$

где S – коэффициент седиментации; является характеристикой макромолекулы в растворе; представляет собой скорость оседания, отнесенную к единице силового поля, и колеблется от 2 до 200.

Подставим значение S в предыдущее уравнение и получим окончательное выражение для M_z :

$$M_z = \frac{RTS}{D \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right)}.$$

Все измерения должны проводиться с очень разбавленными растворами в Θ -условиях. Метод позволяет определить молекулярную массу в пределах от 50 до 5×10^7 с точностью до 5% и позволяет получать непосредственно кривые молекулярно-массового распределения.

По результатам фракционирования строят ступенчатую диаграмму, интегральную и дифференциальную кривые распределения по молекулярным массам. Кривые молекулярно-массового распределения показаны на рис. 43. Распределение может быть унимодальным, бимодальным, три- и мультимодальным.

Для построения интегральной кривой ординату каждой фракции находят как сумму половины массы данной фракции и массы всех предыдущих фракций (кумулятивная массовая доля):

$$Y_n = W_1 + W_2 + \dots + W_{n-1} + \frac{1}{2} W_n.$$

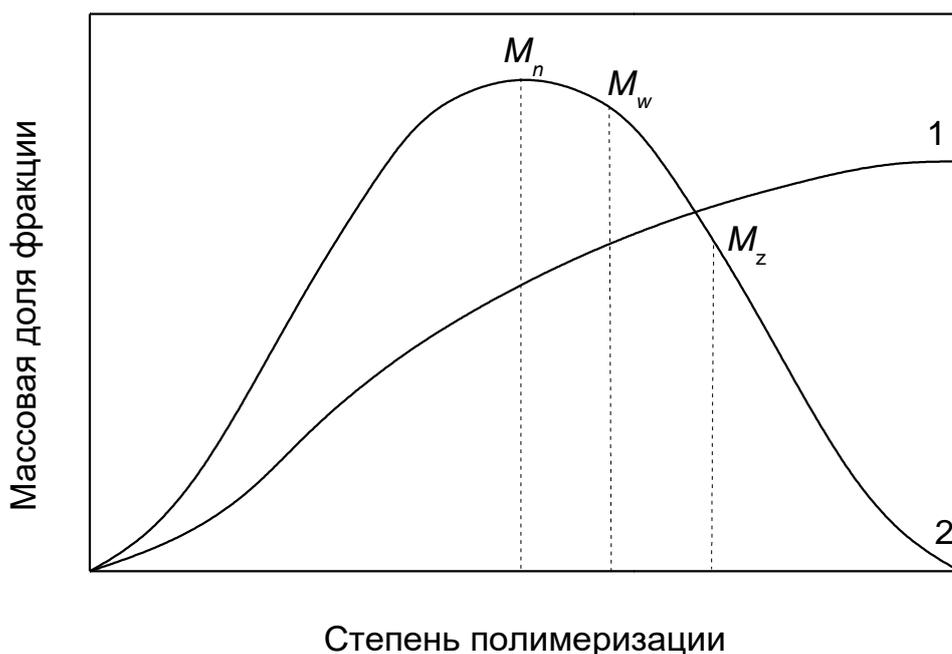


Рис. 43. Кривые молекулярно-массового распределения:
1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

Дифференциальную кривую строят по углам наклона касательных к интегральной кривой в различных точках, т.е. проводят графическое дифференцирование:

$$f(M) = \frac{\Delta W}{\Delta M}.$$

3.7.8. Метод концевых групп

Если каждая макромолекула имеет по одной функциональной группе, количество этих групп равно числу молекул. Метод пригоден для полимеров, концевые группы которых могут быть оттитрованы (-ОН, -СООН, -NH₂).

Метод применим для определения среднечисленной молекулярной массы полимеров известной химической структуры. Верхний предел – 50 000, так как с увеличением молекулярной массы возрастает доля концевых групп и резко снижается точность определения.

ГЛАВА IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

4.1. Прочность и долговечность

4.1.1. Механическая прочность

Под действием механических сил полимеры деформируются, а при сильном воздействии разрушаются.

Разрушение – разрыв связей между звеньями полимерной макромолекулы, приводящий к разрыву образца. *Упрочнение* – процесс, обратный разрушению.

Механическая прочность – сопротивление образца разрушению.

Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Прочность – важнейшая техническая характеристика полимера.

Характеристики прочности:

- напряжение в момент разрушения образца при деформировании с определенной скоростью;
- относительная деформация в момент разрушения.

Различают два вида прочности:

- *кратковременная* – значение предела прочности σ_p , определенное при одноосном растяжении на разрывных машинах при заданной скорости нагружения или скорости деформации (обычно скорость деформации составляет 1 – 10% в с);

- *длительная* – напряжение, вызывающее разрушение образца после заданной длительности воздействия нагрузки, обычно от 10^2 с до года; ее определяют при напряжениях, малых по сравнению с кратковременной прочностью.

Теоретическая прочность $\sigma_{теор}$ – напряжение, при котором происходит одновременный разрыв химических связей между всеми атомами, расположенными по обе стороны от поверхности разрушения, при 0°К. Это максимально возможная прочность твердого тела; она может служить характеристикой структуры.

Реальные материалы разрушаются при значительно более низких напряжениях (так называемая *техническая прочность*), чем $\sigma_{теор}$, так как имеют неоднородную структуру с локальными напряжениями, а также микротрещины и другие дефекты. В этих местах при относительно небольших внешних нагрузках могут возникать концентрации напряжения, достигающие прочности химических связей.

4.1.2. Долговечность

Долговечность материала – это продолжительность времени от момента нагружения постоянным деформирующим напряжением до разрушения полимерного тела. Долговечность полимера зависит от приложенной нагрузки и температуры.

Само явление разрушения тел под действием постоянной нагрузки за некоторое время иногда называют *статической усталостью*, или *замедленным разрушением*.

С практической точки зрения знание и учет долговечности необходимы в конструкторских расчетах.

4.1.3. Механизм разрушения полимеров

В 20-е годы XX в. появилась теория разрушения Гриффита, которая главным образом относилась к стеклам, но ее основные положения могут быть распространены и на полимеры. В основе теории лежат представления о дефектности структуры всех реальных материалов. Гриффит брал во внимание трещины на поверхности и считал, что разрушающее напряжение тем больше, чем меньше длина дефекта (трещины). Разрыв материала может наступить в результате того, что напряжение на конце трещины превосходит среднее напряжение в образце, т.е. на конце трещины происходит концентрация напряжений: чем острее вершина трещины, тем больше величина разрушающего напряжения. Согласно теории Гриффита прочность также зависит от величины поверхностной энергии:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}},$$

где σ_p – предел прочности; E – модуль Юнга; C – длина трещины; γ – энергия, необходимая для образования единицы площади поверхности разрушения.

Следующим этапом является статистическая теория, рассматривающая твердое тело как сплошную однородную среду с вкрапленными в нее дефектами. Такие дефекты неоднородны и распределены неравномерно в объеме материала, причем разрушение образца происходит по наиболее опасным дефектам. Дальнейшее развитие статистической теории привело к заключению, что разрушение материала может происходить и в образцах, не имеющих явных дефектов (микротрещин). Тогда разрушение происходит из-за микронеоднородности строения вследствие возникающих в этих местах перенапряжений.

Термофлуктуационная теория разрушения рассматривает разрушение как процесс, протекающий во времени, сопровождающийся постепенным

накоплением нарушений связей, при этом структура остается сплошной до определенного момента, когда происходит разрыв образца.

Анализ механизма разрушения полимеров с позиций современной термофлуктуационной теории прочности выделяет три стадии хрупкого разрушения ($T < T_{xp}$) под действием статического напряжения:

- 1) концентрирование напряжения в отдельных областях микродефектов;
- 2) возникновение в образце под напряжением зародышевых субмикроскопических трещин (очагов разрушения);
- 3) рост субмикротрещин до микро- и макротрещин и до разрушения образца.

Третья стадия делится на два этапа: первый (медленный) – здесь возникают и растут первичные трещины; второй (быстрый) – напряжение в вершине одной из первичных трещин достигает определенного критического предела, после чего происходит быстрое разрастание этой трещины через все сечение образца.

Наиболее опасны трещины с узкими концами, на которых возникают напряжения, превышающие теоретическую прочность полимера. Скорость прорастания такой трещины – до 1000 м/с, т.е. практически мгновенно (выше скорости звука). В результате постепенного слияния трещин полимер разрушается.

Механизм разрушения полимеров

Существует две точки зрения на механизм разрушения полимеров.

1. Разрушение происходит за счет разрывов межмолекулярных связей, полимерные цепи проскальзывают друг относительно друга, и полимерный образец разрывается.

2. Разрушение происходит за счет разрыва ковалентных связей.

Изучение разрушения блочных полимеров прямыми физическими методами (ИКС) показало, что процесс разрушения полимеров сопровождается разрывом ковалентных связей.

Механизм разрушения полимеров цепной. В результате разрыва происходит перераспределение силы натяжения, вследствие чего последовательно разрываются все цепочки вдоль разрыва. Последовательность событий:

- 1) из разрывов проходных цепей в аморфной области возникает субмикроскопическая трещина;
- 2) количество субмикротрещин растет (накапливается);
- 3) субмикротрещины начинают перекрываться и сливаться, образуя микротрещины;
- 4) появляется магистральная трещина, которая возникает на поверхности полимерного образца; она растет до тех пор, пока полимер не разрывается.

4.1.4. Факторы, влияющие на прочность образца

Повышенные напряжения вблизи очага разрушения приводят к ориентации макромолекул и изменению структуры в месте разрыва. Если скорость ориентации превышает скорость роста трещин, трещина приостанавливает свой рост (чем выше упорядоченность, тем большее число макромолекул согласованно сопротивляется разрыву). Поэтому главным фактором, влияющим на повышение сопротивления образца разрушению, является *ориентация макромолекул*. Для повышения прочности полимер часто подвергают ориентации. Она всегда приводит к увеличению прочности в направлении ориентации и к снижению ее в поперечном направлении. Для уменьшения анизотропии полимер (листы, пленки) ориентируют в двух перпендикулярных направлениях. На прочность также влияют:

1) *молекулярная масса* – с ростом молекулярной массы (до 50 000 – 100 000) прочность увеличивается до определенного предела, соответствующего формированию надмолекулярной структуры (флуктуационная сетка, поглощающая энергию при деформации в момент роста трещины), после чего далее меняется незначительно;

2) *полярность полимера* – увеличение межмолекулярного взаимодействия приводит к росту прочности;

3) *надмолекулярная структура* – увеличение размеров кристаллических образований при постоянной общей степени кристалличности снижает прочность; увеличение степени кристалличности приводит к росту прочности;

4) *частота пространственной сетки* – зависимость с экстремумом (максимумом) в точке оптимального значения частоты сшивки: выше этого значения ограничивается подвижность молекулярных цепей, снижается их способность к ориентации при растяжении, увеличивается дефектность пространственной сетки в целом;

5) *температура и скорость деформации* – с ростом скорости деформации или при понижении температуры прочность увеличивается, а разрывное удлинение проходит через максимум (при $T > T_{xp}$).

4.1.5. Кинетика процесса разрушения

Процесс разрушения полимеров является типичным кинетическим активационным процессом. *Основные положения кинетической теории разрушения полимеров:*

1) долговечность полимера под нагрузкой определяется временем, необходимым для накопления разрывного напряжения за счет тепловых флуктуаций;

2) внешняя нагрузка, возмущающая межатомные связи, снижает потенциальный барьер, облегчает разрыв напряженных связей и затрудняет восстановление (рекомбинацию) разорванных связей;

3) разрыв межатомных связей происходит не за счет внешних сил, а за счет тепловых флуктуаций.

Таким образом, разрушение протекает во времени и связано не только с действием деформирующей силы, но и с флуктуациями тепловой энергии. Чем больше напряжение, действующее на образец, тем больше вероятность разрыва химической связи при данной температуре. С другой стороны, при одинаковом напряжении вероятность разрыва химической связи тем больше, чем выше температура, т.е. чем значительнее флуктуации тепловой энергии.

Эти закономерности количественно выражаются в формуле Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

где τ – время жизни, или долговечность; τ_0 – период колебания атомов в молекуле $\sim 10^{-12} \div 10^{-13}$; U_0 – энергия активации; σ – напряжение; γ – структурно-чувствительный коэффициент (зависит от химического строения полимера и надмолекулярной структуры; чем больше микродефектов, тем больше γ).

4.2. Адгезия и аутогезия

4.2.1. Основные понятия и определения

Существуют три фактора, обуславливающие прочность композиционных многофазных систем: адгезия, аутогезия и когезия.

Адгезия – сцепление приведенных в контакт разнородных материалов, вызванное межмолекулярным и химическим взаимодействиями. Это всегда энергия взаимодействия одного данного вещества с другим.

Аутогезия – сцепление однородных тел. Силы сцепления при этом одинаковы со стороны обеих поверхностей.

Когезия – сцепление молекул, атомов, ионов вещества в объеме тела.

Аутогезия – частный случай адгезии и когезии: когда структура тела на границе раздела фаз идентична структуре в любой точке его объема, аутогезионное взаимодействие равно когезионному.

4.2.2. Теории адгезии

Существует несколько теорий адгезии: механическая, молекулярная, электрическая, диффузионная, химическая.

Механическая теория. Согласно этой теории механическая адгезия осуществляется благодаря наличию неоднородностей субстрата – трещин, пор, ворсинок.

Адгезия происходит в результате затекания адгезива (высокомолекулярного клеящего вещества) в поры и трещины поверхности субстрата (высокомолекулярного склеиваемого материала) и последующего отверждения клея; если поры имеют неправильную форму и особенно если они расширяются от поверхности в глубь субстрата, образуются как бы «заклепки», связывающие адгезив и субстрат.

Механическая адгезия возможна также в случае субстрата, пронизанного системой сквозных пор (например, ткани).

Ворсинки, находящиеся на поверхности субстрата, после нанесения и отверждения клея оказываются прочно внедренными в адгезив.

Механическая адгезия играет существенную роль при склеивании, однако все случаи ею не описываются, так как склеиваться могут и совершенно гладкие поверхности, не имеющие пор и трещин.

Молекулярная теория. Адгезия обусловлена межмолекулярными взаимодействиями. По Дебройну:

- 1) один и тот же адгезив может склеивать различные материалы;
- 2) химическое взаимодействие между адгезивом и субстратом вследствие их обычно инертной природы маловероятно.

Правило Дебройна: прочные соединения образуются между адгезивом и субстратом, близкими по полярности.

Электрическая теория. Система «адгезив-субстрат» отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей – с обкладками конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата возникает разность электрических потенциалов, возрастающая с увеличением зазора до определенного предела. Электрическая теория адгезии не может быть применена в некоторых случаях адгезии полимеров друг к другу.

Во-первых, эта теория не может объяснить образование адгезионной связи между близкими по своей природе полимерами: двойной электрический слой может возникать только при контакте двух различных полимеров. Следовательно, прочность адгезионного соединения должна падать по мере сближения химической природы полимеров. На самом деле этого не наблюдается.

Во-вторых, неполярные полимеры, исходя из электрической теории, не могут давать прочную адгезионную связь, так как не способны быть донорами электронов. На практике это не так.

В-третьих, наполнение каучука сажей способствует высокой электропроводности, что должно было бы сделать невозможной адгезию. Однако адгезия таких смесей не только друг к другу, но и к металлам достаточно высока.

В-четвертых, трудно объяснить в рамках этой теории утрату адгезионных свойств для вулканизированных каучуков.

Диффузионная теория. Адгезия, как и аутогезия, обусловлена межмолекулярными силами, а диффузия цепных молекул или их сегментов обеспечивает максимально возможное взаимопроникновение макромолекул, что способствует увеличению молекулярного контакта. Эта теория особенно пригодна в случае адгезии полимера к полимеру, потому что исходит из основных особенностей макромолекул – цепного строения и гибкости. Способностью к диффузии, как правило, обладают только молекулы адгезива. Однако, если адгезив наносит в виде раствора, а субстрат способен набухать или растворяться в этом растворе, может происходить и заметная диффузия субстрата в адгезив. Оба эти процесса приводят к исчезновению границы между фазами и образованию спайки, представляющей постепенный переход от одного полимера к другому. Таким образом, адгезия полимеров рассматривается как объемное явление.

Химическая теория. Во многих случаях адгезия может быть объяснена не физическим, а химическим взаимодействием между полимерами. При этом точной границы между адгезией, обусловленной физическими силами, и адгезией, являющейся следствием химического взаимодействия, установить нельзя. Химические связи могут возникать между молекулами полимеров, содержащих функциональные группы, и поверхностями металла, стекла и др., в особенности, если поверхность покрыта оксидной пленкой или слоем продуктов эрозии.

Таким образом, в различных случаях адгезия обусловлена механизмами, зависящими как от природы субстрата и адгезива, так и от условий образования адгезионной связи; многие случаи адгезии могут быть объяснены одновременным действием двух или нескольких факторов.

4.2.3. Влияние различных факторов на величину адгезии полимеров

Адгезия двух полимеров друг к другу определяется близостью их полярностей. К возрастанию прочности адгезии приводят:

- уменьшение молекулярной массы полимера;
- увеличение разветвленности макромолекул;
- повышение температуры, давления;
- увеличение времени контакта поверхностей.

Наличие межмолекулярных химических связей приводит к резкому уменьшению возможности диффузии макромолекул и, следовательно, к снижению адгезии.

Так как скорость диффузии зависит от молекулярной массы и гибкости полимерных цепей, большей адгезией обладают полимеры с меньшей молекулярной массой, находящиеся в высокоэластическом или вязкотекучем

чем состоянии. Стеклообразные или кристаллические полимеры, как правило, обладают значительно более низкой адгезией. Это объясняется малой площадью контакта поверхностей, отсутствием способности полимера к течению, а также пониженной склонностью к взаимодиффузии.

Если один из полимеров находится в стеклообразном состоянии, а другой – в высокоэластическом или вязкотекучем, адгезия между ними возможна вследствие односторонней диффузии. Если при этом плотность упаковки макромолекул в стеклообразном полимере велика или полимер содержит кристаллическую фазу, возможности диффузии падают, и адгезия уменьшается. Увеличение полярности макромолекул до определенного предела способствует повышению адгезии к полярному субстрату. При дальнейшем увеличении полярности подвижность макромолекул и адгезия уменьшаются. Если же субстрат неполярный, то, как правило, большей адгезией к нему будут обладать полимеры с меньшей полярностью.

4.2.4. Образование аутогезионной связи

Наибольшая аутогезия наблюдается, когда структура полимера на границе раздела фаз и в любой точке объема одинаковая.

Механизм аутогезионной связи согласно диффузионной теории: при взаимодиффузии сегментов макромолекул уничтожается поверхность раздела и устанавливаются прочные связи между телами.

С точки зрения пачечной теории в зоне контакта происходит постепенное восстановление надмолекулярной структуры, что возможно лишь при условии перехода макромолекул из пачек одного слоя в пачки другого. Вероятность этого механизма возрастает по мере повышения упорядоченности расположения макромолекул.

4.3. Проницаемость полимеров

4.3.1. Сорбция и диффузия газов и жидкостей. Газопроницаемость

С одной стороны, полимеры – это сорбенты газов, паров и жидкостей. С другой – они могут служить защитными покрытиями от действия газов и паров. Способность пропускать газы и пары называется *проницаемостью*. Различают газо- и паропроницаемость.

Газопроницаемость – комплексное понятие, включающее в себя:

- сорбцию диффундирующего газа (растворение газа в полимере);
- диффузию растворенного газа через пленку полимера;
- десорбцию его с другой стороны пленки.

Процесс проникновения газа в полимер может быть 1) осложнен сильными взаимодействиями газа и полимера (сорбционное равновесие уста-

навливается медленно); 2) не осложнен сильными взаимодействиями (сорбционное равновесие устанавливается быстро), т.е. наблюдается малая растворимость и химическая инертность газа.

Во втором случае лимитирующим фактором является скорость прохождения газа через пленку полимера: она определяется скоростью процесса диффузии, т.е. выравнивания концентраций по объему. Физическая причина диффузии – тепловое движение частиц.

Для случая, когда поток стационарный, (изменение концентрации во времени $\frac{dc}{d\tau} = 0$), количество продиффундировавшего вещества определяется согласно первому закону Фика:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} S \tau, \quad (12)$$

где Q – количество продиффундировавшего газа; D – коэффициент диффузии; c – концентрация газа; x – толщина пленки; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации газа в пленке; S – площадь поперечного сечения; τ – время.

Второй закон Фика для нестационарного потока ($\frac{dc}{d\tau} \neq 0$) выражает зависимость концентрации от времени:

$$\frac{dc}{d\tau} = -D \frac{d^2c}{dx^2}.$$

Газопроницаемость вещества характеризуется его *коэффициентом проницаемости* q :

$$q = \frac{-Ddc}{dx}. \quad (13)$$

Уравнение Генри о растворимости газов в применении к процессу сорбции газа полимером имеет вид

$$c = \sigma P, \quad (14)$$

где c – концентрация газа; P – давление газа; σ – коэффициент сорбции.

Продифференцировав уравнение (14) и разделив обе его части на dx , получим

$$\frac{dc}{dx} = \sigma \frac{dP}{dx}. \quad (15)$$

Подставив это выражение в (13), получим

$$q = -D\sigma \frac{dP}{dx}.$$

При градиенте давления, равном единице, получим

$$q = -D\sigma. \quad (16)$$

Подставим уравнение (15) в уравнение (12) и заменим согласно (16) $-D\sigma$ на q :

$$Q = -D \frac{dc}{dx} S\tau = -D\sigma \frac{dP}{dx} S\tau = q \frac{dP}{dx} S\tau. \quad (17)$$

Отсюда коэффициент проницаемости можно выразить как

$$q = \frac{Q}{S\tau \frac{dP}{dx}}, \quad \left(\frac{\text{м}^3 \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}} \right).$$

Следовательно, коэффициент проницаемости равен объему газа, прошедшему через единицу поверхности пленки при градиенте давления, равном единице, в течение одной секунды.

4.3.2. Влияние физических факторов на газопроницаемость полимера

Структура и физическое состояние полимера

Механизм диффузии газа в полимере заключается в перемещении молекул газа отдельными импульсами через «дырки» – временно существующие неплотности в структуре полимера вследствие тепловых флуктуаций плотности.

Газопроницаемость зависит от гибкости полимерных цепей, плотности их упаковки и фазового состояния полимера. Наибольшей проницаемостью обладают аморфные полимеры с гибкими цепями, гораздо меньшей – кристаллические полимеры. Это объясняется тем, что чем больше гибкость цепи, тем больше возможность обмена местами молекул газа и сегментов полимера. Плотность упаковки макромолекул также влияет на газопроницаемость, так как при рыхлой упаковке в полимере образуются поры, способствующие газопроницаемости. Плотная упаковка препятствует газопроницаемости. Таким образом, по мере уменьшения гибкости цепи и увеличения плотности упаковки газопроницаемость закономерно уменьшается.

Природа газа

Проницаемость полимеров по отношению к данному газу определяется его коэффициентом проницаемости $q = -D\sigma$.

Температура и давление

Так как коэффициент диффузии D зависит от температуры, газопроницаемость полимеров с увеличением температуры увеличивается. Коэффициент диффузии имеет экспоненциальную зависимость от температуры:

$$D = A \exp\left(\frac{-\Delta U_{\text{дифф}}}{RT}\right),$$

где A – предэкспонента, линейно зависящая от температуры; $-\Delta U_{\text{дифф}}$ – энергия активации диффузии.

Коэффициент проницаемости также можно выразить как

$$q = A \exp\left(\frac{-\Delta U}{RT}\right).$$

Влияние давления на газопроницаемость видно из уравнения (17): чем больше градиент давления $\frac{dP}{dx}$, тем больше количество газа, прошедшего через пленку, т.е. газопроницаемость.

4.3.3. Паропроницаемость

При соприкосновении полимера с парами жидкостей определяющим фактором является сорбция, т.е. объемное поглощение паров полимерами.

По характеру взаимодействия с полимером жидкости и пары можно разделить на *инертные* (не взаимодействующие с полимером) и *неинертные*.

Общие закономерности сорбции неинертных паров:

- сорбция сопровождается набуханием полимера и протекает во времени, причем сорбционное равновесие устанавливается очень медленно;

- полярные полимеры хорошо сорбируют пары полярных жидкостей, неполярные – неполярных;

- сорбционная способность определяется гибкостью цепей и плотностью их упаковки: наибольшей сорбционной способностью обладают полимеры с гибкими цепями, наименьшей – кристаллические и плотно упакованные стеклообразные полимеры; при одинаковой гибкости цепей и плотности упаковки разные полимеры обладают одинаковой сорбционной способностью;

- увеличение молекулярной массы повышает сорбционную способность полимеров, если при этом одновременно возрастает рыхлость упаковки цепей;

- увеличение частоты поперечных сшивок в пространственных полимерах понижает сорбционную способность.

При сорбции полимерами инертных паров коэффициент сорбции невелик, и паропроницаемость подчиняется той же закономерности, что и газопроницаемость; по сорбции инертных паров оценивают величину пористости полимеров.

4.4. Электрические свойства полимеров

4.4.1. Классификация полимеров по электропроводности

По величине удельного электрического сопротивления и областям применения различают пять групп полимеров:

- 1) диэлектрики ($\rho = 10^{18}-10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$);
- 2) полупроводники ($\rho = 10^8-10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$);
- 3) слабые проводники ($\rho = 10^4-10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$), применяемые для снятия электростатических зарядов (антистатики);
- 4) высокопроводящие ($\rho = 10-10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), применяемые для изготовления эластичных электродов, нагревательных элементов и др.;
- 5) сверхпроводники ($\rho = 10^{-2}-10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$), применяемые для изготовления печатных электрических схем, волноводов, радиодеталей.

4.4.2. Характер электропроводности

Макромолекулы подавляющего большинства полимеров в переносе зарядов не участвуют. Чаще всего электропроводность определяется присутствием низкомолекулярных примесей (кислоты, щелочи, остатки катализатора, эмульгатора и т.п.) и носит ионный характер.

Некоторые факторы, влияющие на электропроводность

Вязкость среды. Чем выше вязкость, тем ниже подвижность ионов и электропроводность: наиболее низкая вязкость в стеклообразном состоянии, пластификаторы увеличивают электропроводность на 3-5 порядков, кристаллизация резко снижает электропроводность.

Введение наполнителя изменяет электропроводность в зависимости от природы наполнителя. Например, электропроводность полиэтилена сильно возрастает от диэлектрика до сверхпроводника при добавлении 25% сажи. Эффект роста электропроводности возрастает, если наполнитель хорошо смачивается полимером.

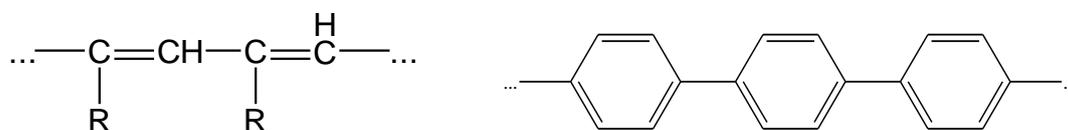
Природа полимера. Этот фактор подробно описан ниже.

4.4.3 Электропроводность полимеров с сопряженными двойными связями

У таких высокомолекулярных соединений основные электрические и магнитные свойства создаются двумя главными факторами:

- степенью сопряжения, т.е. легкостью возбуждения π -электронной системы в сопряженной молекуле, являющейся источником подвижных электронов;
- структурой вещества, т.е. характером упаковки, который определяет возможности межмолекулярных переносов электрона в твердом теле.

Полимеры с системой сопряженных связей содержат непрерывность по всей цепи или на достаточно больших ее участках. Это условие хорошо соблюдается у поливинилена, поли-*n*-фенилена:



и у некоторых гетероциклических, гетероцепных и хелатных полимеров.

Длинная цепь увеличивает число π -электронов, следовательно, уменьшается энергия возбуждения. Низкая энергия возбуждения приводит к свободному движению электронов по цепи, а также к перемещению их от одной макромолекулы к другой, значит, весь полимер приобретает свойство электропроводности, которая усиливается при переходе от аморфной структуры к кристаллической.

Электронная неоднородность структуры полимеров с сопряженными связями приводит к тому, что хорошо проводящие области разделены диэлектрическими барьерами. Поэтому механизм электропроводности сопряженных полимеров может быть только перескоковым: ток переносится путем активационных перескоков носителей из одной полисопряженной области в другую над диэлектрическими барьерами. Повышение температуры экспоненциально увеличивает вероятность перескоков.

На основе полимеров с системой сопряженных связей можно синтезировать сверхпроводники, которые будут обладать сверхпроводимостью при обычных температурах: надо получить строго упорядоченную структуру из длинных цепей сопряженных связей с соответствующими заместителями, способными создавать и поддерживать в цепи сопряжения особые возбужденные состояния электронов.

4.4.4. Полимеры как диэлектрики. Основные характеристики диэлектриков

Знание диэлектрических характеристик полимеров необходимо для технического применения их как диэлектриков. Исследование диэлектрических свойств – один из методов изучения строения полимеров.

Удельное электрическое сопротивление ρ , Ом·м – это сопротивление проводника длиной 1 м и площадью поперечного сечения 1 м². Определяется наличием свободных зарядов и их подвижностью. С ростом температуры ρ падает.

Электрическая прочность φ , В/м – напряженность электрического поля, при которой происходит «пробой» диэлектрика. Увеличение полярности полимера, сорбированная влага, включения воздуха понижают электрическую прочность.

Диэлектрическая проницаемость ϵ – величина, обратная емкости конденсатора, заполненного диэлектриком, к емкости того же конденсатора в вакууме. Чем ближе ϵ к 1, тем лучше диэлектрик в поле переменного тока. Диэлектрическая проницаемость позволяет судить о способности диэлектрика проводить переменный ток, так как связана с поляризуемостью вещества. Суммарный диэлектрический момент в электрическом поле складывается из ориентационного момента (диполи ориентируются) и деформационного (смещение электронных оболочек). Чем легче ориентация диполей, тем худший диэлектрик в поле переменного тока.

Тангенс угла потерь $tg\delta$ – количественная характеристика диэлектрических потерь. *Диэлектрические потери* – часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в виде теплоты. Существует два типа диэлектрических потерь:

- дипольно-эластические – связанные с поворотом звеньев или сегментов в электрическом поле при $T > T_c$;

- дипольно-радикальные – связанные с движением полярных заместителей (радикалов) при $T < T_c$.

Дипольно-эластические на порядок выше дипольно-радикальных.

δ – это угол, дополняющий угол сдвига фаз до 90° . В результате замедленного движения диполей в каждый момент времени между вектором напряжений электрического поля и ориентационным моментом наблюдается некоторый сдвиг фаз, величина которого характеризуется углом δ . Чем меньше δ , тем меньше потери энергии в диэлектрике.

Энергия электромагнитного поля, рассеиваемая в единице объема диэлектрика в виде тепла в области низких частот, невелика. Количество рассеянной энергии быстро увеличивается с повышением частоты. Поэтому понятно, какое важное значение имеет величина $tg\delta$ и ее зависимость от температуры и частоты, особенно при выборе диэлектриков для работы при высоких частотах.

Библиографический список

1. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. М.: Химия, 1994. 592 с.: ил.
2. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. М.: Высшая школа, 1991. 512 с.
3. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. М.: Химия, 1978. 544 с.
4. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. М.: Высшая школа, 1988. 312 с.
5. Дувакина, Н.И. Химия и физика высокомолекулярных соединений / Н.И. Дувакина, В.М. Чуднова, К.В. Белгородская, Э.С. Шульгина. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1984.
6. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. М.: Высшая школа, 1981.
7. Никифоров, В.А. Химия и физика высокомолекулярных соединений. Основы физики полимеров / В.А. Никифоров. Калинин: Изд-во КГУ, 1981.
8. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Костыркина. М.: Химия, 1989. 432 с.
9. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях / Я. Рабек. М.: Мир, 1983.
10. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. М.: Академия, 2005. 368 с.
11. Гроссберг, А.Ю. Статистическая физика макромолекул / А.Ю. Гроссберг, А.Р. Хохлов. М.: Наука, 1989. 344 с.
12. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Л.: Химия, 1990. 432 с.
13. Polymer Data Handbook / edited by J.E. Mark. New York: Oxford University Press, 1999. 1012 p.
14. Carraher, Ch.E. Polymer Chemistry / Ch.E. Carraher. New York, Basel: Marcel Dekker Ink., 2003. 919 p.
15. Teraoka, I. Polymer solutions: An Introduction to Physical Properties / I. Teraoka. New York: John Wiley & Sons, Ink., 2002. 330 p.
16. Sperling, L.H. Introduction to physical polymer science / L.H. Sperling. New York: John Wiley & Sons, Ink., 2006. 845 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Молекулярное строение полимеров	5
1.1. Зависимость свойств полимеров от топологии макромолекул.....	5
1.2. Конфигурация макромолекулы и конфигурационная изомерия	6
1.3. Конформация макромолекулы и конформационная изомерия.....	11
1.3.1. Внутримолекулярное вращение	11
1.3.2. Гибкость полимерной цепи	15
1.3.3. Количественные характеристики гибкости	17
1.4. Потенциальная энергия макромолекулы	20
1.4.1. Механическая модель молекулы	20
1.4.2. Ближние и дальние взаимодействия	22
1.4.3. Межмолекулярные взаимодействия	22
Глава II. Полимерные тела.....	25
2.1. Фазовые, агрегатные и физические состояния высокомолекулярных соединений	25
2.2. Кристаллическое состояние полимеров	28
2.2.1. Основные условия кристаллизации полимеров.....	28
2.2.2. Влияние различных факторов на скорость и глубину кристаллизации	29
2.2.3. Механизм кристаллизации	30
2.2.4. Кинетические особенности кристаллизации	32
2.2.5. Характер деформации кристаллических полимеров	32
2.2.6. Лиотропные и термотропные жидкокристаллические полимеры.....	34
2.3. Стеклообразное состояние.....	40
2.3.1. Характеристика состояния.....	40
2.3.2. Температура хрупкости и температура стеклования	41
2.3.3. Деформация стеклообразных полимеров и явление вынужденной эластичности	44
2.4. Высокоэластическое состояние полимеров.....	48
2.4.1. Особенности высокоэластического состояния	48
2.4.2. Два типа упругих тел и характер высокоэластической деформации	49
2.4.3. Термодинамическое рассмотрение природы упругих сил.....	49
2.4.4. Кинетическая теория высокоэластичности	52

2.4.5.	Релаксационный характер процесса деформации эластомеров..	53
2.4.6.	Явление гистерезиса	56
2.5.	<i>Вязкотекучее состояние полимеров</i>	58
2.5.1.	Характеристика состояния.....	58
2.5.2.	Температура текучести.....	59
2.5.3.	Схема течения полимеров.....	60
2.5.4.	Ориентация макромолекул при течении полимера. Структурная вязкость.....	63
2.5.5.	Механическое стеклование. Химическое течение	64
2.5.6.	Пластическая и общая деформация полимеров	65
2.6.	<i>Надмолекулярные структуры в полимерах</i>	67
Глава III. Растворы полимеров		74
3.1.	<i>Общая характеристика</i>	74
3.2.	<i>Разбавленные растворы полимеров</i>	76
3.2.1.	Теория Флори-Хаггинса.....	76
3.2.2.	Качество растворителя и θ -точка	77
3.2.3.	Уравнение Марка-Куна-Хувинка	79
3.3.	<i>Полуразбавленные растворы полимеров. Явления ассоциации и гелеобразования</i>	80
3.4.	<i>Концентрированные растворы полимеров и расплавы</i>	82
3.4.1.	Характеристика концентрированных растворов	82
3.4.2.	Пластификация полимеров. Пластификаторы	83
3.5.	<i>Основы термодинамики растворов полимеров</i>	87
3.5.1.	Самопроизвольный характер процессов растворения	87
3.5.2.	Тепловой эффект процессов растворения.....	88
3.5.3.	Модель полимерного раствора Флори-Хаггинса	89
3.5.4.	Фазовые равновесия системы «полимер-растворитель».....	90
3.6.	<i>Набухание и растворение полимеров</i>	92
3.7.	<i>Методы исследования растворов полимеров</i>	96
3.7.1.	Методы определения средних молекулярных масс	96
3.7.2.	Осмометрия	96
3.7.3.	Эластоосмометрия.....	99
3.7.4.	Криоскопия и эбулиоскопия.....	99
3.7.5.	Вискозиметрия.....	99
3.7.6.	Светорассеяние	101
3.7.7.	Фракционирование. Гельпроникающая хроматография и седиментация	102
3.7.8.	Метод концевых групп.....	105

Глава IV. Физические свойства полимеров	106
4.1. Прочность и долговечность.....	106
4.1.1. Механическая прочность	106
4.1.2. Долговечность.....	107
4.1.3. Механизм разрушения полимеров	107
4.1.4. Факторы, влияющие на прочность образца	109
4.1.5. Кинетика процесса разрушения.....	109
4.2. Адгезия и аутогезия.....	110
4.2.1. Основные понятия и определения.....	110
4.2.2. Теории адгезии.....	110
4.2.3. Влияние различных факторов на величину адгезии полимеров.....	112
4.2.4. Образование аутогезионной связи	113
4.3. Проницаемость полимеров.....	113
4.3.1. Сорбция и диффузия газов и жидкостей. Газопроницаемость..	113
4.3.2. Влияние физических факторов на газопроницаемость полимера	115
4.3.3. Паропроницаемость	116
4.4. Электрические свойства полимеров	117
4.4.1. Классификация полимеров по электропроводности.....	117
4.4.2. Характер электропроводности	117
4.4.3. Электропроводность полимеров с сопряженными двойными связями	117
4.4.4. Полимеры как диэлектрики. Основные характеристики диэлектриков	118
Библиографический список	120

*Евгений Аркадьевич Панкратов
Наталья Юрьевна Старовойтова
Тимур Лютианович Кравец*

Химия и физика полимеров

Часть 2

Физика полимеров

Учебное пособие

Издание первое

Редактор В.А. Крылова
Корректор Т.С. Самборская
Технический редактор И.И. Рогова

Подписано в печать 09.07.10

Формат 60x84/16

Физ. печ. л. 7,75

Тираж 150 экз.

Усл.- печ. л. 7,20

Заказ № 52

Бумага писчая

Уч.-изд. л. 6,74

С – 48

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22