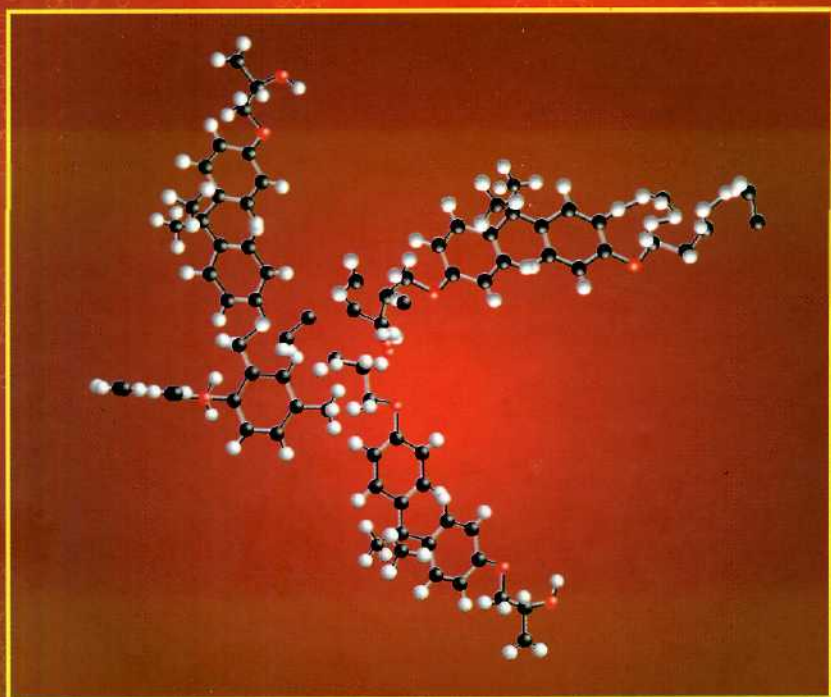


**А.А. Тагер**

# **физико-химия ПОЛИМЕРОВ**



**Научный мир**

**А.А. ТАГЕР**

**ФИЗИКО-ХИМИЯ  
ПОЛИМЕРОВ**

**ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ**

**Под редакцией  
профессора А.А. Аскадского**

**МОСКВА  
НАУЧНЫЙ МИР  
2007**

УДК 678 : 541.(075.8)

ББК 24.7

Т13

**Т13 Тагер А.А. Физико-химия полимеров.** Издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

**ISBN 978-589-176-437-8**

В книге изложены основы физико-химии полимеров – современные представления о фазовых и химических состояниях полимеров и фазовых переходах, о надмолекулярной структуре полимеров и методах ее исследования, о механических, реологических и электрических свойствах полимеров. Большое внимание уделено теории растворов полимеров. Отдельные главы посвящены пластификации, смесям полимеров, проницаемости, методам определения молекулярных масс, размеров и гибкости макромолекул. Учебное пособие переработано в соответствии с новой программой курса (2-е издание вышло в 1968 г.).

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов. Она может быть полезна аспирантам, научным и инженерно-техническим работникам.

УДК 678 : 541.(075.8)

ББК 24.7

**ISBN 978-589-176-437-8**

© Тагер А.А., 2007

© Научный мир, 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие редактора 4-го издания .....                                                   | 9         |
| Предисловие автора.....                                                                    | 13        |
| <b>Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ.....</b>                        | <b>17</b> |
| 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ .....                                                         | 17        |
| 1.2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ .....                                                  | 19        |
| 1.3. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ И СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ.....                                                | 23        |
| Литература .....                                                                           | 36        |
| <b>Глава 2. ГИБКОСТЬ ЦЕПИ ПОЛИМЕРОВ.....</b>                                               | <b>37</b> |
| 2.1. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ .....                                            | 37        |
| 2.2. КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ .....                                         | 44        |
| 2.3. РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ.....                                                             | 48        |
| 2.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ ЦЕПИ .....                                  | 50        |
| 2.4.1. Термодинамическая гибкость.....                                                     | 51        |
| 2.4.2. Кинетическая гибкость и факторы ее определяющие .....                               | 55        |
| Литература .....                                                                           | 57        |
| <b>Глава 3. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>          | <b>59</b> |
| 3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ .....                                         | 59        |
| 3.1.1. Световая (оптическая) микроскопия.....                                              | 60        |
| 3.1.2. Электронная микроскопия.....                                                        | 61        |
| 3.1.3. Рентгеноструктурный анализ .....                                                    | 62        |
| 3.1.4. Электронография.....                                                                | 67        |
| 3.1.5. Нейтронография .....                                                                | 67        |
| 3.1.6. Рассеяние поляризованного света под малыми углами .....                             | 68        |
| 3.2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ .....                                    | 68        |
| 3.2.1. Кристаллические полимеры .....                                                      | 69        |
| 3.2.2. Ориентированное состояние полимеров .....                                           | 79        |
| 3.2.3. Аморфные полимеры .....                                                             | 82        |
| Литература .....                                                                           | 87        |
| <b>Глава 4. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИМЕРОВ.....</b>                        | <b>89</b> |
| 4.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ .....                    | 89        |
| 4.1.1. Агрегатные и фазовые состояния веществ.....                                         | 89        |
| 4.1.2. Фазовые переходы.....                                                               | 91        |
| 4.2. ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ .....                                  | 92        |
| 4.3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ ..... | 94        |
| 4.3.1. Способность полимеров к кристаллизации.....                                         | 95        |
| 4.3.2. Механизм и кинетика кристаллизации .....                                            | 97        |
| 4.3.3. Термодинамика плавления и кристаллизации .....                                      | 100       |
| 4.3.4. Температура плавления и строение макромолекулы .....                                | 103       |



|                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4. СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ПОЛИМЕРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ УПАКОВКИ                                                  | 106        |
| МАКРОМОЛЕКУЛ                                                                                           | 106        |
| Литература                                                                                             | 118        |
| <b>Глава 5. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ</b>                                                 | <b>119</b> |
| 5.1. УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ                                                                                | 119        |
| 5.2. НЕОБРАТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТЕЧЕНИЯ                                                                    | 123        |
| 5.3. ВЯЗКОУПРУГИЕ ТЕЛА                                                                                 | 125        |
| 5.4. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ                                                                     | 128        |
| 5.4.1. Эластичность идеального каучука                                                                 | 128        |
| 5.4.2. Эластичность реального каучука                                                                  | 131        |
| 5.4.3. Релаксационная природа высокоэластичности                                                       | 132        |
| 5.5. ПРИНЦИП ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ                                                       | 137        |
| 5.6. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ<br>ДЕФОРМАЦИИ                             | 141        |
| 5.7. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ                                                | 142        |
| 5.8. МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ                                                                               | 143        |
| 5.9. ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ                                                                  | 144        |
| 5.10. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ                                                   | 146        |
| Литература                                                                                             | 148        |
| <b>Глава 6. ПЕРЕХОД ПОЛИМЕРОВ ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО В<br/>СТЕКЛООБРАЗНОЕ И ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ</b> | <b>149</b> |
| 6.1. РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ                                                      | 149        |
| 6.2. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ                                                                     | 151        |
| 6.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ                                                        | 153        |
| 6.3.1. Измерение удельного объема (дилатометрический метод)                                            | 154        |
| 6.3.2. Измерение теплоемкости                                                                          | 156        |
| 6.3.3. Измерение деформации                                                                            | 158        |
| 6.3.4. Измерение модуля упругости                                                                      | 159        |
| 6.3.5. Измерение механических потерь                                                                   | 160        |
| 6.4. СТРУКТУРНОЕ И МЕХАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛОВАНИЕ                                                            | 160        |
| 6.5. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ                                           | 161        |
| 6.6. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ<br>СТЕКЛОВАНИЯ                                 | 164        |
| 6.7. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ                                                    | 164        |
| 6.7.1. Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров                                            | 165        |
| 6.7.2. Влияние молекулярной массы полимера на температуру текучести                                    | 166        |
| 6.7.3. Оценка кинетической гибкости цепи по термомеханическим кривым                                   | 168        |
| 6.7.4. Термомеханическая кривая кристаллических полимеров                                              | 169        |
| 6.7.5. Термомеханическая кривая сетчатых полимеров                                                     | 170        |
| 6.7.6. Практическое значение термомеханического метода                                                 | 172        |
| Литература                                                                                             | 173        |
| <b>Глава 7. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЧЕСКАЯ<br/>ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ</b>                         | <b>175</b> |
| 7.1. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ                                                                 | 176        |
| 7.1.1. Деформационные свойства стеклообразных полимеров                                                | 177        |
| 7.1.2. Деформационные свойства кристаллических полимеров                                               | 185        |
| 7.2. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ                                                  | 190        |
| 7.2.1. Физический смысл и методы определения прочностных параметров                                    | 193        |
| $U_0$ , $\gamma$ и $\tau_0$                                                                            | 193        |

|                                                                                                  |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.2.2. Термофлуктуационный характер разрушения. Природа разрывающихся связей .....               | 195        |
| 7.2.3. Механизм разрушения полимеров .....                                                       | 198        |
| 7.3. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ .....                                          | 201        |
| 7.3.1. Ориентация полимеров .....                                                                | 201        |
| 7.3.2. Влияние частоты сетки на механические свойства полимеров .....                            | 203        |
| 7.4. ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ .....                               | 208        |
| Литература .....                                                                                 | 209        |
| <b>Глава 8. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ .....</b>                       | <b>213</b> |
| 8.1. ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РЕЖИМЫ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ .....                           | 213        |
| 8.2. ПРОСТЕЙШИЕ СЛУЧАИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ. РАЗВИТИЕ УСТАНОВИВШЕГОСЯ ТЕЧЕНИЯ .....          | 215        |
| 8.3. ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ .....                                                            | 219        |
| 8.3.1. Зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига .....                                | 220        |
| 8.3.2. Наибольшая ньютоновская вязкость .....                                                    | 224        |
| 8.3.3. Эффективная вязкость .....                                                                | 229        |
| 8.3.4. Температурно-инвариантная характеристика вязкости .....                                   | 231        |
| 8.3.5. Особенности течения полимеров узкого и широкого молекулярно-массового распределения ..... | 232        |
| 8.4. ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ .....                                          | 234        |
| 8.5. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕЛАКСАЦИОННЫЙ СПЕКТР ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ .....                       | 238        |
| 8.6. ПРОДОЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ .....                                                 | 241        |
| 8.7. ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ .....                                    | 245        |
| Литература .....                                                                                 | 246        |
| <b>Глава 9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ .....</b>                                           | <b>247</b> |
| 9.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ .....                                        | 247        |
| 9.1.1. Релаксационный характер дипольной поляризации .....                                       | 251        |
| 9.1.2. Время релаксации и энергия активации процесса диэлектрической поляризации .....           | 256        |
| 9.2. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ .....                       | 259        |
| 9.2.1. Диэлектрические потери сополимеров .....                                                  | 262        |
| 9.2.2. Влияние стереорегулярности на диэлектрические потери .....                                | 263        |
| 9.2.3. Влияние кристаллизации на диэлектрические потери .....                                    | 265        |
| 9.2.4. Прочие факторы, влияющие на диэлектрические потери .....                                  | 265        |
| 9.3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПОЛИМЕРОВ .....                             | 266        |
| 9.4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ .....           | 272        |
| Литература .....                                                                                 | 276        |
| <b>Глава 10. СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ .....</b>                                | <b>279</b> |
| 10.1. ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ .....                                                          | 281        |
| 10.1.1. Набухание .....                                                                          | 282        |
| 10.1.2. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров .....                            | 285        |
| 10.2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ .....                                    | 293        |
| 10.2.1. Жидкостное и кристаллическое разделение фаз .....                                        | 293        |

|                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 10.2.2. Применение правила фаз к растворам полимеров                                                     | 297        |
| 10.3. Релаксационные свойства истинных растворов полимеров                                               | 302        |
| 10.4. Студни, или гели полимеров                                                                         | 302        |
| 10.5. Приготовление растворов полимеров и их очистка                                                     | 307        |
| 10.6. Фракционирование полимеров                                                                         | 309        |
| 10.7. Стойкость полимерных материалов к растворителям                                                    | 313        |
| <i>Литература</i>                                                                                        | 313        |
| <b>Глава 11. Термодинамика растворения и набухания полимеров</b>                                         | <b>317</b> |
| 11.1. Термодинамическое сродство растворителя к полимеру, или термодинамическое качество растворителя    | 317        |
| 11.1.1. Давление пара над растворами полимеров.                                                          |            |
| Идеальные и неидеальные растворы                                                                         | 318        |
| 11.1.2. Осмотическое давление растворов полимеров                                                        | 322        |
| 11.1.3. Давление набухания                                                                               | 324        |
| 11.1.4. Второй вириальный коэффициент                                                                    | 325        |
| 11.1.5. Свободная энергия смешения полимера с растворителем                                              | 327        |
| 11.2. Термодинамическая устойчивость систем                                                              | 330        |
| 11.3. Энтальпия, или теплота смешения                                                                    | 332        |
| 11.4. Изменение объема при растворении полимеров                                                         | 338        |
| 11.5. Внутренняя энергия смешения                                                                        | 340        |
| 11.6. Энтропия смешения                                                                                  | 342        |
| 11.7. Изменение термодинамического сродства полимера к растворителю с температурой. Критерии ВКТР и НКТР | 343        |
| 11.8. Термодинамика растворения и строение полимеров                                                     | 346        |
| 11.8.1. Термодинамика растворения и фазовое состояние полимеров                                          | 348        |
| 11.8.2. Термодинамика набухания сетчатых полимеров                                                       | 350        |
| 11.8.3. Оценка гибкости цепи полимера                                                                    | 352        |
| <i>Литература</i>                                                                                        | 353        |
| <b>Глава 12. Теория растворов полимеров</b>                                                              | <b>355</b> |
| 12.1. Представления о моделях растворов                                                                  | 355        |
| 12.2. Теория Флори–Хаггинса                                                                              | 359        |
| 12.2.1. Энтропия смешения при получении атермического раствора                                           | 359        |
| 12.2.2. Изменение свободной энергии при растворении полимеров                                            | 363        |
| 12.2.3. Фазовое равновесие в растворах полимеров                                                         | 368        |
| 12.2.4. Теория разбавленных растворов полимеров                                                          | 369        |
| 12.2.5. Статистическая теория набухания сетчатых полимеров                                               | 373        |
| 12.2.6. Достоинства и недостатки теории Флори–Хаггинса                                                   | 375        |
| 12.3. Принцип, или закон соответственных состояний                                                       | 377        |
| 12.4. Теория Пригожина                                                                                   | 379        |
| 12.4.1. Жидкости с цепными молекулами                                                                    | 379        |
| 12.4.2. Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами                                              | 381        |
| 12.5. Новая теория Флори                                                                                 | 384        |
| <i>Литература</i>                                                                                        | 388        |
| <b>Глава 13. Реологические свойства растворов и студней полимеров</b>                                    | <b>391</b> |
| 13.1. Разбавленные растворы полимеров                                                                    | 392        |
| 13.1.1. Абсолютная, относительная, приведенная и характеристическая вязкость                             | 392        |
| 13.1.2. Механизм течения разбавленных растворов                                                          | 395        |

|                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 13.1.3. Влияние молекулярной массы полимера на приведенную и<br>характеристическую вязкость.....           | 396        |
| 13.1.4. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость и<br>константу Хаггинса .....         | 398        |
| 13.1.5. Влияние температуры на характеристическую вязкость .....                                           | 401        |
| 13.2. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ .....                                                           | 401        |
| 13.2.1. Наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов<br>.....                              | 402        |
| 13.2.2. Аномалия вязкости.....                                                                             | 413        |
| 13.2.3. Инвариантные методы приведения.....                                                                | 416        |
| 13.2.4. Эластичность растворов полимеров .....                                                             | 418        |
| 13.3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ .....                                                       | 418        |
| Литература .....                                                                                           | 420        |
| <b>Глава 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ,<br/>РАЗМЕРА, ФОРМЫ И ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ.....</b> | <b>423</b> |
| 14.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ .....                                                          | 423        |
| 14.1.1. Метод осмометрии .....                                                                             | 423        |
| 14.1.2. Метод светорассеяния.....                                                                          | 426        |
| 14.1.3. Метод вискозиметрии .....                                                                          | 431        |
| 14.1.4. Метод диффузии.....                                                                                | 433        |
| 14.1.5. Метод ультрацентрифугирования.....                                                                 | 437        |
| 14.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. КРИВЫЕ<br>РАСПРЕДЕЛЕНИЯ .....                       | 440        |
| 14.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ.....                                                               | 443        |
| 14.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ<br>МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ.....     | 445        |
| 14.4.1. Явление двойного лучепреломления .....                                                             | 445        |
| 14.4.2. Двойное лучепреломление в растворах .....                                                          | 446        |
| 14.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ГИБКОСТИ (ЖЕСТКОСТИ) ЦЕПИ ПОЛИМЕРА<br>.....                                  | 451        |
| Литература .....                                                                                           | 453        |
| <b>Глава 15. СТРУКТУРА РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ.....</b>                                              | <b>455</b> |
| 15.1. СОЛЬВАТАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ .....                                                              | 455        |
| 15.1.1. Методы определения толщины сольватного слоя .....                                                  | 455        |
| 15.1.2. Представления о сольватации в растворах полимеров.....                                             | 459        |
| 15.2. АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ.....                                                                | 461        |
| 15.2.1. Методы изучения ассоциации в растворах полимеров .....                                             | 463        |
| 15.3. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ .....                                            | 469        |
| 15.4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ .....                                                                 | 472        |
| Литература .....                                                                                           | 475        |
| <b>Глава 16. ПЛАСТИФИКАЦИЯ.....</b>                                                                        | <b>477</b> |
| 16.1. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ И<br>ТЕКУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРОВ.....                     | 477        |
| 16.2. СОВМЕСТИМОСТЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИМЕРАМИ.....                                                      | 481        |
| 16.3. МЕХАНИЗМ ПЛАСТИФИКАЦИИ .....                                                                         | 484        |
| 16.4. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<br>ПОЛИМЕРОВ .....                                  | 485        |
| 16.5. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<br>ПОЛИМЕРОВ .....                               | 487        |
| 16.6. ТЕОРИИ ПЛАСТИФИКАЦИИ .....                                                                           | 488        |

|                                                                                                     |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 16.7. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПЛАСТИФИКАТОРА, ИХ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ..... | 492        |
| <i>Литература</i> .....                                                                             | 496        |
| <b>Глава 17. СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ.....</b>                                                               | <b>497</b> |
| 17.1. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ.....                                         | 497        |
| 17.1.1. Определение взаимной растворимости полимеров .....                                          | 498        |
| 17.1.2. Определение температур стеклования смесей полимеров.....                                    | 499        |
| 17.2. СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ .....                                                              | 500        |
| 17.3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ.....                                                   | 502        |
| 17.4. ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....                                                         | 504        |
| 17.4.1. Свободная энергия смешения.....                                                             | 504        |
| 17.4.2. Энтальпия смешения.....                                                                     | 507        |
| 17.4.3. Энтропия смешения .....                                                                     | 508        |
| 17.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕР – ПОЛИМЕР.....                        | 510        |
| 17.6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР – ПОЛИМЕР.....                                          | 511        |
| 17.6.1. Трехкомпонентные системы.....                                                               | 511        |
| 17.6.2. Бинарные системы.....                                                                       | 515        |
| <i>Литература</i> .....                                                                             | 516        |
| <b>Глава 18 ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ.....</b>                                                            | <b>519</b> |
| 18.1. СОРБЦИЯ И АДСОРБЦИЯ.....                                                                      | 519        |
| 18.2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ .....                                        | 520        |
| 18.3. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ .....                                              | 522        |
| 18.3.1. Сорбционный метод.....                                                                      | 523        |
| 18.3.2. Метод плотностей.....                                                                       | 526        |
| 18.3.3. Ртутная порометрия .....                                                                    | 528        |
| 18.4. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ .....                                                        | 528        |
| 18.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ.....                                                       | 530        |
| 18.6. МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРАМИ .....                                   | 532        |
| 18.6.1. Механизм сорбции «инертных» паров .....                                                     | 532        |
| 18.6.2. Механизм сорбции неинертных паров .....                                                     | 533        |
| 18.7. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ.....                                                                       | 535        |
| 18.7.1. Гелистые ионообменные смолы.....                                                            | 538        |
| 18.7.2. Макропористые ионообменные смолы.....                                                       | 540        |
| <i>Литература</i> .....                                                                             | 545        |
| <b>Глава 19 ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ .....</b>                                                   | <b>547</b> |
| 19.1. СОРБЦИЯ ГАЗОВ ПОЛИМЕРАМИ.....                                                                 | 548        |
| 19.2. ДИФфуЗИЯ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ.....                                                               | 551        |
| 19.3. ДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРИРОДА ПОЛИМЕРОВ.....                                           | 554        |
| 19.3.1. Влияние некоторых факторов на проницаемость полимеров.....                                  | 558        |
| 19.4. ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И НАБУХАНИЯ.....                                          | 559        |
| 19.5. ОПИСАНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИФфуЗИИ С ПОМОЩЬЮ ФРАКТАЛЬНОГО ПОДХОДА .....                    | 562        |
| <i>Литература</i> .....                                                                             | 565        |
| <b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ .....</b>                                                                   | <b>566</b> |

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

редактора 4-го издания.

Первое издание учебного пособия проф. Анны Александровны Тагер было выпущено в 1963 г. После этого появилось второе издание, а предыдущее третье издание было осуществлено в 1978 г. Таким образом, прошло около 30 лет с момента появления третьего издания, и за это время произошли существенные изменения в науке о полимерах. На протяжении многих десятков лет данное учебное пособие было одним из основных, активно используемым в курсе обучения студентов по специальности «Высокомолекулярные соединения». Объясняется это несколькими причинами.

Первая причина связана с тем обстоятельством, что физико-химия полимеров – обширная область знаний, в которой рассматривается как строение самих полимеров, их топология, структурная организация на более высоких уровнях по сравнению с молекулярным, так и свойства растворов полимеров, свойства жидких и твердых полимерных тел, начиная от реологии растворов и расплавов и кончая механическими релаксационными свойствами твердых полимеров. Здесь же рассматриваются диэлектрические свойства, термодинамика, включая термодинамику деформации, и многое, многое другое. Все эти вопросы затронуты в данном учебном пособии.

Вторая причина уникальности данной книги – это то, что она написана великолепным специалистом, опытным преподавателем – А.А. Тагер. На протяжении многих лет она вела преподавательскую работу в Уральском Государственном университете и воспитала огромное количество выпускников, а также кандидатов и докторов наук. Анна Александровна всегда поддерживала тесную связь с ведущими специалистами в области физики и химии полимеров и сама неизменно входила в эту когорту.

Наконец, третья причина, почему данное учебное пособие занимает особое место среди других учебных пособий по данному предмету, это то, что отдельные главы этой книги написаны известными, а в ряде случаев ведущими специалистами в каждой из специальных областей. Все сказанное выше явилось причиной того, что соратники А.А. Тагер и многие ее ученики с восторгом восприняли идею пере-

издания этого учебного пособия, а мне выпала большая честь координировать действия ученых по этой работе, а также быть редактором данного издания.

Вообще говоря, идея четвертого издания Физико-химии полимеров А.А. Тагер возникла не сегодня. Было бы правильней, если бы это издание состоялось лет 15 назад. Однако известные события в нашей стране, связанные с переходным периодом, трудным положением науки вообще и финансовыми проблемами в частности, делали такое издание невозможным. Сейчас ситуация существенно изменилась, и такое издательство, как «Научный Мир», которому Российский Фонд Фундаментальных Исследований (РФФИ) часто поручает издание книг и монографий, поддерживаемых этим фондом, согласилось обеспечить переиздание книги А.А. Тагер «Физико-химия полимеров».

За последние годы появился ряд учебных изданий и пособий [1–5], посвященных иногда целиком, иногда частями физико-химии полимеров. Однако в каждом из этих изданий затрагиваются далеко не все вопросы, связанные с физико-химией полимеров, причем иногда получается так, что проблемы, изложенные, например, в учебных изданиях [1] и [2], совершенно различны, хотя предмет рассмотрения один и тот же. Это еще раз подчеркивает как обширность данной области, так и уникальность учебного пособия А.А. Тагер, в котором затрагиваются практически все проблемы физико-химии полимеров.

При осуществлении четвертого издания по возможности был выдержан следующий принцип – проявление бережного отношения к тексту и добавление к нему тех новых результатов в области физико-химии полимеров, которые появились в последнее время. Как правило, сначала идет оригинальный текст автора книги в каждом из ее разделов, а затем вносится добавочный текст, посвященный этим новым достижениям, и лишь в редких случаях изменения вносятся непосредственно в текст, написанный автором.

Первая глава, посвященная основным понятиям химии полимеров, заменена на главу «Основные понятия химии и топологии полимеров», написанную А.А. Аскадским. Это сделано для того, чтобы сократить объем книги при изложении данного вопроса и расширить ее объем в тех разделах, которые относятся непосредственно к физико-химии полимеров. Следует учитывать, что вопросы, связанные с химией высокомолекулярных соединений, с методами синтеза полимеров, их химическим строением и т. д., детально изложены в моно-

графиях и учебных пособиях, список которых дан в главе 2. В первой же главе проводится основная мысль о том, что всякое изменение топологии полимеров обязательно связано с изменением химического строения. Даже когда появляются разветвления в цепях, образуются различные циклы, петли, а также происходит формирование сетки поперечных связей, всегда это сопровождается изменением химического строения. Это обстоятельство очень важно учитывать при разработке физических теорий полимеров. Ведь действительно легко показать, что если разветвления или сетка становятся частыми, то химическое строение такого полимера кардинально отличается от исходного.

Возвращаясь к сделанным изменениям, отметим вклад различных ведущих специалистов в каждой из областей физико-химии полимеров. Дополнения, связанные с эволюцией представлений о надмолекулярной структуре полимеров, сделаны академиком А.Р. Хохловым, а материал главы 4 существенно переработан и дополнен проф. А.А. Аскадским. Глава 7, посвященная деформационным и прочностным свойствам, добавлена материалом, посвященным эволюции развития представлений о механизме деформации твердых полимеров (проф. Э.Ф. Олейник). Представления о фрактальном подходе к описанию деформационных и прочностных свойств полимеров в этой же главе изложены Г.В. Козловым и проф. А.К. Микитаевым. В эту главу также внес поправки проф. А.И. Слуцкер. Глава 9, в которой описаны электрические свойства полимеров, добавлена материалом по диэлектрической спектроскопии жидкокристаллических полимеров (к.ф.-м.н. Н.А. Никонорова). Глава 19, посвященная сорбционным свойствам полимеров и их газопроницаемости, расширена проф. А.А. Аскадским, а также Г.В. Козловым и проф. А.К. Микитаевым. Дополнительную литературу к главе 8 предоставил чл.-корр. РАН, проф. В.Г. Куличихин, а к главе 15 – д.х.н. Л.З. Роговина.

Разумеется, что 4-е издание учебного пособия А.А. Тагер не лишено недостатков. Критические замечания будут приняты с благодарностью, а все новые дополнения, которые могут быть сделаны специалистами в каждой из рассматриваемых областей физико-химии полимеров, будут включены в следующее издание. Таким образом, мы предлагаем им откликнуться на нашу просьбу и присылать новый материал.

Профессор А.А. Аскадский



*ЛИТЕРАТУРА*

1. *Аскадский А.А.* Лекции по физико-химии полимеров. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2001, 222 с.
2. *Хохлов А.Р., Кучанов С.И.* Лекции по физической химии полимеров. М.: Изд-во «Мир», 2000, 192 с.
3. *Кулезнев В.Н., Шеринев В.А.* Химия и физика полимеров. М.: «Высшая школа», 1988, 312 с.
4. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Изд-во «Химия», 1990, 250 с.
5. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр "Академия", 2005, 367 с.

*Светлой памяти моего учителя  
академика  
Валентина Алексеевича Каргина  
посвящаю*

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

### **автора**

В основу данной книги положен курс лекций, читаемый автором на протяжении 30 лет на химическом факультете Уральского Государственного Университета им. А.М. Горького.

Автор старался изложить в этой книге основы физической химии полимеров таким образом, чтобы усвоив их, читатель мог самостоятельно работать с монографической и журнальной литературой. Поэтому наряду с фундаментальными, нестареющими теориями и представлениями, знание которых требуется для решения ряда практических задач, в учебнике необходимо было рассмотреть и последние достижения в этой области науки о полимерах.

Технологию полимерных материалов можно условно разделить на три этапа. Первый этап – это синтез самих полимеров, второй – получение полимерного материала, т. е. материала, который кроме полимера содержит добавки различных вспомогательных веществ – стабилизаторов, пластификаторов и др., третий этап – придание полимерному материалу определенной формы – превращение его в пленки, волокна, изделия. Формование изделия – это не просто придание ему формы, это создание определенной структуры, обеспечивающей оптимальное качество. Все эти этапы требуют знания физической химии полимеров.

Современный химик-синтетик должен знать не только методы синтеза мономеров и полимеров, но и хорошо разбираться в том, как свойства получаемого им полимера зависят от химической природы исходных веществ – мономеров. Исследователь, занимающийся физикой и механикой полимеров, должен иметь четкое представление об их химическом строении. Наконец, технолог, работающий в области переработки полимеров, должен знать и химию полимеров, и их физические и эксплуатационные свойства.

Вот почему, несмотря на наличие в настоящее время большого числа книг, посвященных механическим, электрическим и другим свойствам полимеров, нужен учебник, в котором были бы изложены основы всех аспектов науки о полимерах и показана их взаимосвязь. Этими соображениями и руководствовался автор при написании данного учебного пособия, которое, по его словам, «может быть, не столь хорошо, сколь полезно».

Четырнадцать лет, прошедшие со времени первого издания книги, показали, что круг рассмотренных в ней проблем и последовательность их изложения в основном правильны. Поэтому общее построение книги в целом не изменилось по сравнению с предыдущим изданием, вышедшим в 1968 г., однако книга значительно переработана и дополнена. В частности написаны новые главы по смесям полимеров и структуре растворов. Увеличение объема одних глав, естественно, потребовало сокращения других. В частности, из книги изъяты главы, посвященные синтезу и химическим превращениям полимеров, поскольку эти вопросы очень подробно изложены в недавно вышедшем учебном пособии А.А. Стрепихеева и В.А. Деревицкой «Основы химии высокомолекулярных соединений».

Большое место в книге занимает рассмотрение теории растворов полимеров. Это объясняется, конечно, не только тем, что автор сам работает в этой области физической химии, но и огромным значением, которое имеют растворы в процессе синтеза и переработки полимеров, а также эксплуатации изделий из них. В растворах определяют молекулярную массу полимеров и размеры макромолекул. Полимеризацию и поликонденсацию часто проводят в растворах, многие волокна и пленки формуют из растворов; при этом их свойства определяются природой растворителя. Знание термодинамики и реологических свойств растворов необходимо для понимания всех последующих глав книги.

При написании книги автор ставил перед собой задачу, с одной стороны, показать общее в закономерностях свойств низкомолекулярных веществ и полимеров, и, с другой стороны, — подчеркнуть и охарактеризовать особенности веществ с большими макромолекулами. Цель книги — научить молодых людей, входящих в науку, основным методологическим подходам к изучаемому явлению:

термодинамическому подходу, заключающемуся в рассмотрении явлений на основании законов термодинамики;

молекулярно-структурному, когда те же явления рассматриваются с позиций движения молекул или их частей, их взаимного расположения и т. п.; статистическому подходу, позволяющему понять и установить связь между молекулярными и структурными характери-

стиками веществ и их макроскопическими термодинамическими свойствами;

кинетическому подходу, при котором рассматриваются скорость достижения равновесия, релаксационный характер процессов, времена релаксации и активационные барьеры, которые молекулы, ионы или звенья полимера должны преодолеть при переходе из одного состояния равновесия в другое.

Автор выражает глубокую благодарность Г.В. Виноградову, написавшему 8 главу по реологии полимеров, Т.И. Борисовой и Л.В. Бурштейн, которыми написана 9 глава, Г.П. Андриановой, написавшей главу о надмолекулярной структуре полимеров, а также В.М. Андреевой, совместно с которой была написана 14 глава.

Автор с глубокой признательностью вспоминает ценные советы, которые он получал от В.А. Каргина, А.Г. Пасынского, Г.П. Михайлова.

Автор сердечно благодарит А.А. Берлина, Ю.К. Годовского, В.А. Кабанова, В.Н. Кулезнева, Ю.С. Лазуркина, А.Я. Малкина, С.А. Рейтлингера, принимавших участие в обсуждении первого, второго и третьего изданий книги, а также Л.В. Адамову, В. Блинова, Л.Д. Добрушкину, Л.К. Колмакову, Т.В. Иканину, Л.В. Славнину, М.В. Цилипоткину, Т.И. Чалых за помощь, оказанную при оформлении рукописи.

Автор отдает себе отчет в том, что книга не лишена недостатков, обусловленных разнородностью содержащегося в ней материала, и заранее признателен за критические замечания.

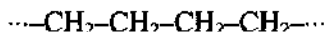
## ГЛАВА 1

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ \*

В этой главе будет дано очень краткое описание химического строения полимеров и их топологии. Детальное представление об этом можно найти в учебниках по химии высокомолекулярных соединений [1–3].

### 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

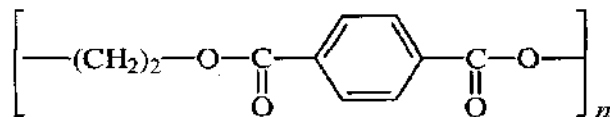
Огромное число полимеров можно подразделить на три основных класса, лежащих в основе принятой сейчас классификации. К первому классу относится обширная группа *карбоцепных полимеров*, макромолекулы которых имеют скелет, построенный из атомов углерода. Типичными представителями полимеров этого класса можно назвать полиэтилен (или полиметилен), полипропилен, полиизобутилен, полиметилметакрилат, поливинилловый спирт и множество других соединений. Фрагмент первого из них имеет следующее строение:



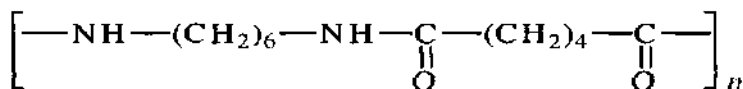
Ко второму классу относится не менее обширная группа *гетероцепных полимеров*, макромолекулы которых в основной цепи помимо атомов углерода содержат и другие, как часто говорят, гетероатомы (например, кислород, азот, серу и др.). К полимерам этого класса относятся многочисленные простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, природные белки и т. д., а также большая группа элементоорганических полимеров. Химическое строение некоторых представителей этого класса выглядит так:



полиэтиленоксид (простой полиэфир)

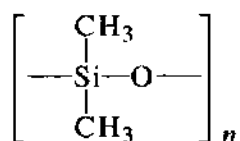


полиэтилентерефталат (сложный полиэфир)

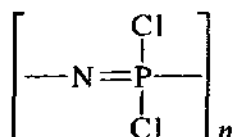


Полиамид

\* Глава 1 написана проф. А.А. Аскадским с добавлениями проф. М.Л. Кербера.



полидиметилсилоксан (элементоорганический полимер)

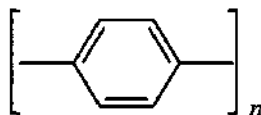


полифосфонитрилхлорид (неорганический полимер)

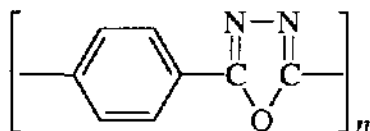
Третий класс полимеров – высокомолекулярные соединения с *сопряженной системой связей*. К ним относятся различные полиацетилены, полинитрилы, полифенилены, полиоксадиазолы и многие другие соединения. Примерами таких полимеров могут служить:



полиацетилен

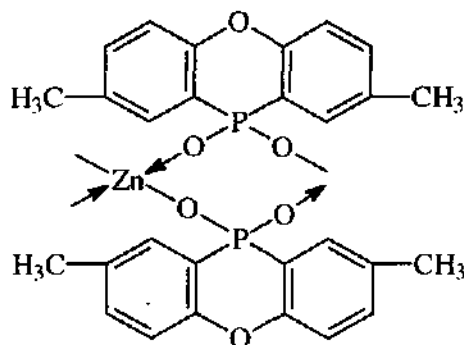


полифенилен



полиоксадиазол

К этому же классу относится интересная группа *хелатных полимеров*, в состав которых входят различные элементы, способные к образованию *координационных связей* (они обычно обозначаются стрелками). Элементарное звено таких полимеров часто имеет сложное строение, как например:



Среди многочисленных полимерных материалов наибольшее практическое применение пока находят материалы на основе представителей первого класса полимеров – карбоцепных высокомолекулярных соединений. Из карбоцепных полимеров можно получить ценнейшие материалы – синтетические каучуки, пластмассы, волокна, пленки и т. д., и исторически именно эти полимеры нашли первое практическое применение (получение фенолоформальдегидных смол, синтетического каучука, органического стекла и др.). Многие из карбоцепных полимеров стали впоследствии классическими объектами для исследования и создания теории механического поведения полимерных тел (например, полиизобутилен, полиметилметакрилат, полипропилен, фенолоформальдегидная смола и т. д.).

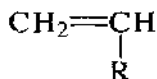
Впоследствии большое распространение получили материалы на основе гетероцепных полимеров: полиамидные и полиэфирные волокна, пленки, лаки, покрытия и другие материалы и изделия. Это дало толчок к исследованию свойств и формированию представлений, в частности, об анизотропных телах, обладающих совершенно различными свойствами в разных направлениях. Особое значение в ряду этих полимеров заняли высокомолекулярные *элементоорганические соединения*.

И, наконец, представители третьего класса – полимеры с сопряженной системой связей, не имеют пока большого значения для получения конструкционных материалов, подвергающихся механическим воздействиям, и с этих позиций изучены мало. Однако они обладают электропроводностью и применяются для изготовления *электропроводящих материалов*.

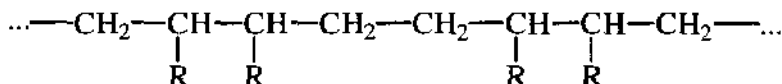
## 1.2. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

До сих пор, рассматривая в общих чертах химическое строение полимеров разных классов, мы по существу говорили о структурной формуле *повторяющегося звена* макромолекулы. Однако наличие мно-

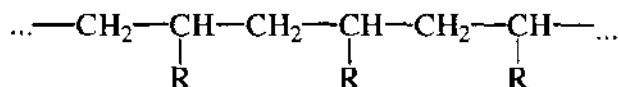
жества таких звеньев в макромолекуле сразу же усложняет картину. Начнем хотя бы с того, что каждое звено в процессе элементарного акта роста макромолекулы может присоединяться к соседнему звену по-разному; в этом случае химики говорят о присоединении "голова к голове", "хвост к хвосту" или "голова к хвосту". Различные варианты присоединения звена к растущей макромолекуле возможны для несимметричных мономеров типа



у которых имеются заместители  $R$  у одного из атомов углерода. Здесь возможны варианты "голова к голове"



и "голова к хвосту"



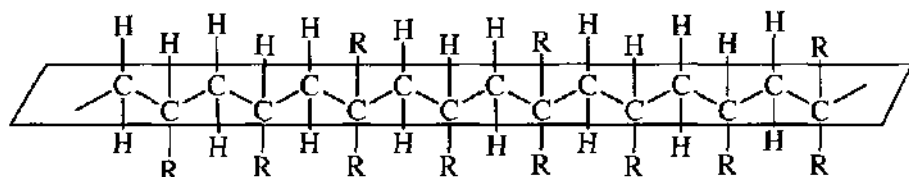
Возможно чередование типов присоединения, т. е. в пределах одной макромолекулы звенья могут присоединяться друг к другу различным образом. Наличие большого количества звеньев в полимерной цепи и возможность всего лишь нескольких вариантов их присоединения создает огромное количество *изомеров* уже по отношению ко всей макромолекуле. Иными словами, полимер может содержать (и действительно содержит) макромолекулы не строго одинакового химического строения, но смесь большого количества изомерных макромолекул, что, конечно, сразу же отличает его от чистых низкомолекулярных веществ, построенных из совершенно одинаковых молекул.

В ряду замещенных предельных углеводородов с возрастанием числа углеродных атомов (т. е. с ростом молекулы) количество возможных изомеров быстро увеличивается, и даже при небольшом (по сравнению с полимерами) их числе достигает огромной величины. Легко представить, что когда количество звеньев достигает многих десятков или сотен тысяч, число возможных изомеров будет выражаться астрономическими числами.

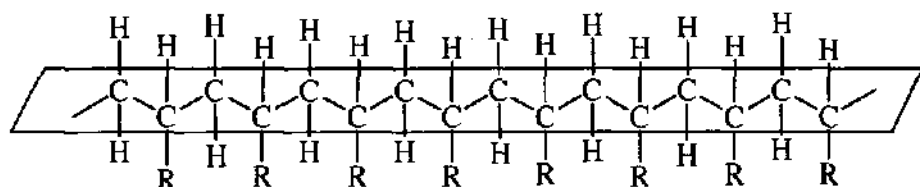
Вернемся к монозамещенным непредельным углеводородам. При построении полимерной цепи в процессе полимеризации заместители  $R$  могут располагаться относительно плоскости ординарных связей



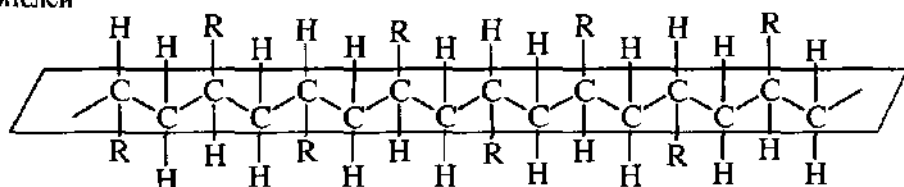
различным образом. В одном из возможных случаев эти заместители располагаются беспорядочно по обе стороны плоскости; такие полимеры называют *нерегулярными*, или *атактическими*:



В других случаях синтез можно провести так, чтобы заместители располагались либо по одну сторону плоскости главных связей

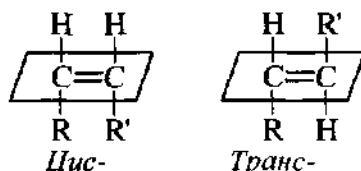


либо по обе стороны, но с правильным чередованием направления заместителей

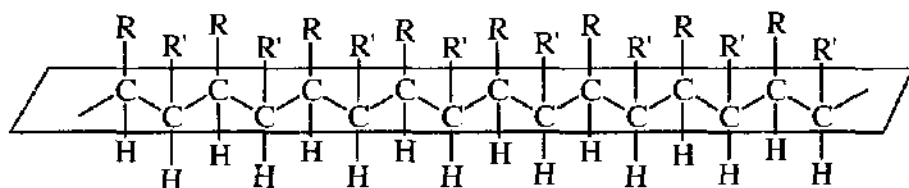


Полимеры, построенные из звеньев с регулярно чередующимся направлением заместителей, получили название *стереорегулярных*. Если заместители расположены по одну сторону плоскости главных связей, стереорегулярные полимеры называются *изотактическими*, если по обе стороны – *синдиотактическими*.

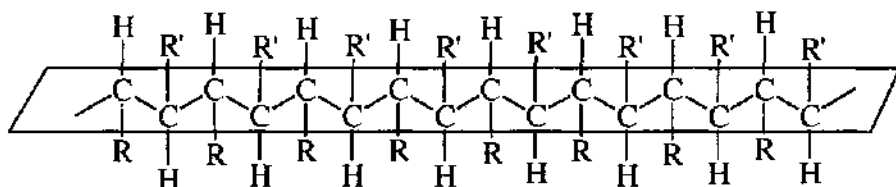
Несколько сложнее обстоит дело с полимерами, синтезированными из *дизамещенных* мономеров. Уже в самом мономере заместители могут располагаться по одну сторону плоскости первичных связей (*цис*-изомер) или по обе стороны (*транс*-изомер):



Синтез макромолекул из *цис*-изомеров приводит к получению *эритродиизотактических* полимеров



а из *транс*-изомеров – *трео-диизотактических* полимеров



Разумеется, возможны и другие, более сложные модификации, которые немедленно влекут за собой изменение свойств полимерных материалов.

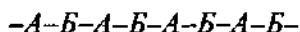
Вопросы, связанные со стереорегулярностью построения макромолекулярных цепей, привлекают пристальное внимание исследователей, что отражает, в частности, появление большого количества публикаций и монографий.

Материалы, созданные из стереорегулярных полимеров, по свойствам сильно отличаются от давно используемых на практике материалов на основе нерегулярных полимеров. Они легко кристаллизуются, давая возможность регулировать их физическую структуру (подробно об этом см. ниже) и свойства, а также расширять температурные границы работоспособности.

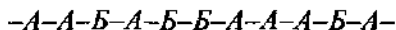
Здесь мы впервые столкнулись с модификацией свойств полимерных материалов, к которой приводят практически всякие изменения в химическом строении макромолекул и физической структуре полимерного тела. Часто физическая модификация обусловлена изменением химического строения, а иногда полностью им определяется. Поэтому рассмотрим прежде всего возможности химической модификации. Мы вновь можем убедиться в неограниченных возможностях регулирования свойств полимерных материалов, т. к. сейчас имеется несколько принципов химической модификации, и каждый из них содержит множество вариантов.

Один из главных приемов модификации – синтез *сополимеров*, когда в реакции участвует не один мономер, а несколько, и поэтому макромолекула оказывается построенной из *разнородных* звеньев.

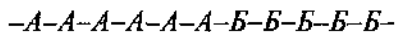
Эти звенья могут непрерывно чередоваться:



но чаще всего они располагаются беспорядочно:



Звенья могут соединяться также в отдельные блоки, которые затем стыкуются, образуя *блок-сополимеры*:

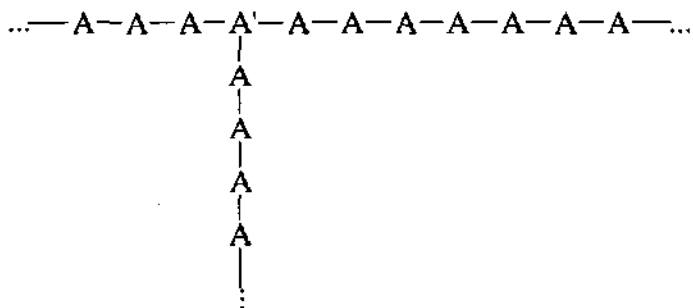


Совершенно очевидно, что в каждом блоке может содержаться различное число звеньев. Это сразу же сказывается на свойствах будущего полимерного тела. Сейчас процесс сополимеризации становится регулируемым. Забегая несколько вперед, заметим, что механическая смесь полимеров и сополимер одинакового молярного состава могут часто обладать весьма различными свойствами, но иногда – практически одинаковыми.

Рассмотренные схемы присоединения звеньев в процессе роста макромолекулы отражают лишь случай сополимеризации двух типов мономеров. И хотя даже в этих простейших случаях реализуется множество сочетаний, их количество неизмеримо возрастает при переходе к трем мономерам (или типам звеньев).

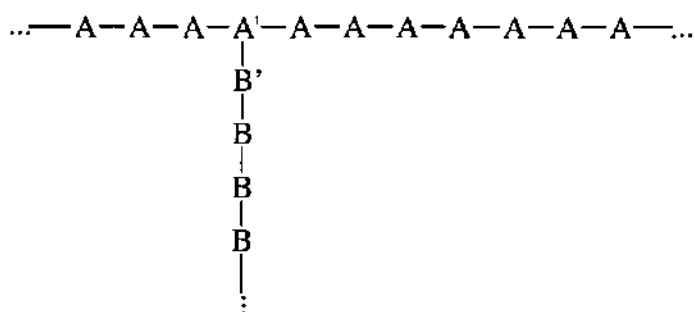
### 1.3. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ И СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Все изображенные до сих пор цепи полимеров представляют собой *линейные образования*. Однако можно осуществить и синтез разветвленных макромолекулярных цепей. Для этого не обязательно даже вводить в состав цепи многофункциональные соединения. Разветвление происходит и при полимеризации *ненасыщенных* углеводородов, вообще не содержащих никаких функциональных групп. Если не принимать специальных мер, продукты полимеризации этилена, пропилена, изобутилена и других подобных соединений всегда будут содержать некоторое количество цепочек, ответвляющихся от главной цепи. Что касается продуктов поликонденсации (см. выше о полиэфирах и полиамидах), то введение трехфункционального соединения в основную цепь всегда приводит к получению *разветвленных полимеров*:



Разумеется, что полимерное тело на основе разветвленных макромолекул будет отличаться по структуре и свойствам от тела, составленного из линейных макромолекул. Однако спешить с заключением о характере физического структурирования разветвленных полимеров не следует. На первый взгляд кажется, что присутствие больших ответвлений будет препятствовать более плотной упаковке цепей. Ответвления помешают процессу кристаллизации или вообще упорядочению макромолекул. В одних случаях именно так и происходит. В других случаях наблюдается прямо противоположная картина. Все зависит от химического строения главной цепи и ее ответвлений, которое определяет объем звеньев, силы взаимодействия между ними и между соседними цепями, и т. д.

Ответвления могут быть построены различно. Они могут содержать те же звенья, что и в главной цепи. Такие разветвленные полимеры известны уже давно. Сейчас большое распространение получают *"привитые"* сополимеры; они образуются прививкой заранее полученных цепочек определенного строения к главной цепи совершенно другого строения:



Иногда такую прививку осуществляют многократно.

В последнее время существенное внимание уделяется структуре и свойствам так называемых *дендритных полимеров*, макромолекула которых схематически изображена на рис. 1.1.

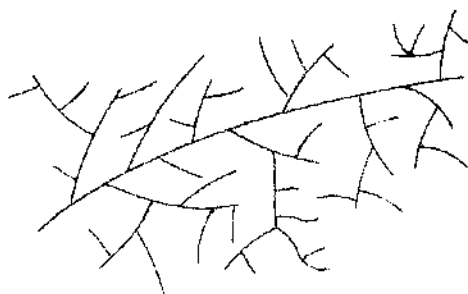
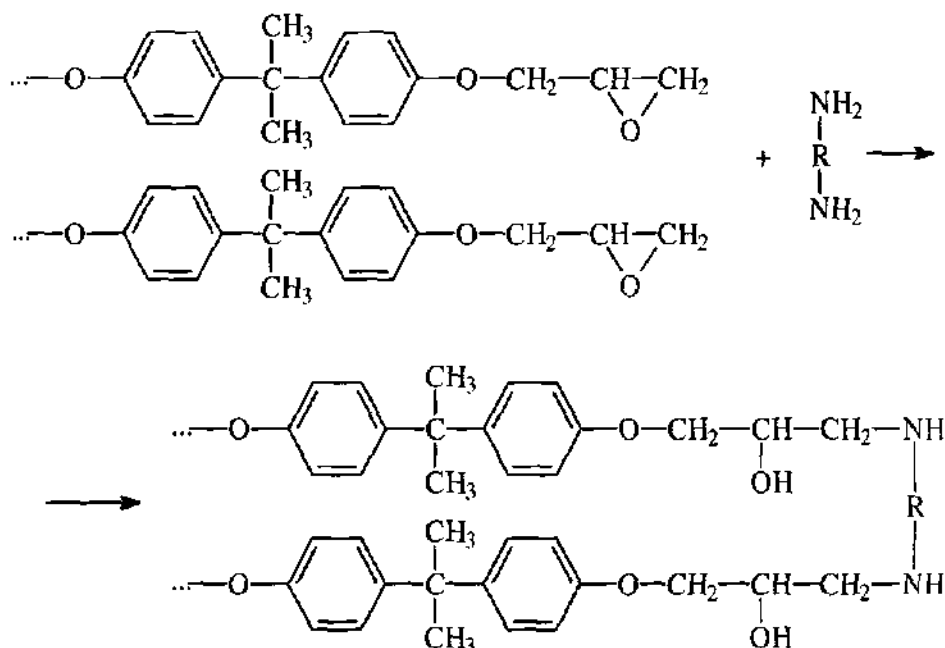


Рис. 1.1. Схематическое изображение макромолекулы дендритного полимера.

От разветвленных полимеров легко перейти к трехмерным "сшитым" полимерам. Для этого достаточно увеличить содержание многофункциональных соединений в цепи полимера. Цепи можно сшить также специальными отвердителями, т. е. соединениями, содержащими активные группы и способными реагировать с функциональными группами главной цепи или концевыми группами. Классический пример – отверждение эпоксидных смол:



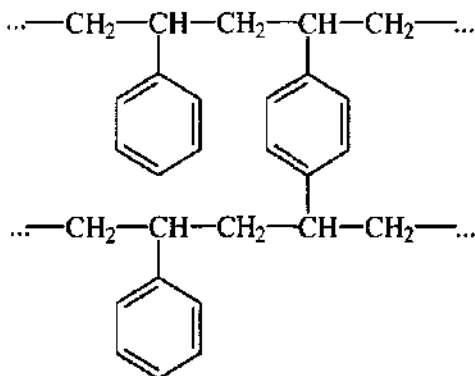
Если все главные цепи в блоке полимерного материала связаны между собой пространственными связями или цепочками, весь блок при желании можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу. Сейчас хорошо известно, что структурированные полимеры типа фенолоформальдегидных и эпоксидных свойств вовсе не образуют правильную пространственную сетку с последовательным чередованием звеньев и сшивок в пространстве (это вообще термодинамически невыгодно). Блок такого пространственно-структурированного полимера зачастую построен из глобул, образующихся уже в процессе синтеза смол. Возникающие на первой стадии синтеза глобулярные образования растворяют мономер, и дальнейший процесс конденсации состоит в наращивании размеров глобул. На конечной стадии процесса глобулы содержат большое количество макромолекул. Это не мешает последующей

химической связи между отдельными скрученными цепями. Существует несколько основных способов получения *сетчатых полимеров*:

1) Проведение химической реакции между двумя (или более) различными функциональными концевыми группами, присоединенными к цепи небольшого молекулярного веса. В результате формируется частая сетка с короткими цепями между узлами сшивки.

2) Химическое связывание высокомолекулярных соединений по концевым группам с помощью низкомолекулярного сшивающего агента. В результате формируется редкая сетка с протяженными линейными фрагментами между узлами сшивки.

3) Образование сетки за счет сополимеризации двух- и полифункциональных мономеров. Примером такой сетки является система стирол-дивинилбензол:



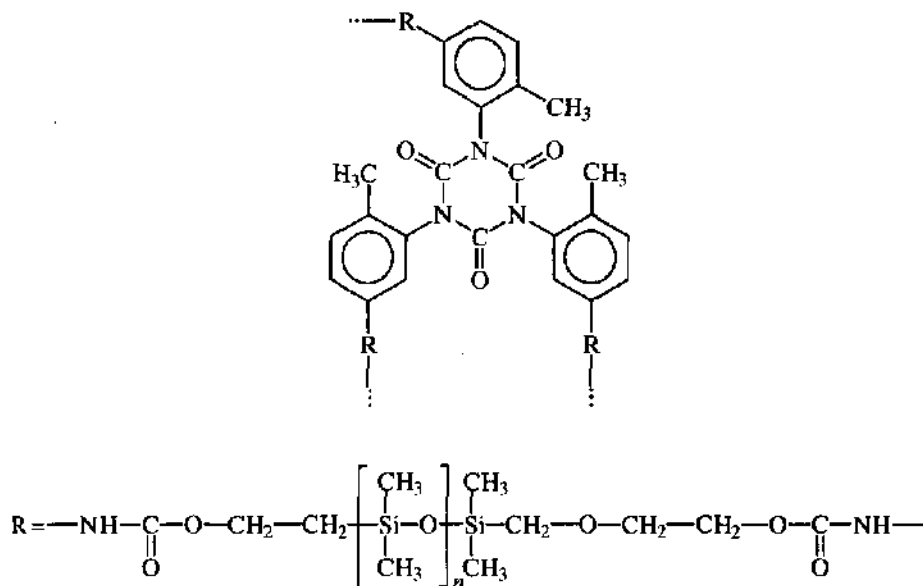
4) *Вулканизация* полимерных цепей путем вовлечения в реакцию функциональных групп, расположенных вдоль основной цепи. Реакция проводится либо при использовании низкомолекулярного сшивающего агента, либо за счет радиации и других типов воздействия на функциональные группы.

Добавим к этому и другие возможные (и уже реализованные на практике) пути получения сетчатых систем:

5) Образование сеток за счет реакции двух (или более) разнородных полимеров по функциональным группам, расположенным вдоль цепи каждого из полимеров (т. е. в повторяющихся звеньях, а не по концам).

6) Синтез полимерных сеток с помощью реакции *полициклотримеризации*. С этой целью используются олигомеры с концевыми группами, способными к образованию циклов в ходе реакции. Примером такой реакции является тримеризация бифункциональных

олигомеров (или мономеров), содержащих изоцианатные концевые группы.



Естественно, что возможны и другие пути получения полимерных сеток.

В последнее время получен новый тип полимеров, которые получили название "интерполимеры". Под интерполимером подразумевают систему, построенную из двух (или более) разнородных по химическому строению макромолекул, химически связанных между собой за счет функциональных групп, расположенных в повторяющихся звеньях каждой макромолекулы.

Схематическое изображение интерполимера показано на рис. 1.2.

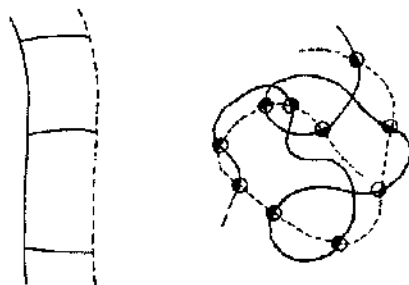
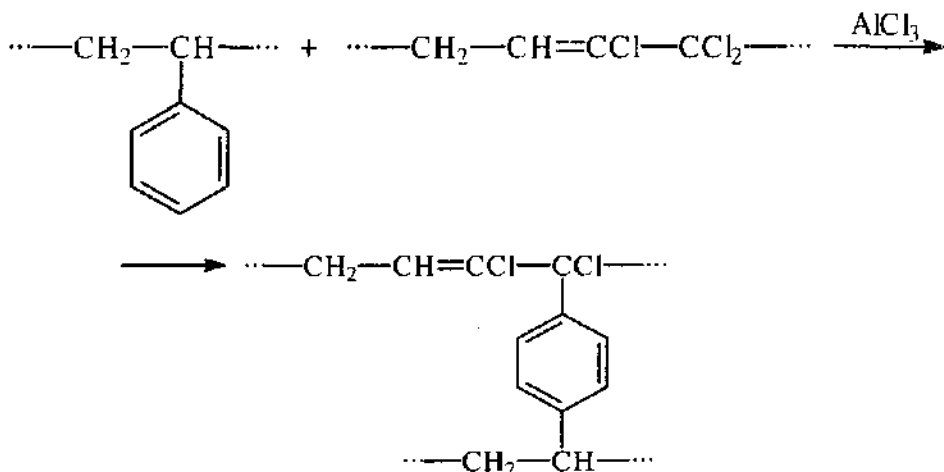


Рис. 1.2. Схематическое изображение макромолекулы интерполимера.

Конкретным примером такой системы является, например, продукт взаимодействия полистирола с политрихлорбутадиеном:



Получение интерполимеров открывает новые возможности модификации структуры и свойств полимеров.

Химическая модификация пространственно-структурированных полимеров осуществляется изменением строения главной цепи, или подбором различных отвердителей. Однако здесь не все просто. Так же, как черточки между атомами органических соединений обозначают лишь тип связи, но не реальную конфигурацию электронного облака или форму атомов и их взаимное расположение, химическое строение полимера не дает представления о расположении отдельных звеньев в пространстве. Поэтому, глядя на химическую формулу повторяющегося звена полимера или фрагмента макромолекулы, нельзя сказать заранее о характере изменения свойств будущего полимерного материала при химической модификации. Например, отвлечемся от реальной физической структуры пространственно-структурированного полимера и будем рассматривать его правильно построенным в пространстве. Тогда легко предположить, что удлинение сшивающей цепочки будет приводить к разрыхлению главных цепей и снижению упругости материала. Это действительно может произойти, если сшивающие цепочки сами не будут скручиваться в глобулы; в противном случае модуль упругости может значительно возрасти, а желаемый эффект будет достигнут применением отвердителей меньших размеров. Кроме того, сам процесс *физического структурирования* сплошь и рядом проходит глубже, сопровождаясь *химическим структурированием*, т. е. образованием поперечных химических связей.



Проблемы, связанные с образованием сетчатых систем, настолько важны, что на них следует остановиться более подробно. Как было отмечено выше, процесс формирования пространственной сетки получил название отверждения, или сшивания. Этот процесс аналогичен вулканизации – получению резин из линейных эластомеров – каучуков. Однако если в первом случае образовавшийся сшитый полимер представляет собой твердое тело, то во втором – конечный продукт (резина) обладает высокоэластическими свойствами.

**Отверждение** – возникновение в результате химических и физических процессов пространственной сетки между молекулами реакционно-способных олигомеров, приводящее к переходу их в неплавкое и нерастворимое состояние и формированию свойств твердого тела.

В зависимости от химического строения олигомеров процесс отверждения может протекать по поликонденсационному (фенольно-формальдегидные, кремнийорганические полимеры), полимеризационному (олигоэфирмалеинаты, олигоэфиракрилаты) или по механизму полиприсоединения (олигоэпоксиды, олигоуретаны, олигоимиды). Независимо от механизма, в процессе отверждения можно выделить несколько стадий – индукционный период, стадия интенсивного нарастания вязкости (вплоть до потери текучести) и окончательное отверждение.

Вплоть до середины прошлого века структура отвержденных олигомеров рассматривалась как одна гигантская макромолекула, отдельные фрагменты которой – остатки олигомеров – связаны химическими связями в единый каркас. Однако последующие исследования позволили установить, что отвержденные полимеры характеризуются значительной структурной неоднородностью – вместо гигантской макромолекулы в структуру входят дискретные частицы микроскопических размеров, представляющие собой трехмерные микроблоки с прослойками, ответственными за низкие значения прочности.

Современные представления о микрогетерогенном механизме процесса отверждения реакционно-способных олигомеров базируются в значительной степени на результатах работ А.Ан. Берлина, выполненных с использованием полимеризующихся олигоэфиракрилатов. На начальных этапах после активации реакционно-способных центров процесс химического взаимодействия между функциональными группами сопровождается повышением молекулярной массы с одновременным увеличением числа реакционно-способных центров. Процесс химического взаимодействия между функциональными группами протекает как классическая реакция в гомогенной среде и сопровождается повышением молекулярной массы, с одновременным увеличением разветвленности и увеличением числа реакционно-способных групп в растущих разветвленных молекулах (при функциональности одного из компонентов выше 2). В зависимости от гибкости цепи и значений термодинамического пара-

метра взаимодействия со средой такой  $\beta$ -полимер может принимать различную конфигурацию, вплоть до сворачивания в клубок. В таком клубке постепенно снижается количество реакционно-способных центров и ухудшается – в связи с ростом молекулярной массы – совместимость с олигомером, который вытесняется на поверхность. Поэтому в таком клубке глубина полимеризации достигает своего предельного значения задолго до завершения процесса полимеризации в системе в целом.

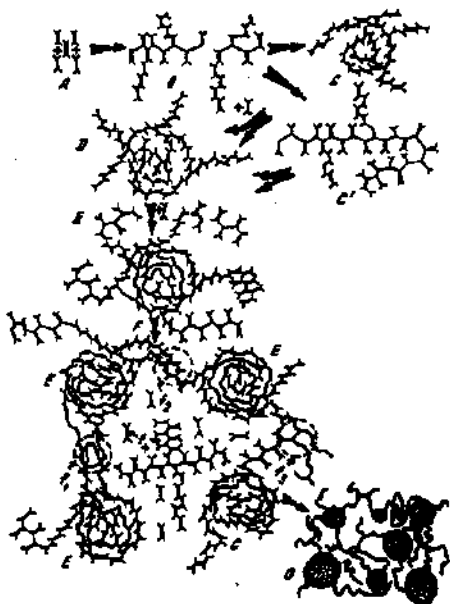


Рис. 1.3. Схема формирования и структурные фрагменты сетки, образующиеся при отверждении неперелученных олигомеров

*A* – исходная молекула олигомера; *B* – разветвленный  $\beta$ -полимер; *C* и *C'* – его клубкообразная и анизометрическая формы; *D* – циклизация; *F* – гелеобразование;  $f_1$  – захват проходных цепей (захлесты);  $f_2$  – переплетение;  $f_3$  – химическое взаимодействие;  $f_4$  – непрореагировавшие молекулы олигомера и  $\beta$ -полимера; *E* – зерна (гелики); *G* – завершающаяся микрогетерогенная сетка

Дальнейшее развитие процесса идет по пути роста размеров зерен, увеличение которых сопровождается их сближением и взаимодействием растущих цепей соседних зерен. Это связано с ростом вязкости и потерей текучести, что соответствует достижению геле-точки. В зависимости от функциональности олигомеров и условий проведения процесса отверждения геле-точка может наступать при глубине полимеризации от 2–5 % для олигоэфиракрилатов до 40–60 % у олигоуретанов и даже 70% у аллильных олигомеров. Эта вторая стадия отверждения завершается формированием структуры, состоящей из зерен с высокой степенью по-

лимеризации, и рыхлых прослоек, способных к дальнейшему химическому взаимодействию. Схема формирования структуры при отверждении показана на рис. 1.3.

В ряде систем при изучении кинетики полимеризационного отверждения (например, по величине усадки, по тепловым эффектам) наблюдается самоускорение реакции при достижении определенной степени полимеризации. Причина заключается в том, что при достижении определенной степени отверждения скорость обрыва макрорадикалов резко снижается в результате возрастания вязкости и ограничения подвижности макрорадикалов, определяемой скоростью их диффузии. При этом общая скорость реакции резко возрастает (так называемый гель-эффект, или эффект Тромсдорфа). С ростом температуры отверждения увеличивается значение степени отверждения, при которой наблюдается проявление гель-эффекта. Это связано с повышением подвижности макрорадикалов при повышенных температурах, в связи с чем диффузионный контроль реакции обрыва наступает при больших значениях степени отверждения.

Третья стадия отверждения сопровождается сращиванием зерен за счет взаимодействия активных участков цепей, находящихся в рыхлых прослойках между зернами, и приводит к формированию жесткого микрогетерогенного полимерного материала, состоящего из часто-сшитых элементов достаточной протяженности (зерен, каркасов), объединенных слабо-сшитыми прослойками.

Изменение химического строения олигомеров и механизма их отверждения сказывается на кинетике процесса отверждения, но не ведет к существенному изменению процесса формирования пространственной структуры. Отличием при отверждении по механизмам полиприсоединения и поликонденсации является отсутствие выраженного гель-эффекта.

Формирование свойств отвержденных полимеров в значительной степени определяется как функциональностью исходных олигомеров, так и достигаемой полнотой процесса отверждения. Характер изменения состава среды и свойств в процессе отверждения иллюстрируют данные рис. 1.4, где  $\beta^*$  — критическая степень превращения, соответствующая достижению гель-точки (потери текучести).

Рост молекулярной массы в процессе отверждения сопровождается повышением температуры стеклования отверждающегося полимера. Поэтому для полного завершения процесса отверждения необходимо, чтобы температура на последней стадии приближалась к температуре стеклования полностью отвержденного олигомера, что обеспечивает сохранение подвижности функциональных групп, необходимой для завершения химических реакций. Это хорошо видно из диаграммы Гиллхема



включать инициаторы, ускорители, катализаторы, отвердители, ингибиторы в различных сочетаниях. Как и процессы вулканизации, отверждение олигомеров может инициироваться фотохимически и радиационным облучением.

**Вулканизация** – комплекс физико-химических процессов, в результате которых макромолекулы каучука связываются между собой с образованием единой пространственной структуры. В процессе вулканизации между цепями полимера возникают как химические связи, так и силы межмолекулярного взаимодействия – полярные, водородное связывание и др. В зависимости от строения каучука, состава вулканизирующей системы, условий вулканизации и других факторов эти силы могут отличаться по величине, но они не оказывают решающего влияния на свойства вулканизата. В результате вулканизации каучуки утрачивают способность к пластической деформации и приобретают способность к большим обратимым деформациям.

Основным видом вулканизации значительной части каучуков является серная вулканизация, основанная на взаимодействии молекул каучука с элементарной серой. Эта реакция идет достаточно медленно даже при повышенных температурах, и поэтому используют органические ускорители и активаторы. Ускорители облегчают разрыв восьмичленного кольца  $S_8$  благодаря образованию при их распаде активных радикалов. В присутствии ускорителей скорость вулканизации резко возрастает, т. к. они снижают энергию активации процесса присоединения серы. На рис. 1.6 видно, что в зависимости от выбранного ускорителя процесс может идти с заметным периодом индукции (так называемая подвулканизация), либо совсем без него.

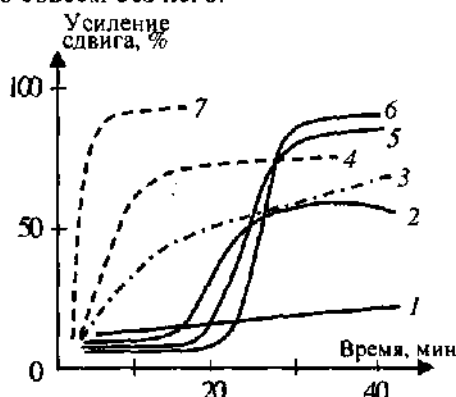


Рис. 1.6. Кинетические кривые вулканизации НК при 144°C в присутствии ускорителей:

- 1 – без ускорителя; 2 – дибензтиазолилдисульфид; 3 – дифенилгуанидин;
- 4 – меркаптобензотиазол; 5 – N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид;
- 6 – N-бутил-2-бензтиазолилсульфенамид; 7 – диметилдитиокарбонат цинка

Одновременно выбор вулканизирующей системы определяет тип поперечных связей, формирующихся в процессе вулканизации и определяющих особенности свойств вулканизатов (см. Табл. 1.1).

Таблица 1.1. Влияние состава вулканизирующей группы на тип поперечных связей в вулканизатах

| Вулканизирующая группа                              | Поперечные связи |                    | Энергия связи, кДж/моль |
|-----------------------------------------------------|------------------|--------------------|-------------------------|
|                                                     | тип              | название           |                         |
| Сера; сера + сульфенамиды;<br>сера + гуанидины      | $C-S_x-C$        | Полисульфидные     | 134                     |
| Сера + тиазолы                                      | $C-S-S-C$        | Дисульфидные       | 268                     |
|                                                     | $C-S-C$          | Моносульфидные     | 285                     |
| Сера + тиурамы;<br>тиурамы                          | $C-S-C$          | ---"---            | 285                     |
|                                                     |                  | Углерод-углеродные | 352                     |
| Тиурамы; перекиси;<br>смолы; ионизирующие излучения | $C-C$            | ---"---            | 352                     |

Активированные атомы серы взаимодействуют с каучуком с образованием между молекулами каучука различных связей:  $-C-S-C-$ ,  $-C-S-S-C-$ ,  $-C-C-$ . Свойства вулканизатов в значительной степени определяются количеством связанной серы. Так, при содержании связанной серы 5% образуются мягкие резины с низким модулем и большим удлинением, а при содержании серы 35% образуется эбонит – жесткий материал с небольшим разрывным удлинением (рис 1.7).

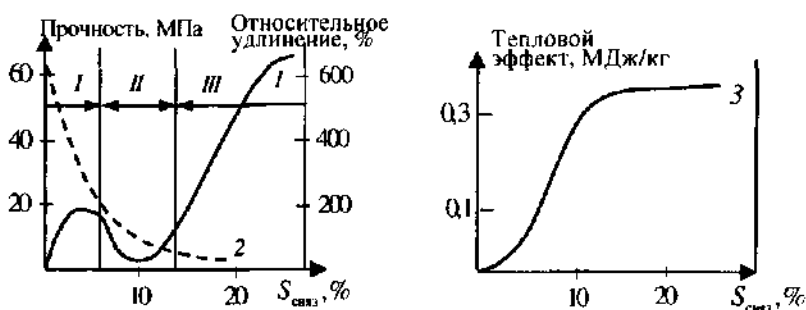


Рис. 1.7. Зависимость прочности (1), относительного удлинения (2) при разрыве теплового эффекта (3) от содержания присоединенной к каучуку серы: I – мягкая резина; II – кожаноподобное состояние (в технике не используется); III – эбонит

В результате вулканизации изменяются физические и механические свойства, особенно деформационные. Возникновение химических связей между молекулами каучука приводит к уменьшению остаточных дефор-

маций и гистерезисных потерь. Прочность вулканизатов существенно повышается — от 1 МПа у резиновых смесей до 25–35 МПа у резин. В результате формирования пространственной сетки вулканизат утрачивает способность к растворению в растворителях, а лишь ограничено набухает. Проходящие одновременно с вулканизацией различные химические реакции — окисление, деструкция, внутримолекулярная циклизация и др. — могут в свою очередь накладывать свой отпечаток на формирование свойств вулканизата.

Кроме серы, для вулканизации используется большое число различных серусодержащих ускорителей. Вулканизация может осуществляться также без применения серы, с помощью различных непредельных соединений, перекисей, реакционно-способных олигомеров и др. Наличие в каучуках функциональных групп (амино-, карбоксильных-, нитрильных и др.) позволяет осуществлять вулканизацию таких каучуков путем химического связывания соответствующих функциональных групп. Путем подбора вулканизирующих агентов и ускорителей удастся осуществлять вулканизацию при низких температурах. Наконец, все большее значение приобретает радиационная вулканизация, позволяющая осуществить также вулканизацию насыщенных полимеров (полиэтилен, полиизобутилен, полиамиды и т. п.).

Общие закономерности химических реакций при вулканизации определяются тем, что они представляют собой разновидности химических реакций в макромолекулах. К макромолекулярным относятся реакции сшивания и деструкции, к полимераналогичным — реакции по функциональным группам в цепях. Все эти реакции протекают при большом избытке каучука и дефиците сшивающего агента, так как для достижения оптимальной частоты сетки достаточно, чтобы в реакцию вступило всего 1–2% повторяющихся звеньев каучука (при  $M_c = 4 \cdot 7 \cdot 10^3$ ).

Реакции протекают не в разбавленных растворах (когда суммарная скорость процесса определяется скоростью основной реакции функциональных групп), а в высоковязкой среде каучука, когда равномерное распределение вулканизирующего агента в каучуке затруднено. Для конденсированных полимерных систем скорость (а во многих случаях и направление) реакции зависит от скорости диффузии и растворимости реагента в системе, а также от соотношения скоростей химической реакции и диффузии. Если скорость реакции выше, то агент вулканизации вступит в реакцию раньше, чем будет достигнуто его равномерное распределение, что приведет к неравномерному распределению поперечных связей.

При использовании олигомерных вулканизирующих агентов (алкилфенолоформальдегидные олигомеры, олигоуретаны и т. п.), которые в большинстве случаев плохо совместимы с каучуками, они образуют при смешении отдельную фазу в виде тонкодисперсных капель. В большинстве случаев и другие вулканизирующие агенты не растворены, а с какой-

то степенью равномерности диспергированы в резиновой смеси. Следствием этого является формирование вулканизационной структуры в результате гетерогенных (а не только гомогенных) реакций, так как химический процесс развивается на границах раздела каучук–частица дисперсной фазы вулканизующего агента.

Итак, структура полимеров начинается уже с формы макромолекулы и ее расположения в пространстве. Макромолекула всегда является первичным элементом любой структуры (так же, как элементарное звено – первичный элемент химического строения цепи). Учение о форме макромолекул и их взаимном расположении в полимерном теле будет изложено в следующих главах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Николаев А.Ф.* Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л., Изд-во "Химия". 1966. 768 с.
2. *Киреев В.В.* Высокомолекулярные соединения. М., Изд-во «Высшая школа». 1992. 512 с.
3. *Кулезнев В.Н., Шеринев В.А.* Химия и физика полимеров. М., Изд-во «Высшая школа». 1988. 312 с.
4. Polymer Data Handbook. Edited by James E. Mark, Oxford University Press, New York, Oxford, 1999.
5. *А.М. Музафаров, Е.А. Ребров, В.С. Панков.* Успехи химии. т. 60, № 7, 1596 (1990).
6. *I.I. Vointseva, A.A. Askadskii.* Interpolymers (Paired Polymers). Chemistry Reviews. Edited by M.E. Vol'pin, Volume 16, Part 2, Harwood Academic Publishers, 1991.



## ГЛАВА 2

### ГИБКОСТЬ ЦЕПИ ПОЛИМЕРОВ

Физические свойства веществ зависят от их химического строения. Взаимосвязь между физическими свойствами полимеров и их химическим строением очень сложна, она является, как принято говорить, «опосредованной» и проявляется прежде всего через влияние химического строения на *гибкость* макромолекулы, или цепи.

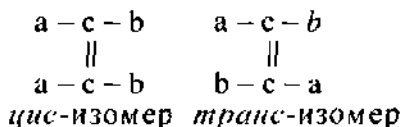
Гибкость цепи — одна из важнейших характеристик полимера, определяющих его основные макроскопические свойства. Гибкость цепи — это способность ее изменять форму под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое полимер помещен. Это свойство макромолекул связано с *внутренним вращением* отдельных частей молекулы относительно друг друга, которое мы рассмотрим вначале на примере простых органических соединений.

#### 2.1. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ [1]

Молекула любого вещества характеризуется определенным пространственным расположением атомов и наличием определенных связей между ними. Это обуславливает химическое строение (структуру, *конфигурацию*) молекулы. На рис. 2.1 схематически изображены конфигурации молекул этана и этилена.

В молекуле этана атомы углерода связаны с атомами водорода и друг с другом ковалентными связями ( $\sigma$ -связями). Это обуславливает тетраэдрическое расположение заместителей, причем угол между направлениями  $\sigma$ -связей (валентный угол) составляет  $109^\circ 28'$ . Двойная связь осуществляется двумя парами электронов, принадлежащими связываемым углеродным атомам. Одна пара электронов при этом образует обычную ковалентную  $\sigma$ -связь, вторая пара —  $\pi$ -связь. Особая конфигурация электронного облака  $\pi$ -связи обуславливает фиксированное направление остальных четырех ковалентных  $\sigma$ -связей при двух углеродных атомах. Эти связи расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  относительно друг друга и относительно направления  $\sigma$ -связи между атомами углерода, связанными двойной связью.

Соединения с двойной связью, в которых атомы углерода имеют два разных заместителя ( $a$  и  $b$ ), схематически можно представить формулами



Отсюда следует, что для производных этилена возможна *пространственная изомерия (стереоизомерия)*, обусловленная различным расположением заместителей относительно двойной связи. Этот вид пространственной изомерии получил название *цис-транс-изомерии*. Классическим примером подобных стереоизомеров являются фумаровая и малеиновая кислоты.

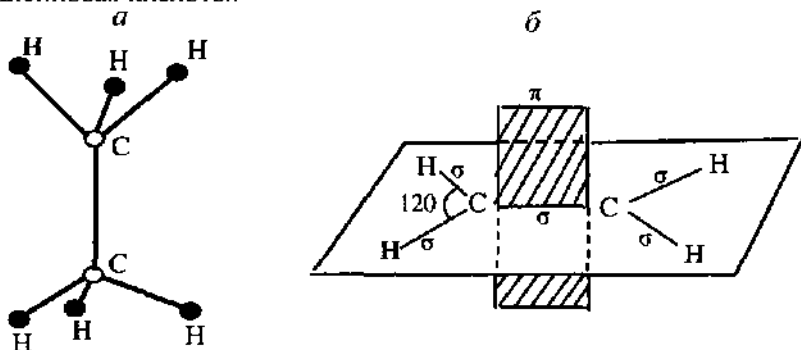


Рис. 2.1. Модели молекул этана (а) и этилена (б).

В отличие от соединений с двойными связями у насыщенных соединений даже с разными заместителями у одного атома углерода *цис-* и *транс-*изомеров в большинстве случаев не обнаружено. Отсутствие стереоизомеров объясняется очень быстро происходящим вращением одних групп молекулы относительно других. Этот вид движения одной части молекулы относительно другой получил название *внутреннего вращения*.

Впервые на возможность вращения групп  $\text{CH}_3$  в молекуле этана вокруг направления соединяющей их химической связи обратил внимание Вант-Гофф, при этом он считал вращение свободным, т. е. происходящим без изменения потенциальной энергии молекулы. В молекуле этана все атомы водорода равноценны, и поэтому можно предположить, что при любом их расположении в пространстве потенциальная энергия молекулы должна быть одной и той же, т. е. что вращение свободно. Однако в действительности внутреннее вращение в молекуле этана не свободно вследствие взаимодействия между химически не связанными друг с другом соседними атомами.

При тепловом движении непрерывно изменяется пространственное расположение атомов. Каждому положению атомов соответствует определенное значение потенциальной энергии молекулы, которая определяется взаимодействиями между атомами, электронами, ядрами и т. д.

При повороте группы  $\text{CH}_3$  молекулы этана вокруг линии, соединяющей атомы углерода, изменяется потенциальная энергия  $U$ .

т. е.  $U = f(\varphi)$ , где  $\varphi$  – угол поворота. Предположим, что при расположении атомов в молекуле этана так, как показано на рис. 2.2, б, потенциальная энергия молекулы равна  $U_1$ . Чтобы перейти в новое положение, предельно отличное от данного, одна группа  $\text{CH}_3$  должна повернуться относительно другой на  $60^\circ$  (рис. 2.2, а). Этому новому расположению соответствует значение потенциальной энергии, равное  $U_2$ . При следующем повороте группы  $\text{CH}_3$  на  $60^\circ$  молекула снова возвращается в положение, показанное на рис. 2.2, а.

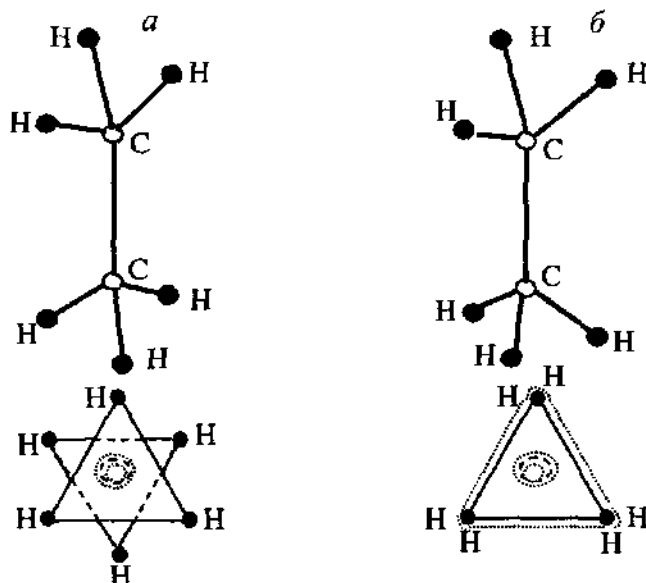


Рис. 2.2. Пространственное расположение атомов водорода в молекуле этана (внизу показаны проекции молекулы):  
а – *транс*-положение; б – *цис*-положение.

Из рассмотрения этого примера очевидно, что  $U_1 \neq U_2$ , т. е. различные положения одной метильной группы относительно другой оказываются энергетически неравноценными. Самым невыгодным является положение, при котором атомы водорода двух метильных групп располагаются точно друг над другом так, как это показано на рис. 2.2, б, потому что в этом случае между ними проявляются силы отталкивания, стремящиеся перевести эти атомы в наиболее энергетически выгодное, устойчивое положение, изображенное на рис. 2.2, а. Если принять потенциальную энергию молекулы при расположении атомов, показанном на рис. 2.2, а, равной 0, то потенциальная энергия, соответствующая модели, приведенной на рис. 2.2, б, имеет максимальное значение.

Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от угла поворота  $\phi$  метильной группы представлена на рис. 2.3. Для молекул с меньшей степенью симметрии по сравнению с молекулой этана, таких, как *n*-бутан или дихлорэтан, кривая приобретает более сложную форму (рис. 2.4). На этой кривой имеются три минимума, соответствующие значениям  $\phi$ , равным 0, 120 и 240°. На рис. 2.5 показаны формы молекул, соответствующие этим минимумах энергии. Самый глубокий минимум соответствует плоской *транс*-форме, два других минимума — *скошенным* формам, или *гачи*-формам. Они получаются из *транс*-формы при повороте метильных групп на 120° и являются зеркальным отображением друг друга. Эти формы молекул, которые они могут принимать под влиянием теплового движения, называются *поворотными изомерами*. Энергии двух *гачи*-форм одинаковы и превышают энергию *транс*-формы примерно на 2100–3350 Дж/моль.

Энергия, необходимая для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, называется *потенциальным* или *активационным барьером вращения*.

Наличие потенциального барьера приводит к тому, что вращение групп в молекулах этана или 1,2-дихлорэтана становится неравномерным. В обычных условиях молекула стремится перейти из энергетически наименее выгодного положения в наиболее выгодное. Переход же из наиболее выгодного положения («потенциальная яма») в наименее выгодное положение («горб») возможен только в том случае, когда кинетическая энергия молекулы превышает потенциальный барьер.

При небольшом запасе кинетической энергии группы молекулы не могут выйти из положений, соответствующих минимуму потенциальной энергии (они как бы задерживаются в этих положениях). В этом случае вращения не происходит, группы только колеблются относительно положений с минимальным значением энергии. Такое явление получило название *заторможенного* или *ограниченного внутреннего вращения*.

Заторможенное вращение отдельных групп в молекулах может происходить не только вокруг направления ординарной связи C—C, но и вокруг направления связей C—O, O—N, Si—O и др., причем величина потенциального барьера вращения обычно определяется взаимодействием атомов, химически не связанных друг с другом, но связанных с атомами, образующими связь, вокруг которой происходит вращение.

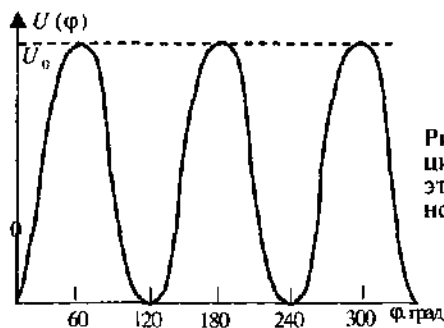


Рис. 2.3. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от угла поворота метильной группы.

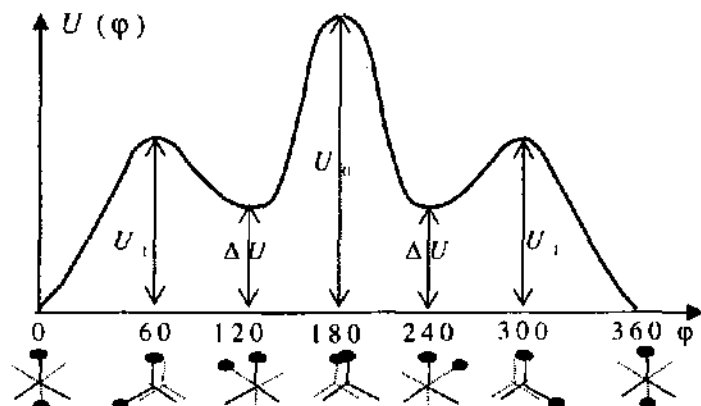


Рис. 2.4. Зависимость потенциальной энергии молекулы 1,2-дихлорэтана или *n*-бутана от угла поворота метильной группы [внизу показаны проекции молекулы, соответствующие разному расположению атомов хлора (или  $\text{CH}_3$ ) и водорода в пространстве; черные точки – атомы хлора (или  $\text{CH}_3$ )].

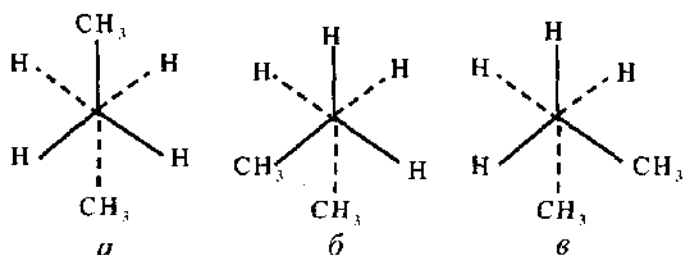


Рис. 2.5. Поворотные изомеры *n*-бутана (проекция на плоскость, перпендикулярную направлению центральной связи  $\text{C}-\text{C}$ ): *a* – *транс*-форма; *б*, *в* – *гауси*-формы.

Значения потенциальных барьеров вращения  $U_0$  рассчитаны на основе термодинамических свойств идеальных газов, т. е. для изолированных молекул. Приведенные ниже расчетные значения показывают, что для большинства органических соединений потенциальный барьер вращения составляет 4–19 кДж/моль:

| $U_0$ , кДж/моль  |      | $U_0$ , кДж/моль |      |
|-------------------|------|------------------|------|
| $H_3C-CH_3$       | 11,7 | $H_3C-OH$        | 4,5  |
| $H_3C-CH_2$       | 14,3 | $H_3C-SH$        | 4,45 |
| $H_3C-CH(CH_3)_2$ | 16,4 | $H_3C-NH_2$      | 8,0  |
| $H_3C-C(CH_3)_3$  | 18,5 | $H_3C-SH_3$      | 7,1  |
| $H_3C-CH=CH_2$    | 8,2  | $F_3C-CF_3$      | 18,3 |
| $H_3C-CF_3$       | 15,5 |                  |      |

Для молекулы этана потенциальный барьер вращения сравнительно невелик, и при комнатной температуре кинетической энергии достаточно для осуществления свободного вращения. Поэтому этан фактически представляет собой смесь молекул, атомы которых могут занимать различное пространственное положение, т. е. является смесью поворотных изомеров. Переход из одного положения в другое осуществляется  $10^{10}$  раз в секунду, т. е. очень быстро, поэтому выделить молекулы этана с разным расположением атомов практически невозможно. Однако спектроскопическими методами можно доказать реальность их существования.

Повышенные значения потенциального барьера вращения наблюдаются при увеличении числа групп  $CH_3$  в молекуле, а также при наличии атомов хлора или фтора, расположенных несимметрично. Эти значения понижаются, если рядом с ординарной связью, вокруг направления которой происходит вращение, находится двойная связь (например, бутан и бутилен). Потенциальные барьеры вращения вокруг связей  $C-O$ ,  $C-S$ ,  $C-Si$  сравнительно невелики.

Если потенциальные барьеры достаточно велики, то даже в случае насыщенных соединений можно выделить молекулы с определенной пространственной структурой.

Вокруг двойной связи также может происходить вращение отдельных групп, но для этого необходимо разорвать  $\pi$ -связь, что требует большой затраты энергии. Поэтому при обычной температуре внутреннего вращения не происходит. Но при достаточно высоких температурах, когда энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, возможно взаимное превращение *цис*- и *транс*-изомеров.

Представление о внутреннем вращении макромолекул полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гуттом, которые предположили возможность свободного вращения звеньев цепи относительно друг друга.

Рассмотрим одну изолированную цепь полимера, в которой атомы углерода связаны только  $\sigma$ -связями. Звенья такой цепи находятся в тепловом движении, т. е. одно звено может вращаться относительно соседнего звена. Предположим, что валентные углы в такой цепи



Рис. 2.6. Конформация свободно сочлененной цепи



Рис. 2.7. Конформация цепи с фиксированными валентными углами.

не фиксированы и вращение вокруг  $\sigma$ -связей является свободным. Такая модельная цепь называется *свободно сочлененной*. Очевидно, что звенья свободно сочлененной цепи могут занимать в пространстве произвольные положения независимо от положения соседних звеньев. Такая цепь может принимать любые конформации, т. е. является предельно гибкой (рис. 2.6). В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину и вращение звеньев происходит без изменения валентного угла так, как это показано на рис. 2.7. Поэтому в реальной цепи звенья располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. Даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться.

Однако, как было показано С.Е. Бреслером и Я.И. Френкелем [2], внутреннее вращение в молекулах полимеров заторможено вследствие взаимодействия химически не связанных между собой атомов. Это может быть взаимодействие между атомами одной и той же цепи (*внутримолекулярное взаимодействие*) и между атомами звеньев соседних цепей (*межмолекулярное взаимодействие*).

В реальных системах молекулы полимеров окружены другими себе подобными молекулами и между ними всегда существует межмолекулярное взаимодействие, которое оказывает влияние на степень заторможенности вращения. Поскольку учет этого взаимодействия

очень сложен, для количественных расчетов ограничиваются учетом только внутримолекулярного взаимодействия химически не связанных между собой атомов и групп атомов одной и той же молекулы полимера. Различают два вида внутримолекулярного взаимодействия:

*взаимодействие ближнего порядка*, т. е. взаимодействие атома и групп атомов, расстояния между которыми малы, например, между атомами соседних звеньев;

*взаимодействие дальнего порядка*, т. е. взаимодействие между атомами или атомными группировками звеньев, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в том случае, когда длинная цепь свернута. Тогда звенья, разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться, и между ними может возникнуть притяжение или отталкивание.

Торможение свободного вращения вызывается взаимодействием ближнего порядка, и при повороте одного звена относительно другого потенциальная энергия макромолекулы изменяется. Для каждой цепной молекулы можно построить график зависимости  $U = f(\varphi)$ , аналогичный приведенным ранее (см. рис. 2.3 и 2.4). Вид кривой зависит от химического строения полимера. Обычно — это кривые сложной формы с несколькими минимумами.

Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Если макромолекула не обладает необходимым запасом энергии, то поворотов звеньев не происходит, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их *крутильных колебаниях* относительно положения с минимальной энергией. Чем интенсивнее эти колебания, тем молекула более гибка. Таким образом, реальная цепь полимера вследствие внутримолекулярного взаимодействия принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь.

Полимеры, у которых наблюдаются достаточно интенсивные крутильные колебания, называются *гибкоцепными*, а полимеры, у которых повороты одной части цепи относительно другой затруднены, — *жесткоцепными*.

## 2.2. КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Из сказанного выше следует, что поворот одной части молекулы относительно другой может сопровождаться и не сопровождаться разрывом химических связей. В первом случае до и после поворота молекула имеет разные *конфигурации*.



Изменение формы молекул под влиянием теплового движения или под действием внешнего поля, не сопровождающееся разрывом химических связей, называется *конформационным превращением*. Формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химических связей, называются *конформациями*.

Макромолекулы также могут иметь различные конфигурации и конформации. Например, цепи, построенные из остатков изопрена, соединенных в положении 1, 4, могут иметь две устойчивые конфигурации: *цис*-конфигурацию (натуральный каучук) и *транс*-конфигурацию (гуттаперча). Устойчивые конфигурации имеют цепи синдиотактического и изотактического полистирола, синдиотактического и изотактического полипропилена, макромолекулы целлюлозы и крахмала. Переход одной конфигурации этих полимеров в другую простым поворотом звеньев без разрыва химических связей невозможен. Но полимерные цепи могут под влиянием теплового движения принимать разнообразные конформации без изменения конфигурации, т. е. без разрыва химических связей.



Рис. 2.8. Конформации макромолекул:  
а — макромолекулярный клубок;  
б — вытянутая жесткая палочка;  
в — глобула; г — складчатая конформация.

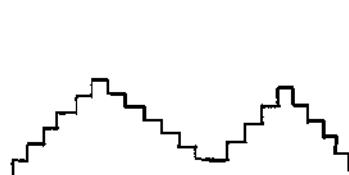


Рис. 2.9. Конформация цепи типа "коленчатый вал".

Известно несколько типов конформации макромолекул (рис. 2.8 и 2.9):

- конформация макромолекулярного клубка, т. е. более или менее свернутая конформация, которую клубок может принимать под влиянием теплового движения;
- конформация вытянутой жесткой палочки (или стержня);
- конформация спирали, характерная для белков и нуклеиновых кислот;
- конформация глобулы, т. е. очень компактной сферической частицы;

– складчатая конформация, характерная для многих кристаллических полимеров;

– конформация «коленчатого вала», или «кривошипа».

На рис. 2.10 изображена правая  $\alpha$ -спираль полипептида. Такую конформацию называют вторичной структурой белка (под первич-

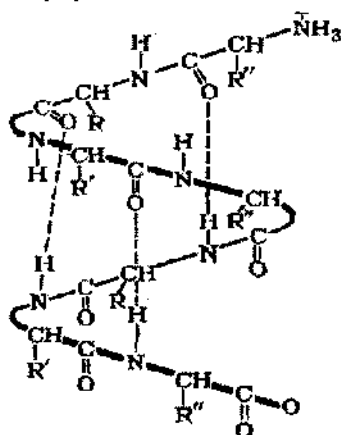


Рис. 2.10. Правая спираль молекулы белка.

ной структурой понимают последовательное чередование в макромолекуле белка различных аминокислот. Спирали биополимеров очень устойчивы даже в растворах, так как они стабилизированы внутримолекулярными водородными связями.

Спиральные конформации могут возникать у виниловых полимеров и полиолефинов, однако они не стабилизированы водородными связями, т. е. менее устойчивы. Спирали могут образовывать только изотактические полимеры, в которых регулярно чередуются *транс*- и *гауз*-конформации связей. Так как существует две *гауз*-конформации, то, если повороты

осуществляются всегда в одном и том же направлении, цепь раль. Если радикалы не очень массивны, то в спирали приходится три мономерных звена на виток, что и наблюдается в цепи полипропилена (рис. 2.11). Большие заместители занимают больше места и, следовательно, образуются более развернутые спирали.

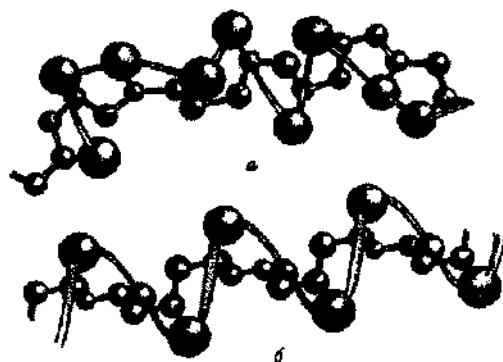


Рис. 2.11. Схематическое изображение участка цепи атактического (а) и изотактического (б) полипропилена.

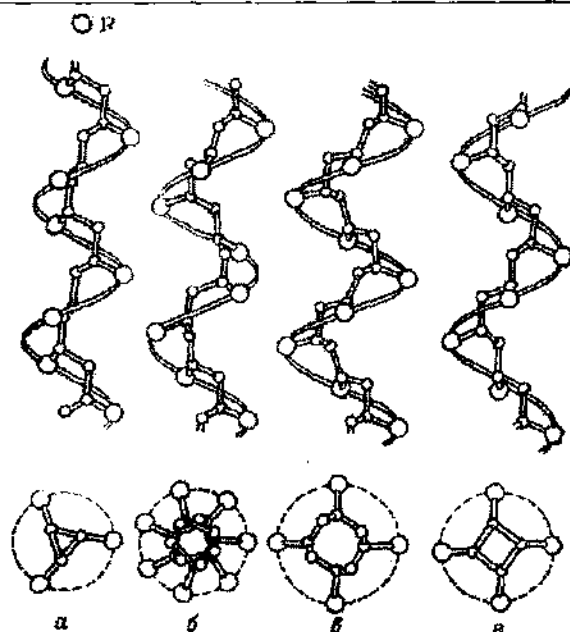


Рис. 2.12. Макроскопические модели типичных упорядоченных спиральных структур изотактических полимеров:

*a*:  $R = -CH_3; -C_2H_5; -CH_2 - CH = CH(CH_3); -CH = CH_2;$

$-O-CH_3; -O-CH_2 - CH(CH_3)_2; -C_6H_5;$

*б*:  $R = -CH_2 - CH(CH_3)C_2H_5; -CH_2 - CH(CH_3)_2;$

*в*:  $R = -CH(CH_3)_2; -C_2H_5$

*г*:  $R = -C_6H_4-CH_3; -C_6H_4-F; -C_6H_3(CH_3)-F; -C_{10}H_7;$

На рис. 2.12 показаны возможные типы спиралей, диаметр и шаг которых зависит от размера и полярности заместителей у углеродного атома основной цепи. Все эти цепи могут образовывать и левые, и правые спирали, несмотря на то, что в них отсутствуют асимметрические атомы углерода (в обычном понимании этого термина). В цепях некоторых полимеров есть асимметрические атомы углерода, и такие полимеры обладают оптической активностью.

### 2.3. РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ

Каждая конформация макромолекулы имеет определенные размеры. Теоретический расчет размеров макромолекул был впервые сделан для свободно сочлененной цепи, которая под влиянием теплового движения может свертываться в клубок. Расстояние между концами такого макромолекулярного клубка обозначается  $h$  или  $r$ . Очевидно, оно может изменяться от 0 до  $h = L$  ( $L$  — длина полностью развернутой цепи). Для расчета промежуточных значений  $h$  используют аппарат статистической физики,

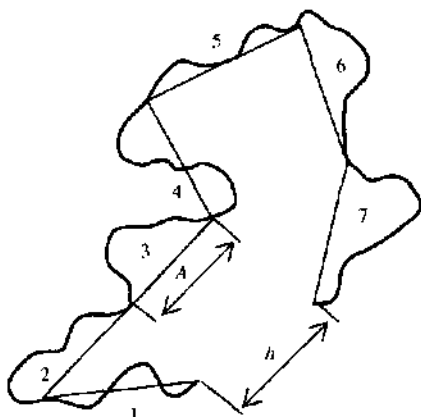


Рис. 2.13. Независимые сегменты цепи.

что правомочно, так как в одной цепи имеется очень большое число звеньев.

Аналогичный расчет можно произвести и для цепи с фиксированными валентными углами, заменив ее свободно сочлененной цепью. Это делается, исходя из следующих соображений. В свободно сочлененной цепи положение каждого звена не зависит от положения предыдущего, т. е. отсутствует корреляция в расположении звеньев. В реальной цепи положения звеньев в пространстве взаимосвязаны. Однако

при очень большой длине цепи между направлениями расположения звеньев, достаточно удаленных друг от друга, корреляция также отсутствует. Если такие звенья соединить линиями (рис. 2.13), то направления этих линий оказываются независимыми. Это означает, что реальную цепь, состоящую из  $n$  повторяющихся звеньев (длина каждого звена  $l$ ), можно разбить на  $N$  независимых статистических элементов (отрезков, или сегментов) длиной  $A$ .

Статистический элемент, или отрезок цепи, длиной  $A$ , положение которого не зависит от положения соседних отрезков, называется *термодинамическим сегментом* или *сегментом Куна*.

Каждый сегмент состоит из  $s$  повторяющихся звеньев, следовательно, число сегментов  $N$  связано со степенью полимеризации  $P$  соотношением

$$N = P/s \quad (2.1)$$

Длина максимально вытянутой цепи без нарушения валентных углов называется *контурной* или *гидродинамической* длиной цепи  $L$ . Она связана с длиной сегмента  $A$  соотношением

$$L = AN \quad (2.2)$$

Число конформаций, которые может принять цепь, или термодинамическая вероятность существования цепи  $W$ , выражается формулой Гаусса:

$$W(h) = \left( \frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} h^2 \quad (2.3)$$

Графически уравнение (2.3) выражается кривой, представленной на рис. 2.14. Из рисунка видно, что предельно вытянутое состояние ( $h=L$ ) и предельно свернутое состояние ( $h=0$ ) характеризуются небольшими значениями  $W$ , т. е. эти состояния мало вероятны. Наиболее вероятным является расстояние  $h_m$ , соответствующее максимальному значению  $W$ . Если бы мы могли проследить за поведением одной макромолекулы, то увидели бы ее большую часть времени в свернутом состоянии с  $h_m$ , соответствующим максимуму на кривой, и очень редко она бы принимала конформации с  $h$ , близким к 0 или к  $L$ . Если бы можно было в данный момент видеть все молекулы, то мы бы обнаружили, что их подавляющее число находится в конформациях, соответствующих  $h_m$ , и только немногие находятся в конформациях с  $h=0$  или  $L$ .

Расстояние  $h_m$ , соответствующее максимуму на кривой, называется *наиболее вероятным расстоянием* между концами цепей, и оно может быть рассчитано из условия максимума, для чего следует приравнять производную  $dW/dh$  нулю. При этом для цепи со свободным вращением получим:

$$h_m^2 = \frac{2}{3} NA^2 \quad (2.4)$$

Можно рассчитать также *среднеквадратичное расстояние*  $(\bar{h}_{cs}^2)^{1/2}$ , которое связано с сегментом Куна уравнением

$$(\bar{h}_{cs}^2)^{1/2} = N^{1/2} A \quad (2.5)$$

или

$$\bar{h}_{cs}^2 = AL. \quad (2.6)$$

Теоретически было показано [1], что среднеквадратичное расстояние  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  больше расстояния между двумя любыми наиболее удаленными сегментами свернутой макромолекулы. Поэтому размер макромолекул оценивают среднеквадратичным расстоянием между ее концами.

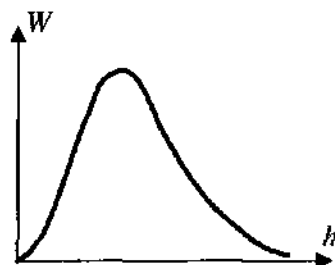


Рис. 2.14. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами.

Отношение гидродинамической длины цепи к среднеквадратичному расстоянию между ее концами характеризует степень свернутости цепи:

$$\frac{L}{(\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}} = \frac{NA}{A\sqrt{N}} = \sqrt{N} \quad (2.7)$$

Из уравнения следует, что цепь тем больше свернута, чем больше  $N$ , т. е. чем больше молекулярная масса полимера.

Размер макромолекул оценивают также величиной среднего *радиуса инерции*, или *радиуса вращения*  $\bar{R}^2$ . Это средний квадрат расстояний всех элементов свернутой цепи от ее центра тяжести. Для гауссовых клубков

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{1}{6}(\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2} \quad (2.8)$$

Теоретически было показано, что

$$\bar{h}_{\text{св}}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (2.9)$$

где  $n$  — число связей в основной цепи макромолекулы;  $\theta$  — угол, дополняющий валентный до  $180^\circ$ ;  $l$  — длина связи.

Для полимера заданного химического строения  $l$  и  $\theta$  определяют по данным рентгеноструктурного анализа, а  $n$  — из данных определения молекулярной массы (см. гл. 14). Так, для карбоцепных виниловых полимеров с тетраэдрическим валентным углом  $\cos \theta = 1/3$ , а  $l = 1,54$  Å. Отсюда для полимеров винилового ряда

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 3,08 (M / M_0)^{1/2} \quad (2.10)$$

где  $M_0$  — молекулярная масса звена.

## 2.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ ЦЕПИ

Различают два понятия гибкости цепи полимера — термодинамическую и кинетическую гибкость (или жесткость).

*Термодинамическая гибкость* — это способность цепи изгибаться под влиянием теплового движения. Подобно способности веществ вступать в химические реакции, она определяется разностью энергий двух состояний, например разностью  $\Delta U$ .

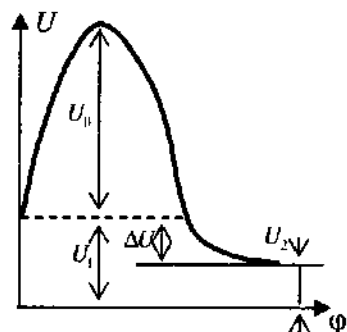


Рис. 2.15. Энергия активации вращения.

Кинетическая гибкость цепи отражает скорость перехода цепи из одного энергетического состояния в другое и, подобно скорости химической реакции, определяется энергией активации, т. е. величиной потенциального, или активационного, барьера  $U_0$ . Наглядно это представлено на рис. 2.15.

### 2.4.1. Термодинамическая гибкость

О термодинамической гибкости цепи судят на основании изучения конформаций, которые макромолекулы принимают в равновесном состоянии. Поэтому термодинамическая гибкость называется *равновесной*. Она реализуется в очень разбавленных растворах, в которых цепи находятся в изолированном состоянии, при отсутствии каких-либо внешних воздействий. Термодинамическая гибкость связана с размерами макромолекулы, рассчитываемыми для цепи со свободным вращением по уравнению (2.9).

В реальной полимерной цепи вращение в той или иной степени заторможено, и средние размеры макромолекул определяются уравнением

$$\bar{h}_p^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (2.11)$$

где  $\overline{\cos \varphi}$  – средний косинус угла заторможенного вращения.

Отношение среднеквадратичных расстояний между концами реальной цепи и цепи со свободным вращением обозначается буквой  $\sigma$ :

$$\sigma \equiv \left( \frac{\bar{h}_p^2}{\bar{h}_{св}^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Очевидно, это отношение зависит от угла вращения. Чем больше заторможено внутреннее вращение, т. е. чем меньше угол вращения  $\varphi$ , тем больше  $\overline{\cos \varphi}$  и  $\sigma$ . Следовательно, параметр  $\sigma$  является количественной мерой равновесной гибкости (жесткости) цепи полимера.

Среднеквадратичные расстояния между концами цепи полимера определяют экспериментально, исследуя очень разбавленные растворы в растворителях, которые не оказывают влияния на конформацию макромолекул (см. гл. 16). Такие растворители называют  $\theta$ -растворителями и величину  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , измеренную в таких растворителях, обозначают  $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ . Тогда

$$\sigma = \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{св}^2)^{1/2}}. \quad (2.13)$$

Чем больше  $\sigma$ , тем меньше равновесная гибкость цепи.

Параметр  $\sigma$  можно применять для оценки гибкости цепных молекул, гибкость которых вызвана вращением вокруг валентных связей без деформации валентных углов. Для очень многих полимеров (лестничных, циклических и др.) это невозможно [5, 6].

Наиболее универсальной мерой оценки гибкости цепи является величина сегмента Куна  $A$ . При этом следует представлять себе, что термодинамический сегмент не является отрезком реальной цепи, в которой фактически происходит тепловое движение звеньев. «Сегмент является некоторым фиктивным образованием, принятым в этой модели» [4]. Это эквивалентная величина, отражающая интенсивность колебательного движения звеньев, или гибкость цепи. Очевидно, для предельно гибкой цепи, все звенья которой в своем движении не зависят друг от друга,  $A$  равно длине звена. Чем больше корреляция между поведением звеньев, т. е. чем больше жесткость цепи, тем больше  $A$ . Для очень жестких цепей  $A$  может стать равным гидродинамической длине цепи  $L$ .

В табл. 2.1 приведены значения  $\sigma$  и  $A$  для ряда полимеров. Видно, что равновесная гибкость цепи зависит от химического строения основной цепи, а также природы и размера заместителя. Наибольшей равновесной гибкостью характеризуется полидиметилсилоксан, затем идут виниловые полимеры, которые обладают большой равновесной гибкостью, не изменяющейся даже при введении такого большого заместителя, как фенил. Увеличение размеров заместителей в цепи, например гребнеобразных полимеров (полиалкилметакрилатов), приводит к возрастанию сегмента Куна до 50 Å, т. е. к увеличению «скелетной» жесткости цепи. Однако введением боковых заместителей очень сильно изменить жесткость цепи нельзя [6].

Очень гибкоцепными полимерами являются простые и сложные алифатические полиэфиры. Их большая равновесная гибкость обуславливается низким потенциалом торможения вокруг связей C—C и C—O—C. В отсутствие межцепного взаимодействия, т. е. в очень разбавленных растворах, большой равновесной гибкостью обладают и ароматические полиэфиры — полиарилаты. Их сегмент Куна равен 20–30 Å [3, 6]. Следовательно, наличие ароматических ядер в этих соединениях не приводит к заметному уменьшению свободного вращения.

Иначе ведут себя полиамиды. В самой амидной группе

$$\begin{array}{c} \text{NH—C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

вследствие квазисопряженного характера связей вращение сильно заторможено. Поэтому полиамиды могут обладать большой равновесной гибкостью только в том случае, если амидные группы разделены достаточно большим числом (не менее четырех) метиленовых



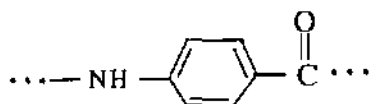
групп, когда вращение происходит вокруг связей С—С. Поэтому алифатические полиамиды характеризуются небольшим значением сегмента Куна, т. е. являются гибкоцепными полимерами.

Таблица 2.1. Равновесная гибкость (жесткость) полимеров [3, 6]

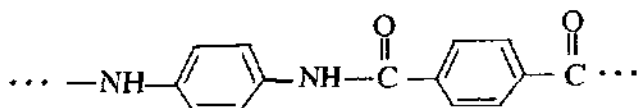
| Полимер                  | $\sigma = \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{св}^2)^{1/2}}$ | Сегмент Куна, Å | Число мономерных остатков в сегменте |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
|                          |                                                               |                 |                                      |
| Полидиметилсилоксан      | 1,4–1,6                                                       | 14,0            | 4,9                                  |
| Полибутадиен             | 1,7                                                           | —               | —                                    |
| Натуральный каучук       | 1,7                                                           | —               | —                                    |
| Полиизобутилен           | 2,2                                                           | 18,3            | 7,3                                  |
| Полиэтилен               | 2,3–2,4                                                       | 20,8            | 8,3                                  |
| Полистирол               | 2,2–2,4                                                       | 20,0            | 7,9                                  |
| Поливинилхлорид          | 2,8                                                           | 29,6            | 11,7                                 |
| Полиметилметакрилат      | 2,2                                                           | 15,1            | 6,0                                  |
| Полигексилметакрилат     | 2,4                                                           | 21,7            | 8,6                                  |
| Полиметилакрилат         | —                                                             | 20,0            | —                                    |
| Полиэтилакрилат          | —                                                             | 50              | —                                    |
| Полиоктадецилакрилат     | —                                                             | 60              | —                                    |
| Производные целлюлозы    | 4,0–4,5                                                       | 100–250         | —                                    |
| Полиалкилизотиоцианаты   | —                                                             | 1000            | —                                    |
| Поли- <i>n</i> -бензамид | —                                                             | 2100            | 320                                  |
| Биополимеры              | —                                                             | 2400            | —                                    |

Положение изменяется, если амидные группы в цепи сближаются. В предельном случае, когда вся цепь построена только из амидных групп, как, например, в полиоксамидах, вращение оказывается невозможным. Такие полимеры обладают большой равновесной жесткостью. Их сегмент Куна равен 500–1000 Å.

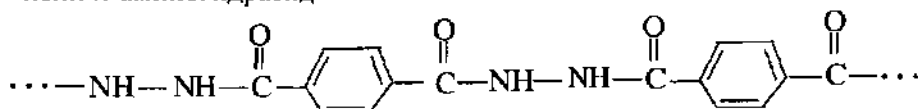
Еще большей равновесной жесткостью обладают полимеры, в цепи которых ароматические ядра соединены в *пара*-положении, например поли-*n*-бензамид



поли-*n*-фенилентерефталамид



поли-*n*-аминогидразид



Недавно было показано [8], что подобные макромолекулы имеют конформацию «коленчатого вала», т. е. очень жесткого стержня, длина которого пропорциональна степени полимеризации. Для поли-*n*-бензамида число повторяющихся звеньев в сегменте  $s = 320$  и сегмент Куна  $A = 2100 \text{ \AA}$ .

Наибольшей равновесной жесткостью обладают макромолекулы биополимеров, имеющие конформации спиралей.

Циклические полиацетали (целлюлоза и ее эфиры) относятся к полужестким полимерам. Их сегмент Куна  $A = 200\text{--}300 \text{ \AA}$ .

Таким образом, в зависимости от химического строения макромолекулы равновесная жесткость может изменяться в очень широких пределах. При этом малое значение  $\sigma$ , полученное при исследовании равновесных свойств макромолекул, не обязательно означает близость вращения к «истинно свободному». Небольшое значение  $\sigma$  может отвечать наличию высоких потенциальных барьеров, препятствующих вращению [7]. Кроме того, огромное значение имеет межмолекулярное взаимодействие, которое также оказывает влияние на гибкость цепи. Это проявляется даже в разбавленных растворах, когда гибкость цепи зависит от ее взаимодействия с молекулами растворителя (см. п. 14.5). Межцепное взаимодействие также может играть роль, поэтому гибкость макромолекул в блоке может отличаться от гибкости, измеренной в разбавленных растворах. Это относится, например, к ароматическим полимерам, между фенильными звеньями которых существует сильное взаимодействие.

Очень удобным параметром для оценки гибкости цепи полимера является *параметр гибкости*  $f_0$ , введенный Флори. Это доля гибких связей в макромолекуле. Теоретически показано, что при  $f_0 > 0,63$  цепь можно считать гибкой, а при  $f_0 < 0,63$  — жесткой.

### 2.4.2. Кинетическая гибкость и факторы, ее определяющие

Кинетическая гибкость цепи проявляется в любых внешних полях. В зависимости от соотношения энергии поля и энергии активационного барьера вращения цепь полимера может под влиянием приложенного поля в той или иной степени разворачиваться, т. е. проявлять кинетическую гибкость. Она зависит от величины потенциального барьера, молекулярной массы и степени сетчатости полимера и температуры.

**Потенциальный барьер вращения** определяется взаимодействием атомов и атомных группировок соседних звеньев и зависит от полярности заместителей. Значения потенциальных барьеров, приведенные в п. 2.1, рассчитаны для веществ, находящихся в состоянии идеального газа; следовательно, строго говоря, они не отражают поведения реальных веществ. Однако качественную картину они дают. Так, полимеры, характеризующиеся малыми значениями потенциальных барьеров вращения, обладают большой кинетической гибкостью. К ним относятся:

– полимерные углеводороды (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полибутадиен и полиизопрен);

– карбоцепные полимеры, у которых полярные заместители расположены редко по цепи и не оказывают влияния на потенциальный барьер вращения вокруг связи  $C-C$ , который определяется взаимодействием только соседних звеньев (полихлоропрен, нитрильные каучуки СКН-18, СКН-26, СКН-40);

– карбоцепные полимеры, у которых имеются заместители больших размеров, редко расположенные по цепи (сополимеры стирола и бутадиена, содержащие до 50–60% стирола);

– гетероцепные полимеры, в цепи которых имеются группировки  $C-O-C$ ,  $C-O-C$ ,  $C-O-C-NH$ , разделенные большим числом



метиленовых групп (простые и сложные полиэфиры, полиуретаны).

Увеличение числа полярных или больших по размеру заместителей или уменьшение числа метиленовых групп между эфирными, амидными или уретановыми группировками приводит к уменьшению кинетической гибкости цепи полимера. Так, в ряду нитрильных каучуков с увеличением числа групп  $CN$  и в ряду сополимеров бутадиена и стирола с увеличением числа фенильных заместителей кинетическая гибкость цепи уменьшается.

Полимеры, у которых полярные или большие по размеру заместители расположены очень часто по цепи, характеризуются большой кинетической жесткостью (поливинилхлорид, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, полистирол и др.).

Наличие небольших заместителей (например, групп  $\text{CH}_3$ ) не приводит к уменьшению кинетической гибкости, но если при одном атоме углерода имеются два заместителя ( $\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3$ ), то цепь становится кинетически жесткой (полиметилметакрилат).

Кинетически жесткими являются цепи целлюлозы и ее эфиров, ароматических полиамидов и других полимеров, содержащих циклы.

Кинетическая гибкость цепи оценивается величиной *кинетического сегмента*, т. е. наименьшего отрезка цепи, который уже проявляет кинетическую гибкость. Кинетический сегмент может быть определен при исследовании полимеров во внешних полях (см. п. 6.7.3).

С кинетической гибкостью связаны температуры стеклования полимеров (см. п. 6.5). Полимеры, цепи которых имеют высокую кинетическую гибкость, характеризуются низкими температурами стеклования. При комнатной температуре – это каучукоподобные материалы. Полимеры со средним значением кинетической жесткости цепей имеют температуры стеклования  $80\text{--}100^\circ\text{C}$ . Жесткоцепные полимеры характеризуются очень высокими температурами стеклования – выше  $200^\circ\text{C}$ .

Из всего изложенного следует, что наиболее гибкоцепные полимеры характеризуются малыми величинами термодинамических и кинетических сегментов, а у наиболее жесткоцепных – оба эти параметра велики. В то же время для таких полимеров, как полистирол, поливинилхлорид, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат и др., кинетическая и термодинамическая гибкость различны. Эти полимеры обладают высокой термодинамической и низкой кинетической гибкостью.

**Молекулярная масса полимера** не оказывает влияния на величину потенциального барьера, так как последний определяется только взаимодействием соседних звеньев. Поэтому все полимеры одного и того же гомологического ряда имеют одинаковый потенциальный барьер вращения. Но степень свернутости цепи тем выше, чем больше молекулярная масса полимера [см. уравнение (2.7)]. Поэтому длинные макромолекулы обладают большей кинетической гибкостью. Это можно продемонстрировать на следующем простом примере. Небольшой отрезок тонкой металлической ленты является жестким, а длинная лента всегда сворачивается. Такая же картина наблюдается в случае цепей полимеров. Поэтому по мере увеличе-

ния молекулярной массы число конформаций, которые может принять одна макромолекула, возрастает.

Пространственная сетка, образованная химическими связями между макромолекулами, всегда ограничивает их подвижность. Если на каждые две цепи приходится даже одна поперечная связь, то цепи как целое перемещаться не могут, но движение звеньев сохраняется. При наличии редкой сетки, когда молекулярная масса отрезков между ее узлами намного больше молекулярной массы кинетического сегмента, увеличение числа поперечных связей не приводит к заметному ограничению подвижности звеньев, и кинетическая гибкость может проявляться. Если же молекулярная масса отрезков между узлами сетки меньше молекулярной массы кинетического сегмента, то гибкость цепи реализоваться не может. Такая сетка является жесткой.

**Температура.** На внутри- и межмолекулярные взаимодействия изменение температуры оказывает сравнительно небольшое влияние. Единственный вид взаимодействия, который зависит от температуры, — это диполь-дипольное, или ориентационное, взаимодействие. Поэтому изменение температуры практически не сказывается ни на величине потенциального барьера вращения  $U_0$ , ни на величине  $\Delta U$ . Но с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекулы, и появляется большая возможность преодоления потенциального барьера; скорость поворотов звеньев и интенсивность их крутильных колебаний возрастают, увеличивается кинетическая гибкость.

Гибкость цепи полимера, как мы увидим дальше, определяет все его свойства. Однако, кроме этого, огромное значение имеет взаимное расположение макромолекул, их упорядоченность, степень упаковки, т. е. то, что принято называть структурой полимера. Рассмотрению этих вопросов посвящены гл. 3 и 4.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л., изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
2. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964. 720 с.
3. Цветков В.Н. «Успехи химии», 1969, т. 38, № 9, с. 1674–1709.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. Пер. с англ. Под ред. М.В. Волькенштейна. М., «Мир», 1971. 440 с.

5. Цветков В.Н. Высокомол. соедин., 1974, А, т. 16, № 5, с. 944–965.
6. Цветков В.Н. Высокомол. соедин., 1976, А, т. 18, № 7, с. 1621–1627.
7. Цветков В.Н. и др. Высокомол. соедин., 1976, А, т. 18, № 10, с. 2212–2217.

## ГЛАВА 3

### НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ\*

Молекулярное строение полимерного вещества (химическая структура), т. е. его химический состав и способ соединения атомов в молекуле, не определяет однозначно поведение материала, построенного из этих макромолекул. Свойства такого материала зависят также от его надмолекулярной (физической) структуры. Под этим термином понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделяемых элементах, размеры и форму таких элементов и их взаимное расположение в пространстве.

Представления о надмолекулярном строении вещества возникли на заре современной технологии металлов в связи с обнаружением зависимости их свойств от режима термической обработки и затем непрерывно развивались и распространялись на другие классы материалов, в том числе и на высокомолекулярные соединения. Первые чисто умозрительные построения и модели, сделанные на основании прямых экспериментов и измерений, сменялись более реалистическими, которые в настоящее время благодаря прежде всего трудам Каргина и его школы, а также ряда зарубежных ученых (Келлер, Фишер и др.) сложились в четкую концепцию о многообразии форм надмолекулярной структуры полимеров и ее определяющем влиянии на свойства высокомолекулярных соединений.

Исследование структурных процессов, развивающихся в различных материалах, установление формы, размеров и относительного расположения элементов надмолекулярной структуры стало возможным только с развитием прямых физических методов наблюдения.

#### 3.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Физическое строение веществ исследуют с помощью электромагнитных колебаний с различной длиной волны  $\lambda$ . При этом различают так называемые визуальные и интерференционно-дифракционные методы.

Визуальные методы основаны на использовании колебаний с длиной волны  $\lambda$ , намного меньшей размеров изучаемого структурного элемента. В этом случае исследователь видит каждый элемент, различает его форму и границы. К визуальным методам исследования относятся световая и электронная микроскопия.

---

\* Глава 3 написана проф. Г.П. Андриановой.

Интерференционно-дифракционные методы позволяют оценить взаимное расположение большого числа (ансамбля) упорядоченных в пространстве частиц (элементов). В этих методах используются электромагнитные колебания с длиной волны такого же порядка, что и характерный размер изучаемого структурного элемента. В этом случае исследователь видит либо картину дифракции электромагнитных волн на структурных элементах, либо картину интерференции волн, дифрагированных на упорядоченном ансамбле рассеивающих центров. В первом случае можно судить о форме и размерах объекта, на котором происходит рассеяние, во втором – определить расстояние между рассеивающими центрами, т. е. *период идентичности*.

К интерференционно-дифракционным методам относятся: дифракция рентгеновских лучей под большими и малыми углами (рентгенография, рентгеноструктурный анализ), дифракция электронов (электронография), дифракция нейтронов (нейтронография) и рассеяние света.

Варьируя в широких пределах длину волны, при использовании обеих групп методов удается получать информацию о структурных особенностях и характере расположения структурных элементов, размеры которых изменяются от нескольких ангстрем до нескольких миллиметров.

Самостоятельную группу методов изучения структуры тела составляют интегральные методы, которые основаны на измерении зависимости какого-либо показателя физических свойств материала от его структуры. К таким методам относятся: теплофизические (измерения теплоемкости, температур переходов, дифференциальный термический анализ, тепловые эффекты растворения и т. п.), механические (измерения прочностных, деформационных и релаксационных свойств), электрические (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электропроводность и т. д.) и dilatометрические (измерения плотности и ее изменения во времени) методы. Сюда же примыкают специальные методы спектроскопии, в частности инфракрасный дихроизм. Рассмотрение этих методов, являющихся косвенными для изучения структуры полимеров, выходит за рамки данного учебного пособия.

### 3.1.1. Световая (оптическая) микроскопия

Этот метод состоит в том, что исследуемый объект рассматривается в оптическом микроскопе в проходящем или отраженном свете, и в плоскости изображения объективной линзы микроскопа формируется увеличенное изображение предмета. Обычное наблюдение полимерных образцов в световом микроскопе «на просвет» в неполяри-



зованном свете малоинформативно из-за малой разности оптических плотностей различных структурных элементов. Положение существенно улучшается при использовании поляризованного света, поскольку кристаллизация и ориентация полимеров приводят к появлению эффекта двойного лучепреломления (см. п. 14.4.2).

Длина волн видимого света составляет 0,4–0,8 мкм. Поэтому оптические методы позволяют различать структурные элементы размером от нескольких до многих сотен микрон. Предельное разрешение, или разрешающая способность, т. е. минимальное расстояние между двумя точками объекта, которые еще можно видеть раздельно на сформированном в световом микроскопе изображении, составляет 1–0,5 мкм.

Метод световой микроскопии обычно не требует специального препарирования исследуемых объектов. Наиболее удобны для изучения в проходящем свете образцы в виде тонких пленок или срезов с массивных блоков, толщина которых может колебаться от нескольких до сотен микрон. Световая микроскопия в отраженном свете широко используется для исследования структуры поверхности массивных полимерных материалов, а также поверхностей разлома.

Методы световой микроскопии используются при исследовании структурных образований в кристаллических полимерах, для наблюдения за структурными превращениями при кристаллизации и исследования кинетики этого процесса, контроля за макроскопической структурой материала, полученного в различных технологических условиях, а также наблюдения за структурными превращениями под влиянием различных воздействий (деформационных, тепловых и т. п.).

### **3.1.2. Электронная микроскопия [1]**

В электронных микроскопах источником излучения служит катод, испускающий пучок электронов (электронный луч). Перемещению электронов в пространстве соответствуют колебания определенной длины волны, зависящей от ускоряющего напряжения. Современные серийные электронные микроскопы, работающие при ускоряющих напряжениях от 40 до 150 кВ \*, создают пучки электронов, с движением которых связано распространение электромагнитных колебаний с длиной волны 0,03–0,06 Å. Следовательно, с их помощью можно исследовать структурные элементы размером от нескольких ангстрем до нескольких микрон. Разрешающая способность электронных микроскопов – несколько ангстрем (обычно от 3 до 20 Å), рабочие увеличения от  $3 \cdot 10^3$  до  $10^5$ .

\* В настоящее время промышленность выпускает электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 200, 500, 1000 и даже 3000 кВ.

Как и в световом микроскопе, в электронном микроскопе можно наблюдать увеличенное изображение объекта, которое, однако, нельзя рассматривать как снимок, сделанный простым фотоаппаратом. Для правильной интерпретации электронно-микроскопических снимков (изображений) необходимо знать законы взаимодействия электронов с исследуемым веществом. Методом электронной микроскопии исследуют очень тонкие слои вещества порядка  $1000 \text{ \AA}$  и меньше. Это могут быть очень тонкие пленки или срезы (получаемые при помощи ультрамикротомов). Структуру поверхности блочных материалов или поверхностей разлома исследуют с помощью метода *репик*, т. е. прозрачных отпечатков с поверхности исследуемого образца.

Возникновение контраста на электронно-микроскопических снимках связано с различной рассеивающей способностью ядер разных атомов по отношению к электронному пучку. Атомы тяжелых металлов наиболее сильно рассеивают электроны, поэтому часто для увеличения контраста полимерных объектов их оттеняют тяжелыми металлами, такими, как хром, палладий, золото, платина и т. п.

Важными ограничениями метода электронной микроскопии являются трудности приготовления образцов и возможность существенных ошибок (артефактов) в определении структуры.

Этих недостатков частично лишены методы сканирующей микроскопии, существенное преимущество которых состоит в исключении стадии сложного преларирования образцов. Предельное разрешение сканирующего (растрового) электронного микроскопа составляет около  $300 \text{ \AA}$ , т. е. на порядок ниже, чем в просвечивающем электронном микроскопе. В последних моделях растровых микроскопов этот предел снижен до  $20 \text{ \AA}$ . С помощью растрового электронного микроскопа можно исследовать структуру поверхности объемных образцов или сколов.

### 3.1.3. Рентгеноструктурный анализ [2]

Рентгеноструктурный анализ основан на использовании рентгеновского излучения, длина волн которого лежит в интервале от  $0,1$  до  $100 \text{ \AA}$ . На практике для исследования полимеров наиболее широко используют антикатод рентгеновской трубки, изготовленный из меди. Из испускаемого излучения никелевым фильтром отбирается  $K_{\alpha}$ -линия с длиной волны  $1,54 \text{ \AA}$ .

Если в материале существуют упорядоченные ансамбли частиц с характерными расстояниями  $d$  (называемыми также межплоскостными расстояниями) между ними, причем  $d$  соизмеримо или несколько больше длины волны рентгеновского излучения, то наблюда-

тель видит картину интерференции дифрагированных лучей, по которой можно судить о значениях  $d$ .

Теория рентгеноструктурного анализа основана на гипотезе Гюйгенса-Френеля. Согласно этой гипотезе, точка, до которой доходит электромагнитное колебание, может в свою очередь рассматриваться как центр излучения. Применение этого принципа для объяснения дифракции и интерференции параллельных лучей иллюстрируется рис. 3.1. На нем показана одномерная структура (например, сечение дифракционной решетки плоскостью чертежа), на которую падает параллельный пучок лучей  $S_0$ . Каждый узел, показанный на схеме, рассматривается как источник колебаний, создающих лучи  $S$ . Эти лучи интерферируют в плоскости экрана. При этом существуют такие точки на экране, положение которых характеризуется углом  $\theta$  между направлением падающего луча и отражающей плоскости, в которых интенсивность сложения (интерференции) лучей, дифрагированных на всех узлах структуры, максимальна. Этот угол  $\theta$  определяется по формуле Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

где  $d$  – период одномерной структуры (расстояние между плоскостями);  $\lambda$  – длина волны падающего излучения;  $n$  – целые числа (1, 2, 3 и т. д.), называемые порядком отражения.

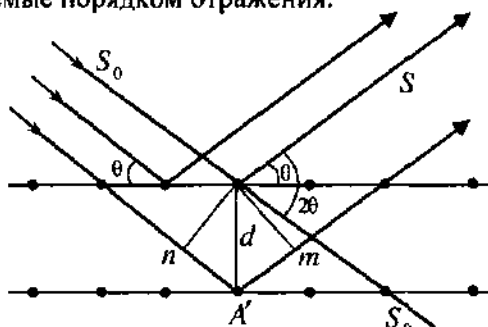


Рис. 3.1. Схема отражения лучей от одномерной структуры с периодом  $d$  ( $S_0$  – падающие лучи,  $S$  – дифрагированные; разность хода между лучами, отраженными от двух плоскостей, равная  $nA'M + mA'A = 2d \sin \theta$ ; угол между падающим и дифрагированным лучом равен  $2\theta$ ).

Для трехмерной решетки с периодом идентичности в каждом направлении  $a$ ,  $b$  и  $c$  (т. е. для кристаллической решетки реального исследуемого объекта) должны выполняться три дифракционных условия, определяющие значения трех углов –  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$ :

$$\begin{aligned} 2a \sin \theta_1 &= n\lambda \\ 2b \sin \theta_2 &= m\lambda \\ 2c \sin \theta_3 &= k\lambda \end{aligned} \quad (3.2)$$

где  $n$ ,  $m$  и  $k$  — целые числа.

Однако три угла в пространстве не могут быть выбраны произвольно, поскольку углы между произвольной прямой и тремя взаимно перпендикулярными координатными осями  $a$ ,  $b$  и  $c$  связаны геометрическим условием:

$$\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 = 1 \quad (3.3)$$

Уравнения (3.2) и (3.3), называемые уравнениями Лауэ, имеют решения (т. е. из них могут быть найдены углы  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$  для решетки с заданными параметрами  $a$ ,  $b$  и  $c$ ) не при любых длинах волн. Поэтому в отличие от дифракции на одномерной структуре дифракция на трехмерной решетке дает максимумы не для всех длин волн, а только для строго определенных, обеспечивающих совместность системы четырех записанных уравнений; все остальные волны рассеиваются, не давая максимумов.

Приведенные формулы открывают принципиальную возможность вычисления размеров периода идентичности  $d$ . Так, если используется монохроматическое излучение с известной длиной волны  $\lambda$  и экспериментально определены углы  $\theta$ , в которых максимальна интенсивность рассеянного излучения, то  $d$  легко находится по формуле Вульфа-Брэгга.

Структурная упорядоченность расположения макромолекул и их частей обуславливает существование нескольких уровней периодичности, характеризуемых своими размерами (величиной периода). В полимерах различают три основных типа упорядоченности: малый период, шаг спирали (период идентичности вдоль цепи) и большой период.

Малый период — это размеры элементарной кристаллографической решетки (см. ниже), т. е. наименьшего структурного элемента («кирпичика»), путем различных сочетаний которых построены все кристаллические тела.

Как отмечалось выше (см. гл. 2), регулярно построенные макромолекулы с боковыми заместителями, принимают в пространстве конформации спирали с постоянным по длине шагом. Шаг спирали характеризует периодичность вдоль цепи и имеет размеры порядка нескольких десятков ангстрем. Шаг спирали — специфическая характеристика макромолекулы определенного химического строения. Особый тип упорядоченности, характерный только для полимеров, связан с чередованием в частично кристаллическом, и в особенности ориентированном, полимере областей большего и меньшего порядка, в пределе — аморфных и кристаллических участков. Появляющиеся при этом так называемые большие периоды характеризуются размерами в сотни ангстрем.

Трем типам периодичности структуры полимеров соответствуют характерные величины углов  $\theta$ , в которых возникают максимумы рассеяния. Для малого периода и шага спирали с периодами, равными от 1 до  $\approx 20$  Å, значения «брэгговских» углов составляют от нескольких единиц до нескольких десятков градусов. В этом случае принято говорить о дифракции рентгеновских лучей под большими углами.

При исследовании большого периода, когда значения  $d$  достигают сотен ангстрем, для нахождения положения максимумов оказывается необходимым измерять угловую интенсивность рассеяния в диапазоне углов  $\theta$  от нескольких минут до  $1-2^\circ$ . Соответственно, в этом случае говорят о дифракции рентгеновских лучей под малыми углами\*.

Методически рентгеноструктурный анализ выполняется по одному из трех основных вариантов.

Метод Лауэ используется для изучения монокристаллов достаточно больших (более 1 мм) размеров. В этом случае применяется пучок полихроматического («белого») рентгеновского излучения, в котором всегда находится волна, длина которой удовлетворяет записанной выше системе четырех уравнений Лауэ. Получаемая рентгенограмма представляет собой систему пятен («точечных рефлексов») от различных систем плоскостей в кристалле. Для изучения полимеров этот метод практически не применяется, так как не удавалось получить полимерные монокристаллы достаточно большого размера.

По методу Брэгга для исследования монокристалла используется монохроматическое излучение, а образец вращается или качается во время съемки. Фотопленка, на которую попадают дифрагированные лучи, располагается на внутренней поверхности цилиндра вокруг образца, помещаемого по оси этого цилиндра. Дифракционные максимумы появляются всякий раз, когда в ходе вращения образца направления кристаллографических плоскостей образуют с направлением падающего луча «брэгговский» угол  $\theta$ .

Согласно методу Дебая–Шерера, исследуются образцы в виде порошка (поэтому этот метод часто называют «порошковым») или поликристаллического тела и используется монохроматическое рентгеновское излучение. Падающий монохроматический луч дифрагирует на плоскостях тех кристалликов, ориентация которых по отношению к падающему пучку удовлетворяет уравнению Вульфа–Брэгга. Дифрагированные от каждой системы одинаково ориентированных плоскостей лучи распространяются по образующим конуса с углом при вершине,

\* Характерным в этом отношении является следующий пример. Если  $d = 100$  Å, то из формулы Вульфа–Брэгга для  $\lambda = 1,54$  Å следует, что максимумы интенсивности рассеяния будут появляться при значениях угла  $\theta = \arcsin 1,54/(100 \cdot 2)$ , т. е. при углах, равных  $26,5'$ .

равным  $2\theta$ . Пересечение этих конусов с плоской фотопленкой, расположенной перпендикулярно падающему лучу за образцом, дает систему концентрических колец со все увеличивающимися радиусами, каждое из которых содержит все отражения с одним и тем же углом  $\theta$  — *порошковую рентгенограмму* (рис. 3.2, а, см. вклейку). На цилиндрической пленке, ось которой перпендикулярна падающему (первичному) рентгеновскому лучу, от каждого конуса получаются две дуги, симметричные относительно первичного луча. Такая рентгенограмма называется *дебаграммой* (рис. 3.2, б, см. вклейку).

Метод Дебая—Шерера имеет наибольшее значение для изучения структуры полимерных материалов. В частности, он широко используется для исследования ориентированных поликристаллических образцов. В процессе растяжения кристаллы оказываются определенным образом ориентированными относительно оси растяжения, поэтому на рентгенограмме ориентированных образцов появляется *текстура* — кольца вырождаются в дуги большей или меньшей длины. Такие картины дифракции называют *текстуррентгенограммами* (рис. 3.3, см. вклейку). Распределение интенсивности вдоль дуги характеризует степень ориентации кристаллитов относительно оси вытяжки. Для исследования полимеров наибольшее значение имеют текстуррентгенограммы предельно ориентированных образцов, когда все кристаллы ориентированы одной и той же осью (обычно ось *c* кристаллографической ячейки) вдоль направления растяжения. Такая ориентация называется *аксиальной текстурой*. Рентгенограммы этих образцов близки к точечным. Именно по таким рентгенограммам обычно определяют тип и параметры элементарной кристаллографической ячейки и период идентичности вдоль цепи.

Количественную обработку рентгенограмм обычно проводят методом «проб и ошибок», задаваясь гипотетической структурой вещества, вычисляя для нее ожидаемую картину дифракции и сравнивая ее с экспериментально наблюдаемой рентгенограммой. Затем, если это необходимо, выбирают новую гипотетическую модель и повторяют вычисления до достижения удовлетворительного совпадения расчетной и наблюдаемой картин рассеяния. Этот метод оказывается особенно успешным благодаря внедрению в лабораторную практику для структурного анализа быстродействующих электронно-вычислительных машин.

Рентгеноструктурный анализ позволяет получать обширную информацию о строении полимеров и его изменении в результате тепловых, механических и других воздействий, о фазовых превращениях и конформации макромолекул, о характере ориентации кристаллографических и молекулярных осей в кристаллографической ячейке и их изменении в результате внешних воздействий. Кроме того, рентгенострук-

турный метод дает возможность определять средние размеры и распределение по размерам кристаллитов, степень дефектности кристаллической структуры и многое другое.

Дифракция рентгеновских лучей под малыми углами дает основание для суждения о величине большого периода и его изменении при различных термомеханических воздействиях, о состоянии (плотности) аморфных прослоек, а также позволяет регистрировать возникновение мельчайших (субмикроскопических – до 10–100 Å) трещин в полимерах. Особая ценность методов рентгеноструктурного анализа состоит в том, что они не требуют специального препарирования объектов и позволяют изучать структуру полимеров и ее превращения непосредственно под действием внешних полей, в частности тепловых и механических.

### **3.1.4. Электронография [3]**

Электронография – это метод исследования строения вещества, основанный на дифракции электронов. Принципы электронографии практически ничем не отличаются от основ рентгеноструктурного анализа.

Электроны интенсивно поглощаются веществом, поэтому электронографические исследования проводятся в глубоком вакууме на очень тонких слоях вещества ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  см).

Длина волны электронов значительно меньше длины волны рентгеновских лучей, поэтому метод электронографии позволяет получать информацию об упорядоченности структуры полимера на значительно более мелких участках образца. В этом состоит определенное преимущество электронографического метода перед рентгеноструктурным, однако необходимо учитывать, что поток электронов может приводить к структурным превращениям полимеров, в частности разрушать упорядоченность и иногда даже вызывать деструкцию макромолекул с образованием макрорадикалов.

### **3.1.5. Нейтронография [4]**

Метод нейтронографии основан на эффекте рассеяния потока медленных нейтронов атомными ядрами вещества. Контраст появляется вследствие различия интенсивности рассеяния монохроматического потока нейтронов на ядрах различной массы, причем существенно, что в отличие от рентгеновских лучей и электронов поток нейтронов не несет электрического заряда и, следовательно, интенсивность их рассеяния определяется только массой ядра. Практически применение метода нейтронографии основывается на сравнении интенсивности рассеяния на ядрах водорода и дейтерия при исследовании

довании системы, содержащей некоторое количество дейтерированных молекул в среде водородсодержащих цепей, или наоборот. Контраст в этом случае особенно велик из-за двукратного изменения рассеивающей массы. Источником потока нейтронов обычно являются ядерные реакторы. Длина волны потока зависит от энергии нейтронов; области температур 20–100°C отвечают значения  $\lambda$ , равные 1,6–1,8 Å. Используя «холодные» нейтроны, получают пучки с длинами волн до 10 Å.

В настоящее время нейтронография применяется для оценки размера макромолекул в твердом стеклообразном полимере. При этом используют математический аппарат, применяемый в теории рэлеевского рассеяния света (см. гл. 14).

### 3.1.6. Рассеяние поляризованного света под малыми углами [5]

Основы метода, предложенного Стейном и развитого Я. Френкелем, сводятся к теоретическому рассмотрению рассеяния поляризованного света на телах простой геометрической формы (диск, шар, стержень, эллипсоид и т. п.) и сравнению наблюдаемой картины распределения интенсивности рассеяния с теоретически предсказываемой. Совпадение наблюдаемой картины с одной из теоретически возможных используется как основание для суждения о том, что геометрическая форма рассеивающего элемента действительно близка к одной из простейших моделей, и для определения его размеров. Этот метод используется для наблюдения за кинетикой возникновения, роста и распада структурных элементов размером порядка 1 мкм и для наблюдения за взаимным превращением структур, например, при переходе от сферических к вытянутым структурным элементам при деформации полимеров.

## 3.2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ

Первичная оценка физического строения материала состоит в отношении его к классу кристаллических или аморфных тел, лишенных кристаллической решетки. Обычно это делают с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Как отмечалось выше, рентгенограмма кристаллического полимера (см. рис. 3.2 на вклейке) содержит большее или меньшее число довольно резко выраженных концентрических колец. На рентгенограмме аморфного полимера (см. рис. 3.4 на вклейке) появляется одно или два (редко больше) диффузных кольца – так называемое аморфное гало.



### 3.2.1. Кристаллические полимеры

Предельным случаем упорядочения кристаллических полимеров является образование идеальных кристаллических тел – монокристаллов, в которых строго одинаковое относительное расположение атомов сохраняется по всему объему. Все реальные тела содержат большее или меньшее число искажений строгого порядка в виде так называемых дислокаций, дефектов различного вида и т. п. В полимерах отклонения от строгой упорядоченности могут быть связаны как с нарушениями строгой регулярности строения цепи, так и с тем, что связанность атомов в единую длинную цепь препятствует их свободной диффузии, необходимой для образования идеального кристалла. Поэтому в полимерах всегда чередуются области большего и меньшего порядка. Эти области нельзя отделить друг от друга, так как в них входят одни и те же цепи. Следовательно, эти области не образуют отдельных фаз, и всю структуру кристаллического полимера можно рассматривать как дефектный кристалл или как сложное сочетание кристаллических и аморфных участков различной степени упорядоченности. Поэтому на рентгенограммах кристаллических полимеров всегда наряду с четкими кольцевыми рефлексами присутствует и широкое аморфное гало. Следовательно, кристаллический полимер, по существу, является частично кристаллическим.

В качестве количественной характеристики степени упорядоченности частично кристаллического полимера часто используют термин *степень кристалличности*, которую определяют, исходя из следующей формулы:

$$C = C_a(1-x) + C_kx \quad (3.4)$$

где  $C$  – измеряемый показатель некоторого свойства полимера;  $C_a$  и  $C_k$  – значения этого показателя для чисто аморфного и чисто кристаллического полимера;  $x$  – доля кристаллического полимера.

Отсюда степень кристалличности материала  $K$  (в %) составит:

$$K = 100x = \frac{C - C_a}{C_k - C_a} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Под  $C$  можно подразумевать плотность полимера, интенсивность тех или иных линий в инфракрасном спектре или рефлексов на рентгенограмме, прозрачность и т. п. Получаемые различными методами значения степени кристалличности чаще всего не совпадают, поэтому термин «степень кристалличности» неоднозначен и лишен строгого физического смысла. Он представляет собой некоторую интегральную усредненную оценку структуры материала. Тем не менее в качестве пер-

вичной оценки особенностей, строения полимера, а также при сравнительных испытаниях одного и того же полимера с различной предысторией эта характеристика может быть в ряде случаев полезной.

Полная характеристика строения вещества основана на детальном описании его морфологии, т. е. совокупности наблюдаемых структурных образований, их формы и границ, взаимного расположения и иерархии (способа построения более сложных из более простых). К основным морфологическим формам кристаллических полимеров относят различные монокристаллы (пластинчатые, фибриллярные, глобулярные) и сферолиты, а также некоторые промежуточные морфологические образования.

### Кристаллографические ячейки

Простейшим (первичным) элементом любой морфологической формы кристаллического полимера является *кристаллографическая ячейка*, информацию о которой получают на основании рентгеноструктурного исследования. Она характеризуется строго определенными размерами – расстояниями между атомами, или периодами (параметрами) решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  между плоскостями, в которых лежат эти атомы. Кристаллографические ячейки в полимерах ничем не отличаются от ячеек, образуемых низкомолекулярными соединениями. В частности, на них распространяются все правила симметрии, существующие для низкомолекулярных кристаллов, и они имеют те же характеристики, что и любые другие упорядоченные расположения элементов в пространстве\*.

Типичным примером кристаллографической ячейки, образующейся в полимерах, является орторомбическая пространственная элементарная ячейка полиэтилена, представленная на рис. 3.5 (см. вклейку).

Размеры (параметры) элементарной ячейки, определенные рентгенографическим методом, составляют:  $a = 7,04 \text{ \AA}$ ;  $b = 4,93 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,53 \text{ \AA}$ . Плотность кристалла, соответствующая этим размерам, составляет  $1,0 \text{ г/см}^3$ .

Цепи полиэтилена, как и других парафинов, входят в кристаллическую ячейку в форме плоского зигзага (рис. 3.5,  $a$ ), в котором все атомы углерода расположены в одной плоскости. В элементарной орторомбической ячейке полиэтилена цепи располагаются вдоль четырех ребер и в середине ячейки.

\* Напомним, что всего существует семь типов симметрии кристаллических систем, к которым относятся 14 различных типов решеток Бравэ, т. е. возможностей взаимного расположения атомов при сохранении строгой пространственной периодичности.

Аналогичным образом могут быть описаны кристаллографические ячейки любых кристаллизующихся полимеров. Однако в отличие от полиэтилена для линейных цепей с объемными боковыми заместителями характерна не плоская зигзагообразная, а спиральная конформация макромолекулярных цепей, входящих в кристалл (см. п. 2.2.). Один виток спирали в зависимости от природы полимера может содержать различное число повторяющихся звеньев, так что параметры элементарных ячеек могут изменяться в очень широких пределах.

Подобно низкомолекулярным соединениям, для полимеров характерно явление полиморфизма, состоящее в том, что одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных кристаллографических форм. Так, полипропилен может образовывать кристаллы, принадлежащие к моноклинному, гексагональному и триклинному типам симметрии. Переходы между различными полиморфными образованиями происходят либо при изменении температуры, и в этом случае они обычно представляют собой типичные фазовые переходы первого рода (см. гл. 4), либо под влиянием механической нагрузки, приводящей к скачкообразному или постепенному изменению параметров кристаллографической ячейки.

Кристаллографическая ячейка представляет собой первичный элемент структуры любого кристаллического полимера. Различное взаимное расположение элементарных ячеек приводит к образованию высших структурных форм в пределах кристаллического состояния вещества, определяющих морфологию кристаллического полимера.

### **Монокристаллы [6]**

Если макроскопическое тело целиком построено из элементарных ячеек, которые могут быть все совмещены друг с другом путем только трансляции – параллельного переноса вдоль ребер на расстояния, равные периодам в соответствующих направлениях, то это тело представляет собой *монокристалл*, т. е. идеальный кристалл. Способность высокомолекулярных соединений образовывать монокристаллы была впервые установлена в 1957 г. независимыми работами Фишера, Тилла и Келлера. В действительности полимерные монокристаллы всегда содержат некоторое число дефектов, возникающих при укладке цепей. Однако роль этих дефектов в монокристаллах невелика.

**Пластиначатые (ламелярные) монокристаллы.** Монокристаллы полимеров обычно получают кристаллизацией полимера из разбавленных (менее 1%) растворов при медленном охлаждении или изотермической выдержке при температурах ниже равновесной температуры растворения. Внешний вид монокристалла (размеры, форма, регулярность строения) зависит от химического строения цепи и ус-

ловий кристаллизации (температуры, концентрации раствора, природы растворителя, скорости охлаждения и т. п.). Простейшие монокристаллы полимеров представляют собой монослойные плоские пластины (*ламели*), часто ромбовидной формы (рис. 3.6, см. вклейку) толщиной 100 Å и размером сторон пластины до 1 мкм. Оси *a* и *b* кристаллографической ячейки соответствуют длинной и короткой диагоналям ромба, а ось *c*, вдоль которой направлены макромолекулярные цепи, перпендикулярна плоскости кристалла (рис. 3.7).

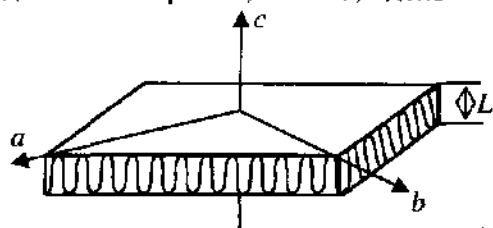


Рис. 3.7. Схема расположения кристаллографических осей в пластинчатом кристалле полиэтилена (*L* — большой период).

Перпендикулярна плоскости кристалла (рис. 3.7).

Поскольку длина макромолекул составляет десятки тысяч ангстрем, а толщина кристалла не превышает 200 Å, цепь не может уложиться в кристалл перпендикулярно

его большей плоскости иначе, как повернувшись на его поверхности на 180°, т. е. для конформации полимерной цепи, входящей в кристалл, характерно появление регулярно повторяющихся изгибов (складок). В таком случае говорят, что цепь находится в *складчатой конформации*. Так, в пределах кристалла толщиной 120 Å складка содержит приблизительно 100 атомов углерода, а макромолекула с молекулярной массой  $10^5$  складывается около 70 раз. Основным параметром, количественно характеризующим структуру пластин, является *длина складки*.

Возвращение цепи в кристалл при образовании складки может происходить по-разному. Так, поверхность складывания может иметь регулярное строение, если цепь после выхода из кристалла возвращается в него на строго определенном расстоянии от места выхода (рис. 3.8, *а*). Но даже в этом случае поверхность кристалла дефектна из-за напряжений, действующих в местах изгиба цепи. Поверхность складывания оказывается совершенно неупорядоченной, если цепь, выходящая из пластины, возвращается не рядом с местом выхода, а в некотором удалении от него или вообще не возвращается в этот кристалл, а образует длинные петли, свободные концы и другие более или менее дефектные участки (рис. 3.8, *з*).

Могут быть различные промежуточные случаи строения поверхностей складывания в пластинах (рис. 3.8, *б* и *в*). Вследствие этого граничные области не должны рассматриваться как часть монокристалла. Поэтому следует различать толщину собственно кри-

сталла (обычно называемого *кристаллитом*), т. е. той области, структура которой максимально близка к структуре монокристалла, и величину *большого периода*, или *периода складывания*. Период складывания равен полной толщине ламели, т. е. сумме высоты кристаллита и удвоенной толщины дефектных областей на поверхностях складывания.

На толщину ламели, размеры кристаллита и степень дефектности граничных слоев монокристалла решающее влияние оказывают условия кристаллизации, в первую очередь степень переохлаждения  $\Delta T$ , равная разности между равновесной температурой плавления поли-

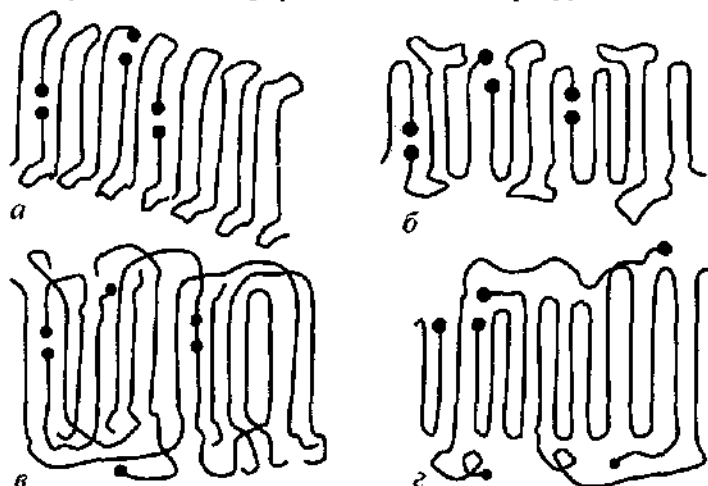


Рис. 3.8. Двумерное схематическое изображение поверхностей складывания в полимерных кристаллах (*а–г* – возможные случаи расположения цепей и их концов на поверхностях складывания).

мера и температурой, при которой проводят кристаллизацию. При степенях переохлаждения около  $15\text{--}20^\circ\text{C}$  или несколько выше кристаллизация приводит к формированию кристаллов, в которых цепи находятся в складчатых конформациях.

Кристаллизация полимеров в условиях, максимально приближающихся к равновесным при очень малых  $\Delta T$  (до  $1^\circ\text{C}$ ), приводит к формированию весьма совершенных монокристаллов, построенных из выпрямленных цепей. Монокристаллы с выпрямленными цепями (так принято называть кристаллы, у которых размер вдоль оси *c*, совпадающий с направлением макромолекулярных цепей, составляет не менее  $2000\text{ \AA}$ ) являются наиболее совершенными формами структуры полимеров.

Так как проведение кристаллизации в условиях, максимально приближающихся к равновесным, приводит к увеличению длины складки, то равновесной (термодинамически предпочтительной) формой следует считать кристаллы с выпрямленными цепями. Образование складчатых конформаций цепей обусловлено только кинетическими факторами.

Кристаллы с выпрямленными цепями получают:

- кристаллизацией под высоким гидростатическим давлением (500–1000 МПа); это повышает температуру плавления полимера и ускоряет кристаллизацию при выбранной очень низкой степени переохлаждения  $\Delta T$ ;

- длительным (в течение нескольких недель) отжигом полимеров вблизи температуры плавления;

- отжигом высокоориентированного (растянутого до 1500%) полимера, например полиэтилена, под высоким давлением (порядка 700 МПа) в области температур, близких к равновесной температуре плавления  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  (см. гл. 4) при данном давлении.

Наиболее важным практическим приемом получения кристаллов, в которых цепи в значительной степени сохраняют выпрямленные конформации, является кристаллизация при охлаждении расплава с одновременным наложением больших напряжений. Возникающие при этом структурные формы, получившие название «шиш-кебабов» (или «шашлыкоподобных» структур), характеризуются наличием длинного фибриллярного центрального ствола (рис. 3.9), образованного молекулами высокой молекулярной массы преимущественно в выпрямленной конформации. На этом стержне; как на зародыше, растут в поперечном направлении ламели, в которых цепи находятся в складчатых конформациях. Аналогичные структуры получают также при кристаллизации некоторых полимеров из растворов при их интенсивном перемешивании.

Получающиеся в различных условиях кристаллизации структурные образования, которые обычно классифицируют как монокристаллы, могут представлять собой разнообразные правильно огранённые морфологические формы, имеющие, как правило, слоистую структуру и состоящие из большого числа единичных пластинчатых образований. К ним относятся террасоподобные кристаллы, монокристаллы в виде полых пирамид различного вида, дендритные образования, аналогичные возникающим при кристаллизации металлов в слитках и т. д. (рис. 3.10, см. вклейку).

Пластины являются первичными структурными элементами, различное расположение которых приводит к огромному разнообразию структурных форм кристаллических полимеров. Так, повышение

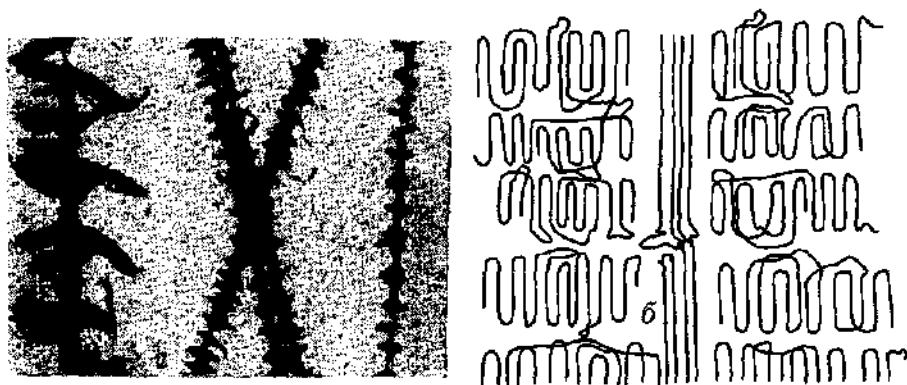


Рис. 3.9. Структурные образования типа «шиш-кебаб» в полиэтилене (а) и схема расположения цепей в них (б).

концентрации раствора, из которого получают кристаллы, или проведение кристаллизации в относительно тонких пленках (до 30 мкм) приводит к дальнейшему развитию структурообразования на основе пластинчатых кристаллов. В таких случаях формируются характерные только для полимеров кристаллические структуры в виде многогранников (их называют *эдритами* и *аксиалитами*) (рис. 3.11, см. вклейку) или овалов (*овоиды*).

По внешнему виду такие структуры напоминают монокристаллы, но гораздо больших размеров: их длина может достигать нескольких миллиметров, а толщина – 1 мкм. Это компактные структуры, образованные множеством (до 100 и более) сложенных определенным образом пластин, которые соединяются вдоль одной оси кристаллитов. Складки цепей образуют в таких структурах реальные поверхности раздела, но ориентация решетки одинакова по всему объему, и вследствие этого такие структуры относят к классу монокристаллов\*. Образования типа эдритов и овоидов по размерам и степени совершенства занимают промежуточное положение между высокорегулярными монокристаллами и сферолитами, представляющими собой высшие структурные формы в кристаллическом полимере.

**Фибриллярные кристаллы.** В условиях, препятствующих формированию пластинчатых монокристаллов (при высоких скоростях испарения растворителя из относительно концентрированного раствора или охлаждения расплава), происходит формирование фибриллярных кристаллов, напоминающих по внешнему виду ленты. Толщина фибриллярных кристаллов обычно 100–200 Å, длина достигает многих микрон.

\* Детальное описание рассмотренных выше морфологических форм и их структурных особенностей можно найти в монографии Ф. Джейла [6].

Некоторые исследователи полагают, что образование фибриллярных кристаллов происходит в результате агрегации свернутых в трубочки пластин. Другие считают, что в процессе формирования фибриллярного кристалла происходит вырождение пластин, так что рост кристалла развивается преимущественно в одном кристаллографическом направлении. Молекулярные цепи в таких фибриллярных кристаллах ориентируются перпендикулярно длинной оси кристалла и находятся в складчатой конформации. Фибриллярные кристаллы получают также при проведении кристаллизации непосредственно в ходе стереоспецифической полимеризации. Формирование тех или иных структур в этом случае определяется соотношением скоростей процесса роста цепи и ее кристаллизации, так что, изменяя это соотношение, получают кристаллы, построенные как из выпрямленных, так и из складчатых цепей.

**Глобулярные кристаллы.** В глобулярных кристаллах узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых (или клубкообразных, глобулярных) конформациях, а взаимное расположение глобул в пространстве вполне регулярно, как в любом монокристалле. Формирование глобулярных кристаллов характерно для биополимеров, поскольку обязательным условием образования такой структуры является очень высокая степень однородности макромолекул по размерам, что достигается именно у биополимеров. Наиболее ярким примером такого рода кристаллов является монокристалл вируса табачной мозаики. Для синтетических полимеров такие кристаллы получены не были.

### Сферолиты [6, 7]

При исследовании многих кристаллических полимеров методом световой микроскопии обнаруживаются структуры, типичный вид которых представлен на рис. 3.12 (см. вклейку). Такие сферически симметричные образования, построенные из радиально расположенных, расходящихся от центра лучей, называют сферолитами.

Сферолиты представляют собой типичные поликристаллические образования, получающиеся в реальных условиях формирования отливок, пленок, волокон и других полимерных изделий на основе кристаллизующихся высокомолекулярных соединений практически всех классов.

Сферолиты растут при кристаллизации полимеров из расплавов или концентрированных растворов высокой вязкости. Размеры сферолитов — от нескольких микрон до долей миллиметра, а в отдельных случаях они достигают значений порядка сантиметра.

Сферолиты построены из кристаллических фибриллярных или пластинчатых структурных элементов (кристаллитов), которые растут ра-



диально из одного общего центра. Макромолекулярные цепи в сферолите расположены перпендикулярно радиусу или во всяком случае образуют с ним угол, не меньший  $60^\circ$ , т. е. расположены тангенциально по отношению к радиусу сферолита.

Наиболее хорошо сферолиты различимы при рассмотрении тонких пленок или срезов полимеров в световом микроскопе в поляризованном свете. Это связано с тем, что сферолитам присуща анизотропия оптических свойств из-за радиальной симметрии их строения. Поэтому показатели преломления света в радиальном и тангенциальном направлениях различны, и в поляризованном свете видны типичные для сферолитов картины двулучепреломления (см. рис. 3.12). Наблюдаемая картина объясняется тем, что ориентация кристаллографических осей в сферолите непрерывно меняется по угловой координате. Этому соответствует такое же непрерывное изменение показателей преломления по отношению к плоскости поляризации падающего света. Поэтому различные области сферолита по-разному пропускают поляризованный свет. Это приводит к возникновению светлой круговой двулучепреломляющей области, пересеченной темной фигурой в форме мальтийского креста, плечи которого параллельны направлениям гашения падающего света. Такие сферолиты называют *радиальными* (см. рис. 3.12, *а* на вклейке). Если значение показателя преломления, измеренного в радиальном направлении, больше, чем в тангенциальном, то такой сферолит называют *положительным*, в противном случае говорят об *отрицательном* сферолите.

Кроме радиальных существуют также *кольцевые* сферолиты (см. рис. 3.12, *б*), характеризующиеся тем, что на картину мальтийского креста накладывается ярко выраженная система чередующихся темных и светлых колец.

В сферолитах радиального типа одна из осей кристаллографической решетки сохраняет постоянное направление по всем радиальным направлениям. Сферолиты кольцевого типа построены из пластинчатых кристаллов, ориентация которых непрерывно меняется вдоль радиуса сферолита. Поэтому направления кристаллографических осей постепенно поворачиваются относительно радиуса, образуя правые или левые спирали. Изменение ориентации происходит в каждом радиальном направлении, что проявляется в возникновении картины чередующихся темных и светлых колец.

Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать сферолиты различного типа. Преимущественная форма кристаллизации в каждом конкретном случае связана со степе-

нью переохлаждения. При малых степенях переохлаждения обычно образуются сферолиты кольцевого типа, при больших – происходит преимущественный рост радиальных сферолитов. Меняя температуру в ходе кристаллизации, можно в пределах даже одного сферолита получить области, типичные для обеих структурных форм, – так называемые смешанные сферолиты.

Процесс образования сферолитных структур включает несколько стадий. Первые две – это образование зародышей кристаллизации, статистически разбросанных по объему образца, и радиальный рост независимых дискретных фибриллярных или пластинчатых кристаллических структур (первичная кристаллизация), происходящий с одинаковой скоростью по всем направлениям. Затем, встречаясь друг с другом, растущие сферолиты продолжают прорастать в еще незакристаллизованные области, заполняя весь объем материала. При этом их границы искажаются, и сферолит принимает форму многогранника, а не сферы. После завершения радиального роста сферолитов наступает заключительная стадия кристаллизации (так называемая вторичная кристаллизация), в течение которой происходит усовершенствование кристаллической структуры сферолита и дальнейшая кристаллизация расплава, оставшегося до этого незакристаллизованным между структурными элементами сферолита.

Таким образом, сферолиты представляют собой сложные поликристаллические образования, составленные из простейших структурных форм. Наличие сферолитов неизбежно влечет за собой увеличение степени дефектности кристаллической структуры по сравнению с возникающей в простейших структурных элементах. При этом сферолитам, естественно, присущи все виды дефектов, характерные для простейших структурных форм, – локальные искажения кристаллографических решеток, неупорядоченные поверхности складывания макромолекулярных цепей и т. п. Кроме того, в сферолите даже после завершения кристаллизации часть материала может остаться аморфной и не войти в кристаллические образования. Эта часть материала тем или иным способом (например, путем травления полимера) может быть выделена из вещества, и, таким образом, она представляет собой истинно аморфную фазу. Макромолекулы в таких областях находятся преимущественно в форме глобул.

Простейшие структурные элементы внутри сферолита, как и сами сферолиты, связаны между собой большим числом межструктурных связей в виде *проходных макромолекул*, пучков макромолекул или закристаллизованных фибриллярных образований, построенных преимущественно из цепей в выпрямленной конформации.

Такие связи образуются, если при кристаллизации макромолекула или несколько макромолекул одновременно входит в разные кристаллиты, находящиеся в одном и том же сферолите или даже в разных сферолитах. Это возможно вследствие очень слабой коррелированности движений далеко отстоящих друг от друга участков цепей. Такие межструктурные связи соединяют как отдельные кристаллиты внутри пластин или фибриллярных кристаллов, так и любые другие элементы структуры полимера (рис. 3.13, см. вклейку). Их образование специфично для полимеров и становится возможным только при достижении некоторой довольно большой молекулярной массы. Например, для полиэтилена образование таких связей возможно только в полимерах, молекулярная масса которых превышает 27 000.

Из всего изложенного выше следует, что в кристаллических полимерах имеется большое многообразие структурных образований самых различных степеней упорядоченности, размеров и формы. Основные структурные элементы кристаллических полимеров и их характерные размеры приведены ниже

|                                       | Наименьший<br>размер, Å | Наибольший<br>размер, Å |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Молекула . . . . .                    | 2–5                     | $10^3$ – $10^5$         |
| Кристаллографическая ячейка . . . . . | 3–5                     | 25–30                   |
| Кристаллит . . . . .                  | 20–100                  | 100–500                 |
| Монокристалл . . . . .                | 100                     | $10^4$ – $10^5$         |
| Эдриты, овоиды . . . . .              | $10^2$ – $10^4$         | $10^4$ – $10^6$         |
| Сферолиты . . . . .                   | $10^5$ – $10^7$         | $> 10^7$                |

### 3.2.2. Ориентированное состояние полимеров

Принципиальная особенность строения полимерных цепей – чрезвычайно резкая анизотропия их продольных и поперечных размеров – приводит к возможности существования специфического для полимеров *ориентированного состояния*. Это состояние характеризуется расположением осей цепных макромолекул (оси с кристаллографической ячейки) преимущественно вдоль одного направления, что приводит к появлению анизотропии свойств материала.

Наиболее распространенным и практически важным способом получения ориентированных полимеров является ориентационная вытяжка, в результате которой неориентированный изотропный полимер одноосно растягивается в несколько (обычно в 5–10) раз при комнатной или повышенных температурах и переходит в новое ориентированное состояние.

Наиболее существенной особенностью ориентированного состояния является тот факт, что структура различных по химическому строению ориентированных материалов оказывается однотипной и характеризуется наличием фибриллярных образований (диаметром примерно 100–200 Å), ориентированных параллельно направлению растяжения (рис. 3.14, см. вклейку). Фибриллы по своему строению гетерогенны – вдоль их оси более или менее регулярно чередуются участки большей (кристаллиты) и меньшей (аморфные прослойки) плотности. Периоды чередования кристаллических и аморфных уча-

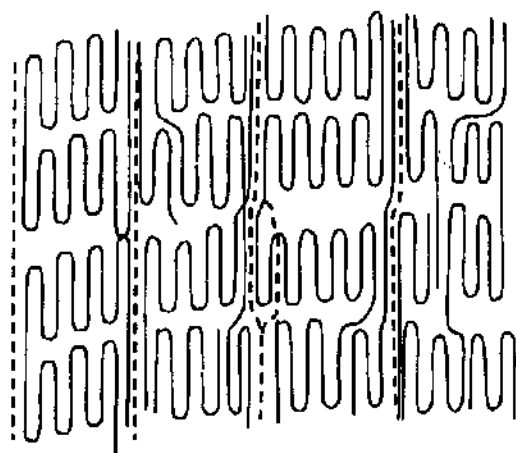


Рис. 3.15. Модель Петерлина строения ориентированных полимеров.

стков вдоль фибрилл ориентированных полимеров, составляющие обычно десятки и сотни ангстрем, легко обнаруживаются по дифракции рентгеновских лучей под малыми углами и получили название «больших периодов».

Цепи макромолекул расположены преимущественно вдоль оси фибрилл (параллельно) и, следовательно, направления большого периода и осей макромолекул совпадают. В этом состоит существенное отличие фибрилл ориенти-

рованного полимера от фибриллярных кристаллов и фибриллярных элементов, из которых построены сферолиты, поскольку в этих структурных элементах цепи располагаются перпендикулярно длинной оси фибрилл.

Предельным случаем ориентированного состояния была бы параллельная укладка всех макромолекул вдоль оси растяжения, однако в реальных полимерах в пределах ориентированного состояния макромолекулы не выпрямляются полностью, а частично сохраняют складчатые конформации, характерные для изотропного состояния полимера.

Наиболее наглядно структура полимеров в одноосно-ориентированном состоянии представляется моделью Петерлина [8], схематически изображенной на рис. 3.15. Основные особенности этой модели состоят в четком разделении структуры на микрофибриллы (на рисунке разделены пунктирной линией) диаметром 100–200 Å; чередовании в продольном направлении кристаллических

блоков, в которых цепи сохраняют складчатые конформации, разделенных менее упорядоченными аморфными прослойками (больших периодов); наличии большого числа внутри- и значительно меньшего числа межфибриллярных проходных цепей. Микрофибриллы объединяются в более крупные фибриллярные элементы, создающие наблюдаемую структуру ориентированного материала.

Для ориентированных полимеров при их растяжении вдоль направления ориентации характерны существенно более высокие значения прочности и модуля упругости, а также более низкая деформируемость по сравнению с изотропными материалами. Это легко объясняется преимущественной ориентацией макромолекул в этом направлении и уменьшением их конформационного набора. Однако все механические характеристики таких полимеров все же остаются существенно ниже теоретически рассчитанных для полностью ориентированного и однородного материала. Причина этого видна из модели строения ориентированных полимеров Петерлина, из которой следует, что при растяжении микрофибрилл вся нагрузка приходится на аморфные прослойки и разрушение (разрыв) материала осуществляется путем разрыва проходных цепей в этих областях. Поскольку основная часть цепей (даже в ориентированном состоянии) находится в складчатой конформации, доля проходных (работающих при нагружении) цепей в слабых сечениях мала.

В то же время существование малого числа межфибриллярных проходных цепей приводит к слабой связанности микрофибрилл между собой. Вследствие этого одноосно-ориентированные полимеры обладают очень низкой прочностью в поперечном направлении и легко расщепляются на отдельные волокна.

Модель Петерлина относится прежде всего к гибкоцепным полимерам. Обязательное наличие складок в их структуре обуславливает невозможность достижения предельной (теоретической) прочности материала. Для максимального приближения к предельным значениям прочности необходимо получать изделия из жесткоцепных полимеров, которые не могут образовывать складок и формируют структуру, в которой все цепи выпрямлены и уложены почти параллельно друг другу, т. е. все цепи оказываются работающими (см. гл. 7).

Ориентированное состояние полимеров имеет основное значение для таких изделий, как волокна и пленки. В первом случае создается одноосно-ориентированное состояние, во втором – в зависимости от назначения пленки характер ориентации может изменяться от строго одноосной до плоскостной.

## 3.2.3. Аморфные полимеры

Для полимеров характерен непрерывный переход по степени упорядоченности от идеального порядка – монокристалла – к абсолютно неупорядоченному состоянию, причем оценка степени упорядоченности может быть различной в зависимости от уровня размеров, для которого ведется наблюдение. Наиболее широко распространена оценка, основанная на применении метода рентгеноструктурного анализа. Опыты показывают, что для многих полимерных систем не наблюдается рефлексов, отвечающих существованию кристаллографической решетки. Такая ситуация имеет место, во-первых, для полимеров, которые в силу тех или иных причин (нерегулярного строения, стерических препятствий и др.) не могут кристаллизоваться. Кристаллический порядок отсутствует в расплавах полимеров, в которых кристаллографическая решетка разрушена тепловым движением. Наконец, в различных кристаллизующихся полимерах быстрым охлаждением может быть сохранена (зафиксирована, заморожена) неравновесная структура, отвечающая состоянию расплава. В последнем случае может быть получен как полностью аморфизованный полимер, так и материал, в котором сосуществуют кристаллические и аморфные области. Во всех перечисленных случаях говорят о некристаллических, или *аморфных*, полимерах.

Количественное описание структуры аморфных полимеров производится с помощью функции радиального распределения межатомных расстояний  $W(R)$ , которая представляет собой относительную вероятность  $W$  нахождения соседних атомов на расстоянии  $R$  от фиксированного атома. Для кристаллического вещества эта функция показана на рис. 3.16, *а*.

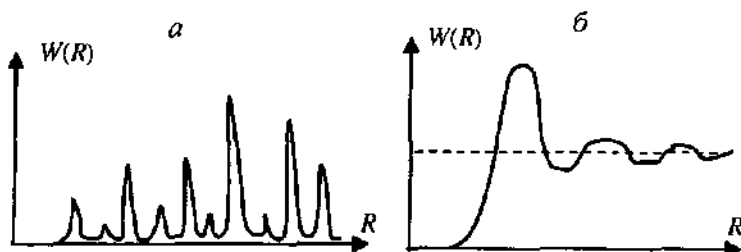


Рис. 3.16. Вид функции  $W(R)$  для кристаллического (*а*) и аморфного (*б*) вещества.

Из него видно, что существуют постоянные (равные периоду кристаллографической ячейки) расстояния между соседними атомами. Эта картина представляет собой отражение существования дальнего

порядка в материале. Для некристаллических полимеров функция радиального распределения становится непрерывной (рис. 3.16, б). Она испытывает несколько затухающих колебаний относительно единицы (пунктирная линия). Максимумы этой функции соответствуют наиболее вероятным межмолекулярным расстояниям, минимумы – расстояниям, на которых соседние атомы встречаются относительно редко. Первый высокий максимум свидетельствует о том, что вероятность упорядоченного расположения первого слоя частиц относительно фиксированной частицы весьма велика, т. е. в аморфных полимерах существует ближний порядок в расположении макромолекул.

Такой порядок существует в любых аморфных жидкостях и связан с флуктуациями плотности, приводящими к существованию упорядоченных роев, или ассоциатов.

Как видно из рис. 3.16 б, высота следующих максимумов функции распределения резко убывает, так что вероятность нахождения атомов соседних молекул на любом расстоянии от выбранного центра становится одинаковой:  $W(R) \rightarrow 1$ . Это отвечает отсутствию дальнего порядка в аморфном веществе.

Положение первого, наиболее интенсивного аморфного гало на рентгенограммах большинства некристаллических полимеров отвечает углам  $\theta$ , которые соответствуют расстоянию  $d$  между рассеивающими центрами, равному 4,5–5 Å, а второго, менее интенсивного – примерно 10 Å. Наличие этих максимумов связано с тем, что макромолекулы, или сегменты макромолекул упаковываются в определенном порядке, укладываясь почти параллельно друг другу.

При различных воздействиях на полимер (отжиге, механической нагрузке, облучении и т. д.) положение этих максимумов может несколько смещаться, а интенсивность – изменяться. Это отражает влияние указанных факторов на структуру некристаллических полимеров и, в свою очередь, приводит к изменению их физико-механических свойств.

Таким образом, основной чертой некристаллических полимеров является наличие ближнего порядка при отсутствии дальнего.

Вместе с тем некристаллическое состояние полимеров нельзя рассматривать как полностью неупорядоченное. Существование определенной степени упорядоченности в пределах аморфного состояния подтверждается рядом косвенных соображений.

Обращает на себя внимание близость значений плотности аморфных и кристаллических полимеров одной и той же химической природы. Так, плотность идеального кристаллического полиэтилена равна

1,0, а аморфного – 0,8 г/см<sup>3</sup>. Это свидетельствует о не слишком различном характере упаковки макромолекул в обоих состояниях.

Наблюдаемые высокие скорости кристаллизации полимеров не могут быть поняты, если считать, что при кристаллизации происходит переход от полностью беспорядочного состояния перепутанных цепей к упорядоченной структуре. Движение участков цепи при «распутывании» макромолекул и их диффузия в чрезвычайно вязком расплаве при подстройке к формирующейся решетке требуют гораздо большего времени, нежели реальная продолжительность кристаллизации. Высокую скорость кристаллизации можно объяснить только, если принять, что в расплаве существуют области упорядоченности. Для их кристаллизации оказывается достаточным лишь небольших сегментальных движений.

К этим соображениям относится и сохранение в расплаве длительное время остатков структуры, существовавшей в кристаллическом полимере ниже температуры плавления. Вследствие этого наблюдается «структурная память», выражающаяся в том, что при повторной кристаллизации рост кристаллитов происходит в точности на тех же местах, где они существовали до плавления. Эти опыты свидетельствуют о сохранении в расплаве высокой степени структурной упорядоченности.

На основании всех перечисленных соображений Каргин, Слонимский и Китайгородский [9] предложили так называемую «пачечную» модель строения аморфных полимеров. Основным элементом в этой модели была «пачка», т. е. набор почти параллельно уложенных макромолекул с большими продольными размерами.

Идеи Каргина и его школы относительно существования определенной степени упорядоченности в пределах некристаллического состояния сохраняют принципиальное значение для понимания особенностей строения и свойств аморфных полимеров (твердых и расплавов); они сыграли плодотворную роль и в развитии последующих представлений.

Однако модель «пачечного» строения в ее первоначальном виде претерпела изменения. Этому в значительной степени способствовало применение темнопольной электронной микроскопии. Этот метод позволяет на электронно-микроскопическом изображении объекта выделить области, отвечающие только определенным брэгговским рефлексам. При этом все поле изображения оказывается темным, и рассматривается только та упорядоченная область, рассеяние потока электронов на которой дает выбранный брэгговский рефлекс.

Использование этого метода показало, что, подобно тому как в кристаллических полимерах складывающиеся на себя цепи образуют кристаллическую пластину, в аморфных полимерах существует ее далекий



аналог – домен размером 30–100 Å. В пределах такого домена прослеживается ближний порядок, выраженный в параллельном расположении цепей, принимающих складчатую конформацию, поэтому в нем вследствие складывания цепей части макромолекул располагаются параллельно друг другу подобно тому, как это происходит в пластинчатом кристалле. Но дефектность (т. е. отклонение от кристаллографического порядка) в домене весьма велика.

Предполагается, что домены связаны между собой проходными цепями и соединены, подобно бусинам, в ожерелье. Такие домены являются переходным типом структуры – от аморфного к кристаллическому состоянию вещества. Кроме них в некристаллическом полимере существуют истинно неупорядоченные области, образованные главным образом концами цепей, частями макромолекул, принадлежащими проходным цепям, макромолекулами низкой молекулярной массы и т. п.



Рис. 3.17. Модель строения аморфного полимера по Йею: Д – упорядоченный домен, МД – междоменная область.

Обнаружение трех основных составляющих структуры некристаллических полимеров (доменов, проходных цепей и неупорядоченных областей) привело Йея [10] к построению модели структуры аморфного полимера, показанной на рис. 3.17.

Домены могут играть роль зародышей кристаллизации, о которых шла речь выше. При этом сам процесс кристаллизации осуществляется таким образом, что домен непосредственно образует кристаллическую пластину и на ее поверхности происходит дальнейшее складывание цепей.

В последнее время представления о надмолекулярной структуре аморфных полимеров получили дальнейшее развитие. Модель Матвеева–Аскадского [12] обосновывает наличие глобулярных структур в аморфных полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии.

Что касается расплавов гибких некристаллизующихся полимеров, то согласно современным представлениям, полимерные цепи в них полностью разупорядочены и подчиняются гауссовой статистике, характерной для идеальной цепи [13]. Этот вывод, следующий из так называемой «теоремы Флори», был теоретически обоснован С.Эдварсом и П. де Женем; он следовал также из результатов компьютерного моделирования [14]. Экспериментально этот вывод был подтвержден с помощью метода нейтронного рассеяния [15].

В самое последнее время, однако, появились данные компьютерного эксперимента для расплавов полиэтилена выше точки плавления, которые показывают существование больших упорядоченных доменов в таком расплаве, где практически все звенья находятся в *транс*-конформации [16]. Авторы интерпретируют эти данные, полученные на самом высокопроизводительном в мире суперкомпьютере, как свидетельство существования зародышей кристаллической фазы выше точки плавления. Вопрос о том, связано ли существование упорядоченных доменов («пачек») с возможностью кристаллизации полиэтилена при понижении температуры, остается в настоящее время открытым.

Об упорядоченной структуре аморфных полимеров свидетельствуют измерения механических, электрических и других свойств.

Результаты этих измерений показывают существование сильной зависимости свойств некристаллических полимеров от их предыстории (термической, механической, предыстории растворения в растворителях разного термодинамического качества и т. п.). Это связано с тем, что аморфное состояние является неравновесным и в пределах его могут быть зафиксированы различные структурные формы, обладающие разными свойствами, подобно тому, как это имеет место для кристаллических полимеров с различной морфологией. Этим же обусловлено изменение свойств некристаллических полимеров во времени, в частности, при отжиге. В этом случае происходит постепенный переход в сторону более равновесных структурных форм, что отражается на измеряемых макроскопических свойствах (прочностных, релаксационных и т. п.) материала.

Измерения характеристик макроскопических свойств некристаллических полимеров свидетельствует также о том, что в их структуре должны сохраняться не только элементы размером в десятки ангстрем, но и существенно более крупные структурные образования. Об этом свидетельствует очень сильное влияние некоторых микродобавок на свойства некристаллических полимеров. Эффективность действия низкомолекулярных добавок, вводимых в полимер в количестве до нескольких долей процента, может быть объяснена их влиянием на относительное перемещение только тех структурных элементов, размер которых достигает величин порядка микрона. Тогда количество вводимых добавок оказывается достаточным, чтобы они смогли распределиться по поверхности таких структурных элементов. Подобные соображения свидетельствуют о возможности агрегации доменов в более крупные структурные образования подобно тому, как происходит рост сферолитов из пластинчатых и фибриллярных кристаллов в кристаллических полимерах. Это

предположение привело к построению новой модели аморфных полимеров, в которой непосредственно постулируется явление образования «наддоменной» структуры вещества [11].

Специфическим и практически важным случаем образования высокоупорядоченной структуры в пределах аморфного состояния полимеров является образование высокоупорядоченной супердоменной структуры в блок-сополимерах. Рассмотрим это явление на наиболее характерном примере блок-сополимеров строения  $A-B-A$ , где  $B$  – блок полибутадиена (или полиизопрена), а  $A$  – блок полистирола. Существенно, что в таких блок-сополимерах длины блоков с довольно высокой точностью постоянны, а блоки одного типа сегрегируются в домен. Расстояния между доменами одного типа определяются длиной блоков другого строения. Из-за постоянства длины блоков типа  $A$  расстояния между блоками типа  $B$  строго постоянны, так что домены, состоящие из сегрегированных блоков  $B$ , образуют квазикристаллическую суперрешетку с характерным периодом порядка 1 мкм. Такая структура очень напоминает структуру глобулярных кристаллов, которая тоже возникает благодаря высокой степени однородности макромолекул по молекулярной массе.

Описанная для блок-сополимеров супердоменная упорядоченная структура типична для микрогетерогенных аморфных полимеров и играет определяющую роль в проявлении физико-механических свойств этих материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М., «Мир», 1972. 239 с.
2. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
3. Фишер Е. Метод дифракции электронов. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Б. Ки. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина и Н.А. Платэ. М., «Мир», 1966, с. 227–260.
4. Cotton I. P. *et al.*, J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, pt. 2, № 42, p. 807 – 815; Kirste K.S., Kruse W.A., Schelton J. Makromol. Chem., 1972, Bd. 162, S. 299–303.
5. Стейн Р. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Б. Ки. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина и Н.А. Платэ. М., «Мир», 1966, с. 131–168.
6. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Л., «Химия», 1968. 552 с.
7. Андрианова Г.П. Физико-химия полиолефинов. М., «Химия», 1974. 240 с.
8. Peterlin A. J. Macromol. Sci., 1973, B, v. 7, № 4, p. 705–727.
9. Каргин В.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. Коллоид, ж. 1957 т. 19, № 2, с. 131–132.

10. Yeh O.S.Y., Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, № 1–2, p. 65–89.
11. Аржаков С.А., Вакеев Н.Ф., Кабанов В.А. Высокомол. соед., 1973, А. т. 15, №5, с. 1154–1167.
12. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Высокомол. соед., т. 28А, № 7, 1986, 1365–1372.
13. П.Ж. де Жен. Идеи скейлинга в науке о полимерах. М., Мир, 1982.
14. A. Baumgartner. Simulation of Polymer Models. In: Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics. Ed. K. Binder, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984, pp. 145–180.
15. J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Piro, J. des Cloizeaux. Macromolecules, 1974, vol. 7, № 6, pp. 863–872.
16. R.H. Gee, N. Lacevic, L.E. Fried. Nature Materials, 2006, vol. 5, pp. 39–43.

## ГЛАВА 4

# ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИМЕРОВ

Для понимания многих технологических процессов переработки полимеров и физико-химических процессов, происходящих при эксплуатации полимерных изделий, необходимо рассмотреть современные взгляды на фазовые состояния полимеров. Они сложились на основе общих представлений о фазовых состояниях, разработанных применительно к низкомолекулярным веществам, и на основе данных о структуре полимеров, изложенных в гл. 3. В данной главе будут рассмотрены представления об агрегатных и фазовых состояниях полимеров, фазовых переходах, особенности упорядоченности полимеров, механизм, кинетика и термодинамика их кристаллизации, соотношение плотности упаковки макромолекул и свободного объема.

### 4.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

#### 4.1.1. Агрегатные и фазовые состояния веществ [1–3]

Различают агрегатные и фазовые состояния веществ. Вещество может находиться в трех *агрегатных* состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки.

Для *газообразного* состояния вещества характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. При температурах, значительно превышающих критическую, расстояния между молекулами в газе достаточно велики, т. е. плотность упаковки молекул мала.

Для *твердого* состояния характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки). Поступательное движение молекул практически отсутствует. Молекулы или группы атомов колеблются около неподвижных центров равновесия с частотой порядка  $10^{13}$ – $10^{14}$  колебаний в секунду. Малой подвижностью молекул или атомов объясняется сопротивление твердого тела изменению формы – его твердость.

*Жидкое* агрегатное состояние занимает промежуточное положение между газообразным и твердым. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки – к твердым телам. Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение. Поэтому жидкость легко меняет форму: течет под влиянием небольших напряжений.

Различие в подвижности молекул обуславливает разный механизм диффузии в жидком и твердом состояниях. Для жидкого и газообразного состояний характерен так называемый групповой механизм диффузии, заключающийся в том, что молекула перемещается вместе с соседними молекулами, которые могут одновременно раздвигаться и предоставлять место другим молекулам. В твердых телах диффузия осуществляется только путем элементарных перескоков атомов на соседние свободные места, которые всегда имеются в теле вследствие несовершенства строения реальных кристаллов. Поэтому диффузия в твердых телах протекает значительно медленнее, чем в жидкостях и газах. Коэффициент диффузии при испарении веществ изменяется незначительно, а при плавлении – в сотни тысяч раз.

Плотность упаковки молекул в жидком и твердом состояниях примерно одинакова и резко отличается от плотности упаковки газов (при обычных условиях). Поэтому при плавлении кристаллического вещества плотность его изменяется всего на несколько процентов, а при конденсации паров – в тысячи раз. Плотность упаковки молекул – это основной признак, приближающий жидкость к твердому телу и резко отличающий ее от газа. Вследствие плотной упаковки для жидкости характерно сильное взаимодействие между молекулами.

Чтобы иметь ясное представление о *фазовом* состоянии вещества, необходимо рассмотреть понятие *фаза*. Существует структурное и термодинамическое понимание термина «фаза». В термодинамике фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других ее термодинамических свойствах. С точки зрения структуры фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное.

*Кристаллическое фазовое состояние* характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в расположении атомов или молекул. *Дальним порядком* называется порядок, наблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни и тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях. Дальний порядок в одном измерении имеет идеальная молекулярная цепь полимера, в которой закономерно повторяется одно и то же звено. Кристаллы представляют собой структуры с дальним порядком в трех измерениях (идеальная кристаллическая решетка).

*Жидкое фазовое состояние* характеризуется отсутствием кристаллической решетки; его часто называют *аморфным*. В этом состоянии плотность упаковки молекул или атомов примерно такая же, как и в кристаллическом. Поскольку молекулы или атомы вплотную прилегают друг к другу, произвольное их расположение невозможно. В аморфном состоянии наблюдается ближний порядок, т. е. такой, который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул. Вблизи данной молекулы ее соседи могут быть расположены в определенном порядке, а на небольшом расстоянии от нее этот порядок уже отсутствует.

Ближний порядок в жидкостях обнаруживается рентгенографически и проявляется во флуктуациях плотности (отклонения плотности от среднего значения), образовании упорядоченных «сисботактических групп», или «роев» молекул, ассоциатов.

Рентгеноструктурные исследования простых жидкостей, с помощью которых в них были обнаружены упорядоченные образования, долгое время давали основание предполагать существование квазикристаллической структуры жидкости. В настоящее время от таких представлений отходят. Наблюдается тенденция к проведению аналогии между жидкостью и газом, тем более, что в газах вблизи критической температуры рентгенографически также обнаружен ближний порядок в расположении молекул.

В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температурах выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества (например, обыкновенное силикатное стекло, канифоль и др.). Поскольку силикатное стекло не имеет кристаллической решетки, принято все твердые аморфные тела называть *стеклообразными* или *стеклами*. Как стеклообразные, так и кристаллические тела находятся в твердом агрегатном состоянии и сильно не различаются по подвижности молекул.

Из всего изложенного следует, что газообразные агрегатное и фазовое состояния практически совпадают. Твердому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное). Жидкому фазовому состоянию могут отвечать два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

#### 4.1.2. Фазовые переходы [4]

*Фазовыми переходами* называются переходы из одного фазового состояния в другое, т. е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Рассмотрим это на примере однокомпонентных систем.

**Фазовые переходы первого рода.** В условиях равновесия сосуществуют две фазы, и молярные свободные энергии Гиббса \* вещества в обеих фазах равны ( $G_I = G_{II}$ ). Следовательно, разность  $\Delta G$  фазового перехода равна нулю, а ее первые производные по температуре и давлению

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

испытывают в момент перехода скачок. Поэтому сам переход и получил название перехода первого рода.

Скачок испытывают энтропия  $S$  и объем  $V$ . Скачок энтропии  $\Delta S$  — это энтропия перехода; в условиях равновесия она связана с теплотой, или энтальпией, перехода соотношением  $T\Delta S = \Delta H$ . Следовательно, переходы первого рода сопровождаются скачком энтальпии, т. е. тепловым эффектом. Поскольку скачок испытывают энтальпия и объем, а они связаны с внутренней энергией соотношением  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , то испытывает скачок и внутренняя энергия. Таким образом, *фазовым переходом первого рода называется переход, сопровождающийся изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом*. К таким переходам относятся процессы кристаллизации, плавления, конденсации, возгонки.

**Фазовыми переходами второго рода** называются переходы, при которых изменение фазы сопровождается непрерывным изменением внутренней энергии, энтальпии, объема и энтропии, т. е. теплота не выделяется и не поглощается. Но вторые производные свободной энергии по температуре и давлению

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_P}{T}$$

испытывают скачок. Отсюда и название — переход второго рода.

Следовательно, скачкообразно изменяются теплоемкость вещества, его термический коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость.

Примеры таких переходов — переход жидкого гелия I в жидкий гелий II, многие превращения в кристаллах, переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние и др.

## 4.2. ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ [3]

Полимерные вещества имеют большую молекулярную массу, и, следовательно, их температуры кипения должны быть очень высокими.

---

\* В учебной и научной литературе величину  $G$  называют также энергией Гиббса, потенциалом Гиббса, изобарно-изотермическим (изобарным) потенциалом.



При нагревании полимеры разлагаются, причем температуры их разложения всегда намного ниже температур кипения. Поэтому полимерные вещества не могут быть переведены в газообразное состояние и могут находиться только в конденсированном состоянии – жидком или твердом.

Рассмотрим теоретически возможность образования упорядоченной структуры полимера. Понятия ближнего и дальнего порядка определяются соотношением между расстоянием, на которое распространяется этот порядок, и размерами упорядочивающихся элементов. У низкомолекулярных веществ такими элементами являются молекулы, атомы или ионы. В полимере существуют два типа структурных элементов – звенья и цепи. Поэтому при рассмотрении ближнего или дальнего порядка следует указать, по отношению к какому из этих элементов создается упорядоченное состояние.

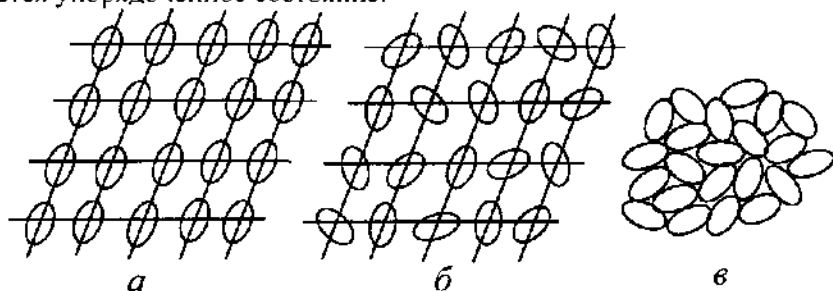


Рис. 4.1. Различные варианты упаковки цепных молекул (овалом обозначена проекция звена цепи полимера):

а – дальний порядок размещения и цепей, и звеньев в трех измерениях; б – упорядоченное расположение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений (оси цепей образуют правильную решетку, звенья расположены беспорядочно); в – «жидкостное» расположение цепей (дальний порядок расположения звеньев вдоль каждой цепи и ближний порядок расположения самих цепей).

На рис. 4.1 схематически показаны три возможные степени упорядоченности длинных цепей и звеньев [5]. Видно, что кристаллическая структура полимера создается при наличии дальнего трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (рис. 4.1, а). В этом случае строение упорядоченных участков можно характеризовать параметрами элементарной ячейки так же, как для низкомолекулярных кристаллов (см. гл. 3). Но высокая степень порядка может наблюдаться и при отсутствии кристаллической решетки, т. е. в аморфном состоянии в том случае, когда длинные цепи распрямлены и взаимно ориентированы (рис. 4.1, б). Следовательно, у полимеров высокая степень упорядоченности может достигаться двумя путями: кристаллизацией или взаимной ориентацией цепей при отсутствии ориентации звеньев (см. гл. 3). Эти два вида упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии дальний порядок в расположении

цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии ближний порядок в расположении цепей может быть весьма совершенным. Такие явления наблюдаются и у низкомолекулярных веществ: известны, например, очень дефектные кристаллы и хорошо упорядоченные жидкости. Однако достаточно совершенный ближний порядок принципиально отличается от мало совершенного дальнего порядка. Кристаллизация полимера – это фазовый переход. Ориентация цепей, не сопровождающаяся ориентацией звеньев, т. е. переход от состояния, представленного на рис. 4.1, *в* к состоянию, показанному на рис. 4.1, *б*, не является фазовым переходом; полимер остается аморфным.

### 4.3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Поскольку твердые тела могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии, существуют два принципиально возможных пути перехода из равновесного жидкого состояния в твердое: кристаллизация и стеклование.

*Кристаллизация* – это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т. е. процесс образования новой фазы. Кристаллизация является фазовым переходом первого рода.

*Стеклование* – это процесс перехода легкоподвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т. е. с сохранением ближнего порядка; следовательно, стеклование не является фазовым переходом.

Полимеры при охлаждении могут кристаллизоваться и стекловаться. При этом следует различать два понятия: *кристаллический* полимер, находящийся при данных условиях в кристаллическом состоянии, и *кристаллизующийся*, т. е. способный к кристаллизации.

При охлаждении расплавленных некристаллизующихся полимеров при определенной температуре, характерной для данного полимера, он переходит в твердое стеклообразное состояние, которое является единственно возможным для него твердым состоянием. Это обычно происходит в некотором интервале температур, составляющем 10–20°C, в котором постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твердого тела. Средняя температура этой области называется *температурой стеклования* ( $T_g$  или  $T_d$ ).

Процесс кристаллизации полимеров часто происходит очень медленно, так как требуется время для перестройки макромолекул. Если кристаллизующийся полимер охлаждать очень быстро, то он не успевает закристаллизовываться и переохлаждается. При определенных температурах – значительно ниже температуры кристаллизации – такой полимер также стеклуеться, т. е. переходит в стеклообразное состояние. Следовательно, его  $T_g < T_{кр}$ .

*Стеклообразное* состояние полимера характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствуют. При нагревании выше  $T_g$  начинают проявляться крутильные колебания звеньев, цепь приобретает способность изгибаться (см. гл. 2). Это состояние аморфного полимера называется *высокоэластическим* (см. гл. 5).

При дальнейшем нагревании линейного полимера реализуется подвижность цепи как целого, полимер может течь, т. е. он переходит в *вязкотекучее* состояние. Это происходит в некоторой области температур, средняя температура которой называется *температурой текучести* ( $T_f$ ).

Эти три состояния аморфных полимеров называются *физическими* состояниями. Низкомолекулярные аморфные вещества могут находиться в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях. Специфическим для них является высокоэластическое состояние. Эти три физических состояния возможны и у кристаллизующихся полимеров.

Твердому агрегатному состоянию полимера могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное). Аморфному фазовому состоянию может соответствовать несколько физических состояний.

#### 4.3.1. Способность полимеров к кристаллизации

Способность полимеров к кристаллизации зависит от регулярности их цепи и возможности образования ими плотной упаковки.

**Регулярность цепи полимера.** Кристалл должен иметь дальний порядок в трех измерениях, одно из которых в полимере совпадает с осью макромолекулы. Следовательно, в этом направлении должен существовать дальний порядок, т. е. сама цепь должна быть построена достаточно регулярно. Действительно, полимеры, обладающие регулярно построенными цепями, при определенных условиях кристаллизуются. Иногда даже заметная нерегулярность в цепях может не препятствовать процессу кристаллизации, но атактические полимеры не кристаллизуются ни при каких условиях.

**Плотность упаковки молекул.** Одним из важнейших принципов кристаллохимии является принцип плотнейшей упаковки, согласно которому наиболее вероятной и, следовательно, наиболее устойчивой структуре соответствует плотная укладка ионов, атомов или молекул в кристалле. При этом остается наименьшее по объему свободное пространство между этими частицами. Как и низкомолекулярные органические вещества, полимеры подчиняются принципу плотной упаковки,

и в кристаллической решетке макромолекулы должны быть уложены как можно плотнее. Существует несколько возможностей образования плотной упаковки полимерных цепей.

Первая – это кристаллическая структура, построенная по принципу плотной упаковки шаров. Такие кристаллические образования наблюдаются у глобулярных белков, глобулы которых остаются устойчивыми даже при непосредственном контакте друг с другом. Возможность образования кристаллической структуры при этом обусловлена одинаковым размером всех шаров, что связано с мономолекулярностью природных высокомолекулярных соединений.

Вторая возможность образования плотной упаковки – это упаковка спиралевидных макромолекул. В этом случае выпуклость одной спирали входит во впадину другой.

Третья возможность – это упаковка длинных распрямленных цепей. В этом случае существенна конфигурация цепи: боковые заместители не должны препятствовать правильной укладке соседних цепей. При наличии больших разветвлений кристаллизация затруднена. Однако достаточно длинные заместители в гребнеобразных полимерах сами могут образовывать ориентационный, жидкокристаллический порядок (см. гл. 15).

Наконец, имеется еще одна возможность кристаллизации полимера, когда длинные макромолекулы складываются и образуют монокристаллы (см. гл. 3).

Для осуществления кристаллизации необходимы условия, обеспечивающие подвижность звеньев цепи. С этой точки зрения интересной представляется роль теплового движения, которое влияет на процесс кристаллизации двояким образом: с одной стороны, при нагревании увеличивается скорость перемещения элементов структуры, что способствует кристаллизации, с другой стороны, расстраивается установившийся порядок, и кристаллы разрушаются. Тепловое движение больших линейных молекул полимеров ничтожно мало, и скорость их кристаллизации зависит главным образом от теплового движения звеньев, т. е. от гибкости цепи.

В области температур, в которой гибкость цепи слишком велика, интенсивное тепловое движение нарушает ориентацию звеньев, и образование кристаллов невозможно. Поэтому для кристаллизации полимер следует охладить до температуры, при которой движение звеньев не препятствует их ориентации, т. е. до температуры кристаллизации.

Однако слишком сильное охлаждение полимера может привести к тому, что энергия теплового движения окажется недостаточной для перегруппировки звеньев. Обычно это происходит ниже температуры стеклования полимера, когда тепловое движение звеньев незначительно. Следовательно, кристаллизация каждого полимера возможна только

в определенном, характерном для него интервале температур, где обеспечивается *оптимальная гибкость цепи*: от температуры стеклования до температуры плавления.

Если расплав кристаллизующегося полимера быстрым охлаждением был переведен в стеклообразное состояние, то для кристаллизации его следует нагреть выше температуры стеклования. Например, температура стеклования изотактического полистирола около 100°C. Ниже этой температуры он не кристаллизуется, выше 100°C образуются кристаллы, которые плавятся при 220°C.

Если кристаллизация происходит из раствора, то большую роль играет растворитель, присутствие которого способствует увеличению подвижности звеньев и макромолекул. Но, кроме этого, большое значение имеет взаимодействие растворителя с определенными группами или участками цепи полимера. В ряде случаев сходство структуры растворителя со структурой звена полимера способствует кристаллизации. Например, поливиниловый спирт лучше кристаллизуется из глицеролевых или глицериновых растворов, чем из воды [6].

#### 4.3.2. Механизм и кинетика кристаллизации [7,8]

Механизм кристаллизации полимеров тот же, что и низкомолекулярных веществ. Он заключается в образовании в аморфной жидкой фазе зародышей кристаллизации и в их росте. Такой механизм называется *механизмом нуклеации*.

**Зародышеобразование.** Полагают, что при быстром охлаждении расплава полимера до некоторой температуры ниже температуры плавления происходит хаотическое зародышеобразование, т. е. по всему объему в случайных местах возникают зародыши кристаллизации. Различают *гомогенное* и *гетерогенное* зародышеобразование.

*Гомогенное зародышеобразование* заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже температуры плавления ( $T_{пл}$ ). Пока не будет достигнут критический размер агрегатов, агрегация обратима, т. е. образовавшиеся агрегаты разрушаются под действием теплового движения. При достижении критического размера агрегатов агрегация становится необратимой. Зародыши могут появляться либо мгновенно в начальный момент кристаллизации, как только достигается заданная температура, либо возникновение зародышей может происходить в жидкой фазе на протяжении всего процесса кристаллизации. В первом случае число зародышей не зависит от времени. Во втором случае существует зависимость

$$n = v_z t \quad (4.1)$$

где  $n$  – число зародышей в момент времени  $t$  в единице объема;  $v_z$  – скорость зародышеобразования.

Гетерогенное зародышеобразование происходит благодаря наличию в жидкой фазе случайных примесей, хаотически распределенных по объему или находящихся на поверхности сосуда.

**Рост зародышей.** Образовавшиеся зародыши начинают расти. Принято считать, что рост зародышей может быть одномерным, двумерным или трехмерным. При этом образуются соответственно стержни, диски или сферы. Линейные размеры  $r$  растущих кристаллических образований увеличиваются во времени, и полагают, что

$$r = v_p t \quad (4.2)$$

где  $v_p$  — скорость роста.

Уменьшение удельного объема, %

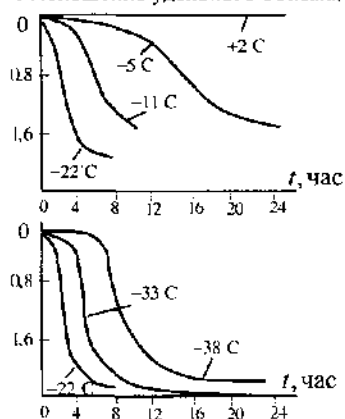


Рис. 4.2. Изменение удельного объема натурального каучука во времени при разных температурах.

характерном для каждого полимера, уменьшение объема при кристаллизации происходит быстро, а при более низких и более высоких температурах объем полимера изменяется значительно медленнее [9].

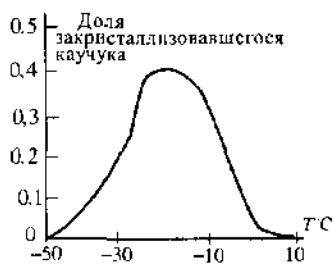


Рис. 4.3. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры

В конечном счете растущие элементы сталкиваются, и в местах их соприкосновения рост прекращается: вся масса превращается в новую фазу. Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста.

**Скорость кристаллизации.** Основные данные о скорости кристаллизации полимеров были получены на основании dilatометрических измерений, т. е. измерений объема полимера во времени при постоянных температурах. Типичные графики таких изменений приведены на рис. 4.2. Из рисунка следует, что в определенном интервале температур, характерном для каждого полимера, уменьшение объема при кристаллизации происходит быстро, а при более низких и более высоких температурах объем полимера изменяется значительно медленнее [9]. Пользуясь этими данными, можно построить кривую зависимости скорости кристаллизации полимера от температуры. Эта кривая для натурального каучука представлена на рис. 4.3. Из рисунка отчетливо видно, что скорость кристаллизации изменяется с температурой по кривой с максимумом, который, например, для натурального каучука соответствует  $-25^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре весь процесс

кристаллизации заканчивается за 5 ч \*.

Характер такой зависимости обусловлен двумя факторами, действующими в противоположном направлении: образованием зародышей и их разрушением под влиянием теплового движения. При достаточно высокой температуре, когда тепловое движение дезориентирует любые упорядоченности, скорость образования устойчивых зародышей кристаллизации равна нулю, и она возрастает при понижении температуры. Но это возрастание происходит до определенной температуры, начиная с которой резко увеличивается вязкость системы.

Это препятствует переупаковке молекул, необходимой для образования порядка. При температуре  $-50^{\circ}\text{C}$ , т. е. на  $20^{\circ}\text{C}$  выше температуры стеклования натурального каучука, скорость его кристаллизации становится очень малой. Это характерный случай переохлаждения аморфного вещества, поскольку при такой температуре подвижность цепей и звеньев слишком мала, чтобы могли образоваться кристаллы.

Представленная зависимость отчетливо иллюстрирует положение, высказанное выше о том, что кристаллизация полимера возможна только в области температур от  $T_c$  до  $T_{кр}$ . Кристаллизация застеклованного полимера невозможна, и стеклообразное состояние, являясь в термодинамическом смысле состоянием неравновесным, может существовать практически сколь угодно долго.

Скорость кристаллизации полимеров хорошо описывается уравнением Авраами, выведенным им для низкомолекулярных веществ:

$$a = 1 - e^{-k_0 t^n} \quad (4.3)$$

где  $a$  — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению ко времени  $t$ ;  $n$  — константа, характеризующая для данного вещества тип зародышеобразования и тип растущих структур, которая может принимать значения от 1 до 4;  $k_0$  — константа скорости процесса.

Представления, развитые Авраами, применимы и к полимерам. Несмотря на то, что полимеры полностью не закристаллизованы, уравнение (4.3) достаточно хорошо описывает кинетику их изотермической кристаллизации, если под  $a$  подразумевать закристаллизованную часть полимера.

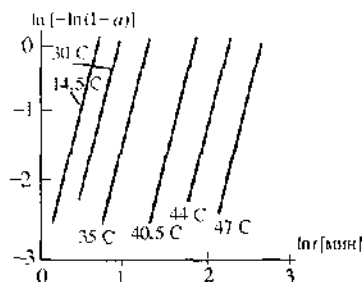


Рис. 4.4. Графики в координатах уравнения Авраами для процесса кристаллизации фракционированного полиэтилена-адилината при разных температурах.

\* Это следует учитывать при хранении натурального каучука, так как переработка закристаллизованного каучука весьма затруднительна.

Если уравнение (4.3) дважды прологарифмировать, то получим:

$$\ln [-\ln (1-a)] = \ln k_0 + n \ln t \quad (4.4)$$

Следовательно, в координатах  $\ln[-\ln(1-a)] = f(\ln t)$  получается прямая линия (рис. 4.4), из наклона которой можно определить значение  $n$ , а из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, – значение константы  $k_0$ .

Величина  $(1-a)$  представляет собой долю непревращенного жидкого полимера; в случае дилатометрических определений

$$1-a = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \quad (4.5)$$

где  $h_t$  – высота мениска жидкости в момент времени  $t$ ;  $h_0$  и  $h_\infty$  – высоты менисков соответствующие началу и концу процесса.

### 4.3.3 Термодинамика плавления и кристаллизации [7–12]

Кристаллизация – процесс перехода полимера из неупорядоченного состояния в упорядоченное. Плавление – это обратный процесс перехода полимера из упорядоченного состояния в состояние жидкого расплава. Плавление полимеров обычно рассматривают как фазовый переход первого рода. Однако вследствие своеобразного строения полимеров этот переход имеет специфические особенности. Так, если у низкомолекулярных тел плавление протекает в узком интервале температур, то для полимеров температурный интервал плавления очень велик и может достигать 100°C.

Основная информация о плавлении полимеров, так же как об их кристаллизации, была получена из данных по дилатометрии. Так, при медленном нагревании закристаллизованного полимера, помещенного в дилатометр, можно следить за изменением его объема. Типичная зависимость объема от температуры представлена на рис. 4.5. Видно, что изменение объема полимера происходит в широком интервале температур. При этом постепенно уменьшается степень кристалличности полимера.

Процесс постепенного уменьшения степени кристалличности полимера называется *частичным плавлением*, а температура, при которой полностью исчезают следы кристалличности, – *равновесной температурой плавления* ( $T_m^\circ$ ).

Температурный интервал частичного плавления зависит от химической структуры полимера и предыстории образца, в частности, от условий кристаллизации. Последнее иллюстрирует рис. 4.6 [9].

Если образец натурального каучука закристаллизовать при температурах от –25 до –45°C, то плавление его полностью заканчивается при 0°C. Образцы, закристаллизованные при –5°C, плавятся в интервале температур от –5 до +10°C. Образцы, длительно находившиеся в закристаллизованном состоянии, могут плавиться и при более высоких температурах, например при 40°C.



Плавление других кристаллических полимеров напоминает плавление натурального каучука, но в отличие от него, например, температура плавления полиэтилена меньше зависит от его температуры кристаллизации.

Причин частичного плавления полимеров несколько. Одной из них может быть наличие в полимере кристаллов разного размера. Известно, что при дроблении вещества возрастает свободная поверхностная энергия, которая особенно велика у малых по размеру кристаллов. Поэтому они плавятся при температурах более низких, чем крупные кристаллы. Частичное плавление обнаружено и для полимерных монокристаллов, имеющих ламелярное строение (см. гл. 3). Это объясняется результатом диффузного плавления граней ламелярных кристаллитов, образованных складками макромолекул, и постепенного продвижения границы плавления внутрь кристаллита.

Температура плавления таких кристаллов связана с размером складки  $L$  соотношением

$$T_{пл} = T_{пл}^{\infty} \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{пл} L d_k} \right) \quad (4.6)$$

где  $\sigma$  – поверхностная энергия;  $\Delta H_{пл}$  – удельная теплота плавления;  $d_k$  – плотность кристалла.

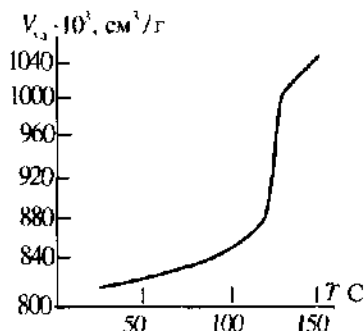


Рис. 4.5. Изменение удельного объема при плавлении полимеров с температурой.

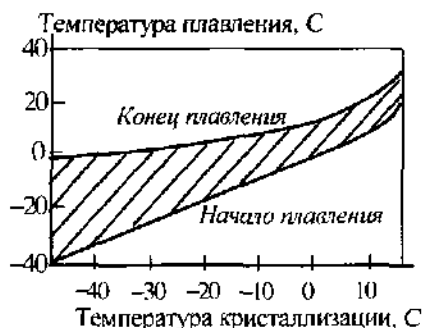


Рис. 4.6. Температура плавления кристаллического каучука как функция температуры кристаллизации.

Из соотношения (4.6) следует, что по мере увеличения размера кристаллов  $T_{пл}$  возрастает, и самая высокая температура плавления должна наблюдаться у кристаллов больших размеров. Следовательно, равновесная температура плавления – это температура плавления равновесных полимерных кристаллов бесконечно большого размера. Она может быть определена из графика зависимости экспериментально измеренной  $T_{пл}$  от  $1/L$  путем экстраполяции прямой к  $1/L = 0$ , т. е. на  $L \rightarrow \infty$  (рис. 4.7).

Другой метод определения равновесной  $T_{пл}^0$  состоит в построении графической зависимости экспериментально наблюдаемых значений  $T_{пл}$  и  $T_{кр}$ . Эта зависимость обычно прямолинейна (рис. 4.8). Минимальное значение температуры плавления в каждом случае должно равняться температуре кристаллизации, так как данный образец не может плавиться ниже собственной  $T_{кр}$  (прямая 1 на рис. 4.8). Зависимость наблюдаемой температуры плавления от температуры кристаллизации выражается прямой 2. Пересечение прямых дает значение равновесной температуры плавления  $T_{пл}^0$ . Равновесные значения  $T_{пл}^0$ , определенные обоими методами, совпадают. Так, для полиэтилена  $T_{пл}^0$  равна 145,5°C.

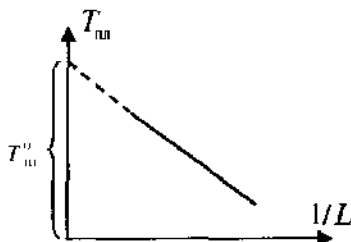


Рис. 4.7. Зависимость наблюдаемой температуры плавления  $T_{пл}$  от размера складки монокрystalла полимера.

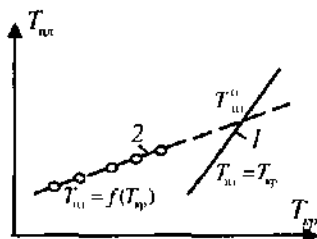


Рис. 4.8. Зависимость наблюдаемой температуры плавления от температуры кристаллизации.

Температуры и теплоты кристаллизации часто определяют с помощью метода дифференциально-термического анализа (ДТА), принцип которого состоит в подводе (или отводе) тепла к образцу (или от образца) с заданной скоростью и в сравнении температуры образца с температурой эталона. Схематически результаты опыта представлены на рис. 4.9. В отсутствие фазовых превращений температуры образца и эталона изменяются одинаково, т. е. разность между ними  $\Delta T = 0$  или постоянной величине. При фазовых превращениях на кривой зависимости  $\Delta T = f(T)$  появляются пики.

При нагревании полимер плавится, тепло поглощается, и появляется эндотермический пик; при охлаждении происходит кристаллизация полимера, и появляется экзотермический пик. Положение пиков по оси температур дает информацию о температурах кристаллизации ( $T_{кр}$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ). Отчетливо видно, что  $T_{кр} < T_{пл}$ , т. е. кристаллизация всегда происходит при переохлаждении. Площадь под пиками отвечает теплоте

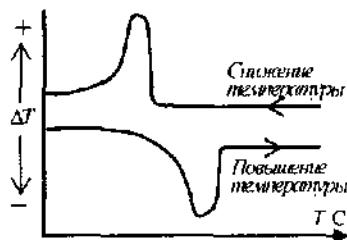


Рис. 4.9. Типичная термограмма (эндотермический и экзотермический пики плавления и кристаллизации).

фазовых превращений, и она одинакова при  $T_{кр}$  и  $T_{пл}$ .

Наилучшую информацию о теплотах плавления и кристаллизации полимера дает калориметрический метод [9], с помощью которого можно также судить и о скорости кристаллизации. О доле закристаллизовавшегося полимера судят по степени завершенности теплового потока.

Абсолютное значение равновесной температуры плавления  $T_{пл}^0$  связано с энтальпией и энтропией плавления известным термодинамическим соотношением:

$$T_{пл}^0 = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл} \quad (4.7)$$

Значения этих параметров для некоторых полимеров приведены в табл. 4.1, из которой видно, что корреляции между температурой и теплотой плавления не существует. Так, полимеры могут иметь очень высокие теплоты плавления и сравнительно низкие температуры плавления.

Низкие значения  $T_{пл}$  обычно связаны с повышенной гибкостью цепей и возможностью образования большого числа конформаций в расплаве. Это обуславливает высокие значения энтропии плавления. В тех случаях, когда энтропия плавления мала, наблюдаются высокие температуры плавления.

Таблица 4.1. Термодинамические параметры плавления некоторых полимеров [11]

| Полимер                                  | $T_{пл}^0$ , °C | $\Delta H_{пл}$ , кДж/моль | $\Delta S_{пл}$ , Дж/(моль·К) |
|------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-------------------------------|
| Полиэтилен                               | 145,5           | 4,0                        | 9,8                           |
| Полипропилен                             | 176             | 10,9                       | 24,3                          |
| цис-1,4-Полиизопрен (натуральный каучук) | 28              | 4,4                        | 14,7                          |
| транс-1,4-Полиизопрен (гуттаперча)       | 74              | 12,7                       | 36,9                          |
| Полистирол изотактический                | 239             | 8,4                        | 16,3                          |
| Полидекаметиленсебацинат                 | 80              | 50,3                       | 142,5                         |
| Полидекаметилентерефталат                | 138             | 46,1                       | 113,1                         |

#### 4.3.4. Температура плавления и строение макромолекулы [12]

Температура плавления полимера, так же как и низкомолекулярного вещества, зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия (энергии когезии) и внутренней подвижности молекул, т. е. способности их к конформационным превращениям.

Согласно современным представлениям, кристалл плавится, если амплитуда колебания атомов или молекул, увеличивающаяся с повышением температуры, достигает критической величины, определяемой расстоянием между соседними молекулами. Это происходит при тем-

температуре плавления, которая тем выше, чем больше энергия когезии и чем меньше внутренняя подвижность молекул, т. е. чем меньше гибкость цепи. Первый фактор связан с энтальпией, второй – с энтропией плавления, от соотношения которых зависит  $T_{пл}^0$ .

Об энергии межмолекулярного взаимодействия можно судить по значениям энергии когезии атомных группировок, о гибкости цепи – по величинам потенциальных барьеров вращения (см. гл. 2). В каждом конкретном случае  $T_{пл}^0$  определяется соотношением этих величин. Проиллюстрируем это примерами.

1. Так, политетрафторэтилен имеет температуру плавления 330 °С, а полиэтилен – 145,5 °С. Низкомолекулярные фторпарафины плавятся также при более высоких температурах, чем соответствующие им парафины. Энергии когезии групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$  очень близки и не могут обусловить такие различия в температурах плавления. В то же время потенциальный барьер вращения в молекуле  $\text{CF}_3\text{—CF}_3$  больше, чем в молекуле  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  (18,3 по сравнению с 12,6 кДж/моль). По-видимому, эта разница сохраняется и у полимеров, и  $T_{пл}^0$  полиэтилена ниже  $T_{пл}^0$  политетрафторэтилена вследствие большей гибкости его цепи.

2. Плавление диеновых полимеров также соответствует закономерностям, наблюдаемым при плавлении их мономерных аналогов. Например, *цис*-изомеры производных этилена более легкоплавки по сравнению с *транс*-изомерами. Поэтому *транс*-1,4-полиизопрен (гуттаперча) плавится при более высоких температурах, чем *цис*-1,4-полиизопрен (натуральный каучук). Температура плавления *цис*-1,4-полибутадиена равна 1 °С, а *транс*-1,4-полибутадиена составляет 148 °С. По-видимому, более низкие температуры плавления обусловлены большей гибкостью цепи полимера.

3. Влияние внутренней подвижности молекул на  $T_{пл}$  вещества можно проиллюстрировать на примере низкомолекулярных полифениленов. Так, в молекуле поли-*n*-фенилена, несмотря на возможность крутильных колебаний отдельных колец вокруг направления связи  $\text{C—C}$ , число конформаций невелико и цепь относительно жесткая. Если кольца связаны в мета-положении, то число конформаций, которые цепь может принять, увеличивается. Этим объясняется, почему  $T_{пл}$  *n*-пентафенилена (395 °С) значительно выше  $T_{пл}$  *m*-пентафенилена (112 °С).

4. Сильное влияние гибкости цепи на температуры плавления наблюдается у простых полиэфиров. При замещении группы  $\text{CH}_2$  в цепи полимера на атом кислорода или серы температура плавления снижается, несмотря на увеличение энергии когезии. Это относится и к мономерам, и к полимерам. Все простые полиэфиры имеют более низкие  $T_{пл}$

по сравнению с полиметиленом, что обусловлено незначительной величиной потенциального барьера вращения вокруг направления связей  $C-O-C$  и  $C-S-C$  и зависящей от этого повышенной гибкости цепей простых полиэфиров. При большом содержании серы превалирующую роль начинает играть энергия когезии, и  $T_{пл}$  повышается.

5. Сложные алифатические полиэфиры плавятся также при более низких температурах, чем полиметилен, несмотря на наличие полярных групп  $O=C-O$ , способных к образованию сильных межмолекулярных связей. Интересно, что и низкомолекулярные сложные эфиры, например дибутиладипинат и бутилвалерат, имеют более низкие температуры плавления, чем соответствующие углеводороды. В то же время мономерные кетоны плавятся при несколько более высоких температурах. Все эти факты свидетельствуют о том, что низкие температуры плавления сложных полиэфиров обусловлены наличием в цепях связей  $C-O-C$ , повышающих гибкость.

Если по какой-либо причине вращение вокруг направления связи  $C-O-C$  затруднено, температура плавления повышается. Сравним поведение полиэтиленадипината и полиэтилентерефталата. В кристалле полиэтилентерефталата эфирная группа расположена в плоскости, в то время как в молекуле полиэтиленадипината группа  $CH_2$  повернута на  $80^\circ$  вокруг связи  $C-O-C$ , т. е. наблюдаются значительные отклонения от плоскостного расположения. Это облегчает вращение вокруг направления этой связи. Вращение в молекуле полиэтилентерефталата очень затруднено, поэтому его температура плавления равна  $265-285^\circ C$ , т. е. выше  $T_{пл}$  полиэтиленадипината ( $50^\circ C$ ).

6. При замене сложноэфирных групп в скелете макромолекулы на амидные группы гибкость цепи уменьшается и резко возрастает энергия когезии, что приводит к сильному повышению  $T_{пл}$  полиамидов по сравнению с температурами плавления полиэфиров. Температуры плавления полиуретанов, в цепи которых присутствуют и амидные, и эфирные группы, находятся между температурами плавления полиэфиров и полиамидов.

В ряду полиэфиров, полиамидов, полиуретанов наблюдается хорошо известная из органической химии закономерность — различие в температурах плавления соединений с четным и нечетным числом атомов углерода. Эта закономерность проявляется уже в ряду нормальных парафинов. С увеличением молекулярной массы парафиновых углеводородов температуры плавления их повышаются, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению. При этом кривая для углеводородов с четным числом атомов углерода проходит выше, чем для углеводородов с нечетным числом атомов углерода. Разность температур между кривыми составляет несколько градусов, но резко возрастает для молекул, имеющих на обоих концах массивные группы.

способные к образованию прочных межмолекулярных связей, например группы  $\text{COOH}$ . Так, в ряду низших дикарбоновых кислот температуры плавления снижаются с увеличением молекулярной массы, при этом разность температур плавления между соседними членами гомологического ряда тем меньше, чем больше число групп  $\text{CH}_2$ . Соединения с четным числом атомов углерода плавятся при более высоких температурах, чем с нечетным. Например, щавелевая кислота плавится при  $189,5^\circ\text{C}$ , малоновая – при  $135,6^\circ\text{C}$ , янтарная – при  $185^\circ\text{C}$ , глутаровая – при  $97,5^\circ\text{C}$ , пимелиновая – при  $105^\circ\text{C}$  и т. д.

Эта же закономерность наблюдается в ряду полимеров. Полиэфиры и полиамиды с четным числом атомов углерода в остатках дикарбоновых кислот, двухатомных спиртов или диаминов имеют более высокие температуры плавления по сравнению с соединениями с нечетным числом атомов углерода. Это явление связано с тем, что тепловые колебания молекул в кристаллах, по-видимому, различаются в зависимости от числа атомов углерода в цепи [12].

#### 4.4. СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ПОЛИМЕРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Свойства полимеров, как и любых низкомолекулярных веществ, определяются не только природой атомов, входящих в состав молекулы, и взаимным расположением последних в пространстве, но и расстояниями между ними, от которых зависят энергия межмолекулярного взаимодействия и подвижность элементов структуры. Наличие расстояний между молекулами приводит к тому, что часть объема тела остается незанятой его массой. Эта часть получила название *свободного объема* вещества – в противоположность занятому, или *собственному\**, объему  $V_w$  (или  $V_{\text{соб}}$ ) самих молекул.

Термин «свободный объем» применяют по отношению к жидкостям и твердым телам, в том числе и к полимерам. Однако разные авторы вкладывают в этот термин различный смысл. Так, различают [13, 14]:

1. *Объем расширения*, равный разности мольного объема тела при данной температуре ( $V_T$ ) и объема 1 моля его при абсолютном нуле ( $V_0$ ):

$$V_f = V_T - V_0 \quad (4.8)$$

Такое представление было впервые введено Я.И. Френкелем, который говорил об «избыточном объеме тела над его объемом при абсолютном нуле» [15].

2. *Пустой объем*  $V_f$ , равный разности между объемом 1 моля тела при данной температуре и собственным объемом его молекул ( $V_w$ ):

$$V_f = V_T - V_w \quad (4.9)$$

---

\*  $V_w$  часто называют ван-дер-ваальсовым объемом молекулы.

3. Флуктуационный объем, являющийся произведением объема, возникающего в результате отклонений молекулы от ее центра тяжести при тепловом движении ( $\Delta V_0$ ) на число молекул в 1 моле ( $N_A$ )

$$V_\Phi = N_A \Delta V_0 \quad (4.10)$$

По сравнению с  $V_L$  и  $V_T$  величина  $V_\Phi$  очень мала.

Неплотности, имеющиеся в жидких и твердых телах, оценивают коэффициентом упаковки  $K$ , введенным Китайгородским. Это отношение собственного объема молекул, находящихся в 1 моле вещества, к его мольному объему, измеренному при данной температуре ( $V_T$ ):

$$K = \frac{V_w}{V_T} = \frac{V_w}{M/d} \quad (4.11)$$

где  $M$  – масса 1 моля вещества;  $d$  – плотность.

Из уравнений (4.9) и (4.11) следует, что

$$1 - K = \frac{V_T - V_w}{V_T} = \frac{V_E}{V_T} \quad (4.12)$$

т. е. отношение  $V_E/V_T$  представляет собой относительный "пустой" объем.

Все эти параметры рассчитывают и для полимеров, и мы рассмотрим методы их расчета.

Объем полимера  $V_T$  при данной температуре определяют дилатометрически или рассчитывают из данных по плотности, измеренной в пикнометрах. Можно пользоваться справочниками.

Объем расширения рассчитывают из данных по температурной зависимости удельного объема полимера, которая схематически представлена на рис. 4.10. Прямая  $AB$  соответствует изменению удельного объема жидкости с температурой. В точке  $B$  происходит фазовое превращение – образуется кристаллическая фаза, объем меняется скачкообразно до точки  $B$  (объем кристалла). При дальнейшем охлаждении объем меняется по прямой  $BG$ , имеющей наклон, меньший, чем прямая  $AB$ , т. е. объем кристалла изменяется с температурой меньше, чем объем жидкости. Это происходит потому, что при нагревании кристаллического тела изменяется только амплитуда колебаний атомов относительно их положений равновесия, а при нагревании жидкости, кроме того, изменяются и сами положения равновесия, что приводит к более заметным изменениям объема. Можно предположить, что термический коэффициент расширения останется таким же вплоть до абсолютного нуля, и экстраполировать прямую  $BG$  до  $T = 0$ . Разность между объемом тела при данной температуре и объемом при абсолютном нуле и есть объем расширения.

Существуют и другие методы оценки величины  $V_0$ . Полученные с их

помощью значения  $V_0$  низкомолекулярных жидкостей отличаются на 2–3%. Поэтому можно считать, что для жидкостей значения  $V_0$  установлены, и, следовательно, можно подсчитать  $V_f$ .

Для полимеров определение  $V_0$  значительно сложнее, ибо многие методы применить нельзя. При попытке экстраполяции значений объемов или плотностей полимера возникают трудности, связанные со стеклованием полимера. При этом объем изменяется по кривой  $BE$  (см. рис. 4.10). Наиболее точные данные могут быть получены из расчета внутренних давлений полимера, что требует измерений при высоких давлениях и температурах выше  $T_c$  полимера. Такие измерения были предприняты [16]. При этом для полистирола было получено значение  $V_0 = 0,82 \text{ см}^3/\text{г}$ , или  $85\text{--}88 \text{ см}^3$  на основной моль.

Собственный объем молекул рассчитывают как сумму объемов атомов или атомных группировок, входящих в данную молекулу [17].

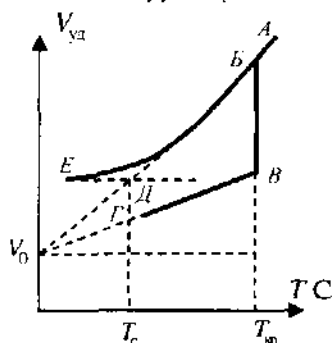


Рис. 4.10. Зависимость удельного объема тела от температуры.

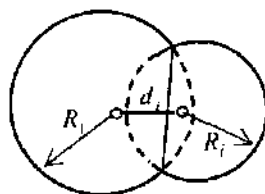


Рис. 4.11. Схема химического соединения атомов

Согласно представлениям кристаллохимии объем атома описывается сферой с межмолекулярным (Ван-дер-ваальсовым) радиусом  $R$ . Если данный атом химически связан с другими атомами, оба атома отсекают друг от друга части сфер (рис. 4.11). Расстояние между атомами равно длине химической связи  $d_i$ , которая, как видно из рисунка, всегда меньше длины межмолекулярной связи, которая равняется сумме радиусов двух атомов. Объем, или «инкремент объема», атома  $\Delta V_i$  вычисляют как разность между объемом сферы этого атома и объемами шаровых сегментов, отсекаемых от данной сферы соседними, валентно связанными с ним атомами:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2(3R - h_i) \quad (4.13)$$

где  $h_i$  — высота сегмента, которую рассчитывают по формуле



$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i} \quad (4.14)$$

где  $R$  — межмолекулярный радиус атома;  $d_i$  — длина связи между двумя атомами;  $R_i$  — межмолекулярные радиусы соседних, валентно связанных атомов.

Все эти величины определены на основании рентгеноструктурного исследования кристаллов.

Объем атома или атомной группировки зависит от их окружения. Например, объем атома углерода в зависимости от того, с какими атомами он химически связан, составляет от 5 до 20,3 Å<sup>3</sup>. Объем атомной группировки СН зависит от того, находится ли она в алифатическом углеводороде или в ароматическом и т. д. Значения  $\Delta V_i$ , рассчитанные для очень многих атомов и атомных группировок, приведены в табл. 4.2 [19-20].

Зная инкременты объемов различных атомных группировок, можно рассчитать собственный объем моля звеньев полимера [19, 20]. Ниже приведен пример расчета.

Так, собственный объем повторяющегося звена цепи полистирола —CH<sub>2</sub>—CH— складывается из инкрементов объемов одной группы CH<sub>2</sub>, пяти



ароматических групп СН, одного ароматического атома углерода и одной алифатической группы СН, присоединенной к ароматическому ядру, т. е.

$$\Sigma \Delta V_i = 17,1 + 5 \cdot 14,7 + 8,4 + 10,6 = 109,6 \text{ Å}^3$$

Умножая полученную величину на число Авогадро ( $N_A \Sigma \Delta V_i$ ), получаем собственный объем 1 моля звеньев полистирола, равный 66,0 см<sup>3</sup>/моль.

Коэффициент упаковки полимера рассчитывают по уравнению

$$K = \frac{V_w}{V_T} = \frac{N_A \Sigma \Delta V_i}{M/d} \quad (4.15)$$

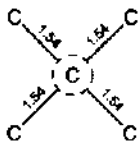
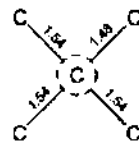
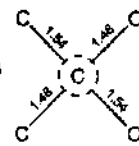
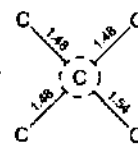
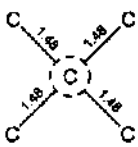
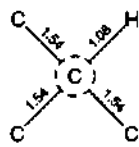
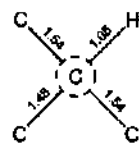
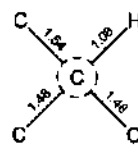
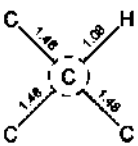
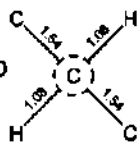
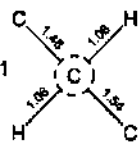
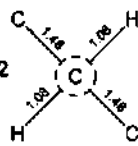
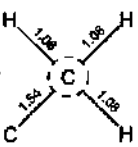
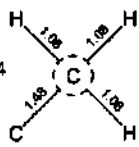
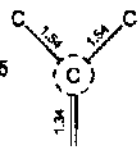
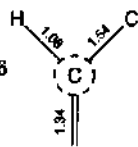
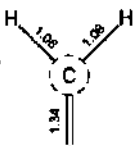
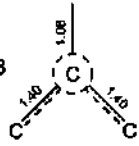
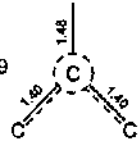
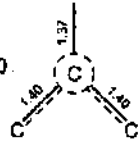
где  $M$  — молекулярная масса основного звена;  $d$  — экспериментально определенное значение плотности полимера.

Для очень многих полимеров значения  $K$  приведены в работах [17-19]. Ван-Кревелен [21] приводит обратные значения:  $1/K = V_T/V_w$ .

Коэффициент упаковки низкомолекулярных органических кристаллов колеблется в пределах от 0,68 до 0,80. Следовательно, даже, в кристаллах относительный свободный объем составляет 20-32 %.

В жидкостях он может достигать 50 %. При этом свободный объем жидкости и кристаллов имеет различную природу. Свободный объем,

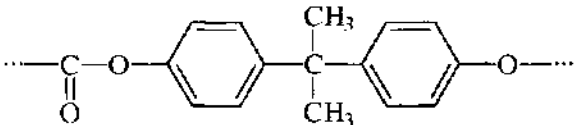
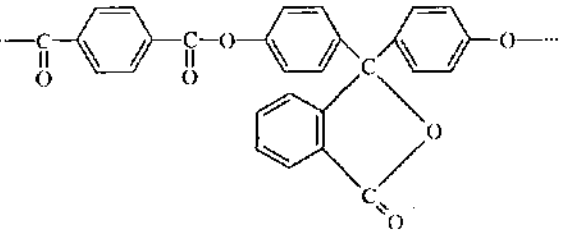
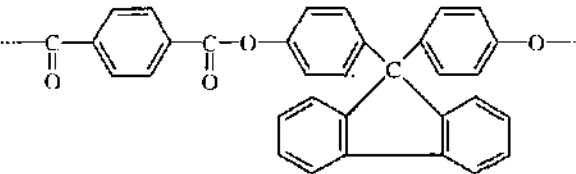
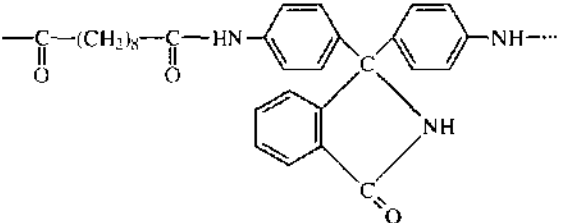
Таблица 4.2. Ван-дер-ваальсовы объемы атомов углерода.

|    |                                                                                     |    |                                                                                     |    |                                                                                     |    |                                                                                     |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  |    | 2  |    | 3  |    | 4  |    |
| 5  |    | 6  |    | 7  |    | 8  |    |
| 9  |    | 10 |    | 11 |    | 12 |    |
| 13 |   | 14 |   | 15 |   | 16 |   |
| 17 |  | 18 |  | 19 |  | 20 |  |

или объем пустот кристалла, обусловлен имеющимися неплотностями в упаковке ионов, атомов или молекул, а также ангармоничностью колебаний атомов относительно положений равновесия, т. е. флуктуационным объемом. В жидкостях смещаются и сами положения равновесия, что приводит к образованию микрополостей, или «дырок», распределенных по объему неравномерно. Эти «дырки» имеют флуктуационную природу, они очень малы, но по мере повышения температуры и приближения к температуре кипения их объем возрастает [15];  $V_f$  жидкости больше  $V_f$  кристалла того же вещества примерно на 10%, и это возрастание свободного объема достаточно, чтобы создать требуемый для текучести простор [15].

Таблица 4.3. Химическое строение и коэффициенты молекулярной упаковки для ряда аморфных стеклообразных полимеров

| Структурная формула повторяющегося звена полимера                                                                                                     | Объем звена, см <sup>3</sup> /моль | Коэффициент упаковки |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| 1                                                                                                                                                     | 2                                  | 3                    |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                              | 41.6                               | 0.678                |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$                                      | 32.6                               | 0.682                |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\   \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$          | 58.5                               | 0.684                |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdots\text{CH}_2-\text{C}-\cdots \\   \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\    \\ \text{O} \end{array}$ | 69.1                               | 0.680                |

| 1                                                                                  | 2     | 3     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
|   | 144.3 | 0.679 |
|   | 234.7 | 0.679 |
|   | 263.1 | 0.680 |
|  | 277.5 | 0.688 |

Подставляя значения  $V_w$  в уравнение (4.9), можно рассчитать пустой объем полимера  $V_E$ , приходящийся на 1 г или на 1 основной моль полимера. Расчет, проведенный для большого числа аморфных монокристаллических полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, показал, что в первом приближении величина  $K$  является постоянной и практически не зависит от химического строения полимера. Переход от полимеров простого химического строения к полимерам очень сложного химического строения не приводит к какому-либо существенному изменению доли занятого объема (т. е. величины  $K$ ). В табл. 4.3 показано химическое строение и приведены численные значения коэффициентов упаковки для некоторых стеклообразных полимеров.

Из этой таблицы видно, что величины  $K$  для каждого из них действительно в первом приближении одинаковы. Чтобы более наглядно продемонстрировать этот экспериментальный факт, на рис. 4.12 отложены зависимости плотности  $d$  различных полимеров от отношения

$$\frac{M}{N_A \sum_i \Delta V_i}$$

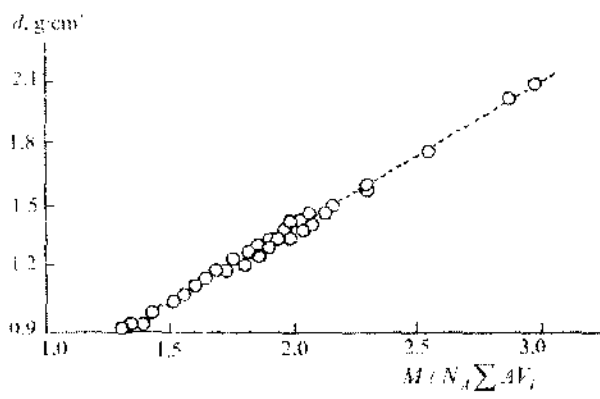


Рис. 4.12. Зависимость плотности аморфных и аморфно-кристаллических полимеров от отношения массы повторяющегося звена  $M$  к его собственному молярному объему.

На рис. 4.12 отчетливо видно, что все экспериментально определенные величины  $d$  хорошо укладываются на одну и ту же линейную зависимость от отношения массы атомов к их объему. Наклон этой зависимости и представляет, в соответствии с уравнением (4.11), коэффициент молекулярной упаковки  $K$ , который в случае аморфных монокристаллических систем выступает в роли универсальной константы. Если это так, то плотность полимера  $d$  может быть рассчитана по уравнению

$$d = \frac{kM}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (4.16)$$

которое непосредственно вытекает из (4.11) при условии  $K = \text{const}$ .

В случае аморфных монокристаллических полимеров усредненная величина  $K_{\text{ср}} = 0.681$ . Таким образом, изменение химического строения полимера не может существенно повлиять на долю занятого объема в аморфном полимерном теле, а сама величина плотности зависит практически только от соотношения массы и объема повторяющегося звена.

Совершенно ясно, что речь идет сейчас об истинных монокристаллических телах аморфной структуры. Реально можно сформировать полимерное

тело с любой пористостью, и тогда коэффициент упаковки  $K$  будет принимать самые различные значения. Однако в этом случае понятие плотности упаковки, количественно оцениваемое величиной  $K$ , теряет свой обычный смысл, и следует рассчитывать эту величину только для материала стенок пор.

Перейдем теперь к температурным зависимостям коэффициентов упаковки стеклообразных полимеров. Расчет значений  $K$  при разных температурах проводится по формулам, вытекающим из соотношения (4.11):

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M v_g [1 + \alpha_G (T - T_g)]} \quad (T < T_g) \quad (4.17)$$

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M v_g [1 + \alpha_L (T - T_g)]} \quad (T > T_g) \quad (4.18)$$

где  $v_g$  — удельный объем полимера при температуре стеклования  $T_g$ ,  $\alpha_G$  и  $\alpha_L$  — коэффициенты объемного расширения полимера соответственно до и после температуры стеклования.

Расчеты, проведенные по уравнениям (4.17) и (4.18), показывают, что температурные зависимости коэффициента молекулярной упаковки имеют вид, изображенный на рис. 4.13.

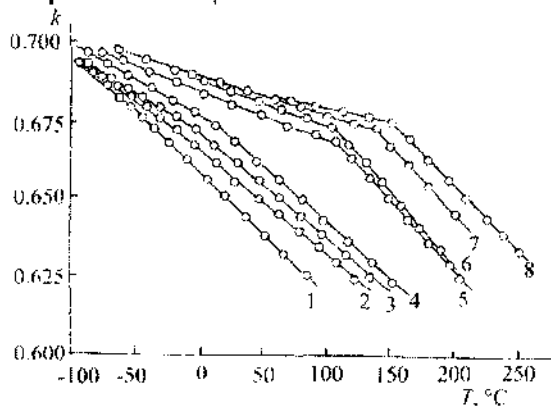


Рис. 4.13. Температурные зависимости коэффициента молекулярной упаковки для ряда стеклообразных полимеров:

- 1 — полигексилметакрилат; 2 — полиметилакрилат;  
3 — поли-*n*-бутилметакрилат; 4 — поли-*n*-пропилметакрилат;  
5 — полиэтилметакрилат; 6 — полистирол; 7 — полиметилметакрилат;  
8 — поликарбонат на основе бисфенола А.

Примечательное свойство этих температурных зависимостей заклю-

чается в том, что коэффициент упаковки действительно, в первом приближении, одинаков для всех монокристаллических полимеров при любой температуре ниже точки стеклования. Во втором, более точном приближении, коэффициент упаковки одинаков для каждого полимера при его температуре стеклования.

Все это справедливо только для аморфных монокристаллических систем, построенных из полимеров. В случае кристаллических полимерных тел картина резко меняется. Если провести расчет коэффициентов упаковки для идеальных полимерных кристаллов, воспользовавшись данными рентгеноструктурного анализа (поскольку идеальные кристаллы из полимера нельзя пока выделить в чистом виде), то можно убедиться, что коэффициенты упаковки кристаллических полимеров, в отличие от аморфных, принимают самые разнообразные значения. Наименьшие величины  $k$  характерны для алифатических систем с объемистыми боковыми привесками, например, для поли-4-метилпентена-1 и полибутиральдегида. Наибольшие коэффициенты упаковки характерны для 1,4-*транс*- $\beta$ -полиизопрена и полихлоропрена. В табл. 4.4 приведены в качестве примера кристаллографические значения плотностей и коэффициенты упаковки для ряда характерных полимеров.

Хорошо видно, что значения  $K$  для них колеблются в очень широких пределах. Таким образом, кристаллические полимеры имеют весьма широкую кривую распределения по коэффициентам упаковки (рис. 4.14, кривая 2).

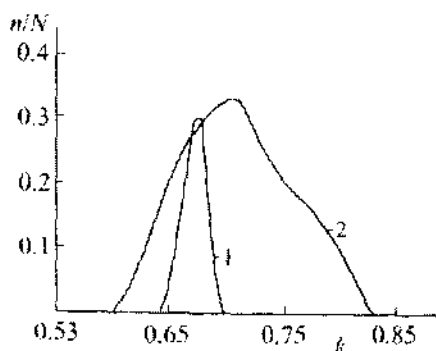


Рис. 4.14. Кривые распределения по коэффициентам молекулярной упаковки для большого числа полимеров: 1 — аморфные полимеры; 2 — полностью кристаллические полимеры.

Таблица 4.4. Коэффициенты молекулярной упаковки  $K$  для ряда кристаллических полимеров

| Название полимера                                        | Тип элементарной ячейки                             | Химическая формула                                                                   | $d$ , г/см <sup>3</sup> | $K$   |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------|
| Полиэтилен                                               | Ромбическая<br>Псевдомонотригональная<br>Григгинная | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$                                                          | 1.000                   | 0.736 |
|                                                          |                                                     |                                                                                      | 1.014                   | 0.746 |
|                                                          |                                                     |                                                                                      | 0.965                   | 0.710 |
|                                                          |                                                     |                                                                                      | 1.013                   | 0.745 |
| Полипропилен:<br>- изотактический<br>- синдиотактический | Моноклинная<br>Моноклинная                          | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$                                    | 0.936                   | 0.693 |
|                                                          |                                                     |                                                                                      | 0.910                   | 0.674 |
| 1,4- <i>транс</i> -полибутадиен                          | Псевдогексагональная                                | $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$                                      | 1.020                   | 0.733 |
| 1,4- <i>цис</i> -полибутадиен                            | Моноклинная                                         | $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$                                      | 1.010                   | 0.726 |
| 1,4- <i>цис</i> -полиизопрен                             | Моноклинная                                         | $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_2-$               | 1.000                   | 0.725 |
| Полиамид 6                                               | Моноклинная                                         | $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-$    | 1.230                   | 0.758 |
| Полиамид 11                                              | Триклинная                                          | $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_{10}-$ | 1.192                   | 0.789 |
| Политетрафторэтилен                                      | Псевдогексагональная<br>Гексагональная              | $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$                                                          | 2.400                   | 0.794 |
|                                                          |                                                     |                                                                                      | 2.360                   | 0.781 |
| Поливинилфторид                                          | Гексагональная                                      | $-\text{CH}_2-\text{CHF}-$                                                           | 1.440                   | 0.742 |
| Полиоксиметилен                                          | Гексагональная                                      | $-\text{CH}_2-\text{O}-$                                                             | 1.506                   | 0.808 |
| Полиэтилен-оксид                                         | Гексагональная                                      | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$                                                 | 1.205                   | 0.723 |



Кривая распределения по коэффициентам упаковки строится следующим образом: на оси абсцисс откладывается средняя величина коэффициента упаковки для нескольких полимерных кристаллов, а по оси ординат — доля таких кристаллов от общего их числа. Дальше эти точки соединяются плавной кривой. Чем шире такая кривая, тем разнообразнее значения коэффициентов упаковки, что очень характерно для кристаллических полимеров. В случае аморфных монокристаллических систем кривая распределения по коэффициентам упаковки весьма узкая (рис. 4.14, кривая I), и это свидетельствует об относительном постоянстве значений  $K$ , о чем уже говорилось выше.

Все изложенное в данной главе имеет большое практическое значение для технологии переработки и для эксплуатации полимерных материалов. Взаимное расположение цепей и плотность их упаковки определяют все механические характеристики волокон, пленок, каучуков, пластических масс, и задача получения полимерных материалов с заданными свойствами в очень большой степени зависит от структуры, которая придается материалу в процессе переработки.

Пластические массы и волокна эксплуатируются в твердом состоянии — кристаллическом или стеклообразном (аморфном). Выше температур плавления или стеклования они размягчаются, поэтому температуры их плавления или стеклования определяют верхний температурный предел эксплуатации, их *теплостойкость*.

Получаемые из каучуков различные резиновые изделия эксплуатируются в высокоэластическом состоянии. Для этих полимеров температура стеклования или кристаллизации в ряде случаев является нижним температурным пределом их работоспособности и определяет *морозостойкость* таких материалов. Ниже этой температуры полимер находится в твердом состоянии, и материал непригоден для употребления. Следовательно, для каучуков температура стеклования или кристаллизации должна быть как можно более низкой. Температура стеклования морозостойких каучуков ниже  $-70^{\circ}\text{C}$ . Каучуки с температурой стеклования от  $-20$  до  $-40^{\circ}\text{C}$  относятся к неморозостойким.

При нагревании стеклообразных или кристаллических пластических масс выше температуры стеклования или плавления они приобретают каучукоподобные свойства, а каучуки при охлаждении твердеют.

Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. В большинстве случаев в процессе переработки в изделия (формования) полимеры находятся в вязкотекучем состоянии.

Таким образом, для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо знать особенности поведения полимеров в кристаллическом, стеклообразном и высокоэластическом состояниях и закономерности их переходов из одного физического состояния в другое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.—Л., изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
2. Тагман Г. Стеклообразное состояние. Пер. с нем. Под ред. А.А. Лебедева, П.П. Кобеко. Л.—М., ОНТИ, 1935. 136 с.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1967. 231 с.
4. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Изд. 2-е. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1952. 200 с.
5. Китайгородский А.Н. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Под ред. З.А. Роговина. № 2. М., Госхимиздат, 1957. с. 191–201.
6. Френкель С.Я. Дополнение в кн. Ф.Х. Джейла: Полимерные монокристаллы. Пер. с англ. Под ред. С.Я. Френкеля. Л., «Химия», 1968, с. 496–500.
7. Шарплз А. Кристаллизация полимеров. Пер. с англ. Под ред. Н.Ф. Бакеева. М., «Мир», 1968. 200 с.
8. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1976. 216 с.
9. Вуд Л.А. В кн.: Химия больших молекул. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина. Т. 2. М., Издательство, 1948, с. 87–136.
10. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л. Высокомолекулярное соединение, 1966, А, т. 8, № 3, с. 403–410.
11. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Пер. с англ. Под ред. С.Я. Френкеля. М.—Л., «Химия», 1966. 333 с.
12. Vinn C.W. J. Polymer Sci., 1955, v. 16, p. 323–327.
13. Bondi A. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, № 11, p. 929–939.
14. Haward R.H. J. Macromol. Sci., 1970, C, v. 4, № 2, p. 191–242.
15. Френкель Я.Н. Кинетическая теория жидкости. Л., «Наука», 1975. 592 с.
16. Breuer H., Rehage G. Koll.-Z., 1967, Bd. 216–217, S. 159–179.
17. Китайгородский А.Н. Молекулярные кристаллы. М., «Наука», 1971. 424 с.
18. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Китайгородский А.Н., Высокомолекулярное соединение, 1970, А, т. 12, № 3, с. 494–512; Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Китайгородский А.Н. Высокомолекулярное соединение, 1974, А, т. 16, № 2, с. 424–430.
19. A.A. Askadskii. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
20. A.A. Askadskii. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003.
21. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина. М., «Химия», 1976. 414 с.
22. Гальперин Е.П. Высокомолекулярное соединение, 1975, Б, т. 17, № 11, с. 803–807.

## ГЛАВА 5

# ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Высокоэластическое состояние – это такое состояние, находясь в котором полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящим под влиянием очень небольших нагрузок [1–8]. Это явление получило название *высокоэластичности*.

Большие обратимые деформации называются *высокоэластическими деформациями*, а тела, способные к таким высоким обратимым деформациям, – каучукоподобными материалами, каучуками, эластомерами. Так, каучук может обратимо растягиваться на 700%, т. е. в 8 раз по отношению к первоначальной длине. Это в 1000 раз превышает эластическую, или упругую, деформацию обычных твердых тел. Для удлинения стальной проволоки диаметром 1 мм на 1% требуется 1600 Н, а для удлинения каучуковой нити того же диаметра достаточна нагрузка 0,01 Н. Следовательно, каучук существенно отличается от обычных твердых тел. По некоторым показателям он близок к жидкостям (табл. 5.1). Однако по другим свойствам каучук отличается от жидкостей. Поэтому высокоэластическое состояние полимеров следует рассматривать как особое состояние материи, присущее только полимерам при определенных условиях.

Таблица 5.1. Термические коэффициенты объемного расширения и сжимаемость

| Вещество               | Термический коэффициент объемного расширения, 1/°С | Сжимаемость, Па <sup>-1</sup> |
|------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|
| Газы                   | $4 \cdot 10^{-3}$                                  | $10^{-5}$                     |
| n-Гексан               | $11 \cdot 10^{-4}$                                 | $16 \cdot 10^{-10}$           |
| Каучук                 | $6 \cdot 10^{-4}$                                  | $5 \cdot 10^{-10}$            |
| Твердое тело (железо). | $3 \cdot 10^{-5}$                                  | $7 \cdot 10^{-12}$            |

Для понимания сущности этого состояния следует рассмотреть некоторые виды и типы деформации.

### 5.1. УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Способность тел восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия внешних сил называется *упругостью* (*эластичностью*). Если при этом форма восстанавливается полностью, тело называется *упругим* (*эластичным*).

Основным законом деформации идеально упругого тела является закон Гука, согласно которому относительная деформация  $\varepsilon$  тела прямо пропорциональна величине приложенного напряжения  $\sigma$ .

Различают два вида напряжения: нормальное  $\sigma_n$  и касательное (тангенциальное)  $\sigma_t$ . Первое возникает при деформации растяжения и сжатия, второе – при деформации сдвига (скола).

Самыми простыми типами деформации являются простой сдвиг и всестороннее сжатие (или растяжение). Рассмотрим это более подробно.

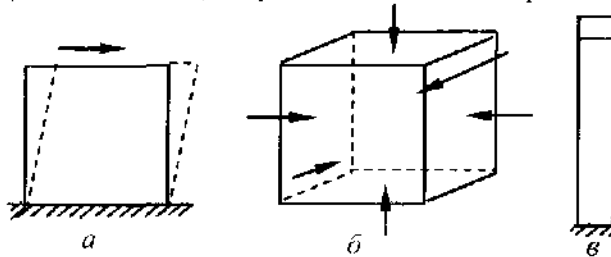


Рис. 5.1. Схематическое изображение деформации:

а – простой сдвиг; б – всестороннее сжатие; в – простое растяжение.

**Простой сдвиг** можно проиллюстрировать рис. 5.1, а. Если прямоугольный блок деформируется под действием тангенциального напряжения  $\sigma_t$ , происходит только изменение формы образца, но не его объема. Деформация сдвига определяется тангенсом угла  $\gamma$ , образующегося при сдвиге верхней плоскости относительно нижней, а для малых углов – величиной самого угла. Модуль сдвига равен

$$G_t = \sigma_t / \gamma \quad (5.1)$$

**Всестороннее сжатие.** Если каждая сторона куба подвергается действию нормального напряжения (рис. 5.1, б), то сжимающим напряжением является давление  $P$ . При этом происходит изменение объема образца, но не его формы. Объемная деформация представляет собой относительное уменьшение объема  $\Delta V/V$ . Модуль всестороннего сжатия равен

$$K = - \frac{P}{\Delta V/V} \quad (5.2)$$

Все остальные типы деформации представляют собой более сложные явления, при которых происходит изменение и формы, и объема тела. Так, при *простом растяжении* стержня (рис. 5.1, в) под действием нормального напряжения, приложенного к его концам

\* Относительная деформация растяжения  $\varepsilon_p = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0$  ( $l_0$  – длина исходного образца;  $l$  – длина образца после деформации); относительная деформация сжатия  $\varepsilon_{сж} = (h - h_0) / h_0$  ( $h_0$  – высота исходного образца;  $h$  – высота образца под нагрузкой).

происходит одновременно продольная деформация  $\varepsilon_{\text{прод}}$  и поперечное сжатие образца  $\varepsilon_{\text{попер}}$ . При этом модуль упругости, или модуль Юнга, равен

$$E = \sigma_{\text{н}} / \varepsilon_{\text{прод}} \quad (5.3)$$

Абсолютное значение отношения относительной деформации в поперечном направлении к относительной деформации в продольном направлении называется коэффициентом Пуассона:

$$\mu = |\varepsilon_{\text{попер}}| / |\varepsilon_{\text{прод}}| \quad (5.4)$$

Коэффициент Пуассона – это безразмерная величина, являющаяся мерой поперечного сжатия, сопровождающего продольное растяжение. Модули упругости и сдвига связаны соотношением

$$1 + \mu = E / 2G_t \quad (5.5)$$

Для тел, у которых  $\mu = 0,5$

$$E = 3G_t \quad (5.6)$$

Если соблюдаются уравнения (5.1) и (5.3), то зависимость  $\sigma = f(\varepsilon)$  во всем диапазоне напряжений и деформаций графически выражается прямой линией, проходящей через начало координат. В этом случае величины  $G_t$  и  $E$  являются постоянными и полностью характеризуют свойства материала.

Величину, обратную модулю, называют *податливостью*. При простом сдвиге податливость  $I = 1/G_t$ ; при всестороннем сжатии объемная податливость  $B = 1/K$ ; при простом растяжении – податливость  $D = 1/E$ .

Тела, обладающие упругими свойствами, можно разделить на две группы. К первой относятся тела, проявляющие очень сильное сопротивление изменению формы и обратимо деформирующиеся на незначительную величину. Эти тела могут иметь как аморфное, так и кристаллическое строение. Ко второй группе относятся тела, легко изменяющие свою форму и способные обратимо деформироваться на многие сотни процентов. Примерами таких тел являются газы, а также каучуки и резины.

Атомы, молекулы или ионы всегда расположены в кристаллической решетке на таких расстояниях, при которых силы взаимного притяжения уравновешивают силы взаимного отталкивания. Под влиянием внешних сил равновесие нарушается. Если внешние силы стремятся отдалить друг от друга атомы или ионы, между ними возникают противодействующие внешним силам силы притяжения. Если внешние силы стремятся их сблизить, возникают силы отталкивания. Следовательно, работа внешних деформирующих сил расходуется на преодоление внутренних сил взаимодействия, т. е. упругость кристалла носит энергетический характер.

Поскольку энергия взаимодействия в кристаллах очень велика, кристаллические тела проявляют большое сопротивление изменению формы.

При приложении даже весьма значительных усилий они деформируются очень мало, т. е. обладают малой упругой деформацией.

В стеклообразных низкомолекулярных веществах вследствие малой подвижности атомов и молекул и высокой плотности упаковки энергия взаимодействия между атомами и молекулами очень велика, поэтому упругая деформация подобных тел также мала.

Упругими свойствами обладают не только твердые тела. Так, при сжатии газа в закрытом сосуде его давление увеличивается, т. е. газ оказывает сопротивление внешним сжимающим силам. Следовательно, газ является упругим телом – обладает объемной упругостью. Упругость газа обусловлена тепловым движением молекул, т. е. имеет кинетический характер.

Физический смысл модуля упругости газа может быть показан следующим образом. Идеальный газ, помещенный в цилиндр при температуре  $T$  и давлении  $P$ , занимает объем  $V = Sl$  (где  $S$  – площадь поперечного сечения цилиндра, а  $l$  – его высота). Поскольку газ идеальный ( $PV = RT$ ), при изотермическом сжатии (перемещение поршня на расстояние  $dl$ ) изменение объема и давления газа описывается уравнением

$$PdV + VdP = 0 \quad (5.7)$$

Отсюда

$$dP = -P \frac{dV}{V} = -P \frac{Sdl}{Sl} = -P \frac{dl}{l}$$

или

$$dP = -Pz \quad (5.8)$$

где  $z = dl/l$ .

Уравнение (5.8), по существу, соответствует закону Гука: прирост давления  $dP$  играет роль противодействующей силы, а начальное давление газа  $P$  – модуля упругости.

Ниже приведены значения модуля упругости некоторых материалов (в МПа):

|                                                      |                                   |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Сталь .....                                          | $20 \cdot 10^4 - 22 \cdot 10^4$   |
| Платина .....                                        | $16 \cdot 10^4 - 17,5 \cdot 10^4$ |
| Медь .....                                           | $10,4 \cdot 10^4$                 |
| Цинк .....                                           | $8 \cdot 10^4 - 13 \cdot 10^4$    |
| Кварц .....                                          | $8 \cdot 10^4 - 10 \cdot 10^4$    |
| Полимеры (в высоко-<br>эластическом состоянии) ..... | 0,2                               |
| Газы .....                                           | 0,1                               |

Значения модулей упругости определяются природой упругих сил. Тела, у которых природа упругости энергетическая (металлы, минералы), обладают большим модулем упругости. У газов вследствие кинетической природы упругости модуль упругости очень мал.

Различие природы упругих сил влияет на температурную зависимость модуля и тепловой эффект деформации. В кристалле с повышением температуры вследствие увеличения интенсивности колебаний ионов или атомов относительно их положения равновесия расстояния между ними увеличиваются, и силы взаимодействия ослабевают. Следовательно, для достижения той же деформации при повышенной температуре требуется меньшее усилие. Это означает, что модуль упругости кристалла с повышением температуры уменьшается.

В газах с повышением температуры увеличивается интенсивность теплового движения молекул и повышается давление. Следовательно, модуль упругости газа с повышением температуры возрастает.

Деформация кристаллических тел всегда сопровождается охлаждением; после прекращения деформирующих сил и возвращения тела к исходной форме образец нагревается. Деформация (сжатие) газа сопровождается нагреванием; после снятия внешних сил газ расширяется и охлаждается.

## 5.2. НЕОБРАТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТЕЧЕНИЯ

Кроме обратимой (упругой) деформации существует необратимая деформация течения.

*Течение* – это необратимое перемещение молекул вещества друг относительно друга под влиянием приложенного извне усилия; при этом в веществе возникает сила внутреннего трения, противодействующая перемещению молекул. Течение наблюдается у газов, жидкостей и кристаллических тел, однако природа сил внутреннего трения в различных фазовых и агрегатных состояниях вещества разная.

В газообразном состоянии вследствие больших межмолекулярных расстояний силы взаимодействия между молекулами мало влияют на их подвижность. Молекулы в основном находятся в свободном поступательном прямолинейном движении и только при столкновениях меняют скорость и направление движения. Столкновения молекул сопровождаются передачей количества движения между слоями, перемещающимися с разными скоростями, что является причиной *внутреннего трения*. Следовательно, внутреннее трение газов объясняется тепловым движением их молекул, или, иначе, оно имеет *кинетическую природу*. При повышении температуры число столкновений молекул увеличивается, отчего сила внутреннего трения возрастает.

В кристаллах поступательное движение атомов и молекул затруднено. Течение может осуществляться путем перемещения относительно друг друга плоскостей кристаллической решетки; при этом преодолеваются силы взаимодействия между плоскостями, которые

препятствуют течению. Следовательно, внутреннее трение кристаллических тел имеет энергетическую природу.

В жидком агрегатном состоянии подвижность молекул примерно такая же, как у газов, но вследствие значительно более плотной упаковки молекулы взаимодействуют друг с другом, и для их перемещения необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, внутреннее трение жидкостей, так же как и твердых тел, имеет энергетическую природу. Чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем больше сила внутреннего трения жидкости.

Если жидкость, протекающую через узкую трубку, разделить условно на концентрические слои, то окажется, что они движутся с разными скоростями. Скорость движения слоя жидкости, непосредственно прилегающего к стенке трубки, равна нулю (т. е. слой неподвижен), тогда как слой жидкости, находящийся в средней части, движется с наибольшей скоростью. Таким образом, в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости, существует некоторый *градиент скорости*  $du/dz$ . В общем случае градиент скорости – величина переменная. Для поддержания постоянства распределения скоростей необходимо приложить извне силу  $F$ , равную по величине, но противоположную по знаку силе внутреннего трения  $f$ . Эта приложенная сила связана с градиентом скорости уравнением (закон Ньютона)

$$-f = F = \eta S \frac{du}{dz} \quad (5.9)$$

где  $S$  – площадь поверхности соприкосновения слоев жидкости;  $\eta$  – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости или вязкостью.

Скорость течения – это скорость развития необратимой деформации сдвига  $D$ , т. е.

$$u = dD/dt \quad (5.10)$$

Откуда

$$\frac{du}{dz} = \frac{d^2 D}{dz dt} \quad (5.11)$$

Величина  $dD/dz$  представляет собой относительный сдвиг, следовательно

$$\frac{du}{dz} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (5.12)$$

Комбинируя уравнения (5.9), (5.12) и соотношение  $\sigma_t = F/S$ , закон Ньютона можно записать в виде

$$\sigma_t = \eta_{ст} \frac{d\gamma}{dt} \quad (5.13)$$



Следовательно, напряжение сдвига прямо пропорционально скорости относительного сдвига. Подробнее см. гл. 8.

### 5.3. ВЯЗКОУПРУГИЕ ТЕЛА

Выше были рассмотрены идеальные случаи деформации – упругая деформация твердых тел, подчиняющаяся закону Гука, и течение жидкости, подчиняющееся закону Ньютона. Существуют два простейших типа отклонений поведения реальных тел от идеального протекания деформации:

1) отсутствие прямой пропорциональности между деформацией (в твердом теле) или скоростью деформации (в жидкости) и напряжением, т. е. неподчинение законам Гука и Ньютона;

2) одновременная зависимость напряжения от деформации и скорости деформации, а также от более высоких производных деформации по времени; такие аномалии характерны для систем, сочетающих свойства твердого тела и жидкости; тела, у которых они наблюдаются, называются *вязкоупругими* или *упруговязкими*.

В ряде случаев экспериментально полученные значения отношения напряжения к деформации являются функциями только времени, т. е.  $\sigma/\epsilon = f(t)$ , но не самого напряжения или деформации. В таких случаях говорят, что выполняются соотношения теории линейной вязкоупругости.

Впервые поведение упруговязкого тела моделировал Максвелл системой последовательно соединенных пружины (упругая деформация) и поршня, движущегося в вязкой среде (необратимая деформация течения) (рис. 5.2, а). Кельвин, а позднее Фойгт моделировали поведение вязкоупругого тела системой, состоящей из пружины и вязкого элемента, соединенных параллельно (рис. 5.2, б).

В модели Максвелла скорость изменения напряжения со временем выражается законом:

для деформации сдвига

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = G_1 \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma_1}{\tau} \quad (5.14)$$

для деформации растяжения

$$\frac{d\sigma_{II}}{dt} = E \frac{d\epsilon_{II}}{dt} - \frac{\sigma_{II}}{\tau} \quad (5.15)$$

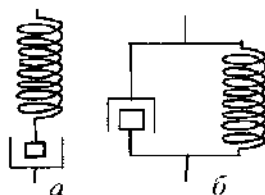


Рис. 5.2. Модели Максвелла (а) и Кельвина (б).

где  $\sigma_t$  и  $\sigma_n$  — напряжение сдвига и нормальное напряжение;  $t$  — время деформации;  $\gamma$  и  $\varepsilon_n$  — относительная деформация сдвига и растяжения;  $G$  — модуль сдвига;  $E$  — модуль упругости;  $\tau$  — постоянная величина, смысл которой будет рассмотрен ниже.

При постоянной деформации ( $\varepsilon = \text{const}$ ;  $d\varepsilon/dt=0$ ) уравнения (5.14) и (5.15) для упруговязкого тела примут вид

$$\frac{d\sigma_t}{dt} = -\frac{\sigma_t}{\tau} \quad \frac{d\sigma_n}{dt} = -\frac{\sigma_n}{\tau} \quad (5.16)$$

В общем виде можно записать так:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dt}{\tau} \quad (5.17)$$

После интегрирования уравнения (5.17) получаем:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{t}{\tau}$$

или

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (5.18)$$

где  $\sigma_0$  — начальное напряжение при  $t = 0$ , характеризующее неравновесное состояние тела;  $\sigma$  — напряжение через некоторый промежуток времени  $t$ .

Из уравнения (5.18) следует, что  $\sigma < \sigma_0$ , т. е. напряжение в образце уменьшается во времени, причем за очень большой промежуток времени  $t$  напряжение теоретически должно понизиться до нуля. Однако основная часть изменения напряжения происходит за определенный отрезок времени, и, как следует из уравнения (5.18), если за некоторый промежуток времени  $t$  напряжение уменьшается в  $e$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов), т. е.  $\sigma = \sigma_0/e$ , то

$$\tau = t \quad (5.19)$$

Следовательно, постоянная  $\tau$  имеет размерность времени;  $\tau$  — это время, необходимое для того, чтобы напряжение в образце уменьшилось в  $e$  раз.

При постоянном напряжении ( $\sigma = \text{const}$ ;  $d\sigma/dt = 0$ ) уравнения (5.14) и (5.15) принимают вид

$$G, \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma_t}{\tau} = 0 \quad E \frac{d\varepsilon_n}{dt} - \frac{\sigma_n}{\tau} = 0$$

Отсюда

$$\sigma_t = G, \tau \frac{d\gamma}{dt} \quad (5.20)$$

$$\sigma_n = E \tau \frac{d\varepsilon_n}{dt} \quad (5.21)$$

При сравнении уравнений (5.20) и (5.21) с уравнением (5.13) видно, что произведение постоянных величин  $G_T \tau$  и  $E \tau$  равно коэффициенту вязкости:

$$\eta_p = E \tau \quad (5.22)$$

$$\eta_{сд} = G_T \tau \quad (5.23)$$

где  $\eta_p$  и  $\eta_{сд}$  — коэффициенты вязкости при деформации растяжения и сдвига.

Из уравнений (5.22) и (5.23) следует, что коэффициенты вязкости при деформациях растяжения (или сжатия) и сдвига не равны друг другу. Для тел, у которых  $\mu = 0,5$ , величина  $E = 3G_T$  (см. выше) и  $\eta_p = 3\eta_{сд}$ , т. е. коэффициент вязкости, измеренный при деформации растяжения, в три раза больше коэффициента вязкости, измеренного при деформации сдвига.

В модели Кельвина (см. рис. 5.2) напряжения в ветвях  $\sigma_{упр}$  и  $\sigma_{вязк}$  суммируются, и общее напряжение  $\sigma$  равно

$$\sigma = E \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (5.24)$$

где  $\varepsilon$  — относительная деформация;  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  — скорость изменения относительной деформации.

Уравнение (5.24) относится к неоднородным дифференциальным уравнениям, для решения которых необходимо следующее.

1. Найти общее решение аналогичного однородного уравнения

$$\eta \frac{d\varepsilon}{dt} + E \varepsilon = 0$$

которое равно

$$\varepsilon = C e^{-(E/\eta)t} \quad (5.26)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования, равная  $-\sigma/E$ .

2. Найти какое-либо частное решение неоднородного уравнения. В конкретном случае

$$\varepsilon_{\text{част}} = \sigma/E \quad (5.27)$$

Общее решение равно их сумме:

$$\varepsilon = \sigma/E + C e^{-(E/\eta)t} \quad (5.28)$$

Следовательно

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-t/\tau_r}) \quad (5.29)$$

Из уравнения (5.29) следует, что при очень большом времени величина  $\varepsilon$  стремится к постоянному значению  $\sigma/E$ , а при любом другом меньшем времени она составляет часть от общей деформации, т. е. наблюдается некоторое запаздывание в развитии деформации. Поэтому время  $\tau_r = \eta/E$  называют *временем запаздывания*.

## 5.4. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

### 5.4.1. Эластичность идеального каучука

Рассмотрим деформацию так называемого *идеального каучука*, т. е. тела, способного деформироваться при приложении небольших напряжений без изменения объема. Это означает, что средние расстояния между макромолекулами не меняются, следовательно, внутренняя энергия остается постоянной. Типичная кривая зависимости

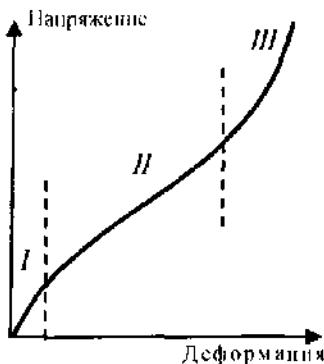


Рис. 5.3. Типичная кривая зависимости относительной деформации от напряжения для каучукоподобного полимера.

относительной деформации от напряжения при простом растяжении идеального каучука представлена на рис. 5.3. Видно, что закон Гука формально соблюдается только при очень малых напряжениях и деформациях. На втором участке кривой малым изменениям напряжения отвечают очень большие *высокоэластические деформации*. Третий участок кривой, на котором большим изменениям напряжения соответствуют очень величины деформации, обусловлен изменением структуры мате-

риала в процессе деформирования, и здесь уже высокоэластическая деформация не имеет места.

Из рисунка следует, что на всем втором участке модуль упругости не является постоянной величиной, он зависит от приложенного напряжения. Однако для всех напряжений он очень мал и составляет от 0.2 до 10 МПа, т. е. он того же порядка, что и у газов. При этом с повышением температуры модуль возрастает, и высокоэластическая деформация сопровождается нагреванием образца. Отсюда возникает предположение о кинетической природе высокоэластической деформации, которая, естественно, не может быть обусловлена движением гигантских макромолекул. Причиной кинетического характера высокоэластической деформации является тепловое движение звеньев цепи, вследствие которого цепи изгибаются и принимают различные конформации под влиянием приложенного механического поля. В данном случае проявляется кинетическая гибкость цепи полимера (см. гл. 2).

Равновесному состоянию гибкой цепи соответствует ее свернутая форма (см. гл. 2). Если при помощи внешних сил выпрямлять такие цепи, то тепловое движение звеньев цепи противодействует этим силам.

Однако это противодействие не очень велико, и цепи при сравнительно небольших напряжениях распрямляются (изменяется их конформация), что может сопровождаться очень большим удлинением образца. После снятия нагрузки цепи возвращаются в исходное состояние, т. е. сворачиваются, и исходная длина образца восстанавливается. Поэтому высокоэластическая деформация обратима.

Таким образом, с молекулярной точки зрения, *сущность высокой эластичности состоит в распрямлении свернутых длинных гибких цепей под влиянием приложенной нагрузки и в их возвращении к первоначальной форме после снятия нагрузки*. При этом в идеальном случае перемещаются только малые участки цепей при отсутствии заметных перемещений всей цепи (течение отсутствует).

Рассмотрим термодинамику явления высокоэластической деформации. При обратимом процессе, происходящем при постоянных объеме и температуре, изменение свободной энергии Гельмгольца  $F^*$  связано с изменением внутренней энергии и энтропии соотношением

$$dF = dU - TdS \quad (5.30)$$

С другой стороны,  $dF = dA$ , где  $A$  – полезная работа, совершенная над системой. Если это работа растяжения, то  $dA = fdl$ , где  $f$  – сила и  $dl$  – изменение длины образца. Следовательно

$$fdl = dU - TdS \quad (5.31)$$

или

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (5.32)$$

Из уравнения (5.32) следует, что возможно существование упругих сил двух типов: одни связаны с изменением внутренней энергии, а другие – с изменением энтропии и с тепловым движением.

При деформации идеального кристалла можно пренебречь изменениями в относительном расположении ионов или атомов, так как эти изменения очень малы; поэтому член  $\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = 0$ . Следовательно

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \quad (5.33)$$

т. е. работа внешней деформирующей силы расходуется только на изменение внутренней энергии. Деформация идеального кристалла имеет чисто энергетический характер.

---

\* В учебной и научной литературе величину  $F$  называют также энергией Гельмгольца, изохорно-изотермическим (изохорным) потенциалом, свободной энергией.

При деформации идеального каучука внутренняя энергия не изменяется, и, следовательно,  $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$ . Поэтому упругие силы обусловлены только изменением энтропии с длиной  $l$  образца:

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (5.34)$$

Таким образом, деформация идеального каучука зависит от температуры и изменения энтропии, что указывает на кинетический характер этого явления.

Сущность высокоэластической деформации была рассмотрена с молекулярной и термодинамической точек зрения. Возможен и третий подход для рассмотрения любого явления – статистический, позволяющий понять взаимосвязь, между макроскопическими термодинамическими величинами и поведением молекул. Такая связь дается законом Больцмана:

$$S = k \ln W \quad (5.35)$$

где  $S$  – энтропия системы;  $k$  – константа Больцмана;  $W$  – термодинамическая вероятность существования системы.

Уравнения (5.34) и (5.35) были использованы в статистической теории эластичности для расчета энтропии системы, а затем упругой силы и модуля упругости в зависимости от частоты сетки полимера, который рассматривался в виде редкой молекулярной сетки (предположение о сетке необходимо для исключения процессов течения).

Место соединения нескольких цепей называется *узлом сетки*, и молекулярная масса отрезков цепи между узлами сетки обозначается  $M_c$ . За меру частоты сетки принимается либо величина  $M_c$ , либо число  $\nu$  молей отрезков между узлами сетки в единице объема. Эти величины связаны между собой уравнением

$$N = \nu/V = d/M_c \quad (5.36)$$

где  $N$  – частота сетки;  $\nu$  – число молей отрезков;  $V$  – объем образца;  $d$  – плотность полимера;  $M_c$  – масса 1 моля отрезка цепи между узлами сетки.

За деформируемую цепь принимается отрезок макромолекулы между узлами сетки, средняя молекулярная масса которого  $M_c$ . Предполагается свободное вращение звеньев цепи, т. е. отрезки между узлами сетки предельно гибкие. При деформировании они распрямляются, что сопровождается уменьшением числа способов расположения звеньев, т. е. уменьшением энтропии. Подставляя рассчитанное по уравнению (2.3) значение  $W$  в уравнение (5.35) и считая внутреннюю энергию постоянной, получают выражения для напряжения  $\sigma$  и модуля упругости  $E$ :

$$\sigma = \frac{dRT}{M_c} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (5.37)$$

$$E = \frac{3RTd}{M_c} \quad (5.38)$$

где  $\lambda \equiv l/l_0$  — относительное удлинение, или степень растяжения.

Линейная зависимость модуля от абсолютной температуры подтверждается опытом, однако основные допущения (свободное вращение звеньев, пренебрежение изменением внутренней энергии при деформации, игнорирование межмолекулярного взаимодействия) приводят к тому, что поведение реальных каучукоподобных материалов не соответствует теории эластичности, основанной на представлениях об идеальной сетке.

#### 5.4.2. Эластичность реального каучука

Закономерности эластической деформации реальных каучуков отличаются от соответствующих закономерностей для идеального каучука следующим:

1. При деформации реальных каучуков происходит изменение объема, т. е.  $V \neq \text{const}$ . Это означает, что средние расстояния между цепями изменяются, а следовательно, изменяются и энергии взаимодействия. Иными словами, деформация реальных каучуков сопровождается изменением не только энтропии, но и внутренней энергии.

Следовательно, высокоэластическая деформация имеет не только кинетический, но и энергетический характер, что впервые было теоретически показано Волькенштейном и Птицыным [11] и Флори с сотр. [12].

Экспериментальные работы также свидетельствуют о том, что упругая сила, возникающая в процессе деформирования, не является только энтропийной, а включает и изменение внутренней энергии [13–15]. Доля энергетической составляющей упругой силы в некоторых случаях равна половине (или даже больше) общей растягивающей силы. Поэтому эластические свойства реальных полимеров не подчиняются уравнению (5.37), а описываются эмпирическим уравнением Муни–Равлина:

$$\sigma = (C_1 + C_2 \lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (5.39)$$

где  $C_1 = dRT/M_c$ ;  $C_2$  — постоянная для данного полимера.

Чем больше межцепное взаимодействие, т. е. чем больше внутренняя энергия, тем меньше оправдывается статистическая теория эластичности, основанная на модели идеальной сетки. Так, показано [15], что эластические свойства полиалкилакрилатов хорошо описываются уравнениями статистической теории эластичности, и упругая сила, возникающая в процессе их растяжения, в основном задается изменением энтропии. В отличие от этого полиалкилметакрилаты деформируются с

увеличением энтропии и существенным изменением внутренней энергии, величина вклада которой зависит от степени растяжения.

2. Высокоэластическая деформация проявляется только в определенном диапазоне напряжений и деформаций. При очень больших значениях последних, когда гибкие макромолекулы предельно распрямлены, они ведут себя как жесткие образования. Это соответствует третьему участку на кривой рис. 5.3: деформация изменяется очень мало, а напряжение сильно возрастает. Это означает, что резко увеличивается модуль, т. е. характер деформации изменяется: она становится чисто энергетической. Если полимер способен кристаллизоваться, то он при этих напряжениях кристаллизуется, что сопровождается выделением большого количества тепла (теплота кристаллизации).

3. Деформация реального каучука никогда не является чисто высокоэластической. Наряду с выпрямлением цепей и изменением их формы происходит также относительное перемещение цепей – течение, приводящее к остаточным деформациям. Поэтому общее изменение длины цепей при деформации растяжения или сжатия образца каучука всегда является результатом как высокоэластической деформации, так и деформации течения. Для их разделения существует ряд приемов (см. п. 5.9).

Чтобы избежать течения или свести его к минимуму, исследование высокоэластической деформации проводят или при настолько низких температурах (но выше  $T_c$ ), при которых перемещением цепи как единого целого можно было бы пренебречь, или создают в полимере редкую пространственную сетку. При наличии редкой сетки взаимное перемещение цепей невозможно, но отрезки цепи между узлами сетки достаточно велики для проявления гибкости цепи.

4. Наиболее существенная особенность поведения реальных каучуков связана с неравновесностью высокоэластической деформации, с ее релаксационным характером.

### 5.4.3. Релаксационная природа высокоэластичности

#### Релаксационные процессы

Релаксация – буквально означает ослабление, но обычно под этим термином понимают процесс установления статистического равновесия в физической или в физико-химической системе. Скорость установления равновесия связана с вероятностью перехода системы из одного состояния равновесия в другое. Причины этих переходов различны. Так, в жидкости под влиянием теплового движения происходят непрерывные перегруппировки молекулярных ролей; вероятность этого процесса выражается законом Больцмана:

$$W = v_0 e^{-\Delta U/RT}$$



где  $\nu_0$  — собственная частота колебаний молекул, которая в жидкости примерно такая же, как в твердом теле ( $\nu_0 = 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ );  $\Delta U$  — энергия активации, т. е. разность энергий активного (промежуточного) и исходного состояния молекул.

Величина, обратная вероятности осуществления перегруппировок, характеризует их скорость и называется *временем релаксации* этого процесса:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT} \quad (5.41)$$

где  $\tau_0$  — период колебания атомов, равный  $10^{-13} \text{ с}$ .

Чем меньше величина  $\Delta U$  и выше температура, тем меньше время релаксации. При температурах, превышающих температуры кристаллизации, время релаксации низкомолекулярных жидкостей мало и составляет  $10^{-10} \text{ с}$ . Это время жизни упорядоченной группы молекул: через такой промежуток времени данный упорядоченный участок может разрушиться и возникнет другой упорядоченный участок. Малое время релаксации обуславливает быстрое установление равновесных состояний в низкомолекулярных жидкостях.

Особенность строения полимера, как уже указывалось, заключается в том, что в нем содержатся два вида структурных элементов — звенья цепи и сами цепи. Эти элементы значительно отличаются друг от друга своими размерами, а следовательно, и подвижностью.

Размеры звеньев по порядку величины подобны размерам молекул низкомолекулярных веществ. Если бы звенья не были связаны в цепи, их подвижность вследствие теплового движения была бы такой же, как у молекул низкомолекулярных жидкостей. Но поскольку звенья химически связаны в очень длинные цепи, их подвижность ограничена. Однако подвижность звеньев в высокоэластическом состоянии еще достаточно велика. Поэтому перегруппировки звеньев могут осуществляться с заметными скоростями. Время, необходимое для таких перегруппировок, или время релаксации звеньев, составляет  $10^{-4} - 10^{-6} \text{ с}$ , т. е. на 4–6 порядков больше, чем время релаксации в низкомолекулярных жидкостях (см. п. 9.1.2).

Полимерные цепи вследствие их больших размеров обладают малой подвижностью, и время их релаксации очень велико. Поэтому у полимера в высокоэластическом состоянии изменение температуры влечет за собой главным образом перегруппировки звеньев, т. е. изменение конформаций цепей.

О времени релаксации часто судят по тому, с какой скоростью макроскопические величины, характеризующие состояние системы, асимптотически приближаются к своим равновесным значениям. Если отклонения от равновесия малы, эти величины изменяются по закону:

$$y = y_0 e^{-t/\tau} \quad (5.42)$$

где  $y_0$  – показатель свойства в начальный момент времени при  $t = 0$ ;  $t$  – время от начала отсчета;  $\tau$  – время релаксации.

Процессы, в которых равновесие устанавливается во времени, называются *релаксационными*. К ним относятся выравнивание неравномерно распределенной концентрации растворенного вещества в результате диффузии, ориентация молекул диэлектрика в электрическом поле или обратный переход ориентированных диполей к хаотическому распределению после удаления внешнего электрического поля (см. гл. 9), а также процесс развития высокоэластической деформации.

### Скорость развития высокоэластической деформации

Предположим, что к образцу полимера приложено постоянное напряжение, которое значительно меньше разрушающего напряжения (см. гл. 7). Если процессы течения при этом не происходят, то под влиянием приложенного напряжения образец будет постепенно удлиняться до достижения определенной длины, не изменяющейся больше во времени.

Постепенное развитие деформации связано с тем, что под влиянием действующих сил процесс изменения конформаций цепей приобретает определенную направленность и требует времени. Относительная деформация, которая не изменяется во времени, называется *равновесной высокоэластической деформацией* и обозначается  $\epsilon_{эл, \infty}$ . Равновесная деформация всегда больше любой деформации, развившейся за данный промежуток времени.

Каждому значению напряжения соответствует определенное значение равновесной деформации. Эти величины связаны соотношением, аналогичным закону Гука:

$$\sigma = E_{\infty} \epsilon_{эл, \infty} \quad (5.43)$$

где  $E_{\infty}$  – равновесный модуль эластичности.

Пока значение  $\epsilon_{эл, \infty}$  не достигнуто, образец находится в неравновесном состоянии.

Деформация, развившаяся за данный отрезок времени, связана с напряжением уравнением

$$\sigma = E_t \epsilon_{эл, t} \quad (5.44)$$

где  $E_t$  – модуль, характеризующий деформацию, развившуюся за данный промежуток времени  $t$ .

Поскольку  $\epsilon_{эл, t} < \epsilon_{эл, \infty}$ , то

$$E_t > E_{\infty} \quad (5.45)$$

После снятия напряжения, когда образец восстанавливает свою первоначальную форму, также происходит изменение деформации во времени. Аналогичные явления наблюдаются и при деформации сжатия.

Релаксационная природа высокоэластической деформации была впервые раскрыта Кобеко, Александровым и Лазуркиным [16–19]. На рис. 5.4 показана временная зависимость деформации мягких вулканизатов каучука при различных температурах. Верхняя прямая соответствует равновесной высокоэластической деформации, которая в диапазоне температур от 7 до 60°C развивается практически мгновенно. С понижением температуры время достижения равновесной деформации увеличивается; при температуре -70°C равновесная деформация практически не достигается. Из рис. 5.4 следует, что в том диапазоне температур, в котором проявляются высокоэластические свойства полимера, равновесное значение эластической деформации почти не зависит от температуры; температура влияет лишь на скорость достижения равновесия.

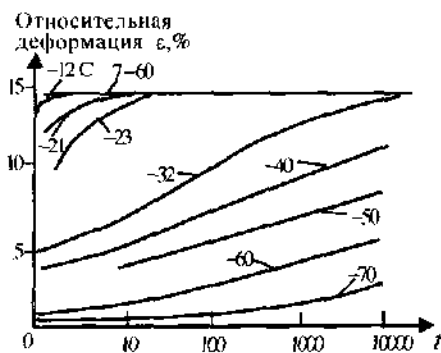


Рис. 5.4. Временная зависимость высокоэластической деформации вулканизатов каучука при различных температурах.

Александров и Лазуркин предложили метод исследования упругих и релаксационных свойств полимеров в блоке при периодической синусоидальной нагрузке в широком интервале частот и температур. При этом отставания по фазе деформации от напряжения определяются только временем релаксации и не зависят от формы и размеров образца. Они представили общую деформацию полимера  $\epsilon_{\text{общ}}$  как сумму упругой деформации  $\epsilon_{\text{упр}}$  (которая определяется изменением расстояний между атомами в цепи), высокоэластической деформации  $\epsilon_{\text{эл.т}}$  и деформации течения  $\epsilon_{\text{теч}}$ :

$$\epsilon_{\text{общ}} = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{эл.т}} + \epsilon_{\text{теч}} \quad (5.46)$$

При достаточно низких температурах время релаксации цепей становится настолько большим, что деформацией течения можно пренебречь. Тогда

$$\epsilon_{\text{общ}} = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{эл.т}} \quad (5.47)$$

Величина деформации, развившаяся за данный отрезок времени  $\epsilon_{\text{эл.т}}$  рассчитывается по уравнению Кельвина [уравнение (5.29)] в предположении, что релаксирующий материал ведет себя как простейшее вязкоупругое тело и деформация постепенно достигает равновесного значения  $\epsilon_{\text{эл.т}} = \sigma/E$ . Уравнение Кельвина при этом приобретает вид

$$\epsilon_{\text{эл.т}} = \epsilon_{\text{эл.т}}^{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.48)$$

где  $\varepsilon_{\text{эл},\infty}$  — равновесное значение высокоэластической деформации;  $t$  — время деформации;  $\tau$  — время запаздывания, которое, по существу, играет роль времени релаксации и может быть выражено уравнением (5.41).

Подставляя в уравнение (5.47) уравнения (5.48) и (5.41), получим:

$$\varepsilon_{\text{общ}} = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{эл},\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(e^{\Delta U/RT})}\right) \right] \quad (5.49)$$

Принимая  $\varepsilon_{\text{упр}}$ ,  $\tau$  и  $\Delta U$  постоянными, можно подсчитать значения  $\varepsilon_{\text{общ}}$  для разных времен и температур. Расчет показывает, что деформация развивается постепенно и достигает равновесного значения тем скорее, чем выше температура (рис. 5.5). Этот вывод хорошо согласуется с опытными данными, приведенными на рис. 5.4, и объясняется тем, что с повышением температуры время релаксации уменьшается, т. е. вследствие увеличения интенсивности теплового движения звеньев их перегруппировки происходят быстрее. Изменение температуры должно сказываться на скорости релаксационных процессов. Таким образом, высокоэластическая деформация зависит не только от приложенного напряжения, но и от времени его действия  $t$ .

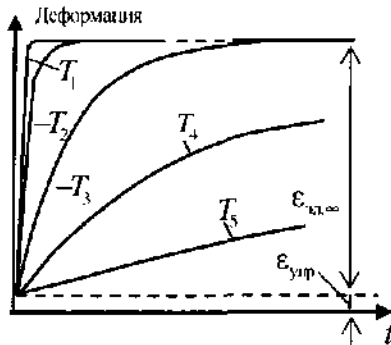


Рис. 5.5. Временная зависимость деформации полимеров при различных температурах ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$ ).

Если процессы течения отсутствуют, т. е. имеет место чисто высокоэластическая деформация, размеры образца восстанавливаются полностью, но на это может потребоваться очень длительное время.

### Релаксация напряжения

Если подвергнуть образец полимера очень быстрой (теоретически мгновенной) деформации и закрепить его в деформированном состоянии, то за столь короткий промежуток времени равновесная деформация не может развиваться. В образце при этом возникает напряжение, равное  $E_i \varepsilon_{\text{эл},\infty}$ . Поскольку модуль  $E_i$  во много раз больше равновесного модуля  $E_{\text{эл}}$ , напряжение также очень велико. Со временем в результате перегруппировки звеньев развивается высокоэластическая деформация, которой отвечает малое значение модуля. Поэтому напряжение в образце уменьшается.

Этот процесс называется процессом *релаксации напряжения*, а время, в течение которого напряжение в образце уменьшается в  $e$  раз, — *временем релаксации* [уравнение (5.19)].

На рис. 5.6 представлены типичные кривые релаксации напряжения аморфных полимеров. Из рисунка видно, что уменьшение напряжения в образце происходит тем быстрее, чем выше температура. Измеряя напряжение в образце с заданной величиной растяжения, можно рассчитать модуль, который называется *релаксационным модулем*  $E_r$ . Время измерения может быть стандартизовано, например, установлено равным 10 с. Тогда измеряемая величина релаксационного модуля обозначается как  $E_{10}$ .

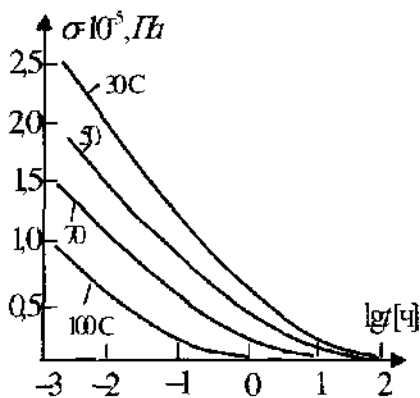


Рис. 5.6. Кривые релаксации напряжения в упруговязкой области для нефракционированного полиизобутилена ( $M = 137 \cdot 10^4$ ) при 50%-ном растяжении.

## 5.5. ПРИНЦИП ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ

На основании теоретических кривых, приведенных на рис. 5.5, можно построить кривые зависимости деформации от температуры для постоянного напряжения, действующего в течение разного времени ( $t_1, t_2, t_3 \dots$ ). Эта зависимость представлена на рис. 5.7. Из рисунка следует, что при низких температурах деформация очень мала и практически не зависит от времени действия напряжения. При этих температурах время релаксации намного больше времени деформации ( $\tau \gg t$ ), поэтому практически сколь угодно длительный промежуток времени оказывается недостаточным для перегруппировок звеньев. При высоких температурах, наоборот, время релаксации звеньев очень мало ( $\tau \ll t$ ), и высокоэластическая деформация успевает развиться при любом времени воздействия, а потому величина деформации также не зависит от времени действия напряжения.

Но для всякого полимерного материала существует такой диапазон температур, в котором время релаксации и время деформации соизмеримы. В этой промежуточной области температур наблюдается резкая зависимость деформации от времени действия напряжения. Если это время  $t$  больше, чем время релаксации  $\tau$ , деформация успевает развиться. Если же  $t < \tau$ , высокоэластическая деформация не успевает развиться. Так, при ка-

кой-то температуре  $T_i$  и времени воздействия  $t_i$  в материале развивается деформация, близкая по величине к равновесной, а при этой же температуре и времени воздействия  $t_3 < t_1$  деформация очень мала, и материал ведет себя не как высокоэластический, а как упругий, жесткий (см. рис. 5.7).

Таким образом, представление о высокоэластической деформации как о релаксационном процессе основано на том, что деформация зависит от соотношения между временем релаксации и временем деформации.

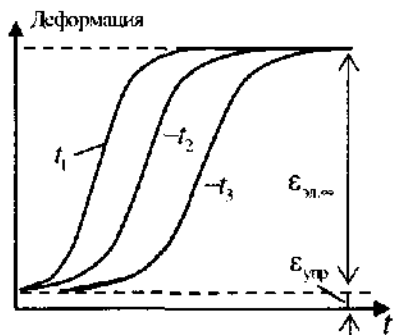


Рис. 5.7. Зависимость деформации полимеров от температуры при постоянном напряжении, действующем в течение различного времени  $t$  ( $t_1 > t_2 > t_3$ ).

ту же деформацию можно получить, изменяя либо частоту, либо температуру. Следовательно, все приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об эквивалентности температуры и времени действия напряжения.

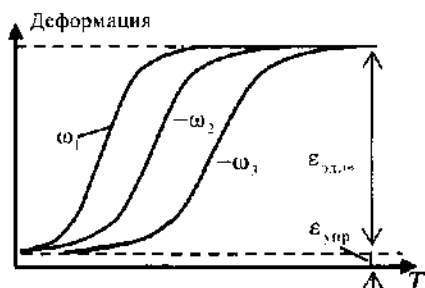


Рис. 5.8. Зависимость деформации полимеров от температуры при разных частотах воздействия ( $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ ).

Время деформации обратно пропорционально частоте воздействия приложенного напряжения  $\omega$ . Поэтому зависимость деформации от температуры можно представить в виде графика (рис. 5.8), который целесообразно сравнить с экспериментальными кривыми (рис. 5.9), полученными на приборе Александрова и Гаева [17]. Из рисунков следует, что при  $T = \text{const}$  при медленном деформировании образца (малые частоты) деформации значительно больше, чем при быстром деформировании. Одну и

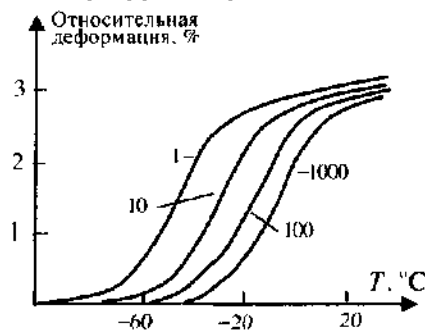


Рис. 5.9. Зависимость деформации сжатия от температуры для натурального каучука (числа на кривых — частота воздействия в Гц).

Как следует из изложенного выше, для получения сведений о вязкоупругих свойствах полимеров необходимо проводить измерения в ши-

роком диапазоне времен, охватывающем много порядков величин. При измерении релаксации напряжения интервалы времени обычно варьируют от 10 до  $10^6$  с (10 сут). Но и такие интервалы времени не охватывают всего возможного набора времен релаксации и времен воздействия. Поэтому очень важно было найти метод экстраполяции, который позволял бы переходить от одних времен воздействия к другим. Впервые такое экстраполяционное уравнение было получено Александровым и Лазуркиным на основании принципа эквивалентности температуры и времени:

$$\lg t_0 - \lg t = \beta(10^3/T_0 - 10^3/T) \quad (5.50)$$

где  $t_0$  и  $t$  — времена воздействия напряжения;  $T_0$  и  $T$  — температуры, при которых деформация уменьшается при охлаждении в 2 раза;  $\beta$  — постоянная.

Закон эквивалентности, впоследствии подтвержденный большим экспериментальным материалом в работах Лидермана, Тобольского, Ферри и др., получил название *принципа температурно-временной суперпозиции*.

Анализируя данные Кобеко, Кувшинского и Гуревича (см. рис. 5.4), Лидерман показал, что кривые деформации могут быть совмещены, если их двигать вдоль оси логарифма времени. Такое совмещение кривых возможно для любых релаксационных процессов в области линейной вязкоупругости.

Принцип температурно-временной суперпозиции широко использовал Тобольский, который получал экспериментальные данные при разных температурах и практически удобных временах. Переход к одной температуре сравнения (приведения) и широкому набору времен основан на том, что с повышением температуры продолжительность эксперимента сокращается, т. е. действует принцип эквивалентности влияния времени и температуры.

Ферри и сотрудники показали, что температурные зависимости всех механических и электрических свойств аморфных полимеров при температурах выше их температур стеклования могут быть описаны одной эмпирической функцией  $a_T$ , которая представляет собой отношение значений времен релаксации при температуре  $T$  и некоторой температуре  $T_0$ , принятой за стандартную.

Действительно, если смещать кривые зависимости любых релаксационных свойств ( $\epsilon$ ,  $\eta$  и др.) от температуры, измеренных при разных временах, относительно кривой, принятой за стандартную, то величина сдвига будет тем больше, чем больше уменьшается время релаксации. Следовательно

$$\lg t_T - \lg t = \lg \frac{t_T}{t} = \lg \frac{\tau_T}{\tau_R} = \lg a_T \quad (5.51)$$

где  $a_T$  — фактор приведения, или фактор сдвига.

В методе приведения Ферри очень важным является выбор температуры приведения, или температуры отсчета  $T_s$ . Эта температура должна быть по возможности одинаковой для различных систем. Очень удобной была бы комнатная температура. Однако в этом случае все кривые сильно различаются по виду.

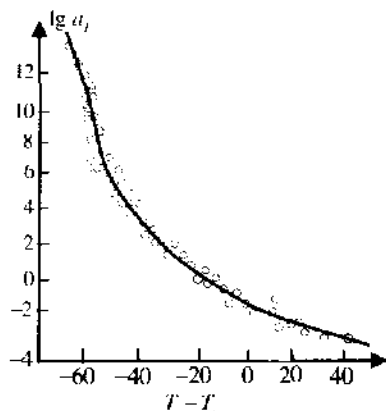


Рис. 5.10. Зависимость  $\lg a_T$  от  $T - T_s$  для полимеров.

Оказалось, что для каждой системы можно выбрать свою температуру отсчета  $T_s$  и выразить  $a_T$  как функцию разности  $T - T_s$ , так что для многих полимеров, а также для их растворов эта функция является тождественной.

Самой лучшей температурой отсчета была бы температура стеклования каждого полимера, но это связано с рядом затруднений, поскольку на нее влияют даже малые количества оставшихся растворителей, термическая предыстория и т. д. Кроме того, измерения вязкости и других механических свойств очень сложно проводить вблизи  $T_g$ , и данные для этой

области температур практически отсутствуют. Поэтому Вильямсом в качестве температуры сравнения была предложена температура, на  $50 \pm 4^\circ\text{C}$  превышающая  $T_g$  полимера (табл. 5.2). При этом

$$a_T = \frac{\eta_T T_s d_s}{\eta_{T_s} T d} \quad (5.52)$$

где  $\eta_T$  и  $d$  — вязкость и плотность полимера при температуре  $T$ ;  $\eta_{T_s}$  и  $d_s$  — эти же величины при температуре приведения  $T_s$ .

Т а б л и ц а 5.2. Температуры приведения для различных полимеров

| Полимер                                | $T_s, K$ | $T_s - T_g$ |
|----------------------------------------|----------|-------------|
| Полиизобутилен                         | 243      | 41          |
| Полистирол                             | 408–418  | 35–45       |
| Поливинилацетат                        | 349–351  | 44–46       |
| Полиметилметакрилат                    | 431–435  | 53–57       |
| Поливинилхлорид                        | 393–396  | 46–49       |
| Натуральный каучук (невулканизованный) | 247–251  | 47–51       |

Если, например, для полиизобутилена выбрать температуру отсчета  $T = 243\text{ K}$ , то для остальных полимеров график температурной зависимости  $\lg a_T$  можно найти путем смещения кривых в направлениях  $x$  и  $y$  (с помощью прозрачной бумаги) до совпадения их с кривой полиизобу-



тилена. В результате таких совмещений для всех полимеров получается единая кривая, представленная на рис. 5.10, которая может быть выражена уравнением

$$\lg a_T = -\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (5.53)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – эмпирические константы.

Это уравнение справедливо и для отношения вязкостей полимера при температуре  $T$  и температуре отсчета  $T_g$ .

Если в качестве температуры отсчета принять  $T_g$  полимера, то можно рассчитать значения констант  $C_1$  и  $C_2$ . В этом случае уравнение (5.53) принимает вид

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = -\frac{17,44(T-T_g)}{51,6+(T-T_g)} \quad (5.54)$$

Уравнение (5.54) называется уравнением Вильямса–Лэндела–Ферри или уравнением ВЛФ.

## 5.6. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ [19]

Поскольку процесс развития высокоэластической деформации происходит во времени с определенной скоростью, то величина  $\Delta U$ , стоящая в экспоненте уравнения (5.49), играет роль энергии активации процесса и называется *энергией активации высокоэластической деформации*. Величины  $\Delta U$  и  $\tau$  могут быть рассчитаны для различных температур. Теория показывает, что точка, отвечающая  $\epsilon = \epsilon_g/2$  на кривых, приведенных на рис. 5.8, соответствует  $\omega\tau = \sqrt{3}$ . Отсюда, задаваясь определенными значениями частот, можно рассчитать величину  $\tau$ .

На рис. 5.11 представлена зависимость рассчитанных таким способом значений времени релаксации  $\tau$  от температуры. Эти значения изменяются в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^2$  с по мере снижения температуры [19]. Логарифмируя уравнение (5.41), получим:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.55)$$

В данном температурном интервале (см. рис. 5.11) зависимость  $\lg \tau = f(1/T)$  прямолинейна. Следовательно, из тангенса угла наклона прямых можно рассчитать величину  $\Delta U$ .

В более широком диапазоне температур эта зависимость криволинейна, и, как указывает Лазуркин [19], для расчета  $\Delta U$  можно воспользоваться уравнением (5.55), приняв  $\tau_0 = 10^{-12}$  с, т. е. близкой времени колебания атомов. Найденная таким образом энергия акти-

вании высокоэластичности для резины из натурального каучука зависит от температуры: при повышении последней от  $-50$  до  $-20^{\circ}\text{C}$   $\Delta U$  убывает от 59 до 46 кДж/моль. Время релаксации, определяемое

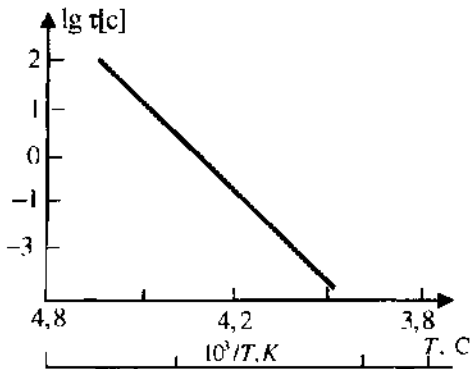


Рис. 5.11. Зависимость времени релаксации высокоэластической деформации от температуры.

из опытных кривых описанным выше способом, следует рассматривать как среднее время релаксации, так как реальные полимеры обладают широким набором, или *спектром времен релаксации*, соответствующих перегруппировкам звеньев цепи, участков цепей, состоящих из разного числа звеньев, а также перегруппировкам более крупных надмолекулярных структур.

Для полимеров характерно одновременное протекание множества релаксационных процессов с различными скоростями,

т. е. с разными временами релаксации. Это вытекает из подробного анализа эксперимента. Так, из рис. 5.9 следует, что частотная зависимость деформации сохраняется при достаточно высоких температурах, тогда как она должна была бы отсутствовать у системы с одним временем релаксации (см. рис. 5.8). Для пространственных полимеров при повышенных температурах ни при одной частоте не наблюдается равновесной высокоэластической деформации, т. е. отставание деформации от напряжения сохраняется. Имеются и другие экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии спектра времен релаксации, и существуют методы их оценки,

## 5.7. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Для проявления высокоэластической деформации необходимы два условия: наличие цепных молекул достаточно большой гибкости и высокая скорость изменения их формы, т. е. цепи полимера должны обладать высокой кинетической гибкостью (см. п. 2.4.2). Такими полимерами являются полихлоропрен, полибутадиен, полиизопрен, полиизобутилен, сополимеры бутадиена с нитрилом акриловой кислоты или со стиролом, содержащие не менее 50% бутадиена (нитрильные и стирольные каучуки), и другие полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком диапазоне температур, включая комнатную. У полимеров с более жесткими цепями при обыч-

ных температурах высокоэластические деформации не проявляются, они находятся в стеклообразном состоянии и переходят в высокоэластическое состояние только при нагревании. Однако энергия активации высокоэластической деформации у них больше, чем у каучукоподобных полимеров. Например, для полиметилметакрилата при  $130^\circ\text{C}$   $\Delta U_{\text{эл}} \approx 105$  кДж/моль. Следовательно, процессы высокоэластической деформации замедлены.

Образование редкой пространственной сетки способствует проявлению высокоэластической деформации, так как предотвращает процессы течения. По мере увеличения частоты сетки равновесная высокоэластическая деформация уменьшается. Образование большого числа поперечных связей в каучуках приводит к получению твердого материала, не способного к высокоэластической деформации (эбонит).

## 5.8. МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Если в процессе динамических испытаний напряжение изменяется со временем синусоидально (по гармоническому закону), т. е.

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (5.56)$$

то полная измеряемая деформация складывается из двух частей: деформации  $D'$ , которая находится в фазе с напряжением (вещественная часть), и деформации  $D''$ , отстающей от напряжения по фазе. Эта часть деформации называется мнимой. В комплексном виде  $D = D' - iD''$ , где  $i = \sqrt{-1}$ .

Вследствие отставания деформации от напряжения часть механической энергии теряется, т. е. переходит в тепло. Происходит рассеивание, или *диссипация*, энергии. Это явление называется *механическими потерями*. Количественно они оцениваются *тангенсом угла потерь*  $\tan \delta$ , т. е. угла сдвига между векторами деформации и напряжения ( $D''$  и  $D'$ ). Таким образом,  $\tan \delta = D''/D'$ .

Если обозначить модуль упругости  $E_0$  и модуль высокоэластичности  $E_\infty$ , то обратные им величины податливости  $D_0 = 1/E_0$  и  $D_1 = 1/E_\infty$ . Тогда, согласно теории

$$D' = D_0 + \frac{D_1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.57)$$

$$D'' = D_1 + \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.58)$$

$$\tan \delta = \frac{D''}{D'} = \frac{D_1 \omega \tau}{D_1 + D_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (5.59)$$

Из уравнений следует, что все эти параметры зависят от частоты деформации и времени релаксации, т. е. от температуры. Зависимость

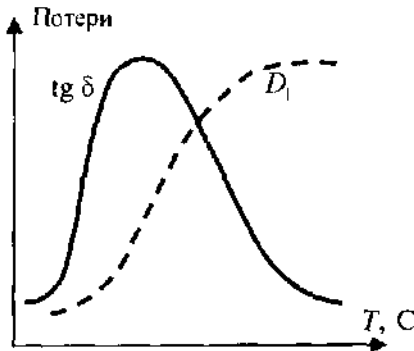


Рис. 5.12. Температурная зависимость механических потерь

$\operatorname{tg} \delta$  от частоты и температуры выражается кривой с максимумом (рис. 5.12), а  $D'$  — кривой с перегибом. Тангенс угла, отвечающий максимальным потерям, обозначается  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ . Это важная характеристика полимерного материала. В точке максимума  $\omega \tau = \sqrt{3}$ . Поэтому, зная  $\omega$ ,  $D_1$  и  $D_0$ , можно рассчитать время релаксации.

## 5.9. ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Деформация реального линейного каучукоподобного полимера обычно является наложением, или суперпозицией эластической деформации и необратимой деформации течения, причем и та, и другая развиваются во времени. Явление постепенного развития деформации получило название *ползучести*. По общей величине деформации ползучести нельзя судить о том, что явилось причиной ее развития, но при определенных условиях общую деформацию можно разделить на обратимую и необратимую. Это обычно делается двумя способами.

Первый, наиболее правильный, способ заключается в том, что после снятия нагрузки деформированному образцу дают возможность полностью отрелаксировать в условиях, обеспечивающих наибольшую скорость релаксации, например при повышенных температурах. При этом происшедшие в образце обратимые изменения снимаются, и, следовательно, остаточная деформация является результатом только процесса течения. Например, при растяжении образца полиизобутилена при  $15^\circ\text{C}$  в течение 46 сут общее относительное удлинение составляет 1000%. После релаксации деформированного образца остаточное относительное удлинение равно 500%. Это значит, что образец полиизобутилена при комнатной температуре только в результате процесса течения деформируется в пять раз. Таким образом, видно, что линейные полимеры в высокоэластическом состоянии способны к большим необратимым деформациям.

Доказательством разделения деформации течения и высокоэластической деформации может служить приведение структуры материала к исходной (цепи должны принять исходные конформации). Если структура материала в исходном состоянии и после релаксации одина-

кова, а форма образца различна, то наблюдаемая остаточная деформация действительно необратима.

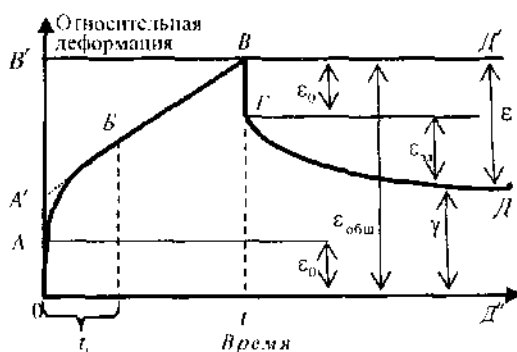


Рис. 5.13. Временная зависимость относительной деформации.

Следует отметить, что для ускорения релаксации нагревать можно только те полимеры, которые при этом не подвергаются никаким химическим превращениям (ни деструкции, ни структурированию).

Второй путь раздельного определения необратимой и обратимой деформации связан с измерением деформации полимера во времени. Временная зависимость общей относительной деформации линейного полимера при постоянном напряжении  $\sigma_t$  выражается кривой ползучести, представленной на рис. 5.13. На этой кривой участок  $OABV$  соответствует изменению относительной деформации при нагружении, а участок  $BГД$  — при разгрузке. Из рисунка видно, что после приложения напряжения деформация развивается мгновенно до величины  $OA$ , затем развитие деформации во времени выражается выпуклой (по отношению к оси ординат) кривой  $AB$ , переходящей в прямую  $BV$ .

Участок  $OA$  соответствует небольшой деформации  $\epsilon_0$ , которая формально подчиняется закону Гука и называется *условно-упругой деформацией*. Участок  $AB$  характеризует одновременно развивающиеся во времени высокоэластическую деформацию и деформацию течения. Если за отрезок времени  $t_1$  произошло полное развитие высокоэластической деформации, то дальнейший процесс деформации (прямая  $BV$ ) связан только с процессом установившегося течения (см. гл. 8). Поэтому тангенс угла наклона прямой  $BV$  характеризует изменение относительной деформации течения во времени  $dy/dt$ . Если продолжить прямую до пересечения с осью ординат, из треугольника  $A'B'V$  можно найти относительную деформацию течения  $\gamma$ :

$$dy/dt = A'B'/B'V$$

Отсюда

$$A'B' = \gamma$$

Таким образом, отрезок  $OA$  соответствует условно-упругой деформации,  $A'B'$  – деформации течения и  $AA'$  – высокоэластической деформации. Деформация  $OA'$  – обратимая, деформация  $A'B'$  – необратимая.

Все изложенное справедливо только в том случае, если к моменту времени  $t_1$  высокоэластическая деформация действительно достигла равновесного значения. В противном случае релаксирующую эластическую деформацию можно ошибочно принять за деформацию течения. Чтобы не совершить такой ошибки, необходимо проанализировать кривую разгрузки.

Отрезок  $BГ$ , равный по величине отрезку  $OA$ , соответствует мгновенному обратимому восстановлению длины образца. Дальнейшее изменение длины происходит во времени постепенно, что соответствует высокоэластической деформации. Наконец, изменение длины образца прекращается. Отрезок  $ДД''$  соответствует остаточной реформации, вызванной процессом течения. Поскольку отрезки  $ДД''$  и  $A'B'$  равны, отрезок  $A'B'$  также соответствует деформации течения. Подставляя в уравнение (5.13) тангенс угла наклона прямой  $BB$ , можно рассчитать коэффициент вязкости:

$$\eta_{\text{сд}} = \frac{\sigma_T}{d\gamma/dt} \quad (5.60)$$

Кроме того, по кривой, представленной на рис. 5.13, можно найти модуль эластичности и условно-упругий модуль. Условно-упругий модуль  $E_1$  определяется по уравнению

$$E_1 = \sigma_T/\varepsilon_0 \quad (5.61)$$

( $\varepsilon_0$  соответствует участку  $OA$ ). Модуль эластичности  $E_2$  определяется по уравнению

$$E_2 = \sigma_T/\varepsilon_{\text{эл}} \quad (5.62)$$

( $\varepsilon_{\text{эл}}$  соответствует участку  $AA'$ ).

## 5.10. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Релаксационные процессы имеют большое практическое значение, так как в условиях эксплуатации многие полимерные материалы претерпевают мгновенную деформацию (ударные нагрузки) или многократные деформации при больших частотах воздействия. При этом равновесная высокоэластическая деформация не успевает развиваться, и материал находится в неравновесном состоянии. Результаты статических испытаний на обычных динамометрах не дают в этих случаях достаточной информации об эксплуатационных свойствах. Такие материалы должны испытываться в условиях, близких к эксплуатационным, т. е. при больших частотах воздействия.

Релаксационные процессы составляют сущность так называемых гистерезисных явлений, которые проявляются в несовпадении деформационных кривых [кривые зависимости  $\epsilon = f(\sigma)$ ], полученных при постепенном увеличении напряжения и постепенном его уменьшении.

Такие кривые представлены на рис. 5.14, из которого видно, что при одних и тех же значениях напряжения деформация при возрастании напряжения всегда меньше, чем при его убывании; кривые 1 и 2 образуют петлю, которая называется *гистерезисной петлей*. После полной разгрузки образец не возвращается к своей первоначальной длине, т. е. в нем остается остаточная деформация, которую первоначально связывали с процессами течения. Однако наличие гистерезисной петли не обязательно связано с процессами течения, т. е. необратимым перемещением цепей. Часто это является следствием релаксационного характера развивающейся высокоэластической деформации.

На практике обычно цикл проводится настолько быстро, что в материале не успевает развиваться равновесная деформация, которая должна быть больше фактически измеренной. Поэтому кривая равновесной деформации должна лежать правее кривой 1 (см. рис. 5.14). При разгрузке также протекают релаксационные процессы — размеры образца восстанавливаются во времени. Очевидно, равновесные значения деформаций в этом случае должны быть меньше фактически измеренных, т. е. кривая равновесной деформации при разгрузке должна лежать левее кривой 2. Если нагружение и разгрузку проводить достаточно медленно, чтобы материал успевал релаксировать, то кривые 1 и 2 сольются, и гистерезисной петли не образуется.

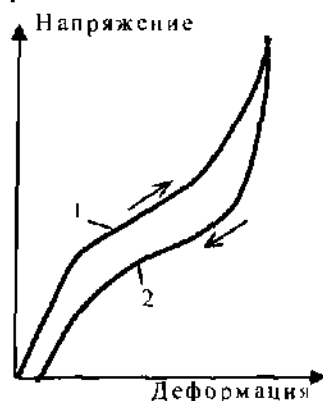


Рис. 5.14. Петля гистерезиса 1 — нагружение; 2 — разгрузка.

Из изложенного следует, что к гистерезисным явлениям нужно относиться с большой осторожностью и не всегда связывать величину остаточной деформации, измеренной через произвольный промежуток времени после снятия нагрузки, с процессами течения.

Гистерезисные явления наблюдаются при эксплуатации резиновых изделий при пониженных температурах (но выше  $T_c$ ), когда время релаксации велико и процессы восстановления размеров изделия после снятия напряжения протекают очень медленно. Они также играют большую роль при обычных и повышенных температурах.

Площадь внутри петли гистерезиса соответствует той части механической энергии, которая необратимо переходит в тепловую (механические потери). При быстро действующих переменных нагрузках количе-

ство тепла, выделяющегося за счет механических потерь, очень велико и может вызвать сильный разогрев материала. Так, в автомобильных шинах при больших скоростях температура может достигать 100°C. Нагрев материала очень вреден, так как он приводит к снижению прочности (см. гл. 7) и химическим изменениям. Поэтому механические потери в материале должны быть максимально снижены.

# ЛИТЕРАТУРА

1. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. Изд. 2-е. М. «Химия», 1967. 232 с.
2. *Алфрей Т.* Механические свойства высокополимеров. Пер. с англ. Под ред. М.В. Волькенштейна. М., Издательский центр, 1952. 619 с.
3. *Триглер Л.* Физика упругости каучука. Пер. с англ. Под ред. Е.В. Кувшинского. М., Издательский центр, 1952. 240 с.
4. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. Под ред. В.Е. Гуля. М., Издательский центр, 1963. 535 с.
5. *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г.Л. Слонимского и Г.М. Бартенева. М., «Химия», 1964. 322 с.
6. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1972. 318 с.
7. *Аскадский А.А.* Деформация полимеров. М., «Химия», 1973. 448 с.
8. Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г.М. Бартенева, Ю.В. Зеленева. Л., «Химия», 1972. 373 с.
9. *Бартнев Г.М., Зелнев Ю.В.* Курс физики полимеров. Л., «Химия», 1976. 288 с.
10. *Триглер Л.* Введение в науку о полимерах. Пер. с англ. Под ред. Н.А. Платэ. М., «Мир», 1973. 233 с.
11. *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* ДАН СССР, 1953, т. 91, № 6, с. 1313–1316.
12. *Flory P.J., Hove A.C., Cifferi A.* J. Polymer Sci., 1959, v. 34. № 127, p. 337–347.
13. *Roe R.J., Krigbaum W.R.* J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 171, p. 167–183.
14. *Cifferi A., Hove C., Flory P. J.* Am. Chem. Soc, 1961, v. 83, № 5, p. 1015–1022.
15. *Халиков Д.Х., Шибанов В.П., Платэ Н.А., Каргин В.А.* Высокомолекулярная химия, 1972, А, т. 14, № 1, с. 218–225, 226–237.
16. *Кобеко П.П., Кувшинский Е.В., Гуревич Г.И.* Изв. АН СССР, Сер. физ., 1937, т. 6, № 3, с. 329–344.
17. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* ЖТФ, 1939, т. 9, с. 1250–1260.
18. *Лазуркин Ю.С.* ЖТФ, 1939, т. 9, с. 1261–1270.
19. *Лазуркин Ю.С.* В кн.: Энциклопедия полимеров, Т. I. М., «Советская энциклопедия», 1972, с. 62–70.



## ГЛАВА 6

### ПЕРЕХОД ПОЛИМЕРОВ ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО В СТЕКЛООБРАЗНОЕ И ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ

Полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, характеризуется достаточно большой подвижностью звеньев, что обуславливает конформационные превращения его цепей. При быстром охлаждении полимера вследствие резкого возрастания времени релаксации звеньев изменение конформации цепей и кристаллизация полимера затрудняются. В некоторой температурной области полимер отвердевает без образования кристаллической решетки – *застекловывается*. Стекловаться могут кристаллизующиеся и некристаллизующиеся полимеры, которые при охлаждении из высокоэластического состояния переходят в стеклообразное, а при нагревании – в вязкотекучее (см. 4.3.1). Эти переходы характеризуются температурами стеклования и текучести. Ниже рассматриваются механизм процесса стеклования и методы определения этих температур.

#### 6.1. РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ

Стеклование не является фазовым переходом. Стекло – это неравновесная переохлажденная жидкость, и его структура в значительной степени определяется структурой жидкого расплава, замороженного быстрым охлаждением. Применительно к низкомолекулярным стеклам это всегда было очевидным, однако стеклование полимеров в течение долгого времени отождествляли с фазовым переходом второго рода. Впервые на неправильность такой трактовки указали Каргин [1] и Кобеко [2]. Так, Каргин писал: «Применение термина фазовый переход к явлениям стеклования основано на чисто формальных аналогиях и лишено физического смысла. Подобная небрежность в терминологии может привести к искажению физического понятия фазы и грубым ошибкам» [1, с. 9].

Впоследствии и другие исследователи указывали на ошибочность такой аналогии. Флори писал, что стеклообразное состояние полимера – это состояние «замороженного беспорядка». Однако беспорядок этот относителен, так как у аморфных полимеров имеются упорядоченные области – домены (см. гл. 3).

Стеклообразный полимер отличается от эластического не фазовым состоянием, а подвижностью макромолекул и надмолекулярных

структур, а следовательно, временами релаксации, которые для полимеров в стеклообразном состоянии очень велики.

Стеклование – это типичный релаксационный процесс. Это отчетливо проявляется при исследовании температурной зависимости объема полимера.

Для низкомолекулярных жидкостей при достаточно высоких температурах время релаксации очень мало и составляет около  $10^{-10}$  с. Поэтому при изменении температуры структура жидкости изменяется практически мгновенно, и удельный объем, измеренный при каждой температуре, является равновесным.

При охлаждении жидкости время релаксации увеличивается очень быстро, перегруппировки молекул сильно замедляются, и для установления равновесной структуры требуется значительно больше времени. При понижении температуры и кратковременном пребывании вещества в новых температурных условиях его структура и объем оказываются неравновесными, они сохраняют способность изменяться во времени. Достижение равновесного значения удельного объема во времени называется *релаксацией объема*.

Аналогичная картина наблюдается при стекловании полимеров. Остатки мономера в цепи полимера соединены химическими связями, поэтому общая подвижность системы значительно меньше, чем у низкомолекулярных жидкостей. Однако вследствие теплового движения звеньев в высокоэластическом состоянии время релаксации составляет от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  с, т. е. относительно мало. Поэтому у эластичных полимеров при применяемых обычно скоростях охлаждения успевает установиться равновесная структура.

Но в области температур, близких к  $T_g$ , равновесное значение объема достигается очень медленно. Это подробно было изучено Ковачем [3], данные которого представлены на рис. 6.1 в виде временной зависимости разности между объемом полимера  $V_t$  в данный момент времени и равновесным объемом при этой же температуре  $V_\infty$ . Из рисунка видно, что с повышением температуры полимер быстрее приближается к равновесному состоянию. Сдвигая кривые по оси времени, их можно совместить. Это свидетельствует об эквивалентности влияния температуры и времени на достижение равновесия, что является важным признаком релаксационного процесса (см. гл. 5). Релаксационный характер процесса стеклования связан с медленной перегруппировкой цепей и надмолекулярных структур вблизи  $T_g$ . Волькенштейн и сотр. [4] показали кооперативный характер процессов, происходящих при стекловании, т. е. свойство любой части системы зависит от ее соседей.

Из приведенных данных следует, что при быстром охлаждении полимера мы всегда получаем его в неравновесном состоянии. Но

при температурах значительно более низких, чем  $T_g$ , полимер может сохраняться в этом неравновесном состоянии сколь угодно долго.

Основываясь на этом, Гиббс и Димарзио [5] полагают, что, несмотря на отсутствие кристаллической решетки, при некоторой достаточно низкой температуре, когда релаксационные процессы идут чрезвычайно медленно, стеклообразное состояние можно рассматривать как равновесное, термодинамически устойчивое состояние. Эта температура является нижним пределом значений температур стеклования  $T_g$ , достигаемых в эксперименте при бесконечно медленном охлаждении.

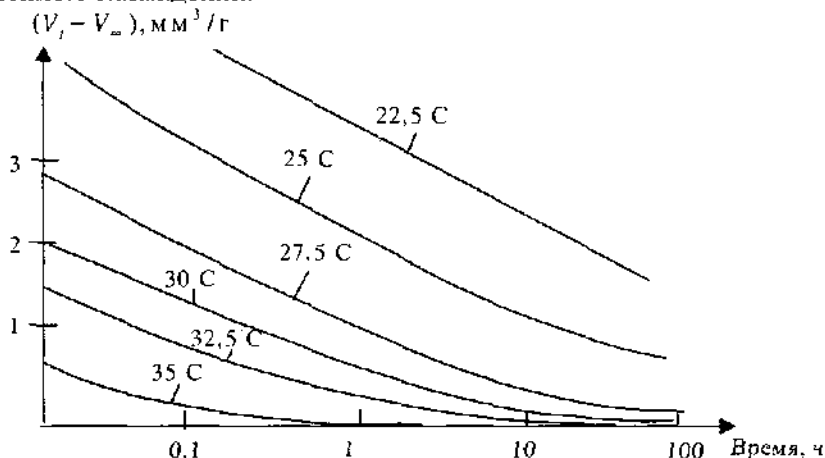


Рис. 6.1. Временная зависимость разности между объемом поливинилацетата в данный момент времени и равновесным объемом.

Эта точка зрения, однако, нуждается в уточнении, а именно: стеклообразное состояние правильнее называть *метастабильным состоянием*. Под этим термином понимают состояние системы или фазы, которое «устойчиво ко всем другим фазам, бесконечно мало отличающимся от нее, но имеется по крайней мере одна фаза, по отношению к которой она неустойчива. Однако при наличии метастабильных фаз система неопределенно долго остается в равновесии, и новая фаза в ней не появляется» [6].

## 6.2. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ

Первая попытка объяснить механизм стеклования принадлежит Журкову [7]. Согласно его представлениям, возможность стеклования полимеров, как и низкомолекулярных веществ, определяется соотношением между энергией взаимодействия (внутри- и межмолекулярного) и энергией теплового движения звеньев. Энергия межмолекулярного взаимодействия либо не зависит от температуры, либо зависит

очень незначительно. Энергия же теплового движения ( $kT$ ) резко уменьшается с понижением температуры, и при некоторых определенных ее значениях становится недостаточной для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к повышению вязкости полимера и к уменьшению интенсивности теплового движения звеньев, т. е. к повышению жесткости цепей.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на способность полимеров к стеклованию можно проследить на примере полярных полимеров, так как энергия взаимодействия между полярными группами больше, чем между неполярными. Например, энергия взаимодействия атомов хлора соседних цепей составляет 25 кДж/моль, а групп  $\text{CH}_2$  – только 4 кДж/моль. Поэтому связи между атомами хлора или между другими полярными группами ( $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$  и др.) соседних цепей более прочны и при недостаточно интенсивном тепловом движении не нарушаются. Таким образом, в полимере в результате сильного межмолекулярного взаимодействия отдельных групп образуются локальные поперечные связи – узлы. Однако такая сетка в отличие от сетки, образованной химическими связями, не является постоянной во времени – локальные межмолекулярные связи возникают и разрушаются. Среднее время пребывания групп в связанном положении с понижением температуры увеличивается и вблизи температуры стеклования становится соизмеримым с длительностью эксперимента.

Образование узлов приводит к тому, что подвижность соседних звеньев цепи несколько уменьшается, т. е. их тепловое движение ограничивается. Поэтому даже при наличии сравнительно небольшого числа длительно существующих узлов вся система становится более жесткой. Таким образом, охлаждение приводит к образованию довольно стабильной структуры, в которой фиксируется случайное относительное расположение молекул полимера. В результате при температуре ниже температуры стеклования ( $T_g$ ) полимер приобретает свойства твердого тела. При нагревании полимерного вещества выше  $T_g$  поперечные межмолекулярные связи разрушаются, вследствие чего увеличивается подвижность звеньев и гибкость цепей – полимер переходит в высокоэластическое состояние.

Прочные узлы образуются практически только между полярными группами, поэтому температура стеклования полимера должна быть тем выше, чем больше полярных групп имеется в его цепи.

Образование локальных межмолекулярных связей доказано методом инфракрасной спектроскопии [8]. Были изучены ИК-спектры поглощения поливинилового спирта, желатины, некоторых полиамидов в интервале температур от 0 до 150°C. В спектре

поливинилового спирта обнаружены максимумы при длине волн 1,60 и 1,49 мкм, положение которых не меняется при нагревании до 50–60°C. При дальнейшем нагревании интенсивность полосы 1,60 мкм постепенно уменьшается, а полосы 1,49 мкм – возрастает. При 130–150°C на кривой поглощения возникает довольно резкий максимум, соответствующий длине волны 1,42 мкм. Длина волны 1,60 мкм характерна для гидроксильных групп, образующих водородные связи, а длина волны 1,42 мкм – для свободных гидроксильных групп.

Отсюда следует, что при нагревании до  $T > T_g$  водородные межмолекулярные связи разрушаются, а при охлаждении до  $T < T_g$  – образуются.

Полученные спектры поглощения позволяют количественно оценить концентрацию свободных и связанных групп на разных стадиях стеклования. Результаты опытов показывают, что в исследованных стеклообразных полимерах большая часть гидроксильных групп участвует в образовании водородных связей. Это значит, что в стеклообразном состоянии полимер представляет собой беспорядочную сетку.

Образование молекулярных сеток возможно, по-видимому, не только при возникновении водородных связей, но и за счет ориентационного взаимодействия диполей, например при взаимодействии атомов хлора, нитрильных или других полярных групп.

Кроме указанного механизма стеклования существует второй механизм, рассмотренный Каргиным и Слонимским [9], который связан с повышением жесткости цепи при охлаждении. В реальных случаях, по-видимому, мы имеем дело с наложением обоих механизмов, т. е. при охлаждении возрастают межмолекулярное взаимодействие (образуются прочные узлы между цепями) и жесткость самих цепей.

### **6.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ**

Процесс стеклования полимера, т. е. переход его из высокоэластического в стеклообразное состояние, сопровождается постепенным изменением его физических свойств (объема, плотности, диэлектрических и механических свойств и др.). Изучая изменение этих свойств в зависимости от температуры, можно определить температуру стеклования полимера. Наибольшее распространение получили методы исследования удельного объема (дилатометрический метод), теплоемкости, модуля упругости и деформации.

### 6.3.1. Измерение удельного объема (дилатометрический метод)

Типичная кривая зависимости удельного объема аморфного полимера от температуры представлена на рис. 6.2. Отрезок  $OB$  соответствует высокоэластическому состоянию полимера, для которого коэффициент объемного расширения примерно такой же, как и для низкомолекулярной жидкости. Отрезок  $AO$  соответствует стеклообразному состоянию, для которого коэффициент объемного

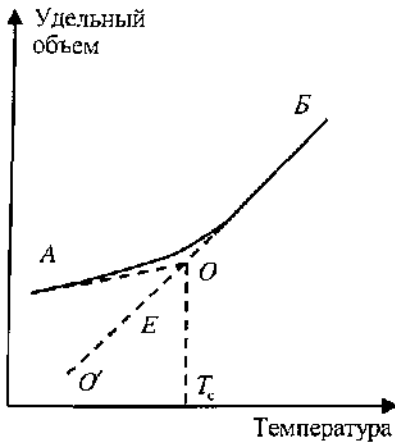


Рис.6.2. Зависимость удельного объема полимера от температуры

расширения меньше, чем для высокоэластического состояния (см. гл. 5). Поэтому угол наклона прямой  $AO$  к оси температур меньше, чем угол наклона прямой  $OB$ . Переход от значений коэффициентов объемного расширения, характерных для эластического состояния, к коэффициентам, характерным для твердого тела, происходит не скачкообразно, а постепенно, в некоторой области температур. Средняя температура этой области принимается за *температуру стеклования* данного полимера.

Прямая  $OB$  отвечает равновесному состоянию. При снижении температуры интенсивность теплового движения звеньев уменьшается, а время релаксации увеличивается с температурой по экспоненциальному закону [см. уравнение (5.41)], и равновесная структура не успевает установиться. Следовательно, отрезок  $AO$  соответствует неравновесным значениям объемов.

Если бы можно было охлаждать материал так, чтобы при каждой температуре достигалось равновесие, зависимость  $V = f(T)$  выражалась бы прямой  $O'B$ . Из рисунка видно, что измеренные значения удельных объемов (прямая  $AO$ ) всегда выше равновесных и отличаются от них тем больше, чем ниже температура. Для достижения равновесного состояния материал необходимо длительно выдерживать при данной температуре, т. е. отжигать\*. Чем ниже температура, тем больше продолжительность отжига.

\* Отжиг — это длительная выдержка материала при высокой температуре.

Влияние отжига на релаксацию объема было изучено на примере низкомолекулярных стекол [10]. Так, образец селена при быстром охлаждении от 35 до 30°C не успевает изменить свою структуру, и измеренное значение объема больше равновесного. При отжиге этого образца в течение 3–4 ч при 30°C наблюдается постепенное уменьшение удельного объема до его равновесного значения. Время, необходимое для достижения равновесных объемов, с повышением температуры уменьшается.

Если селен последовательно отжигать при температуре, изменяющейся ступенчато, т. е. охлаждать очень медленно, то зависимость его удельного объема от температуры выражается прямой линией без перелома (рис. 6.3). Аналогичное явление наблюдается при отжиге силикатных стекол.

При достаточно медленном охлаждении полимера можно получить его в равновесном состоянии при температуре ниже температуры стеклования (точка *E* на рис. 6.2). Необходимое для этого время тем больше, чем ниже температура. Так, по данным работы [11], для установления равновесной структуры высокомолекулярного полистирола при 60°C требуется 3 ч; по данным работы [12] – 17 ч, что более правдоподобно. При более низких температурах это время значительно больше. Это можно показать простым расчетом, подставив в уравнение (5.50) значение энергии активации высокоэластической деформации 50 кДж/моль и приняв время релаксации при 60°C равным 17 ч. Тогда при 20°C  $\tau = 10^5$  с, т. е. несколькими десятками лет. Поэтому при температурах, намного ниже температуры стеклования, никакой, даже самый медленный отжиг практически не может привести полимер в равновесное состояние. Но чем длительнее отжиг, тем больше полимер приближается к этому состоянию.

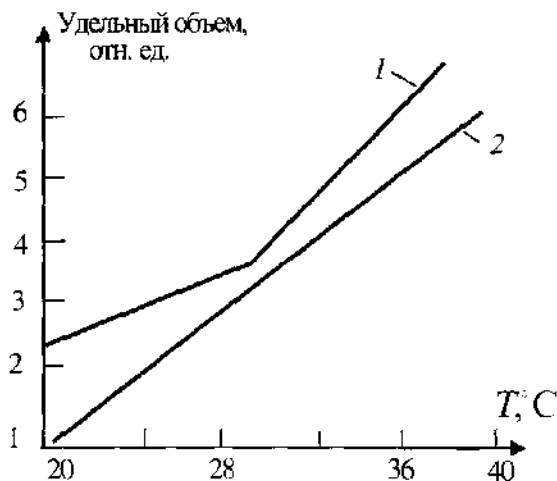


Рис. 6.3. Зависимость удельного объема селена от температуры:  
1 — быстрое охлаждение;  
2 — медленное охлаждение.

Таким образом, из всего сказанного следует, что чем медленнее проводится охлаждение, тем ниже температура стеклования. Однако для заметного изменения  $T_g$  требуется очень большое время охлаждения.

Так, при изменении скорости охлаждения на один порядок температура стеклования изменяется всего на несколько градусов. Поэтому числовые значения  $T_c$ , определенные различными исследователями dilatометрическим методом при обычных скоростях охлаждения, как правило, очень близки.

Процесс стеклования связан с достижением определенного значения свободного объема полимера. Доля свободного объема при температуре стеклования  $f_c^* = V_f^* / V_{св}^* = 0,025 \pm 0,003$  для большинства полимерных систем (где  $V_f^*$  и  $V_{св}^*$  – свободный и удельный объем вещества при температуре стеклования) [13]. Для любой температуры выше  $T_c$  доля свободного объема  $f_c$  может быть вычислена по уравнению

$$f_c = 0,025 + \alpha_n(T - T_c) \quad (6.1)$$

где  $\alpha_n$  – термический коэффициент расширения полимера при температурах выше  $T_c$ , который близок к значению коэффициента низкомолекулярных жидкостей.

### 6.3.2. Измерение теплоемкости

Теплоемкость тела зависит от числа внутренних степеней свободы, т. е. от возможных видов движения молекул. Вещество в жидком состоянии имеет больше степеней свободы, чем в твердом (степени свободы поступательного и вращательного движения у твердых тел отсутствуют). При нагревании жидкости поглощаемое тепло расходуется на большее число степеней свободы, чем при нагревании твердого тела. Поэтому теплоемкость вещества в жидком состоянии всегда больше, чем в твердом.

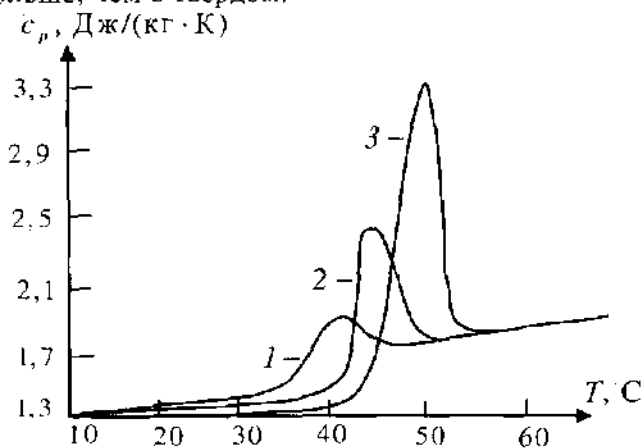


Рис.6.4. Зависимость удельной теплоемкости поливинилацетата от температуры при различных скоростях нагревания:  
1 – 0.1 °C/мин; 2 – 0.4 °C/мин; 3 – 1.5 °C/мин.



При охлаждении теплоемкость вещества уменьшается. Если охлаждение сопровождается кристаллизацией, то при температуре кристаллизации теплоемкость изменяется скачкообразно.

Процесс стеклования характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой, но иногда при стекловании аморфных полимеров наблюдается изменение теплоемкости с температурой, описываемое кривыми с максимумом (рис. 6.4).

Такой характер зависимости теплоемкости от температуры типичен для фазовых переходов второго рода (см. п. 4.2), однако при этом положение максимума кривой (по оси температур) не зависит от скорости нагревания. При стекловании же полимеров (например, поливинилацетата, полиметилметакрилата и др.) высота и положение максимумов кривых  $c_p = f(T)$  очень сильно зависят от скорости нагревания [14]. Из рис. 6.4 видно, что чем больше скорость нагревания образца, тем больше высота пика. При медленном нагревании максимумы полностью исчезают. Это значит, что наблюдаемый характер зависимости теплоемкости полимера от температуры является результатом релаксационных процессов, происходящих в полимере. Рассмотрим это явление более подробно.

При нагревании тела поглощаемое тепло затрачивается на перегруппировку молекул. Если время, необходимое для этих перегруппировок (время релаксации  $\tau$ ) меньше времени, в течение которого к телу подводится тепло, молекулы образца успевают перегруппироваться, и теплоемкость изменяется с температурой постепенно. При быстром подводе тепла молекулы не успевают перегруппироваться, и теплоемкость не изменяется. С повышением температуры время релаксации уменьшается, и при некоторой температуре  $\tau$  становится меньше времени, в течение которого подводится тепло; перестройка происходит в очень короткий промежуток времени, что соответствует резкому увеличению теплоемкости.

При дальнейшем нагревании подводимое тепло расходуется на перегруппировки молекул, соответствующие данной температуре, и теплоемкость понижается до равновесного значения — на кривой появляется максимум. Чем быстрее нагревать полимер, тем выше температура, при которой мгновенно происходят перегруппировки звеньев, и тем больше высота максимума кривой.

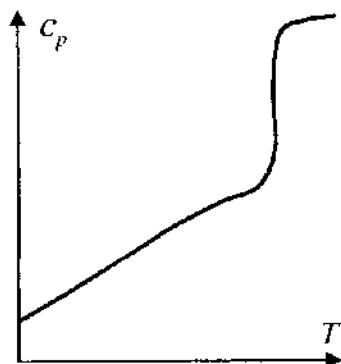


Рис. 6.5. Температурная зависимость теплоемкости аморфных полимеров.

С уменьшением скорости подвода тепла высота максимумов понижается. При достаточно медленном нагревании на кривых зависимости  $c_p$  от  $T$  максимумов не наблюдается.

Максимумы на кривых  $c_p = f(T)$  соответствуют малым временам релаксации, т. е. переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Средняя температура области резкого изменения теплоемкости может быть принята за температуру стеклования полимера.

При скорости нагревания, не превышающей  $0,1-0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$ , изменение теплоемкости с температурой имеет характерный для аморфных полимеров вид, представленный на рис. 6.5 [15]. Эти данные обычно получают методом сканирующей калориметрии. В области низких температур температурная зависимость теплоемкости монотонна и близка к прямолинейной. Далее наблюдается подъем кривой, связанный с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое («расстекловывание») и, наконец, линейная зависимость теплоемкости от температуры в области эластичности.

### 6.3.3. Измерение деформации [16–19]

Из рис. 5.7 следует, что при понижении температуры высокоэластическая деформация закономерно уменьшается, и при некоторой температуре небольшие напряжения могут вызвать только небольшие упругие деформации. Температура, при которой высокоэластическая деформация становится практически равной нулю, т. е. та температура, при которой материал полностью теряет свои эластические свойства, соответствует температуре стеклования полимера.

Как видно из рис. 5.8, эта температура в значительной степени зависит от частоты приложения напряжения: чем больше частота воздействий, или скорость деформации, тем выше температура стеклования. Следовательно, один и тот же материал при малых скоростях деформации может проявлять высокоэластические свойства, и при больших – вести себя как стеклообразный. Это обстоятельство следует учитывать при эксплуатации изделий из полимерных материалов (например, резиновых изделий), которые подвергаются динамическим или ударным нагрузкам при низких температурах. Статические условия, в которых проводят испытания, могут поэтому не соответствовать условиям эксплуатации изделий.

В заводской практике морозостойкость резин очень часто характеризуют так называемым коэффициентом морозостойкости, равным отношению значений деформаций при некоторой пониженной температуре и комнатной, например:

$$K = \frac{\varepsilon_{-40^{\circ}\text{C}}}{\varepsilon_{+20^{\circ}\text{C}}}$$

Измерения проводят при медленном растяжении.

Полученные значения коэффициентов морозостойкости не могут характеризовать поведение резин, работающих в условиях ударных нагрузок или при периодической деформации. В таких случаях рекомендуется определять  $T_c$  полимера при разных частотах воздействия нагрузки.

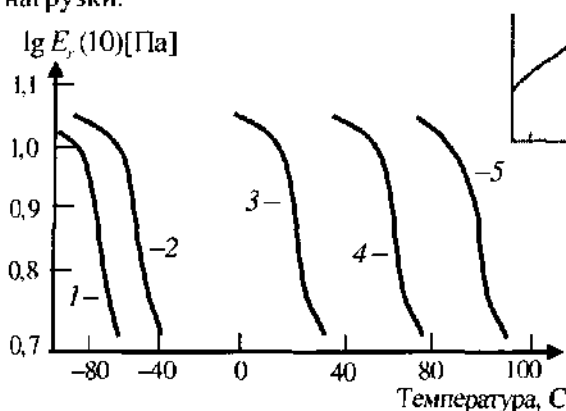


Рис. 6.6. Температурная зависимость релаксационного модуля сополимеров бутадиена с различными количествами стирола [в % (мол.)]  
1 – 0; 2 – 25; 3 – 70; 4 – 90; 5 – 100.

На практике не всегда важно знать температуру, при которой материал полностью теряет высокоэластические свойства, т. е. температуру стеклования, так как в ряде случаев потеря эластических свойств хотя бы наполовину уже делает изделие непригодным. Поэтому можно определять температуру, при которой деформация уменьшается вдвое по сравнению с первоначальной, – так

называемую *температуру половинной деформации*.

Согласно уравнению (5.50), при увеличении частоты воздействия в 10 раз температура половинной деформации повышается примерно на 5–7°C при медленной деформации и на 7–9°C – при быстрой. Поэтому при переходе к очень большим частотам воздействия температуры половинной деформации (а также  $T_c$ ) могут на десятки градусов превышать значения, определенные в статических условиях.

#### 6.3.4. Измерение модуля упругости [19]

В высокоэластическом состоянии модуль эластичности полимера очень мал (см. п. 5.1). Стеклообразное состояние характеризуется большими значениями модуля упругости. Переход полимеров из высокоэластического состояния в стеклообразное сопровождается изменением модуля на несколько порядков. Это иллюстрирует рис. 6.6, на котором показана зависимость релаксационного модуля (см. п. 5.5) от темпера-

туры. Средняя температура области резкого изменения модуля и есть температура стеклования.

Форма кривых температурной зависимости модуля для аморфных полимеров примерно одинакова и их можно совмещать горизонтальным сдвигом вдоль оси температур до совпадения  $T_g$ .

### 6.3.5. Измерение механических потерь

Из рис. 5.12 следует, что зависимость  $\lg \delta$  от температуры выражается экстремальной кривой. Опыт показывает, что максимальное значение  $\lg \delta_{\max}$  наблюдается в области температур, соответствующих  $T_g$  полимера. Поэтому метод изучения механических потерь в достаточно широком интервале частот, так же как метод диэлектрической релаксации (см. гл. 9), широко используется для оценки  $T_g$  полимеров; при этом  $T_g$  зависит от частоты механического поля.

## 6.4. СТРУКТУРНОЕ И МЕХАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛОВАНИЕ [20]

Из изложенного выше следует, что температуру стеклования можно определять по температурным зависимостям различных физических свойств полимера. При этом, принимая во внимание релаксационный характер процесса стеклования, необходимо учитывать временной фактор (скорость нагревания или охлаждения, продолжительность действия силы и т. д.). При достаточно медленном охлаждении или достаточно большом времени действия напряжения значения температур стеклования одного и того же полимера, полученные разными методами, обычно совпадают. Так, излом на кривых изменения удельного объема с температурой происходит в той же области температур, что и резкое увеличение модуля. Это свидетельствует о сходстве процессов молекулярных перегруппировок, происходящих при охлаждении и при высокоэластической деформации. Однако при этом наблюдается и некоторое различие, в связи с чем возникли понятия структурного и механического стеклования.

*Структурное, или истинное стеклование* – это процесс образования неравновесных структур полимера при его охлаждении ниже определенной температуры ( $T_g$ ).

*Механическое стеклование* связано с поведением материала в механическом поле различной частоты при одной и той же температуре. Так, увеличение частоты воздействия силы с 0,1 до 1000 колебаний в минуту вызывает смещение температуры стеклования на 30–40°C.

Можно представить себе такую частоту действия силы (например, ультразвуковая частота), при которой даже в области комнатных температур в каучуке или резине не будут успевать происходить мо-

лекулярные перегруппировки. В этих условиях материал, эластичный при медленных воздействиях, обнаруживает свойства, соответствующие твердому, стеклообразному состоянию. Такое явление, происходящее при температурах, превышающих температуру стеклования на десятки градусов, и получило название механического стеклования. При механическом стекловании структура материала остается равновесной.

## 6.5. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

Температура стеклования зависит от строения и полярности полимера, влияющих как на кинетическую гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия. Ниже приведены температуры стеклования некоторых полимеров:

|                                          | $T_g, ^\circ\text{C}$  |
|------------------------------------------|------------------------|
| Натуральный каучук.....                  | -70                    |
| Полиизобутален.....                      | -74                    |
| Бутилкаучук.....                         | -69                    |
| Полиизопрен (каучук СКИ) . . . .         | -70                    |
| Полибутадиен (каучук СКВ) .....          | -40                    |
| Полихлоропрен.....                       | -40                    |
| Полистирол.....                          | 100                    |
| Поливинилхлорид .....                    | 80                     |
| Полиметилметакрилат.....                 | 100                    |
| Поливинилацетат.....                     | 28                     |
| Политетрафторэтилен (фторопласт-4) ..... | -150                   |
| Силиконовый каучук.....                  | -120                   |
| Целлюлоза.....                           | Выше $T_{\text{разл}}$ |
| Нитрат целлюлозы .....                   | То же                  |
| Ацетат целлюлозы.....                    | »                      |
| Полиакрилонитрил.....                    | »                      |
| Поливинилиденхлорид.....                 | -17                    |

Неполярные полимеры обладают высокой кинетической гибкостью цепи (см. гл. 2) и, поскольку потенциальный барьер вращения невелик, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких температур. Поэтому неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования (порядка  $-70^\circ\text{C}$ ).

Наличие даже редко расположенных полярных групп увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает температуру стеклования. Так, полихлоропрен имеет температуру стеклования примерно  $-40^\circ\text{C}$ . Увеличение числа полярных групп вызывает повышение температуры стеклования полимера. Например, для

поливинилхлорида  $T_g = 80^\circ\text{C}$ . В ряде сополимеров акрилонитрила и бутадиена  $T_g$  возрастает с увеличением числа групп CN:

|              |     |
|--------------|-----|
| СКН-18 ..... | —50 |
| СКН-26 ..... | —30 |
| СКН-40 ..... | —20 |

Большое значение имеет расположение полярных групп: если электрические поля полярных групп взаимно компенсируются, то цепи обладают достаточной кинетической гибкостью и, следовательно, низкой температурой стеклования. Это положение можно проиллюстрировать следующими примерами. Сравним поливинилхлорид и поливинилиденхлорид. У первого полярные связи  $\text{C}—\text{Cl}$  расположены несимметрично, цепи жесткие и температура стеклования равна  $80^\circ\text{C}$ . У второго — полярные связи  $\text{C}—\text{Cl}$  расположены симметрично, цепь кинетически гибкая, и температура стеклования составляет  $-17^\circ\text{C}$ . Температура стеклования политетрафторэтилена, т. е. полимера, у которого все полярные связи  $\text{C}—\text{F}$  расположены симметрично, равна  $-150^\circ\text{C}$ . У сильнополярных полимеров с несимметрично расположенными полярными группами (целлюлоза, ацетат и нитрат целлюлозы, полиакрилонитрил и др.) температуры стеклования лежат в области очень высоких температур, часто даже выше температуры их разложения.

В ряде случаев при примерно одинаковом значении дипольных моментов заместителей цепи полимеров обладают различной кинетической гибкостью и, следовательно, различными температурами стеклования. Примером являются поливинилацетат и поливинилхлорид. Цепи последнего более жесткие, чем у поливинилацетата, и его  $T_g$  значительно выше. Соплимеры винилхлорида и винилацетата имеют промежуточные температуры стеклования.

На температуру стеклования влияет наличие больших (по размеру) заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, отчего гибкость цепи практически не проявляется. Очевидно, для проявления гибкости цепи полимеры в этом случае требуется нагревать до более высоких температур, т. е. температура стеклования таких полимеров должна быть довольно высокой ( $T_g$  полистирола равна  $100^\circ\text{C}$ ). В сополимерах бутадиена и стирола температура стеклования постепенно повышается по мере увеличения числа фенильных ядер в цепи:

|              | $T_g, ^\circ\text{C}$ |              | $T_g, ^\circ\text{C}$ |
|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|
| СКС-10 ..... | —80                   | СКС .....    | —4                    |
| СКС-30 ..... | —72                   | СКС-80 ..... | +14                   |
| СКС-50 ..... | —46                   | СКС-90 ..... | +34                   |
| СКС-60 ..... | —24                   |              |                       |

Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще большим пространственным затруднениям и повышению температуры стеклования. Так, поли- $\alpha$ -метилстирол имеет более высокую температуру стеклования, чем полистирол. То же самое наблюдается у полимеров, в звеньях которых у одного атома углерода имеется метильный радикал, и группа COOR. Температура стеклования полиметакрилатов значительно выше, чем полиакрилатов:

|                            | $T_g, ^\circ\text{C}$ |                               | $T_g, ^\circ\text{C}$ |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Полиметилакрилат . . . . . | 7                     | Полиметилметакрилат . . . . . | 100                   |
| Полиэтилакрилат . . . . .  | -20                   | Полиэтилметакрилат . . . . .  | 50                    |
| Полибутилакрилат . . . . . | -40                   | Полибутилметакрилат . . . . . | 8                     |

Экранирование полярных групп неполярными уменьшает энергию межмолекулярного взаимодействия и снижает температуру стеклования. Этим можно объяснить низкую температуру стеклования силиконовых каучуков, межмолекулярное взаимодействие в которых мало (взаимодействуют алкильные группировки).

У полиакрилатов и полиметакрилатов по мере увеличения размеров

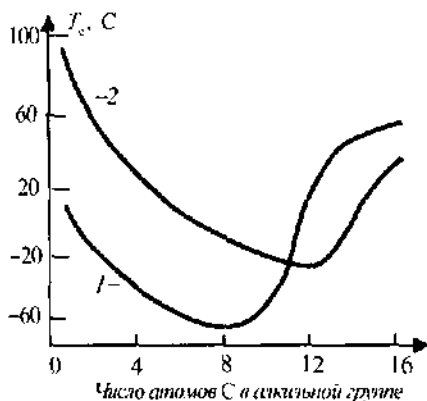


Рис. 6.7. Зависимость температуры стеклования полимеров  $n$ -алкилакрилатов (1) и  $n$ -алкилметакрилатов (2) от размера алкильной группы.

алкильного радикала полярная связь  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  экранируется, и  $T_g$  снижается [21]. Однако, начиная с некоторого размера алкильного радикала, наблюдается повышение  $T_g$ , что обусловливается стерическими затруднениями вследствие наличия больших заместителей (рис. 6.7).

Сильная разветвленность цепей также вызывает стерические затруднения, поэтому, например, разветвленные полибутадиены обладают более высокими температурами стеклования, чем линейные.

Для сополимеров температуру стеклования можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \quad (6.2)$$

где  $T_{g1}$  и  $T_{g2}$  — температуры стеклования соответствующих гомополимеров;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — массовые доли остатков мономера в сополимере.

Температуры стеклования кристаллических полимеров всегда ниже их температур кристаллизации. Большей частью  $T_c$  кристаллического полимера составляет 0,5–0,67 его температуры кристаллизации. Однако температуры стеклования некоторых кристаллических полимеров, например политетрафторэтилена, значительно ниже.

## 6.6. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ [22–24]

С увеличением молекулярной массы полимера температура стеклования повышается сначала очень быстро, потом медленнее и затем достигает постоянного значения. Типичная кривая зависимости  $T_c$  от молекулярной массы полимера приведена на рис. 6.8. Для описания этой зависимости было предложено два соотношения:

$$T_c = T_{c,\infty} - k/M \quad (6.3)$$

$$1/T_c = 1/T_{c,\infty} + k'/M \quad (6.4)$$

где  $T_c$  – абсолютная температура стеклования полимера данной молекулярной массы;  $T_{c,\infty}$  – предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи;  $k$  и  $k'$  – постоянные.

Молекулярная масса, при которой достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями (полиизобутилен)  $T_c$  приобретает постоянное значение, начиная с  $M = 1000$ ; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при  $M = 12000$ –40 000 и более.

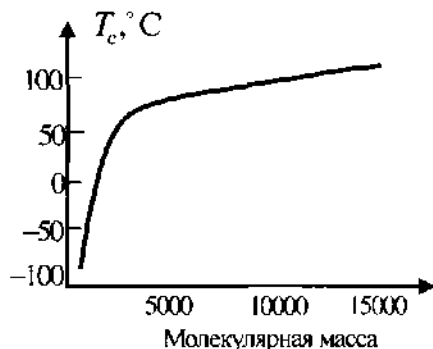


Рис. 6.8. Зависимость температуры стеклования от молекулярной массы полистирола.

## 6.7. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В отличие от низкомолекулярных веществ высокомолекулярные вещества из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое состояние и только при дальнейшем нагревании – в вязкотекучее. Поэтому у высокополимеров температуры текучести и стеклования не совпадают.



Переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее не удастся обнаружить по кривым температурного изменения объема или теплоемкости. Этот переход достаточно хорошо наблюдается при исследовании температурной зависимости деформации.

Метод, состоящий в измерении зависимости деформации полимера от температуры, называется *термомеханическим методом*. Кривые зависимости деформации от температуры, полученные в широком интервале температур, называются *термомеханическими кривыми* [17, 18].

### 6.7.1. Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров

Для аморфных линейных полимеров высокой молекулярной массы термомеханическая кривая имеет три участка (рис. 6.9), соответствующие трем физическим состояниям. Первый участок (I) соответствует стеклообразному состоянию, для которого характерны малые деформации при небольших значениях напряжения \*, второй (II) – высокоэластическому состоянию с большими обратимыми деформациями.

На эти деформации накладывается деформация течения, которая с повышением температуры увеличивается. При достаточно высоких температурах перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает так называемое *истинное течение* полимера. Полимер переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Этот переход сопровождается резким увеличением деформации (участок III).



Рис. 6.9. Термомеханическая кривая аморфного линейного полимера.

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (*температура текучести*  $T_f$  или  $T_l$ ) не является определенной точкой: это средняя температура той области, в которой развивается истинное течение полимера.

Следует заметить, что резкое увеличение деформации не всегда можно отождествлять с истинным течением. Для некоторых полимеров увеличение угла наклона кривой  $\epsilon = f(T)$  является следствием

\* В гл. 7 показано, что при больших напряжениях стеклообразные полимеры способны очень сильно деформироваться.

быстро развивающейся при повышенной температуре обратимой высокоэластической деформации. Для того чтобы убедиться, что увеличение угла наклона кривой свидетельствует о развитии процесса течения, необходимо иметь экспериментальные данные, подтверждающие необратимость больших деформаций. Только в этом случае по термомеханической кривой можно определить температуру текучести.

Температура текучести полимера, так же как и температура стеклования, зависит от режима деформации. Поэтому сравнивать температуры текучести полимеров разного строения можно только в том случае, если они определены в одних и тех же условиях (одинаковые напряжения, скорости нагревания и др.).

### 6.7.2. Влияние молекулярной массы полимера на температуру текучести

Влияние молекулярной массы на температуру текучести полимеров впервые было изучено Каргиным и Соголовой [17]. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда схематически представлены на рис. 6.10. Из рисунка видно, что низкомолекулярные полимергомологи могут находиться только в двух состояниях – стеклообразном и жидком, причем их температуры стеклования и текучести совпадают. Переход из стеклообразного состояния в жидкое сопровождается резким возрастанием деформации.

По мере увеличения молекулярной массы кривая смещается в сторону более высоких температур, т. е. температура стеклования полимера повышается. При некотором значении молекулярной массы температура перехода «расщепляется» на  $T_c$  и  $T_f$  – на кривой появляются три участка. С дальнейшим увеличением молекулярной массы температура стеклования остается постоянной, а температура

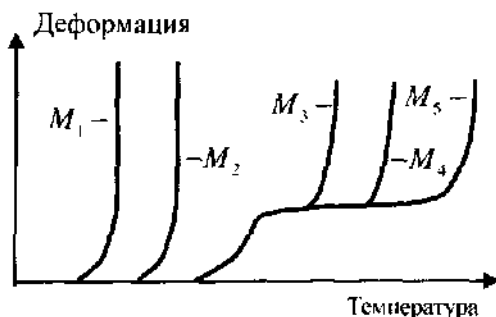


Рис. 6.10. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$ ;  $\epsilon_{\text{упр}} = 0$ ).

текучести продолжает повышаться, следовательно, разность  $T_f - T_c$ , характеризующая температурный диапазон эластичности, тем больше, чем больше молекулярная масса полимера. Закономерность, представленная на рис. 6.10, является общей для всех аморфных линейных полимеров. При этом молекулярная масса, начиная с которой температура перехода

«расщепляется» на  $T_c$  и  $T_1$ , зависит от кинетической гибкости цепи – чем жестче цепь, тем выше молекулярная масса, соответствующая «расщеплению» температуры перехода. Так, у полиизобутилена участок высокоэластической деформации появляется уже при  $M = 1000$ , а у полистирола – только при  $M = 40\,000$ .

Таким образом, высокомолекулярные полимеры с кинетически гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования и высокими температурами текучести, т. е. широким температурным интервалом эластичности (от  $-70$  до  $200^\circ\text{C}$ ). Высокомолекулярные полимеры с более жесткими цепями имеют высокие температуры стеклования и небольшой интервал эластичности (от  $100$  до  $160^\circ\text{C}$ ).



Рис. 6.11. Термомеханическая кривая полимолекулярных полимеров.

Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высокие значения  $T_c$  и разность  $T_1 - T_c$  у них настолько мала, что практически они не проявляют высокоэластических свойств даже при повышенных температурах. В этом случае часто говорят о *размягчении* полимера, т. е. о переходе его

из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние.

С увеличением молекулярной массы температура текучести аморфных линейных полимеров всегда повышается, что следует учитывать при их переработке.

Полярность макромолекул также существенно влияет на температуру текучести полимера. Поскольку взаимодействие между полярными цепями сильнее, чем между неполярными, вязкость полярных полимеров выше. Поэтому для того чтобы вызвать перемещение цепей как единого целого, полярный полимер необходимо нагреть до более высокой температуры, т. е. он обладает более высокой температурой текучести.

На основании экспериментальных данных Каргин и Слонимский [18] вывели следующее уравнение \*

$$\lg M = \lg M_c + \frac{B(T_1 - T_c)}{C + (T_1 - T_c)} \quad (6.5)$$

где  $M$  – молекулярная масса полимера;  $M_c$  – молекулярная масса сегмента;  $T_1$  – температура текучести;  $T_c$  – температура стеклования;  $B$  и  $C$  – эмпирические константы, зависящие от режима деформации и химической природы полимера.

\*Уравнение (6.5) является аналогом уравнения Вильямса, Лэндела и Ферри, но получено значительно раньше.

Для полиизобутиленов, например, уравнение (6.5) приобретает вид:

$$\lg n = 1,35 + \frac{6,68(T_g - T_c)}{263 + (T_g - T_c)} \quad (6.6)$$

где  $n$  – степень полимеризации полиизобутилена.

Уравнение (6.6) можно применять для вычисления молекулярной массы полиизобутилена, если термомеханическая кривая снята на том же приборе (динамометрические весы) и три тех же режимах, при которых найдены числовые значения констант  $B$  и  $C$ .

Таким образом, пользуясь термомеханическим методом, можно определять молекулярную массу полимера, не растворяя его.

Термомеханические кривые имеют вид, представленный на рис. 6.10 только для мономолекулярных полимеров или для очень узких фракций. Для полимолекулярных полимеров кривая приобретает «размытый» характер (рис. 6.11). Это объясняется тем, что фракции полимера с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах. Поэтому для реальных полимеров часто не существует четкой границы между стеклообразным и вязкотекучим состояниями.

### 6.7.3. Оценка кинетической гибкости цепи по термомеханическим кривым [17]

Из рис. 6.10 видно, что при некотором значении молекулярной массы полимера температура стеклования перестает изменяться с увеличением  $M$ , и у полимера появляются первые признаки высокоэластического состояния, или, иначе, проявляется кинетическая гибкость цепи. У полимеров различного химического строения гибкость цепи проявляется при разных значениях степени полимеризации. У неполярных полимеров (например, у полиизобутилена) гибкость цепи проявляется уже при  $M = 1000$  ( $n = 20$ ), т. е. при такой длине цепи температура стеклования не совпадает с температурой текучести. У полярных полимеров (например, у поливинилхлорида) «расщепление» температуры перехода на  $T_c$  и  $T_g$ , а также независимость значений температуры стеклования от молекулярной массы наблюдаются при значительно больших значениях  $M$  (при  $M \approx 12\,000$ ). Это дает возможность по термомеханическим кривым оценить кинетическую гибкость цепи полимера.

*Механический (кинетический) сегмент* – это минимальная длина молекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется ее кинетическая гибкость. Механический сегмент является мерой кинетической гибкости цепи: если сегмент мал, то цепь гибкая, если велик, то – жесткая. У полимеров с очень большим числом сильно полярных групп (целлюлоза и др.) кинетическая гибкость цепи мала. В

этом случае размер сегмента превышает размер самой макромолекулы.

Механический сегмент не является каким-то определенным, физическим, повторяющимся отрезком в длинной макромолекуле. Такими реальными отрезками являются звенья, колеблющиеся с той или иной амплитудой. Сегмент – это только эквивалентная величина, характеризующая кинетическую гибкость цепи полимера.

#### 6.7.4. Термомеханическая кривая кристаллических полимеров [25]

При приложении малых напряжений деформация кристаллических полимеров очень мала. Выше температуры плавления полимер пе-

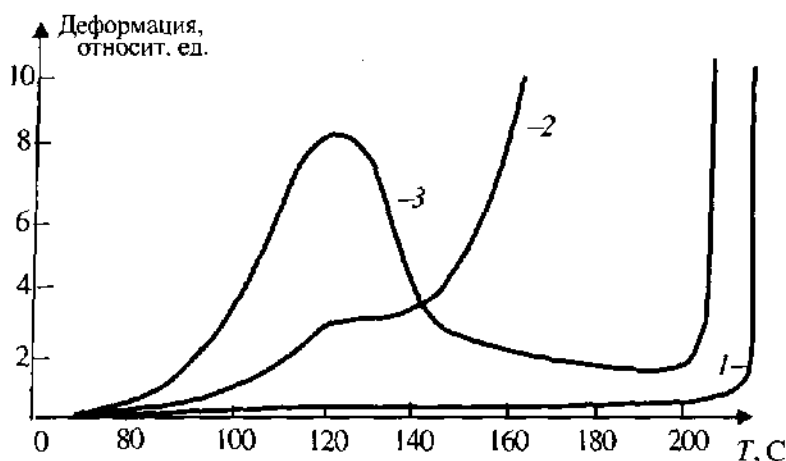


Рис.6.12. Термомеханические кривые полистирола:  
1 – изотактический кристаллический полистирол;  
2 – атактический полистирол;  
3 – изотактический аморфный полистирол.

реходит в высокоэластическое или сразу в вязкотекучее состояние, при этом деформация резко возрастает. Сказанное иллюстрирует кривая 1 на рис. 6.12. Но кристаллизующиеся полимеры могут иметь и иную термомеханическую кривую. Так, если расплав кристаллизующегося полимера, например изотактического полистирола, быстро охладить, то он не успеет закристаллизоваться и перейдет, подобно атактическому полистиролу, в стеклообразное состояние, для которого характерна малая деформация при малых напряжениях. При 100°C (температура стеклования) оба полимера переходят в высокоэластическое состояние. Деформация при этом возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 6.12). При дальнейшем нагревании атактический полистирол переходит в вязкотекучее состояние.

У изотактического полистирола в высокоэластическом состоянии вследствие увеличения подвижности звеньев реализуется способность к кристаллизации. В области температур 130–140°C он начинает кристаллизоваться, что сопровождается появлением кристаллических интерференций на рентгенограмме и уменьшением деформации (кривая 3). В области температур около 180°C кристаллизация заканчивается, и полимер остается в кристаллическом состоянии вплоть до температуры плавления, когда деформация снова резко возрастает. Этот опыт наглядно иллюстрирует ранее высказанное положение о том, что полимеры могут кристаллизоваться в области температур от  $T_c$  до  $T_{пл}$ .

#### 6.7.5. Термомеханическая кривая сетчатых полимеров [26–29]

Термомеханические кривые, представленные на рис. 6.9–6.12 выражают зависимость деформации от температуры только линейных полимеров, не претерпевающих при нагревании никаких химических превращений. Для структурирующихся полимеров термомеханические кривые имеют иной вид, причем характер кривой зависит от того, в какой области температур реакции сшивания протекают с заметными скоростями. Если сшивание интенсивно происходит при температуре выше температуры текучести, то полимер переходит в вязкотекучее состояние, но по мере образования поперечных химических связей деформация течения уменьшается (кривая 1, рис. 6.13,а).

При достаточном числе этих связей течение становится невозможным: полимер из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое и, наконец, в стеклообразное. Если в полимере поперечные связи образуются при температурах ниже температуры текучести, т. е. тогда, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, то перейти в вязкотекучее состояние он вообще не может. При дальнейшем нагревании вследствие увеличения частоты сетки высокоэластическая деформация уменьшается, и полимер переходит в стеклообразное состояние (кривая 2, рис. 6.13, а). Таким образом, сшитый полимер может находиться только в двух физических состояниях – высокоэластическом и стеклообразном.

Реакции сшивания могут протекать и в процессе синтеза полимеров. Для контроля процессов полимеризации и поликонденсации можно через определенные промежутки времени отбирать пробы и исследовать термомеханические кривые отобранных образцов (рис. 6.13,б).

Опыт показывает, что вид термомеханических кривых зависит от степени поликонденсации (или полимеризации). На первой стадии поликонденсации обычно образуются линейные низкомолекулярные полимеры (олигомеры), которые из стеклообразного состояния переходят

сразу в вязкотекучее (кривая 1). Температура стеклования зависит от химической природы полимера. Так, у низкомолекулярных фенолоформальдегидных смол  $T_g \approx -5^\circ\text{C}$ , а у продуктов поликонденсации тетраэтоксисилана той же молекулярной массы  $T_g \approx -140^\circ\text{C}$ . По мере увеличения молекулярной массы олигомера температура стеклования повышается (кривая 2).

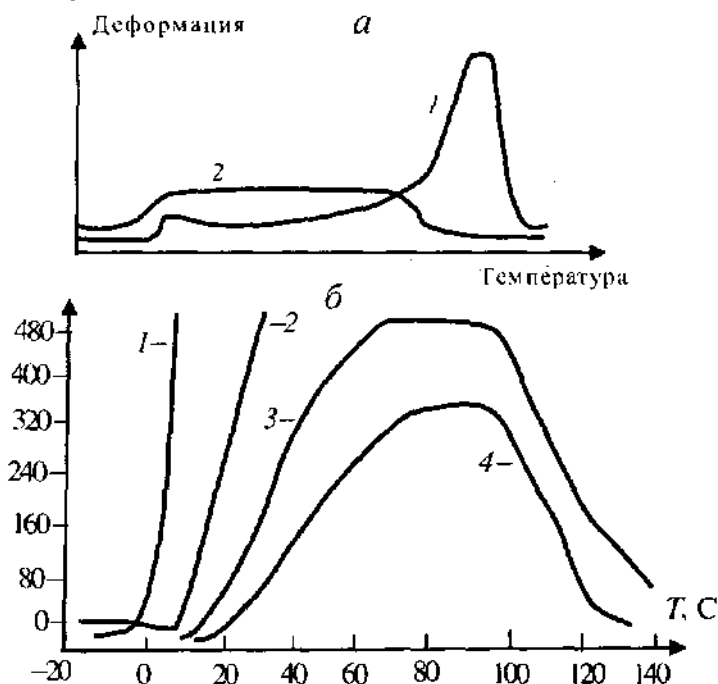


Рис. 6.13. Термомеханические кривые структурирующихся полимеров  
а – общий вид кривых; б – кривые для фенолоформальдегидных резольных смол, снятые в процессе поликонденсации.

При наличии в исходных веществах трех или более функциональных групп в полимере, начиная с определенной величины молекулярной массы ( $M \approx 3000-6000$ ), образуются сетки. Такой сшитый полимер в вязкотекучем состоянии находиться не может – при охлаждении он застекловывается, а при повышении температуры снова переходит в высокоэластическое состояние. При дальнейшем нагревании в некоторой области температур высокоэластическая деформация сохраняется неизменной, а при температурах около  $80-90^\circ\text{C}$  образование поперечных связей сильно ускоряется, и полимер переходит из высокоэластического в стеклообразное состояние – отверждается (кривая 3). Чем продолжительнее поликонденсация, тем больше образуется попереч-

ных связей и тем меньше величина высокоэластической деформации (кривая 4).

### 6.7.6. Практическое значение термомеханического метода

Достоинства метода заключаются в его простоте и возможности быстрого определения с его помощью таких важных характеристик полимерных материалов, как температуры стеклования и текучести. Термомеханический метод позволяет выяснить, способен ли полимер к структурированию, определить температуры начала образования поперечных связей и полного отверждения. По величинам деформации полимера при постоянной температуре через разные промежутки времени можно судить о скорости образования поперечных связей. Знать все эти характеристики очень важно для оценки технологических свойств полимеров.

При изучении реакций поликонденсации и полимеризации термомеханический метод имеет огромное преимущество по сравнению

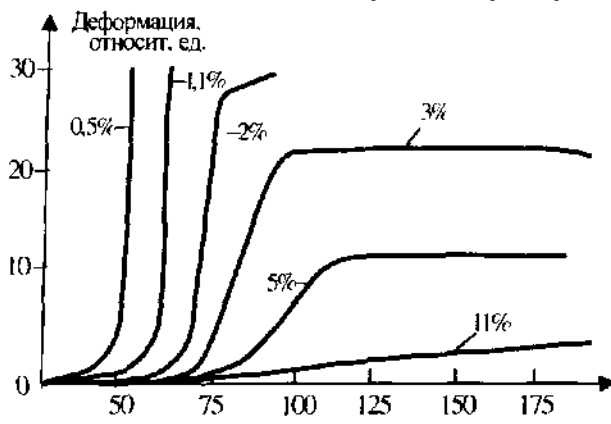


Рис. 6.14. Влияние содержания уротропина (цифры у кривых) на отверждение фенолоформальдегидных олигомеров.

с методом, основанным на измерении вязкости, так как по вязкости можно судить о протекании процесса только до начала образования поперечных связей.

При помощи термомеханического метода можно исследовать влияние различных веществ на отверждение полимеров. Так, на рис. 6.14 показано влияние содержания уротропина на процесс отверждения фенолоформальдегидных олигомеров [29]. Из рисунка видно, что при содержании уротропина, равном 1,1%, полимер еще сохраняет способность переходить в вязкотекучее состояние. При больших количествах уротропина полимер теряет текучесть вследствие образования пространственной сетки. По мере увеличения количества введенного отвердителя температура стеклования сдвигается в сторону



более высоких температур: при этом происходит одновременное возрастание модуля эластичности. При большом содержании уротропина высокоэластическая деформация не проявляется.

Так же можно изучать влияние пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов на технологические свойства каучуков, резин и пластических масс.

Термомеханический метод был использован для определения влияния  $\gamma$ -излучения на силиконовые каучуки. Было показано, что под влиянием  $\gamma$ -лучей в силиконовых каучуках образуются сетки, которые предотвращают кристаллизацию этих каучуков, обычно происходящую при  $-45^\circ\text{C}$ . Облученные сшитые полимеры при этой температуре не кристаллизуются и сохраняют эластические свойства до  $-125^\circ\text{C}$  ( $T_g = -125^\circ\text{C}$ ).

Описанный выше термомеханический метод исследования полимеров и показанные термомеханические кривые соответствуют той разновидности метода, когда нагрузка к образцу прикладывается периодически. Поэтому деформация определяется как разность между текущей деформацией и той, которая возникает вследствие периодического приложения нагрузки. Именно поэтому на термомеханических кривых образуются максимумы (см., например, рис. 6.13). Другая разновидность термомеханического метода заключается в приложении нагрузки, которая постоянно действует на образец в течение всего опыта. Такой метод более прост, но менее информативен, поскольку очевидно, что максимумы на термомеханических кривых, связанные с процессами структурирования, кристаллизации и т.д., в этом случае не образуются. Детальное описание такого метода и характер термомеханических кривых, образующихся как в отсутствие различных химических и физических превращений в ходе эксперимента (при нагревании), так и в их присутствии изложено в работах [30–31].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В.А. В кн. Химия больших молекул. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина. Т. 2. М., Издательский центр, 1948, с. 9–86.
2. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.–Л., изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
3. Kovacs A. J. *Polymer Sci.*, 1958, v. 30, p. 131–138.
4. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. ДАН СССР, 1955, т. 103, № 5, с. 795–798; ЖТФ, 1956, т. 26, № 10, с. 2204–2222.
5. Gibbs J.M., Di Marzio E.A. *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 28, № 3, p. 373–383.
6. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск, «Наука», 1966. 509 с.
7. Журков С.Н. ДАН СССР, 1945, т. 47, № 7, с. 493–496; т. 49, № 3, с. 201–204.
8. Журков С.Н., Левин Б.Я. В кн.: Юбилейный сборник к 70-летию акад. А.Ф. Иоффе. М., изд-во АН СССР, 1950, с. 260–264.

9. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1967. 232 с.
10. Jenkel G. Z. Electrochem. 1937, Bd. 43. S. 796–806.
11. Alfrey T.I., Goldfinger G., Mark H. J. Appl. Phys., 1943, v. 14, p. 700–706.
12. Spenser R.S., Boyer R.F. J. Appl. Phys., 1946, v. 17, № 5, p. 398–407.
13. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. Под ред. В.Е. Гуля. М., Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»». 1963. 535 с.
14. Журков С.Н., Левин Б.Я. ДАН СССР, 1949, т. 67, № 1, с. 89–95.
15. Рабинович И.Б., Павлинов Л.И., Крылова Г.П. ЖФХ, 1967, т. 41, с. 2058–2062.
16. Александров А.П., Лазуркин Ю.С. ЖТФ, 1939, т. 9, № 13, с. 1250–1261; Лазуркин Ю.С., там же, с. 1261–1270.
17. Каргин В.А., Соголова Т.И. ЖФХ, 1949, т. 23, № 5, с. 530–539.
18. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. ДАН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239–242.
19. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г.Л. Слонимского и Г.М. Баргенева. М., «Химия», 1964. 322 с.
20. Баргенов Г.М. ДАН СССР, 1956, т. 110, № 5, с. 805–807.
21. Бильмейер Ф. Введение в химию и технологию полимеров. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина и Ю.М. Малинского. М., Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»». 1958. 570 с.
22. Flory P., Fox T. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 647–656.
23. Überreiter K., Kanig G. Z. Naturforsch., 1951, A, Bd. 6, S. 551–556.
24. Малинский Ю.М. Дис. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1950.
25. Каргин В.А., Кабанов В.А., Марченко И.Ю. Высокомолекулярное соединение, 1959, т. 1, № 1, с. 94–102.
26. Слонимский Г.Л., Каргин В.А., Годубенкова Л.И. ЖФХ, 1956, т. 30 № 12, с. 2656–2661; 1957, т. 31, № 1, с. 27–32.
27. Слонимский Г.Л., Коварская Б.М., Клаз С.И. Коллоид. ж., 1954, т. 16, № 5, с. 390–395.
28. Тагер А.А., Бочкарева А.П., Дворецкая Н.М. Высокомолекулярное соединение, 1959 т. 1, №4, с. 511–517.
29. Игонин Л.А., Красулина Н.А., Каргин В.А. Коллоид. ж., 1955, т. 17, № 4, с. 295–298; 1956, т. 18, № 1, с. 34–37.
30. Аскадский А.А. Лекции по физико-химии полимеров. М., Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2001. 222 с.
31. Askadskii A.A. Lectures on the Physico-Chemistry of Polymers. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2003. 218 pp.

## ГЛАВА 7

### ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Широкое использование полимерных материалов в значительной степени обусловлено их ценными механическими свойствами и главным образом высокой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям. Такое исключительное сочетание свойств определяется специфическим строением полимеров – наличием двух видов связей, резко различающихся энергией и длиной: прочных химических связей между атомами в цепи и значительно более слабых межмолекулярных связей между цепями.

Механические свойства твердых тел в течение длительного времени изучались главным образом на поликристаллических объектах (металлах), при исследовании которых были установлены основные закономерности разрушения твердого тела.

*Разрушение* – это разрыв связей между элементами тела (атомами, молекулами, ионами), приводящий к разделению образца на части (разрыв или скол). Сопротивление материала разрушению принято называть *механической прочностью*.

Казалось бы, механическая прочность должна определяться энергией связи между элементами тела. Однако, как показывает опыт, прочность реальных кристаллических тел иногда в сотни раз меньше теоретических значений, рассчитанных по энергиям связей между атомами или ионами. Это объясняется дефектным строением реальных кристаллов, наличием в каждом материале большого числа дефектных мест и трещин. Разрыв происходит в самом опасном (дефектном) месте.

Для поликристаллических тел установлено два вида разрушения – хрупкое и пластическое.

*Хрупким разрушением* называется разрушение, которому предшествуют только обратимые (упругие) деформации (см. п. 5.1). Прочность тела при хрупком разрушении (хрупкая прочность) обозначается  $\sigma_{\text{хр}}$ .

*Пластическим разрушением* называется разрушение, которому предшествуют деформации, обусловленные перегруппировкой отдельных элементов структуры тела. В кристаллических телах и низкомолекулярных стеклах эти деформации необратимы и носят название *пластического течения*.

Для понимания механических свойств полимеров необходимо рассмотреть процессы, развивающиеся при деформировании полимеров, и механизм процесса их разрушения.

## 7.1. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

При исследовании механических свойств полимеров (и других материалов) их обычно испытывают на разрывных машинах, или динамометрах. При этом регистрируется постепенное изменение длины образца  $l$  и возрастающая во времени нагрузка. Последнюю относят к площади поперечного сечения образца и получают значение напряжения  $\sigma$ .

В процессе деформирования поперечное сечение образца уменьшается, поэтому напряжение можно рассчитывать на первоначальное сечение  $S_0$  или на сечение в данный момент времени  $S$ . Это сечение вычисляют в предположении постоянства объема при деформировании, т. е. из условия  $S_0 l_0 \equiv S l$  (где  $l_0$  и  $l$  — длина недеформированного и деформированного образцов).

Отсюда

$$\begin{aligned} S_0/S &= l/l_0 = (l_0 + \Delta l)/l_0 = 1 + \varepsilon \\ S &= S_0/(1 + \varepsilon) \end{aligned} \quad (7.1)$$

где  $\varepsilon$  — относительная деформация при растяжении.

Зависимость напряжение—деформация выражают так называемой деформационной кривой, вид которой зависит от фазового и физического состояния полимера.

Типичная деформационная кривая каучукоподобного полимера была приведена на рис. 5.3. Участок 1 этой кривой соответствует очень небольшим деформациям, которые формально подчиняются закону Гука; на этом участке модуль

постоянен и не очень велик. Второй участок свидетельствует о развитии высокоэластической деформации, природа которой подробно рассмотрена в гл. 5; при этом модуль составляет приблизительно  $2 \cdot 10^{-3}$  МПа. На третьем участке наблюдается резкое возрастание модуля, т. е. малым изменениям деформации соответствуют большие изменения напряжения. Это связано с распрямлением цепей и изменением энергии их взаимодействия при деформации (см. п. 5.4.2). При определенном значении напряжения образец разрывается.



Рис. 7.1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от степени полимеризации для полимеров с наибольшей (1) и наименьшей (2) прочностью.

Таким образом, разрыву образца предшествуют очень большие обратимые деформации, связанные с молекулярными перегруппировками. Следовательно, наблюдающийся разрыв не является хрупким; такой разрыв иногда называют высокоэластическим [1].

Ниже будет показано, что стеклообразные и кристаллические полимеры также способны к очень большим обратимым деформациям, и при некотором значении возрастающего в процессе деформирования напряжения образец разрывается. Напряжение, вызывающее разрыв, называется *разрушающим*, или *разрывным напряжением*  $\sigma_r$ , или *сопротивлением разрыву* и выражается в Па ( $\text{Н/м}^2$ ).

Значения разрывных напряжений зависят от молекулярной массы полимера. Низкомолекулярные гомологи при комнатной температуре являются, как правило, жидкостями и не обладают прочностью, которая проявляется, начиная с определенного значения молекулярной массы. С дальнейшим увеличением степени полимеризации прочность возрастает и достигает постоянного значения (рис. 7.1).

#### **7.1.1. Деформационные свойства стеклообразных полимеров**

**Явление вынужденной эластичности.** Для стеклообразного состояния полимеров характерны малые деформации при небольших напряжениях. Однако в отличие от простых низкомолекулярных стекол (канифоль, силикатное стекло и т. п.) стеклообразные полимеры сохраняют в некотором интервале температур способность подвергаться при приложении больших усилий значительным деформациям, достигающим иногда сотен процентов. Высокомолекулярные стекла приобретают хрупкость часто при температурах, на много десятков градусов ниже температуры стеклования. Способность стеклообразных полимеров значительно деформироваться без разрушения и обуславливает возможность такого широкого их применения.

В течение длительного времени полагали, что значительные деформации, вызванные большими усилиями, являются результатом процессов течения, которые называли «холодным течением». Однако течение, т. е. взаимное перемещение макромолекул, в стеклообразном состоянии маловероятно. Так, было показано [2–3], что образец полиметилметакрилата, имеющий при температуре ниже температуры стеклования определенную остаточную деформацию, после нагревания выше  $T_g$  приобретает исходные форму и размеры. Обратимый характер больших деформаций, наблюдающийся у высокомолекулярных стекол, заставляет предположить, что для стеклообразного состояния характерны те же закономерности, что и для высокоэластического. Это весьма правдоподобно, так как стеклование не является фа-

зовым переходом (см. гл. 6), и полимер имеет одинаковую структуру при температуре выше и ниже  $T_c$ . Различие состоит лишь в том, что время релаксации полимера в стеклообразном состоянии очень велико. Поэтому при приложении сравнительно небольших усилий стеклообразный полимер не может сильно деформироваться.

Время релаксации определяется температурой и энергией, необходимой для перегруппировки молекул (энергия активации). А.П. Александров [3] высказал предположение, что на энергию активации молекулярных перегруппировок  $\Delta U$  влияет не только природа полимера, но и значение приложенного напряжения, понижающего энергию активации и тем самым уменьшающего время релаксации. В первом приближении зависимость времени релаксации  $\tau$  от температуры  $T$  и напряжения  $\sigma$  выражается уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U - a\sigma}{RT}} \quad (7.2)$$

где  $a$  – постоянная.

При малых напряжениях, когда  $a\sigma \ll \Delta U$ , это уравнение превращается в уравнение 5.41, т. е. в этом случае напряжение не влияет на время релаксации. При больших напряжениях  $\tau$  становится меньше и проявляется высокоэластическая деформация.

Большие деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах лишь под влиянием значительных напряжений, но близкие по своей природе к высокоэластическим, были названы Александровым *вынужденно-эластическими*, а само явление – *вынужденной эластичностью* [3].

Вынужденно-эластические деформации могут проявляться только под влиянием больших напряжений. Поэтому после прекращения действия напряжения скорость исчезновения вынужденно-эластических деформаций очень мала, и при температуре ниже  $T_c$  они не снимаются. При температурах выше  $T_c$  образец полностью восстанавливает свои размеры. Таким образом, деформация стеклообразных полимеров всегда носит обратимый характер.

Процесс деформации стеклообразных полимеров, получивший название «холодной вытяжки», подробно изучен Ю.С. Лазуркиным [4–5].

**Зависимость деформации от напряжения.** При деформировании многих стеклообразных полимеров (полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид и др.) при некотором значении напряжения в деформируемом образце образуется (скачкообразно) участок со значительно уменьшенным поперечным сечением, получивший название «шейки». Деформация растяжения, сопровождаемая образованием шейки, как правило, описывается кривой, представленной на рис. 7.2.

При вынужденно-эластической деформации некоторых стеклообразных полимеров (например, ацетата и нитрата целлюлозы) образования шейки не наблюдается. На деформационной кривой в таких случаях отсутствует максимум (рис. 7.3).

Кривую  $\epsilon = f(\sigma)$  можно разделить на несколько участков, характеризующих различные стадии процесса деформирования (рис. 7.2). Начальная область (область  $0a$ ), представляющая собой прямолинейный участок, соответствует деформации, которая формально подчиняется закону Гука. В области  $ab$  тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс с увеличением напряжения уменьшается. Это связано с началом развития в образце вынужденной эластичности. С ростом напряжения скорость развития вынужденно-эластической деформации быстро увеличивается, что приводит к дальнейшему уменьшению тангенса угла наклона кривой деформации. В максимуме (рис. 7.2) или в области плато (рис. 7.3) кривой касательная к кривой горизонтальна, т. е. скорость вынужденно-эластической деформации становится равной полной скорости деформации, задаваемой прибором. Напряжение, при котором это происходит, называется



Рис. 7.2. Зависимость деформации от напряжения для стеклообразных полимеров (деформация с образованием "шейки").

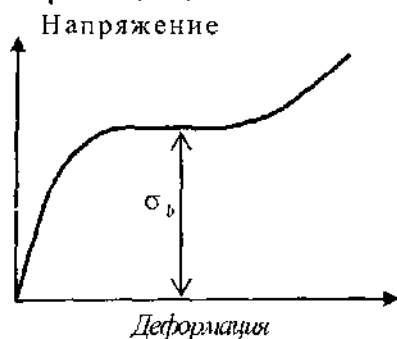


Рис. 7.3. Зависимость деформации от напряжения для стеклообразных полимеров (деформация без образования "шейки").

пределом вынужденной эластичности  $\sigma_b$ . Вблизи максимума и в области спада напряжения наблюдается начало образования шейки. К концу спада напряжения формирование шейки заканчивается.

Область  $cd$  — часть кривой, параллельная оси абсцисс — соответствует удлинению шейки за счет сокращения соседних, мало деформированных частей образца ( $\sigma = \text{const}$ ). В точке  $d$  рост шейки прекращается, т. е. толщина всего образца становится равной толщине шейки. Область  $de$  соответствует дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения.

Вынужденная эластичность, так же как и высокая эластичность, зависит от скорости деформации, что указывает на ее релаксационный характер. Чем больше скорость деформации, тем больше напряжение, вызывающее вынужденную эластичность. Это означает, что предел вынужденной эластичности с увеличением скорости деформации повышается. Эмпирическая зависимость между  $\sigma_v$  и скоростью деформации  $v$  имеет следующий вид:

$$\sigma_v = B + C \ln v \quad (7.3)$$

где  $B$  и  $C$  – постоянные,

**Температурная зависимость предела вынужденной эластичности. Температура хрупкости.** На рис. 7.4 и 7.5 представлены типичные кривые зависимости  $\varepsilon = f(\sigma)$  для стеклообразных полимеров при разных температурах. Из рисунков видно, что по мере снижения температуры предел вынужденной эластичности закономерно возрастает.

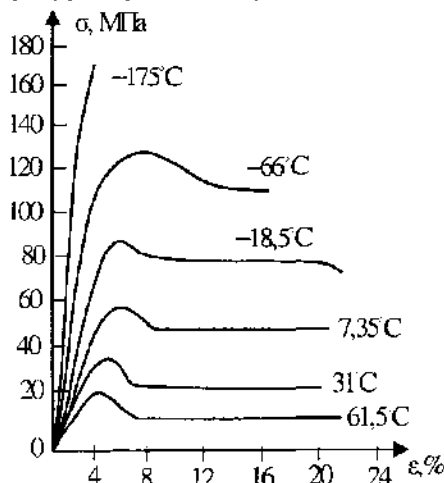


Рис. 7.4. Зависимость относительной деформации от напряжения для поливинилхлорида при различных температурах.

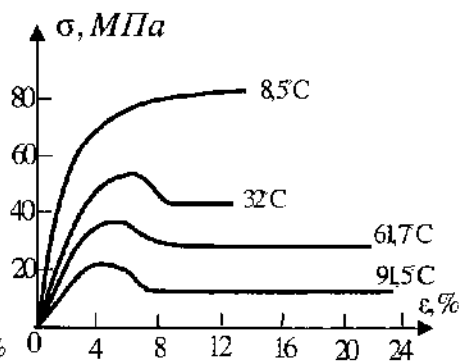


Рис. 7.5. Зависимость относительной деформации от напряжения для ацетата целлюлозы при различных температурах.

Температурная зависимость предела вынужденной эластичности при разных скоростях деформации представлена на рис. 7.6. Из рисунка видно, что величина  $\sigma_v$  зависит не только от температуры, но и от скорости нагружения, т. е. виден релаксационный характер вынужденной эластичности. Прямая  $\sigma_v = f(T)$  пересекается с осью абсцисс в точке, соответствующей температуре стеклования полимера. При этой температуре  $\sigma_v = 0$ , т. е. в образце уже при малых напряжениях развивается высокоэластическая деформация.



По мере снижения температуры  $\sigma_v$  возрастает, так как для перегруппировки цепей требуются все большие напряжения. Пока долговечность (см. п. 7.2) материала при данном напряжении велика, развивается вынужденно-эластическая деформация. При некоторой достаточно низкой температуре напряжение, необходимое для перегруппировки участков цепи, соответствует уже настолько малой долговечности, что  $\sigma_v$  достигает значения хрупкой прочности ( $\sigma_v = \sigma_{xp}$ ), и происходит хрупкое разрушение материала. Температура, ниже которой полимер разрушается под действием этого напряжения, называется *температурой хрупкости* ( $T_{xp}$ ). При температуре хрупкости предел вынужденной эластичности равен хрупкой прочности [4–5].

Температуру хрупкости полимера можно определить графически по температурной зависимости хрупкой прочности, т. е. прочности полимера при его хрупком разрушении, и предела вынужденной эластичности (рис. 7.7). Хрупкая прочность материалов с повышением температуры несколько уменьшается, так как при повышенных температурах образование трещин и их рост происходят более интенсивно, и для разрыва требуется меньшее напряжение.

Предел вынужденной эластичности увеличивается с понижением температуры, причем тангенс угла наклона кривой  $\sigma_v = f(T)$  всегда больше тангенса угла наклона кривой  $\sigma_{xp} = f(T)$ . Точка пересечения этих двух кривых, в которой  $\sigma_v = \sigma_{xp}$ , определяет температуру хрупкости материала \*.

Следует отметить, что температура хрупкости имеет еще более условный характер, чем температура стеклования, так как ее положение зависит не только от скорости нагружения, но и от вида деформации (сжатие, растяжение, сдвиг).

\* Для реальных полимеров наблюдается плавный ход кривых температурной зависимости  $\sigma_v$ .

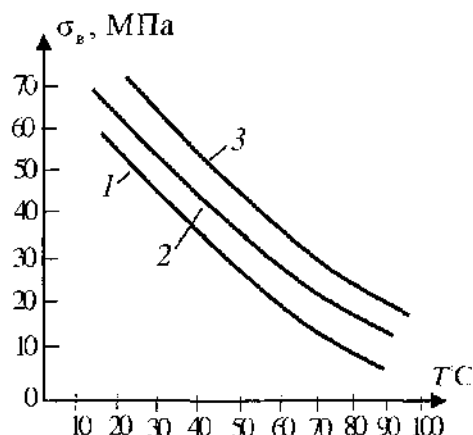


Рис. 7.6. Температурная зависимость предела вынужденной эластичности полиметилметакрилата при различных скоростях деформации: 1 —  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ; 2 —  $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; 3 —  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Для высокомолекулярных стекол температуры хрупкости и стеклования, определенные при одинаковых скоростях деформации, не совпадают (первая всегда ниже второй). Разность  $T_c - T_{xp}$  определяет температурный интервал вынужденной эластичности.

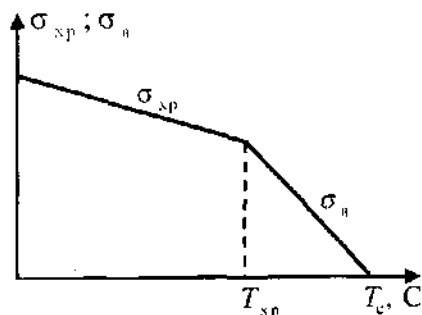


Рис. 7.7. График для определения температуры хрупкости.

Если от температуры стеклования зависит верхний предел температурного интервала эксплуатации пластмассы, то температура хрупкости во многих случаях определяет ее нижний предел. Ниже этой температуры при воздействии больших напряжений полимер разрушается хрупко. Стеклообразные полимеры наиболее выгодно эксплуатировать в температурном интервале от  $T_c$  до  $T_{xp}$ . Поэтому большой температурный интервал вынужденной эластичности является очень ценным свойством полимера (табл. 7.1).

Т а б л и ц а 7.1. Температурный интервал вынужденной эластичности различных полимеров

| Полимер                         | $T_c, ^\circ\text{C}$ | $T_{xp}, ^\circ\text{C}$ | $T_c - T_{xp}, ^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Полистирол                      | 100                   | 90                       | 10                             |
| Полиметилметакрилат<br>исходный | 100                   | 10                       | 90                             |
| растянутый на 100%              | 110                   | -50                      | 160                            |
| Поливинилхлорид                 | 81                    | -90                      | 170                            |
| Резина ненаполненная на основе  |                       |                          |                                |
| НК                              | -62                   | -80                      | 18                             |
| СКБ                             | -39                   | -112                     | 73                             |
| СКС-30                          | -49                   | -135                     | 86                             |
| СКН-40                          | -19                   | -110                     | 91                             |

Из таблицы видно, что интервал вынужденной эластичности для разных полимеров колеблется в широких пределах. Так, полиметилметакрилат имеет значительно больший интервал вынужденной эластичности, чем полистирол, что определяет области его применения. Очень большая разность между  $T_c$  и  $T_{xp}$  наблюдается у поливинилхлорида. Каучуки теряют свое основное свойство — высокую эластичность — при температурах от  $-20$  до  $-70^\circ\text{C}$ . Однако некоторые каучуки (СКН-40, СКС-30) сохраняют известную гибкость и способность к большим

деформациям до очень низких температур. В то же время такой морозостойкий каучук, как натуральный, имеет очень небольшой интервал вынужденной эластичности. Следовательно, изделия, эксплуатирующиеся при очень низких температурах, лучше изготавливать из каучука СКН-40, а не из натурального.

Интервал вынужденной эластичности определяется главным образом значением температуры хрупкости, которая зависит от прочности материала при хрупком разрыве ( $\sigma_{хр}$ ) и от характера изменения  $\sigma$  с температурой. Из рис. 7.8 видно, что высокая температура хрупкости материала может быть обусловлена двумя факторами: низкой хрупкой прочностью материала ( $\sigma_{хр}$ ) или резким увеличением предела вынужденной эластичности с понижением температуры ( $\sigma_v$ ). У высокомолекулярных соединений хрупкая прочность обычно очень высока, следовательно, решающим фактором является второй: чем резче увеличивается  $\sigma_v$  с понижением температуры, тем меньше температурный интервал вынужденной эластичности.

Характер температурной зависимости  $\sigma_v$  определяется природой полимера — энергией межмолекулярного взаимодействия, плотностью упаковки макромолекул и молекулярной массой.

**Влияние энергии межмолекулярного взаимодействия на  $T_{хр}$ .** С усилением межмолекулярного взаимодействия температурный интервал вынужденной эластичности расширяется.

Это объясняется образованием за счет взаимодействия полярных групп прочных связей (узлов) между цепями, в результате чего происходит увеличение хрупкой прочности. В то же время эти связи достаточно лабильны, и при приложении больших напряжений возможны перегруппировки участков цепей, приводящие к более равномерному нагружению всей молекулярной сетки. Это означает, что вынужденно-эластические деформации могут происходить при более низких температурах, следовательно, кривая зависимости  $\sigma_v = f(T)$  имеет небольшой наклон. Как следует из рис. 7.8, в этом случае наблюдается низкая температура хрупкости.

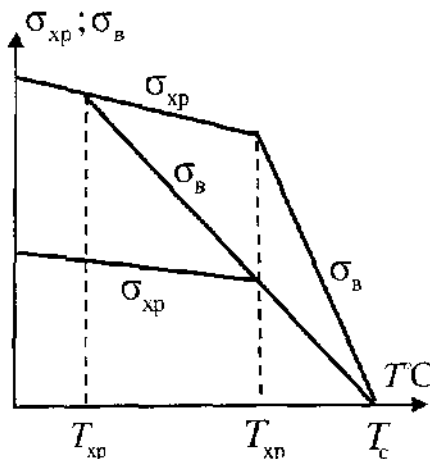


Рис. 7.8. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности от температуры.

**Влияние плотности упаковки макромолекул [5].** Макромолекулы некоторых полимеров при стекловании не успевают плотно упаковаться (см. гл. 6). Рыхлая упаковка макромолекул облегчает изменения их конформаций, т. е. способствует проявлению вынужденной эластичности при приложении больших напряжений; при этом  $\sigma_{\text{в}}$  не очень сильно изменяется при охлаждении [кривая  $\sigma_{\text{в}} = f(T)$  пологая], и температура хрупкости низка. Так, рыхлая упаковка макромолекул нитрата и ацетата целлюлозы обуславливает широкий температурный интервал их вынужденной эластичности.

**Влияние молекулярной массы полимера на температуру хрупкости** становится понятным из рассмотрения рис. 7.9. Наклон кривой  $\sigma_{\text{в}} = f(T)$  в области высоких значений молекулярных масс ( $M$ ) практически от  $M$  не зависит. Но молекулярная масса влияет на температуру стеклования полимера ( $T_{\text{с}}$ ) и хрупкую прочность ( $\sigma_{\text{хр}}$ ). Температуру стеклования с увеличением  $M$  полимера повышается до степени полимеризации, примерно равной 200 (см. рис. 6.8), а хрупкая прочность — до степени полимеризации, примерно равной 600 (см. рис. 7.1). Следовательно, при увеличении степени полимеризации до 200 (от  $M_1$  до  $M_2$ ) возрастают и  $T_{\text{с}}$ , и  $\sigma_{\text{хр}}$ , в результате чего  $T_{\text{хр}}$  повышается. При дальнейшем увеличении степени полимеризации (от  $M_1$  до  $M_2$ )  $T_{\text{с}}$  остается постоянной, а  $\sigma_{\text{хр}}$  продолжает увеличиваться, поэтому  $T_{\text{хр}}$  снижается. При  $M > M_3$  значение  $T_{\text{хр}}$  сохраняется постоянным.

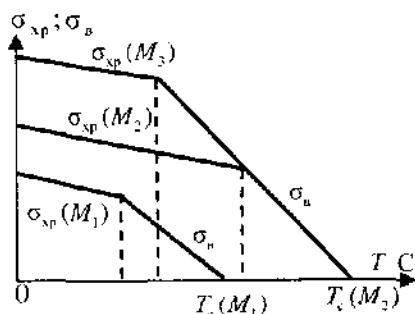


Рис. 7.9. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности полимеров различной молекулярной массы от температуры ( $M_3 > M_2 > M_1$ ).

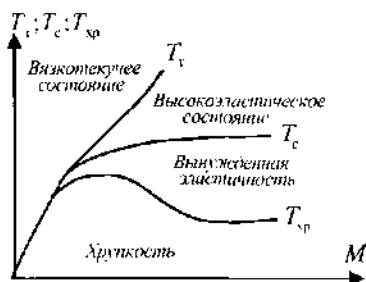


Рис. 7.10. Зависимость температур текучести, стеклования и хрупкости от молекулярной массы полимера.

На рис. 7.10 показано изменение  $T_{\text{г}}$ ,  $T_{\text{с}}$  и  $T_{\text{хр}}$  в зависимости от молекулярной массы полимера [5]. В низкомолекулярных органических стеклах все три температуры практически совпадают. С возрастанием молекулярной массы кривые расходятся. Температура текучести с увеличением молекулярной массы непрерывно повышается, в то

время как температура стеклования сначала повышается, а затем достигает постоянного значения (см. гл. 6). Температура хрупкости с возрастанием молекулярной массы повышается, проходит через максимум и снова снижается.

Выше температуры текучести находится область вязкотекучего состояния, между  $T_g$  и  $T_c$  — область высокоэластического состояния, между  $T_c$  и  $T_{хр}$  — область вынужденной эластичности, а ниже  $T_{хр}$  — полимер находится в хрупком состоянии.

### 7.1.2. Деформационные свойства кристаллических полимеров [6–10]

Кристаллические полимеры под влиянием приложенного напряжения могут подвергаться значительным деформациям (до 1000%). Как показали многочисленные исследования, значительная часть этих деформаций обратима, т. е. имеет характер вынужденно-эластических деформаций. Так же как у стеклообразных полимеров, при определенном напряжении в образце кристаллического полимера внезапно образуется участок со значительно уменьшенным сечением — «шейка».

Механические свойства кристаллических полимеров детально изучены Каргиным и Соголовой [6, 7]. Зависимость относительной деформации  $\epsilon$  от напряжения  $\sigma$  для кристаллических полимеров выражается не плавными кривыми, как для полимеров в высокоэластическом или в вынужденно-эластическом состоянии, а ломаной линией, состоящей из трех отрезков (рис. 7.11). Каждый из этих отрезков соответствует определенному физическому процессу, происходящему в деформируемом кристаллическом полимере.

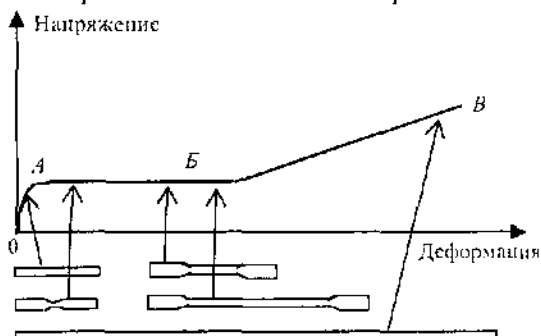


Рис. 7.11. Кривая растяжения кристаллического полимера при комнатной температуре

Участок OA соответствует упругой деформации, формально подчиняющейся закону Гука, причем образец удлиняется как целое на

очень небольшую величину. Точка *A* отвечает скачкообразному началу образования шейки.

Участок *AB* соответствует увеличению размера узкой части образца за счет сокращения широкой. На этой стадии деформирования в исходном изотропном образце кристаллического полимера при постоянном напряжении обычно происходит ориентация кристаллитов, что подтверждается данными рентгеновского анализа. Если исходный образец анизотропен и деформируется в направлении, перпендикулярном направлению первоначальной ориентации кристаллитов, то

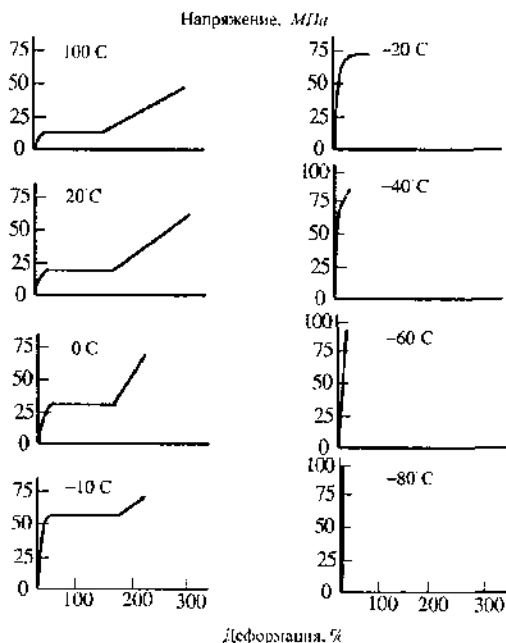


Рис. 7.12. Кривые растяжения изотропного кристаллического полиамида при различных температурах.

на участке *AB* происходит процесс переориентации кристаллитов. Процесс ориентации (или переориентации) кристаллитов начинается в точке *A* и заканчивается в точке *B*. При этом весь образец переходит в шейку. Участок *BB* соответствует удлинению переориентированного образца как целого, причем деформация на этом участке больше, чем на участке *OA*.

По мере снижения температуры (ниже 20°C) горизонтальная площадка располагается выше и третий участок становится короче (рис. 7.12). Следовательно, с понижением температуры для переориентации требуются все более высокие напряжения; при этом разрыв происходит при меньших удлинениях. Дальнейшее охлаж-

дение приводит к еще большему увеличению высоты горизонтальной площадки и уменьшению ее протяженности. Это значит, что разрушение образца происходит при незаконченной переориентации. При  $-60^{\circ}\text{C}$  горизонтальная площадка полностью исчезает и остается только первый участок. При температурах от  $-70$  до  $-80^{\circ}\text{C}$  наблюдается значительное упрочнение материала при полном отсутствии способности к деформации в направлении, перпендикулярном направлению ориентации. При этой температуре образец хрупко разрушается и рассыпается на мелкие куски. В некоторых случаях при низких температурах на кривых  $\sigma - \epsilon$  наблюдается небольшой максимум.

С повышением температуры (выше  $20^{\circ}\text{C}$ ) напряжение, при котором начинается образование шейки, и разрушающее напряжение снижаются, но протяженность отдельных участков на кривой практически не изменяется. Напряжение рекристаллизации с повышением температуры снижается настолько, что при  $216-218^{\circ}\text{C}$  (температура, близкая к температуре плавления кристаллитов полиамидов) небольшой образец начинает деформироваться с образованием шейки под влиянием усилия, равного собственному весу образца.

При температурах, близких к температурам плавления, наблюдается изменение характера деформации, и деформационная кривая имеет вид, характерный для аморфных полимеров.

Приведенные закономерности наблюдаются для полиэтилена, поливинилиденхлорида, гуттаперчи, кристаллического каучука [6-7], политетрафторэтилена [8], изотактического полистирола [10]. Абсолютные значения напряжений, при которых образуется шейка, и разрушающих напряжений при любых температурах зависят от типа кристаллического полимера.

Приведенный выше экспериментальный материал свидетельствует о том, что разрушению полимерных материалов предшествуют очень большие обратимые деформации, имеющие характер эластических или вынужденно-эластических деформаций. Без предварительной деформации, т. е. хрупко, полимеры разрушаются при температурах ниже температуры хрупкости. При этом они полностью теряют специфические «полимерные свойства».

За последние несколько десятков лет произошла существенная эволюция основных представлений о механизмах пластической деформации твердых полимеров — кристаллов, стеклообразных и частично-кристаллических. За эти годы наиболее плодотворной линией развития оказалось постепенное смещение акцентов в подходе к низкотемпературной пластической деформации от представлений о разворачивании цепей (вынужденная эластичность) как лимитирующей кинетической

стадии процесса к концепциям, характерным для деформационной физики неполимерных твердых тел, металлов прежде всего, таких как: зарождение и рост дислокаций в полимерных кристаллах, возникновение и развитие мелкомасштабных незавершенных сдвигов в стеклообразных полимерах, взаимное стеснение деформации аморфной и кристаллической фаз в частично-кристаллических полимерах. Анализ литературных данных показал, что разворачивание цепей, т. е. вынужденная эластичность, безусловно, происходит при деформации твердых полимеров, однако, как правило, не лимитирует общую кинетику процесса в области сравнительно малых деформаций (до 50–60%).

Рождение при механическом нагружении локализованных сдвигов малого масштаба (сдвиговых трансформаций, СТ [29]) стало сейчас активно рассматриваемой картиной пластической деформации стекол. В работах [30] сдвиговые перестройки в стеклах называют «незавершенными сдвигами», по аналогии с дислокациями в кристаллах, захваченными препятствиями и не вышедшими, поэтому, на поверхность кристалла.

Появление деформационных дефектов типа СТ, структурно возбужденных локальных состояний в стеклах, обязательно приводит к повышению внутренней энергии образца [31–35]. Эксперименты по термодинамике пластической деформации стеклообразных полимеров показали, что доля запасаемой в образцах энергии неупругой деформации  $\Delta U_{\text{нп}}$  составляет значительную часть внешней механической работы  $W_{\text{нп}}$ , затраченной на такое деформирование. Эта доля особенно велика (достигает 100% [61,62]) в самом начале неупругого процесса, сразу за пределом линейной упругости. Это значит, что вся внешняя работа деформирования в начале неупругого процесса расходуется на рождение СТ, и именно эта стадия контролирует начальную кинетику пластической деформации. Представление о появлении СТ в стеклах хорошо согласуется с экспериментальными результатами по термодинамике деформации [31–35], и убедительно показывают, что на ранних стадиях нагружения деформационные процессы в стеклообразных полимерах контролируются зарождением локальных, мелкомасштабных сдвигов СТ, но не существенными конформационными перестройками цепей. Это доказывается современными методами анализа, такими как ЯМР и др.

При больших деформациях стеклообразных полимеров слияние вновь рождающихся СТ с уже существующими в образце и приводящее к появлению локализованной, но достаточно крупномасштабной деформационной структуры в блоке стекла, обязательно должно приводить к существенным перестройкам структуры стеклообразной «матрицы» вокруг большого СТ. И эти перестройки уже не могут удовлетворяться за счет упругих смещений в макромолекулах (растяжение связей, раскрытие валентных углов и упругих изменений торсионных углов цепей). Крупномасштабная перестройка структуры цепей вблизи



СТ требует значительных смещений фрагментов цепей, которые могут произойти только с включением конформационного механизма изменения размеров цепей.

В рамках рассмотренной выше картины пластичности стекол видно место как структурных трансформаций на начальных стадиях деформирования, так и цепных конформационных перестроек при значительных деформациях. Первая стадия деформации – зарождение носителей пластичности, т. е. СТ. Здесь цепной характер материала еще не играет существенной роли, поскольку локальные перемещения цепных фрагментов еще малы. На этой стадии все происходит практически одинаково для любых стекол, цепочечного и нецепочечного строения. Эти стадии являются самыми трудными в общем деформационном процессе, контролируют скорость развития неупругости и пластичности в материале, во всяком случае, до начала стадии деформационного упрочнения. Стадия накопления СТ тоже не полимерный процесс, поскольку в ней происходит лишь зарождение новых СТ. И лишь позже, когда на локальном уровне появляются более значительные перемещения цепных фрагментов, появляются новые локальные конформеры в цепях. Однако в конформационных переходах не участвуют длинные сегменты цепей. Конформационные превращения включают, по-видимому, не более одной-двух связей. Иначе трудно понять легкость, высокую скорость такого процесса. Эксперимент показывает [31], что эти конформационные перестройки происходят легко, и не контролируют весь процесс кинетически.

Приведенная картина справедлива, конечно, не для слишком больших деформаций. При больших деформациях могут появиться другие перестройки и процессы, способные контролировать кинетику деформации. Однако пока этот вопрос достаточно не изучен.

Таким образом, представления о неупругой деформации твердых полимеров претерпели серьезные изменения за несколько последних десятилетий. Естественные вначале представления о главенстве явления разворачивания макромолекул при деформации больших сил сейчас заменяются представлениями о возникновении специфических, твердотельных, т. е. мелкомасштабных дефектов, дальнейшее развитие которых и определяет деформационный процесс. В стеклообразных полимерных (макромолекулярных) твердых телах при температурах заметно ниже температуры стеклования плотность молекулярной упаковки столь высока, что не допускает крупномасштабной подвижности цепей или их длинных фрагментов при малых деформациях.

Деформационный массоперенос возникает через рождение и движение малых фрагментов структуры, таких же по масштабу, как в низкомолекулярных органических соединениях. Низкотемпературные переходы, связанные с размораживанием молекулярной подвижности отдельных малых групп полимерных цепей ( $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -переходы), не спо-

собны обеспечить необходимые для массопереноса трансляции цепи. Поэтому в твердом макромолекулярном теле внешнее напряжение должно способствовать рождению новых, не существующих в начальном состоянии полимера, мелкомасштабных структур. По-видимому, только их движение (развитие) способно обеспечить пластическую деформацию. В цепных кристаллах такими структурами являются дислокации, скольжение которых по решетке малыми шагами обеспечивает их пластичность.

В полимерных стеклах классические дислокации не могут испытывать скольжение. Однако без локализованных в блоке полимерного стекла сдвиговых смещений пластичность не может развиваться. Такие мелкомасштабные сдвиги рождаются в стекле под действием внешней силы. Это т. н. «сдвиговые трансформации», СТ. Рождение, накопление и рост таких структур управляет пластичностью стеклообразных полимеров, и, по-видимому, других стеклообразных тел тоже.

## 7.2. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ [11-19]

Разрушающее напряжение определяют, как правило, по деформационным кривым как предельное напряжение, при котором образец разрушается. Оно получило название «предела прочности». Это предполагает, что потеря целостности или сплошности материала (разрыв или скол) наступает тогда, когда напряжение (нормальное или тангенциальное) достигает некоторого предельного критического значения, и что при меньших напряжениях разрушения не происходит.

В настоящее время установлено, что такое представление о характере процесса разрушения неверно, так как все материалы при длительном воздействии нагрузок разрушаются при напряжениях, значительно меньших, чем напряжения, возникающие при быстром приложении нагрузки. Это означает, что сопротивление разрыву зависит от продолжительности действия нагрузки.

Временная зависимость прочности при статической нагрузке называется *статической усталостью* материала, временная зависимость прочности при динамической нагрузке — *динамической усталостью* материала. Часто оба эти явления называют *утомлением материала*. Явления статической и динамической усталости наблюдаются при деформации металлов, силикатных стекол, пластических масс, волокон, резин и других материалов, в связи с чем было введено понятие долговечности.

*Долговечность* — это время от момента приложения нагрузки до момента разрыва материала. Это — фундаментальная характеристика прочностных свойств всех материалов. Она необходима для инже-

нерных расчетов прочности конструкций и деталей. Изучение зависимости долговечности от условий испытания дает информацию о физической природе процесса разрушения.

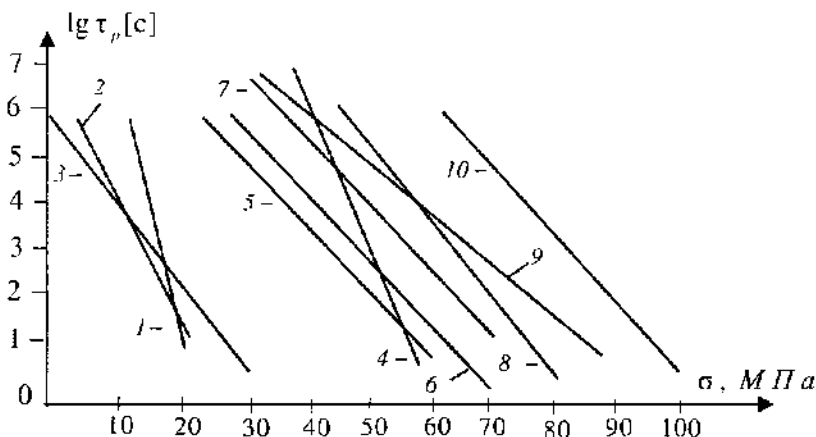


Рис. 7.13. Зависимость долговечности от напряжения

- 1 – резина на основе бугадиен-стирольного каучука;  
 2 – поливинилхлоридный пластикат; 3 – резина без сажи;  
 4 – алюминиевая фольга; 5 – органическое стекло;  
 6 – полистирол; 7 – целлофан; 8 – целлюлоза;  
 9 – ацетат целлюлозы; 10 – нитрат целлюлозы.

Систематическое исследование долговечности полимерных материалов проведено Журковым и его школой [11–13]. Первые исследования касались изучения долговечности полимерных материалов в условиях статического нагружения. Разрушающее напряжение подбиралось так, чтобы долговечность исследуемых материалов изменялась на 5–10 порядков. Полученные результаты для самых разнообразных материалов представлены на рис. 7.13, из которого следует, что зависимость логарифма долговечности  $\tau$  от напряжения выражается прямой линией, описываемой уравнением

$$\tau = Ae^{-a\sigma} \quad (7.4)$$

где  $\sigma$  – напряжение;  $A$  и  $a$  – постоянные, зависящие от природы материала.

Следует заметить, что при стремлении  $\sigma$  к нулю, т. е. при малых нагрузках, прямая резко загибается вверх и переходит в кривую, асимптотически приближающуюся к оси ординат. Это естественно, так как в противном случае можно было бы прийти к абсурдному выводу о том, что при отсутствии нагрузки тело может существовать лишь ограниченное время. Однако для весьма широкого диапазона напряжений зависимость  $\lg \tau = f(\sigma)$  остается линейной.

Такой характер зависимости долговечности от напряжения наблюдается в очень широком интервале температур (рис. 7.14). Чем

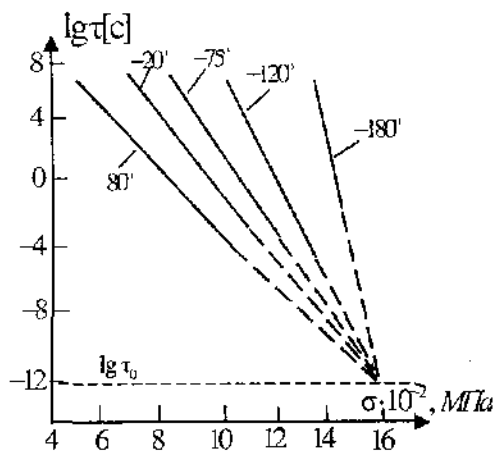


Рис. 7.14. Зависимость долговечности от напряжения для капрона при разных температурах.

ниже температура, тем больше тангенс угла наклона прямой, т. е. тем больше величины  $A$  и  $a$ . Из рис. 7.14 следует, что при достаточно низких температурах зависимость  $\lg \tau = f(\sigma)$  изображается очень крутой прямой, т. е. небольшое изменение  $\sigma$  приводит к астрономическим значениям  $\lg \tau$  — создается впечатление мгновенного разрыва, что и послужило причиной появления представлений о критическом разрушении и пределе прочности.

На основании экспериментальных данных, полученных для многих материалов, С.Н. Журков вывел уравнение, связывающее напряжение  $\sigma$ , долговечность  $\tau$  материала, находящегося под нагрузкой, и абсолютную температуру  $T$  [11];

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}} \quad (7.5)$$

где  $U_0$ ,  $\gamma$  и  $\tau_0$  — параметры, определяющие прочностные свойства полимерного материала.

Уравнение (7.5) называется уравнением Журкова. Оно переходит в уравнение (7.4) при  $A = \tau_0 e^{U_0/kT}$  и  $a = \gamma/kT$ .

Уравнение (7.5) не просто эмпирическое соотношение, оно имеет глубокий физический смысл, что становится очевидным при сравнении его с фундаментальным уравнением Больцмана-Френкеля:

$$\tau_{эфф} \approx \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta U/kT} \quad (7.6)$$

где  $\tau_{эфф}$  — эффективное время протекания любых активационных процессов, т. е. процессов, при которых атомы должны преодолевать активационные барьеры;  $\nu_0$  — частота тепловых колебаний атомов в твердом теле около положений равновесия, равная  $10^{13}$  колебаний в секунду;  $kT$  — средняя энергия таких тепловых колебаний;  $\Delta U$  — потенциал-

ный, или активационный барьер, зависящий от взаимодействия между атомами.

Очевидно, что активационные барьеры могут преодолевать не все атомы, а только атомы, обладающие достаточной избыточной кинетической энергией, или «энергией флуктуации», вызванных неизбежной неравномерностью распределения тепловой энергии по атомам.

Для большинства твердых тел, в том числе для многих полимеров,  $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$  с. Это не случайно, поскольку  $\tau_0$  – величина, обратная  $\nu_0$ , т. е. это период тепловых колебаний атомов в твердых телах. Если все так, то величина  $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$  – эффективный потенциальный барьер, определяющий скорость разрушения твердого полимера, а сам процесс разрушения – типичный активационный процесс, происходящий во времени.

### 7.2.1. Физический смысл и методы определения прочностных параметров $U_0$ , $\gamma$ и $\tau_0$

Для определения прочностных параметров изучают долговечность полимерных образцов при разных напряжениях и температурах. Эти данные графически выражают в виде зависимости логарифма долговечности от обратной температуры и получают серию прямых, при экстраполяции сходящихся в одной точке – полюсе, расположенном на оси ординат (рис. 7.15). Очевидно, уравнение этих прямых можно получить, логарифмируя уравнение (7.5):

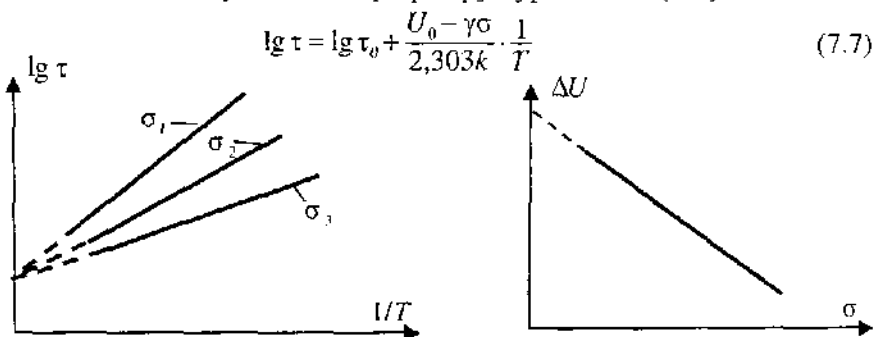


Рис. 7.15. Зависимость логарифма долговечности от обратной температуры при разных напряжениях ( $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$ ).

$\Delta U$

$\sigma$

Рис. 7.16. Зависимость  $\Delta U$  от  $\sigma$ , используемая для определения начальной энергии активации разрыва.

$\lg \tau_0$  – это отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат; из тангенса угла наклона прямых можно рассчитать значение  $\Delta U$ , которое тем больше, чем меньше  $\sigma$ . Как следует из соотношения

$$\Delta U = U_0 - \gamma\sigma \quad (7.8)$$

зависимость  $\Delta U$  от напряжения должна выражаться прямой линией (рис. 7.16), отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $U_0$  с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным  $\gamma$ . Таким способом на основании экспериментальной зависимости долговечности от температуры и напряжения можно определить прочностные параметры полимера  $U_0$  и  $\gamma$ ;  $U_0$  — это начальный активационный барьер.

Физический смысл второго прочностного параметра  $\gamma$  становится ясным из следующих рассуждений:  $\gamma\sigma$  — это та часть работы, которую выполняют внешние силы при разрыве тела. Если предположить, что разрыв связи между атомами наступает при удвоении расстояния между их центрами (при их раздвижении на диаметр атома  $l$ ), то работа внешней силы, затраченная на разрыв, равна

$$\gamma\sigma = f_a l \quad (7.9)$$

где  $f_a$  — сила, действующая на каждый атом.

Если бы нагрузка распределялась на атомы, находящиеся в поперечном сечении, равномерно, то сила, приходящаяся на каждый атом, была бы приблизительно равна  $\sigma l^2$ . Тогда

$$\gamma \approx l^3 \approx V_a \quad (7.10)$$

где  $V_a$  — объем атома.

Величина  $\gamma$  имеет, действительно, размерность объема ( $U_0$  выражается в Н·м, а  $\sigma$  — в Па), но для различных материалов  $\gamma$  в десятки и сотни раз больше величины  $V_a$ . Это значит, что нагрузка распределяется в материале неравномерно. По-видимому, в тех местах, где происходит разрыв, действующая нагрузка значительно больше среднего напряжения в теле. Поэтому отношение  $\gamma/V_a$  можно рассматривать как «коэффициент перенапряжения». Такие перенапряжения могут возникать из-за неоднородностей, всегда существующих в реальных твердых телах. Эти неоднородности имеют значительно большие размеры, чем атомы и межатомные расстояния, т. е. они относятся к категории надатомных и надмолекулярных структур.

Таким образом, параметр  $\gamma$  отражает структуру тела; его значение меняется с изменением структуры материала, например при отжиге, ориентации, пластификации (см. п.1.4.1) и т. д. Поэтому параметр  $\gamma$  называется *структурно-чувствительным параметром*.

Решим уравнение (7.5) относительно  $\sigma_p$ ; при этом получим уравнение

$$\sigma_p = \frac{U_0}{\gamma} \left( 1 - \frac{RT}{U_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (7.11)$$

из которого отчетливо видно влияние  $U_0$  и  $\gamma$  на разрывное напряжение. Чем больше энергия активации разрыва связи  $U_0$ , тем больше  $\sigma_p$ ;

чем совершеннее структура тела и равномернее распределяется в нём нагрузка, тем меньше  $\gamma$  и больше  $\sigma_p$ .

Уравнение (7.5) справедливо для многих полимеров. Но при расширении интервалов температур и напряжений, и особенно при испытании полимеров, структура которых в процессе деформирования изменяется, наблюдаются отклонения от уравнения (7.5). Они проявляются в смещении полюса и в отличии величины  $t_0$  от значений  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с. В ряде случаев зависимость  $\lg t$  от  $\sigma$  выражается не прямыми, а кривыми [12–13, 17]; на кривых зависимости  $\sigma_p = f(T)$  появляются изломы [17]. Это наблюдается как ниже  $T_g$ , так и выше, когда полимеры находятся в высокоэластическом состоянии. В частности уравнение (7.5) неприменимо для резин, поведение которых описывается уравнением Бартенева [15, 18]:

$$\tau = B\sigma^{-b} \quad (7.12)$$

где  $B$  и  $b$  – постоянные.

Температурная зависимость прочности резин выражается эмпирическим уравнением:

$$\tau = C\sigma^{-b} e^{U_0/RT} \quad (7.13)$$

где  $U_0$  и  $C$  – постоянные, зависящие от химического строения каучука и структуры вулканизата.

Для резин (в отличие от твердых тел) напряжение практически не влияет на энергию активации  $U_0$ , но изменяет значение предэкспоненциального множителя.

Все изложенное свидетельствует о временном характере прочности полимерных материалов. Поэтому такие понятия, как предел прочности, разрушающее напряжение и т. п., становятся условными. Нельзя решить вопрос о том, какую нагрузку может выдержать тот или иной полимерный материал, не указывая времени, в течение которого образец не должен разрушаться.

Возникает естественный вопрос: что же собой представляет разрушающее напряжение, измеренное при обычных испытаниях полимеров с помощью разрывных машин? В процессе испытания в образце постепенно возрастает напряжение, следовательно, согласно уравнению (7.4), долговечность экспоненциально уменьшается. Когда долговечность  $\tau$  материала становится соизмеримой с продолжительностью испытания, образец разрушается.

## 7.2.2. Термофлуктуационный характер разрушения.

### Природа разрывающихся связей [11–19]

Систематическое изучение долговечности различных по структуре и свойствам материалов, определение прочностных параметров  $U_0$ ,  $\gamma$

и  $t_0$  позволили развить представления о кинетическом характере разрушения и термофлуктуационную теорию прочности. Из зависимости долговечности от напряжения совершенно очевидно, что разрушение — это процесс, происходящий во времени, т. е. идущий с определенной скоростью, и долговечность можно рассматривать как величину, обратно пропорциональную усредненной скорости  $\bar{v}$  процесса разрушения. Кроме того, из уравнения (7.5) следует, что долговечность тела одинаковым образом зависит от приложенного напряжения и температуры — оба параметра входят в показатель степени. Это заставляет предположить, что в процессе разрушения большую роль играет тепловая энергия и именно ее флуктуации, т. е. в том месте материала, где тепловые флуктуации становятся больше энергии разрываемой связи, последняя разрывается. Приложенное напряжение снижает энергию активации разрыва связей и создает возможность накопления необратимых флуктуационных разрывов связей.

Одним из основных вопросов в этой концепции является вопрос о природе разрывающихся связей. Если речь идет о разрыве атомных или ионных кристаллов, то при их разрушении разрываются связи между атомами или ионами. В полимерах существуют два типа связей — химические и межмолекулярные, различающиеся по длине и энергии (см. п. 1.2.). Какие же из них разрываются в процессе нагружения полимера?

Рассчитанные из данных по долговечности значения энергии активации разрыва  $U_0$  полимеров составляют 120–220 кДж/моль, т. е. близки к энергии активации химических реакций. Во многих случаях эти значения не зависят от структурных изменений в полимере, которые должны были бы сказаться на межмолекулярном взаимодействии. Это заставило предположить, что при нагружении полимера происходит разрыв химических связей, которые напрягаются под влиянием приложенного напряжения, и напряженные связи рвутся под действием тепловых флуктуаций. Эта гипотеза была доказана для однооси ориентированных полимеров, у которых химические связи располагаются вдоль одного направления [12–13].

Для доказательства были использованы различные физические методы. Так, для образца полимера, находящегося под нагрузкой в камере инфракрасного спектрографа, наблюдалось смещение частот, свидетельствующее о растяжении связей С–С, происходящем под влиянием напряжения. Был применен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), причем нагружение образца производили в камере ЭПР-спектрометра. Были обнаружены свободные радикалы, что является прямым доказательством разрыва ковалентных химических связей. По интенсивности сигнала ЭПР изучалась скорость накопления радикалов, которая оказалась экспоненциально зависящей от при-



ложенного напряжения и обратно пропорциональной долговечности этих же образцов.

Образцы полимера нагружали в масс-спектрометре. Было обнаружено, что масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при нагружении при обычной температуре, идентичны спектрам, полученным при нагревании образцов этих же полимеров. Для многих полимеров значения энергии активации термодеструкции удовлетворительно согласуются со значениями энергии активации разрыва:

|                               | Энергия активации<br>разрушения,<br>кДж/моль | Энергия активации-<br>термодеструкции,<br>кДж/моль |
|-------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Поликапроамид . . . . .       | 188                                          | 180                                                |
| Триацетат целлюлозы . . . . . | 205                                          | 188                                                |
| Полиэтилен . . . . .          | 104                                          | 84—104                                             |
| Нитрат целлюлозы . . . . .    | 159                                          | 159                                                |
| Полистирол . . . . .          | 138                                          | 188                                                |
| Полиметилметакрилат . . . . . | 130                                          | 125                                                |

Эти исследования показывают, что нагружение обуславливает протекание процессов, характерных для термодеструкции, являющейся, несомненно, термофлуктуационным процессом.

В спектрах нагруженных полимеров были обнаружены частоты, соответствующие окисленным группам, в частности альдегидным [20]. Появление этих групп объясняется большой реакционной способностью образующихся на концах разорванных цепей свободных радикалов, легко окисляющихся на воздухе. Эти результаты позволили рассмотреть процесс механического разрушения полимера как механохимическую реакцию [21].

Но прочностные свойства полимеров определяются не только химическими связями между атомами в цепи, но и межцепным взаимодействием, прежде всего сказывающимся на величине структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$ . Чем больше межцепное взаимодействие, тем меньше  $\gamma$  и, согласно уравнению (7.11), выше прочность. Межцепное взаимодействие зависит от природы атомов, входящих в цепь, и от расстояния между цепями, т. е. от плотности их упаковки. Последний фактор является решающим, так как энергия межмолекулярного взаимодействия резко убывает с увеличением расстояния (см. п. 1.2.4.). Поэтому для обеспечения высокой прочности необходимым условием является создание наиболее плотной упаковки макромолекул.

Большей плотности упаковки способствует ориентация макромолекул в процессе предварительной вытяжки. При этом цепи располагаются параллельно друг другу, и межмолекулярные связи

суммируются по длине макромолекул. В результате межцепное взаимодействие очень сильно возрастает и становится соизмеримым с энергией химической связи. Поэтому при приложении нагрузки к высокоориентированным полимерам в основном рвутся химические связи.

При деформировании неориентированных полимеров, в особенности полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, могут происходить одновременно процессы деформирования и разрушения, приводящие в ряде случаев к выскальзыванию одной части образца из другой. При этом разрываются не только химические, но и межмолекулярные связи [15].

### 7.2.3. Механизм разрушения полимеров [12–13]

Было сделано много попыток рассчитать прочность твердых тел, исходя из сил взаимодействия между частицами тела (атомами, ионами). Рассчитанная прочность называется теоретической, в отличие от экспериментально найденной (технической) прочности. Для реальных твердых тел она примерно на два порядка больше технической прочности. Для объяснения этого Гриффитсом была выдвинута гипотеза о влиянии поверхностных трещин на прочность реальных тел [22]. Правильность этих представлений доказана опытами Иоффе и его учеников. Так, при разрыве образцов каменной соли при одновременном растворении поверхностного слоя с трещинами разрывное напряжение повышалось от 4 до 1500 МПа. Известно, что прочность стеклянных нитей, предварительно протравленных фтористоводородной кислотой для снятия поверхностного слоя, также резко возрастает.

При механическом воздействии на изделия из полимерных материалов также происходит их растрескивание, причем обычно оно начинается с наиболее напряженных мест, например с отверстий, служащих для крепления деталей и т. п. Это явление особенно нежелательно при использовании полимеров в тех областях, где важны их оптические свойства, которые при растрескивании ухудшаются. Вследствие образования множества мельчайших трещин, отражающих и рассеивающих свет, происходит помутнение и так называемое «серебрение» поверхности [23].

Микротрещины образуются не только на поверхности, но и в объеме образца, и их образование является необратимым процессом: длительный отдых образца после снятия нагрузки приводит к уменьшению размера трещины, но не к полному ее «залечиванию». Трещина остается, и при приложении любого растягивающего усилия снова начинает расти.

При деформации прозрачных стеклообразных полимеров в определенном интервале температур наблюдается побеление в месте образования шейки. Это явление связано с образованием микротрещин,

чем выше температура деформации, тем слабее побеление, а вблизи  $T_g$  оно полностью исчезает. Микротрещины возникают и в таких образцах, в которых при растяжении не образуется шейки, однако в этом случае образование трещин протекает менее интенсивно.

Причина образования микротрещин и механизм разрушения полимеров хорошо объясняются с помощью флуктуационной теории прочности и тех экспериментальных данных, которые были приведены в предыдущем разделе.

Первичным актом разрушения является напряжение химической связи под влиянием механического поля. Тепловые флуктуации, т. е. локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывают разрыв напряженной связи. Вероятность разрыва определяется множителем  $e^{-(U_0 - \gamma\sigma)/kT}$ , значение которого зависит от температуры и приложенного напряжения. Чем выше температура, тем больше вероятность разрыва. При сравнительно невысоких температурах разрыву способствует приложенное напряжение, которое уменьшает энергию активации на  $\gamma\sigma$ . Чем сильнее напряжены полимерные молекулы, тем вероятнее разрушение связей и тем скорее тело разрывается. Таким образом, разрушение полимеров в основном определяется тепловыми флуктуациями; внешние силы обуславливают лишь направленность процесса.

Перенапряженных связей сравнительно немного, но они играют решающую роль в процессе разрушения. В кристаллических полимерах они возникают в аморфных участках на так называемых «проходных» молекулах (см. гл. 3). Это было доказано с помощью метода рентгеновской дифракции под малыми углами (РДМ). Именно в этих участках, где в основном разрываются макромолекулы, возникают *зародышевые трещины*, или *субмикротрещины*, т. е. трещины с размерами от  $10$  до  $10^4$  Å. Эти трещины имеют дископодобную форму и расположены перпендикулярно направлению нагружения. Они возникают только под нагрузкой и не залечиваются после снятия нагрузки. Субмикроскопические трещины обнаружены с помощью метода РДМ и рассеяния видимого света не только в ориентированных кристаллических полимерах, но и в аморфных. Эти трещины могут сливаться с образованием более крупных *микротрещин*, которые обнаруживаются при рассмотрении поверхности нагруженного полимера в световые микроскопы.

Субмикротрещины и микротрещины возникают не мгновенно после приложения нагрузки, а через некоторое время. Затем образуются новые трещины, а трещины, появившиеся ранее, постепенно разрастаются. Поэтому одновременно в образце имеются трещины самых различных размеров. Скорость их возникновения (число трещин.

появляющихся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с) и скорость роста некоторых из них (увеличений длины видимой в микроскоп трещины за 1 с) зависят от напряжения и температуры. С повышением температуры и с увеличением напряжения скорости обоих процессов возрастают. После достижения некоторого предела число трещин больше не растёт, однако их размеры продолжают увеличиваться.

В результате в образце образуются значительные по размерам сквозные *магистральные* – наиболее крупные – трещины, скорость роста которых резко возрастает с увеличением напряжения. Напряжение в вершинах этих трещин значительно больше среднего значения напряжения. В результате такого перенапряжения трещина прорастает через сечение образца, который разрывается.

Растрескивание происходит под влиянием внешних и внутренних напряжений. Внутренние напряжения – это напряжения, возникшие в процессе изготовления образца и взаимно уравновешенные в нём. Иногда растрескивание полимерного материала происходит только под влиянием внутренних напряжений. Например, образец полистирола, в котором имеются внутренние напряжения, растрескивается при погружении в растворитель или при последующем испарении этого растворителя.

Растрескивание полимерных материалов в значительной степени зависит от способа их переработки. Наибольшее растрескивание вызывают растягивающие напряжения, оставшиеся в материале после прессования или других технологических операций. Так, погружение образца полистирола (в поверхностном слое которого действуют растягивающие напряжения) в растворитель приводит к растрескиванию, в то время как образцы, в поверхностном слое которых действуют сжимающие напряжения, в тех же условиях не растрескиваются. Предварительный отжиг полимерного материала всегда повышает стойкость его к растрескиванию.

В ряде случаев при деформировании под влиянием приложенных напряжений происходит деструкция полимера. Возникающие при этом свободные радикалы вступают в различные химические реакции, что может приводить к образованию разветвленных и даже пространственных полимеров. Вследствие большой вязкости полимеров вероятность столкновения радикалов, способных реагировать друг с другом, мала. Поэтому при однократной деформации процесс структурирования полимера протекает сравнительно медленно. Многократная деформация образца повышает вероятность столкновения радикалов и, следовательно, ускоряет структурирование. Таким образом, чтобы предотвратить утомление полимерных материалов, необходимо создать условия, при которых было бы невозможно образование свободных радикалов.

Все изложенное относится не только к простым видам деформации (растяжение, сжатие и т. д.), но и к деформации кручения и к более сложным случаям разрушения (например, к истиранию), которые также являются термоактивационными процессами [24].

### **7.3. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ**

Свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей. Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами, например с заданными механическими свойствами, не решается только получением новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая придается полимеру в процессе переработки. Изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в несколько раз.

Механические свойства полимеров зависят от ряда так называемых структурных модификаций – ориентации макромолекул и надмолекулярных структур, размера последних, степени наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере.

#### **7.3.1. Ориентация полимеров**

Ориентация широко используется и в процессе прядения волокон, и при получении пластических масс. При этом ориентируются цепи и надмолекулярные структуры, и в материале обнаруживается анизотропия механических свойств: в направлении ориентации разрывное напряжение больше, а относительное удлинение меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это наблюдается для любых полимеров и объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться.

Предварительная ориентация стеклообразных полимеров приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности. Это связано с тем, что хрупкая прочность при ориентации повышается в большей степени, чем предел вынужденной эластичности, поэтому температура хрупкости снижается. Поскольку ориентация практически не влияет на температуру стеклования, с понижением температуры хрупкости температурный интервал вынужденной эластичности расширяется. Так, температурный интервал вынужденной эластичности неориентированного полиметилметакрилата составляет

90°C, а предварительно растянутого на 100% образца – 160°C (см. табл. 7.1).

Ориентация оказывает значительное влияние на механические свойства кристаллических полимеров.

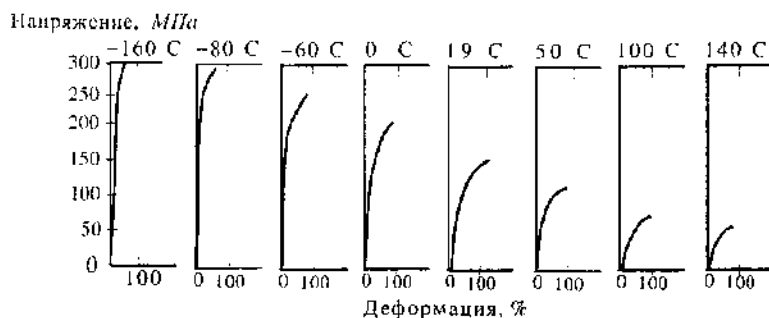


Рис. 7.17. Кривые растяжения ориентированного полиамида в направлении ориентации при различных температурах

На рис. 7.17 представлены деформационные кривые предварительно ориентированного кристаллического полиамида, испытанного в направлении ориентации [7]. Видно, что ориентированные образцы обладают высоким разрывным напряжением и очень малым относительным удлинением по сравнению с неориентированными (см. рис. 7.12). С понижением температуры деформация уменьшается, а разрывная прочность увеличивается.

Анизотропия механических свойств проявляется у каландрованных материалов, прочность которых в направлении каландрования больше, чем в перпендикулярном (каландровый эффект).

Особенно сильно повышается прочность полимера, если в процессе ориентации аморфный полимер способен кристаллизоваться. Это наглядно можно продемонстрировать на примере каучуков [25]. Так, каучуки, цепи которых представляют собою статистические сополимеры, и нерегулярные каучуки не кристаллизуются (см. п. 4.3.1), и поэтому в ненаполненном состоянии обладают очень низкой прочностью. Каучуки, способные к кристаллизации, имеют высокие разрывные напряжения даже в ненаполненном состоянии:

|                    | Сопротивление<br>разрыву, МПа |                    | Сопротивление<br>разрыву, МПа |
|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Натуральный каучук | 30                            | Бутадиеновый не    |                               |
| Каучук СКИ .....   | 26–35                         | регулярный каучук  | 1–2                           |
| Полихлоропрен..... | 24–28                         | Нитрильные каучуки | 1,5–2                         |

Значительно более высокой прочностью обладают волокна [26]:

| Волокно                               | Сопротивление<br>разрыву, МПа | Волокно                                     | Сопротивление<br>разрыву, МПа |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|
| Льняное . . . . .                     | 810–1080                      | Полиэфирное<br>штапельное . . . . .         | 480–650                       |
| Хлопковое . . . . .                   | 410–540                       | ориентированное . . .                       | 870–1000                      |
| Шерстяное . . . . .                   | 50–180                        | Поливинилспиртовое<br>неориентированное .   | 450–570                       |
| Натуральный шелк<br>(сырец) . . . . . | 350–420                       | ориентированное . . .                       | 1150                          |
| Вискозное<br>неориентированное . .    | 308–410                       | Волокна из ароматиче-<br>ских полимеров . . | 2000–3000                     |
| ориентированное . . .                 | 1080–1210                     |                                             |                               |
| Капроновое<br>неориентированное . .   | 510–560                       |                                             |                               |
| ориентированное . . .                 | 700–820                       |                                             |                               |

Высокая прочность льна объясняется именно высокой степенью ориентации макромолекул. Макромолекулы целлюлозы хлопка менее ориентированы, и прочность его ниже. Вискозное волокно, аналогичное по химической природе льну и хлопку (целлюлоза), еще менее прочно. Однако специально приготовленное ориентированное вискозное волокно имеет очень высокую прочность. Очень прочны ориентированные полиамидные и полиэфирные волокна. Их прочность превышает прочность натурального шелка и шерсти. Еще прочнее волокна из полипропилена и поливинилового спирта, так как эти полимеры при ориентации могут плотно упаковываться.

Очень плотная упаковка и большое межцепное взаимодействие наблюдаются у ароматических полимеров, не имеющих заместителей (поли-*n*-бензамид, поли-*n*-терефталамид и др.). Такие полимеры служат сырьем для получения сверхпрочных термостойких волокон. Прочность таких волокон достигает прочности некоторых марок стали. Если учесть, что плотность полимера примерно в 8 раз меньше, чем стали, то прочность, рассчитанная на единицу массы, у таких полимеров больше прочности стали.

### 7.3.2. Влияние частоты сетки на механические свойства полимеров [27]

В технике широко применяются пространственно-сшитые, или сетчатые полимеры, и частота сетки влияет на их механические свойства. При этом очень большое значение имеет соотношение между молекулярной массой отрезка между узлами сетки  $M_c$  и молекулярной массой кинетического сегмента  $M_{к-с}$ .

Если  $M_{к.с} \ll M_c$  (цепь кинетически гибкая и сетка достаточно редкая), то изменение частоты сетки практически не сказывается ни на высокоэластической деформации, ни на температуре стеклования полимера. Если же  $M_c < M_{к.с}$ , то увеличение частоты сетки (уменьшение  $M_c$ ) приводит к уменьшению высокоэластической деформации и повышению температуры стеклования.

В пределе при наличии очень частой пространственной сетки, например, в эбоните, высокоэластическая деформация невозможна, и материал находится при комнатной температуре в стеклообразном состоянии.

Изменение прочности с увеличением частоты сетки выражается, как правило, кривой с максимумом (рис. 7.18). Это показано на примере вулканизатов натурального каучука, ряда некристаллизующихся синтетических каучуков, наполненных резин, полиуретанов. Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки связан с тем, что последняя определяет характер ориентационных и кристаллизационных процессов при деформации полимера.

Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямления

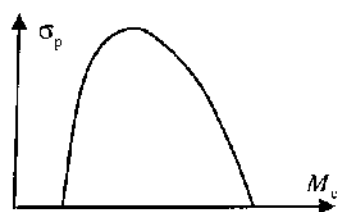


Рис. 7.18. Зависимость прочности натурального каучука от частоты сетки.

цепей при деформировании, а процессы течения исключаются. Поэтому относительное содержание ориентированной или закристаллизованной части при деформировании с увеличением частоты сетки должно возрастать, что приводит к увеличению прочности. При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение частоты уже начинает препятствовать

ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации и тем меньше прочность. Такое объяснение экстремального характера этой зависимости подтверждается данными рентгеноструктурного исследования образцов различных полимеров: на кривой зависимости содержания кристаллической фазы от продолжительности вулканизации появляется максимум, который совпадает с максимумом на кривых зависимости прочности от частоты сетки этих же материалов.

Положение максимума по оси абсцисс и его высота (максимальная прочность материала) зависят от природы полимера, его способности к кристаллизации и от температуры плавления соответствующего линейного полимера. Чем более склонен полимер к кристаллизации, чем выше его температура плавления, тем больше высота максимума и тем больше он смещен в область малых частот сетки. В пределе для полимера, легко кристаллизующегося и находящегося при комнатных температурах в кристаллическом состоянии,



максимальная прочность наблюдается для образцов линейного полимера. Увеличение частоты сетки приводит к монотонному снижению прочности, что отчетливо видно на примере гуттаперчи.

За последние десятилетия структурная механика получила очень широкое развитие. Сведения об этом можно найти в книгах [38–40], появившихся в последние годы. В монографии [38] изложены подходы к анализу процессов разрушения ориентированных полимерных систем – тонких пленок и волокон, причем сделано это на основе разрабатываемого авторами статистического подхода. Далее был представлен обширный экспериментальный материал по прочности и долговечности полимерных материалов всех типов в условиях воздействия на них механических нагрузок, температурных и радиационных полей, а также поверхностно-активных сред [39]. Фундаментальная монография [40] посвящена разработанной авторами структурно-статистической теории разрушения полимеров, объединяющей все прежние теории и подходы, включая механический, кинетический, термодинамический, статистический, дилатонный и т. д.

Как отмечают авторы [41], вся физическая механика полимеров является структурной механикой, т. е. механические свойства полимеров являются однозначной функцией структуры полимеров. Этот аспект приобретает новый смысл с появлением *фрактального анализа*, который рассматривает самоподобные объекты с дробной размерностью.

Понятия *фрактал* и *фрактальная геометрия*, появившиеся в конце 70-х, с середины 80-х годов прочно вошли в обиход математиков и программистов. Слово фрактал образовано от латинского *fractus* и в переводе означает состоящий из фрагментов. Оно было предложено Бенуа Мандельбротом [43] в 1975 году для обозначения нерегулярных, но самоподобных структур.

Одним из основных свойств фракталов является *самоподобие*, в самом простом случае небольшая часть фрактала содержит информацию о всем фрактале. Определение фрактала, данное Мандельбротом, звучит так: "Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком то смысле подобны целому".

Фрактальные объекты являются естественным заполнением промежутков между евклидовыми размерностями  $d$  (например, для точки  $d = 0$ , для линии  $d = 1$ , для плоскости  $d = 2$  и т. д.) и для них фрактальная (хаусдорфова) размерность  $d_f$  определяется из следующего соотношения [43]:

$$M \sim R^{d_f}, \quad (7.14)$$

где  $M$  и  $R$  – масса и размер фрактального объекта соответственно.

Для корректного описания структуры и свойств полимеров необходимы три размерности (параметра порядка): размерность объемлющего евклидова пространства  $d$ , хаусдорфова размерность  $d_f$ , характеризующая

распределение элементов структуры в этом пространстве, и спектральная размерность  $d_s$ , характеризующая связанность структуры. Этот постулат полностью согласуется с правилом Пригожина–Дефея, согласно которому для описания структуры и свойств термодинамически неравновесных твердых тел требуется, как минимум, два параметра порядка.

Однако фрактальный анализ, будучи предельно общим математическим аппаратом [43], обладает существенным недостатком при описании структуры полимеров. Он не учитывает специфики полимерного состояния вещества, состоящего из длинных цепных макромолекул, т. е. не дает описания структуры в обычных, общепринятых в физике полимеров терминах. Этот недостаток может быть компенсирован применением кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров, основанной на представлениях локального порядка [42, 44]. В рамках указанной модели предполагается, что структура указанного состояния полимеров состоит из областей локального порядка (кластеров), представляющих собой несколько коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул, погруженных в более рыхлоупакованную матрицу. Такая модель позволяет охарактеризовать структуру аморфного состояния и способна объяснить явление вынужденной эластичности на плато кривой растяжения [45]. Отметим, что такой подход во многом аналогичен изложенному в главе 3, но кластерная модель рассматривает области локального порядка как аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями, а не со складчатыми.

Для описания процесса деформирования полимеров в области плато были использованы два основных постулата. Во-первых, в рамках фрактального анализа было показано, что указанный процесс реализуется не во всем объеме полимера, а только в его части, равной  $(1 - \chi)$  [46]:

$$v_T = v\chi + 0.5(1 - \chi) \quad (7.15)$$

где  $v_T$  и  $v$  – значения коэффициента Пуассона для пластически и упругодеформированного полимера, соответственно,  $\chi$  – доля упругодеформированного полимера.

В рамках кластерной модели было показано [47, 48], что величина  $(1 - \chi)$  ассоциируется с плотноупакованными областями структуры полимера (кластерами). Во-вторых, также в рамках кластерной модели было предложено определение линейного дефекта структуры полимера (аналога дислокаций в кристаллических решетках) как любого сегмента полимерной цепи, входящего в плотноупакованные области. Это позволило использовать уравнение теории дислокаций для определения пределы текучести  $\sigma_T$  [42]:

$$\sigma_T = \frac{Gb(\rho_d)^{1/2}}{2\pi} \quad (7.16)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – вектор Бюргерса,  $\rho_n$  – плотность линейных дефектов.

Характерно, что основные структурные характеристики полимеров в предложенной трактовке тесно связаны со статистической гибкостью цепи полимера, характеризуемой характеристическим отношением  $C_\infty$ , например [42]:

$$C_\infty = \frac{2d_l}{d(d-1)(d-d_l)} + \frac{4}{3} \quad (7.17)$$

Уравнение (7.17) аналитически выражает известный постулат Каргина о том, что структура полимера кодируется на молекулярном уровне, а реализуется на надмолекулярном (точнее, надсегментальном) уровне.

Влияние структуры на механическое поведение полимеров иллюстрирует рис. 7.19.

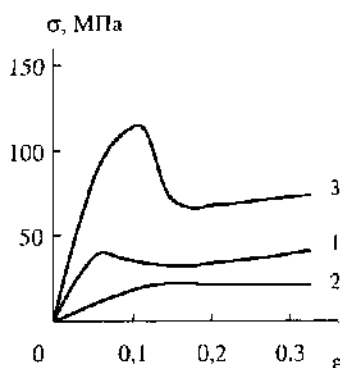


Рис. 7.19. Диаграммы напряжение–деформация ( $\sigma$ – $\epsilon$ ) для исходного (1), экструдированного (2) и отожженного после экструзии (3) редкосшитого эпоксиполимера [42].

Редкосшитый эпоксиполимер имеет кривую напряжение–деформация ( $\sigma$ – $\epsilon$ ), типичную для полимеров с невысокой температурой стеклования  $T_g$ . Твердофазная экструзия полимера разрушает области локального порядка (кластеры), что приводит к снижению модуля упругости и предела текучести, а общий вид кривой  $\sigma$ – $\epsilon$  напоминает аналогичные кривые для каучуков. И, наконец, отжиг экструдированного (ориентированного) эпоксиполимера приводит к формированию большого числа кластеров, что делает кривую  $\sigma$ – $\epsilon$  типичной для полимеров с высокой  $T_g$ .

#### 7.4. ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ [28]

Введение наполнителей в полимерный материал для улучшения свойств готовых изделий используется очень давно (особенно при производстве резиновых технических изделий). Наполнители, повышающие механическую прочность, называются активными наполнителями, не повышающие – неактивными. Действие активных наполнителей (сажа, силикагель) особенно сильно сказывается на каучуках СКВ, СКН и др. Прочность резин на их основе при введении наполнителя увеличивается в 10–20 раз.

Активный наполнитель резко повышает сопротивление разрыву резин на основе синтетических каучуков в высокоэластическом состоянии (СКВ, СКС-30 и др.). На свойства резин в стеклообразном состоянии наполнитель оказывает противоположное влияние. Так, при температурах, при которых каучук СКВ находится в высокоэластическом состоянии, прочность ненаполненной резины на его основе составляет 1,4 МПа, а наполненной (60 масс. ч. печной сажи) – 17 МПа. Ниже температуры стеклования при введении наполнителя значение  $\sigma_b$  несколько увеличивается, а хрупкая прочность снижается. Температура хрупкости повышается примерно на 41°C. Если в отсутствие наполнителя интервал вынужденной эластичности составляет 73°C, то при наличии наполнителя он сужается до 32°C [5]. Подобный эффект при введении наполнителя наблюдается и для резин на основе бутадиен-стирольного каучука. Следовательно, при изготовлении резин, предназначенных для эксплуатации в условиях низких температур, введение в них большого количества наполнителя нежелательно. Таким образом, вопрос о дозировке наполнителя должен решаться с учетом условий работы изделия.

Существенные структурные изменения в полимере происходят лишь тогда, когда вводимые твердые частицы достаточно сильно взаимодействуют с ним. При этом обязательным условием является хорошее смачивание наполнителя полимером. Твердый тонкодисперсный наполнитель часто играет роль адсорбента, на поверхности которого адсорбируются молекулы полимера. При этом образуются высокоориентированные адсорбционные слои, способствующие повышению механической прочности полимерного материала. В ряде случаев при взаимодействии полимера и наполнителя образуются химические связи. Размер частиц наполнителя должен находиться в определенном соответствии с размерами структурных образований в полимере.

В производстве пластических масс также применяются различные порошкообразные и волокнистые наполнители. Материалы, представ-

ляющие собой полимеры, наполненные тонкими высокопрочными волокнами, называются *армированными пластиками*, или армированными полимерами. В качестве волокнистых наполнителей применяют неорганические (стеклянные, борные и др.) и органические волокна. Волокно играет роль *армирующего материала*, а полимер — роль так называемого *связующего*, которое обеспечивает соединение волокон. В качестве связующих применяют маловязкие олигомеры, которые (на холоде или при нагревании) полимеризуются или конденсируются с образованием сетчатых полимеров, обладающих достаточно высоким модулем упругости и сравнительно небольшим удлинением. Таким образом, армированные пластики сочетают высокую прочность волокон с упругими свойствами связующего.

При получении армированных пластиков большое значение имеет взаимодействие между связующим и волокном, или адгезия. Стеклоанное или другое волокно должно идеально смачиваться связующим, что достигается путем специальной обработки волокна. Кроме того, при переработке армированных пластиков возникает проблема усадки. Процессы полимеризации и поликонденсации, которые часто происходят при переработке, всегда сопровождаются уменьшением объема материала, так как более длинные химические связи заменяются более короткими. На каждый моль раскрывающейся двойной связи объем уменьшается примерно на  $20 \text{ см}^3$ . Изменение объема связующего приводит к изменению формы изделия и возникновению внутренних напряжений, что сказывается на механических свойствах. Для получения высококачественных изделий необходимо применять связующие, которые имеют наименьшую усадку.

Для правильного выбора метода переработки необходимо знать тепловые характеристики перерабатываемых полимерных материалов: термические коэффициенты расширения, теплоемкость, теплопроводность. Термические коэффициенты линейного и объемного расширения полимеров значительно выше, чем для стекла и металлов. Поэтому при изготовлении армированных материалов и, в частности, изделий из полимера и металла при изменении размеров может нарушаться адгезия между армирующим материалом и связующим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М. «Успехи химии», 1955, т. 24, № 7, с. 815–841.
2. Александров А.П. Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, М., 1945, с. 49–52.
3. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 267–286.
4. Lazurkin Yu.S. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, p. 595.
5. Лазуркин Ю.С. Дис. М., Институт физических проблем АН СССР им. С.И. Вавилова, 1954.

6. Каргин В.А., Соголова Т.И. ДАН СССР, 1953, т. 88, № 5, с. 867–870; ЖФХ, 1953, т. 27, № 7, с. 1039–1049.
7. Каргин В.А., Соголова Т.И. ЖФХ, 1953, т. 27, № 8, с. 1208–1212, 1213–1216; № 9, с. 1325–1329.
8. Чегодаев Д.Д., Бугоркова Н.А. ЖФХ, 1959, т. 33, № 2, с. 262–271.
9. Козлов П.В., Кабанов В.А., Фролови А.А. Высокомол. соедин., 1959, т. 1, № 2, с. 324–329; ДАН СССР, 1959, т. 125, № 1, с. 118–121.
10. Каргин В.А., Кабанов В.А., Марченко И.Ю. Высокомол. соедин., 1959, т. 1, № 1, с. 94–102.
11. Журков С.Н., Нарзулаев Б.Н. ЖТФ, 1953, т. 23, № 10, с. 1677–1689; Журков С.Н., Томашевский Э.Е. ЖТФ, 1955, т. 25, № 1, с. 66–73; Журков С.Н., Абасов С.А. Высокомол. соедин., 1961, т. 3, № 3, с. 441–449, 450–455; 1962, т. 4, № 11, с. 1703–1708.
12. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Усп. физ. наук, 1972, т. 106, № 2, с. 193–228.
13. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., «Наука», 1974. 560 с.
14. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.–Л., «Химия», 1964. 387 с.
15. Гуль В.Е. Прочность полимеров. М.–Л., «Химия», 1964. 288 с.
16. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1972. 318 с.
17. Степанов В.А. Механ. полимер., 1975, № 1, с. 95–106.
18. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л., «Химия», 1976. 288 с.
19. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М., «Химия», 1973. 448 с.
20. Журков С.Н., Новак И.Н., Веттегрень В.И. ДАН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1431–1433.
21. Журков С.Н., Корсуков В.Е. Физ. тверд. тела, 1973, т. 15, № 7, с. 2071–2080.
22. Александров А.П., Журков С.Н. Явление хрупкого разрыва. Л., Гостехтеоретиздат, 1933. 100 с.
23. Регель В.Р. ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 287–303; Регель В.Р., Недошивин Ю.Н. ЖТФ, 1953, т. 23, № 8, с. 1333–1342.
24. Ратнер С.Б., Лурье Е.Г. ДАН СССР, 1966, т. 166, с. 909; Ратнер С.Б., Барштейн Р.С., Лурье Е.Г. Высокомол. соедин., 1967, А, т. 9, № 11, с. 23.
25. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 391 с.
26. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. 1. М., «Химия», 1974. 519 с.
27. Бюхе Ф. В кн.: Физика полимеров. Пер. с англ. Под ред. М.В. Волькенштейна. М., Издательский центр, 1960, с. 15–48.
28. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., «Химия», 1977. 304 с.
29. Argon A.S. Encycl. of Material Sci. and Techn. 1993. V.6. P 461.
30. Структурные уровни пластической деформации. Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука. 1990.
31. Oleinik E. Adv. Pol. Sci. 1986. V.80. P.49.

32. Oleinik E.F. Polym. Journ. 1987. V.19. №1. P.105.
33. Oleinik E.F. Progr. Coll. Pol. Sci. 1989. V.80. P.140.
34. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В. Высокомолекулярное соед., 1993, А, т. 35, №11, с. 1819.
35. Oleinik E.F. in: High Performance Polymers. Baer E., Moet S. Editors. Munshen: Hauser. 1990. P.79.
36. Shenogin S.V., Höhne G.W.H., Oleinik E.F. Thermochim. Acta, 2003. V.391. P.13.
37. Шенюгин С.В., Höhne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. Высокомолекулярное соед. 2004, А, т.46, №1, с. 30.
38. Цой Б., Карташов Э.М., Шевелев В.В., Валишин А.А. Разрушение тонких полимерных пленок и волокон. М.: Изд-во «Химия». 1997, 343 стр.
39. Цой Б., Карташов Э.М., Шевелев В.В. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон. М.: Изд-во «Химия», 1999, 495 стр.
40. Карташов Э.М., Цой, Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. М.: Изд-во «Химия», 2002, 733 стр.
41. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров, Л., Химия, 1990, 432 с.
42. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Leiden-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
43. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San-Francisco, W.H. Freeman and Company, 1982, 459 p.
44. Козлов Г.В., Новиков В.У. Успехи физических наук, 2001, т. 171, № 7, с. 717–764.
45. Haward R.N. Macromolecules, 1993, v. 26. № 22, p. 5860–5869.
46. Баланкин А.С., Бугримов А.Л., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Сандитов Д.С. Доклады РАН, 1992, т. 326, № 3, с. 463–466.
47. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Машуков Н.И., Литатов Ю.С. Доклады РАН, 1993, т. 328, № 6, с. 706–708.
48. Новиков В.У., Козлов Г.В. Механика композитных материалов, 1999, т. 35, № 3, с. 269–290.

## ГЛАВА 8

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ\*

Механические свойства текучих систем изучаются областью механики, называемой *реологией* (от греческих слов *рео* – «теку» и *логос* – «наука»). Реологические свойства характеризуют поведение полимерных систем при деформировании. Они определяют зависимости, связывающие напряжения, деформации и скорости деформаций. Эти зависимости, полученные при разных температурах и режимах деформирования, для полимеров различных молекулярных масс и полимерных систем разных составов дают ценную информацию об их свойствах, структуре и структурных превращениях; они имеют важнейшее значение при рассмотрении проблем, связанных с переработкой такого рода систем.

Выше температуры стеклования аморфные неструктурированные полимеры находятся в высокоэластическом или в текучем состоянии (см. п. 4.3). Кристаллические полимеры при температурах выше их температуры плавления также переходят в текучее состояние. Между высокоэластическим и текучим состояниями высокомолекулярных соединений не существует четкой границы. Для полимеров, у которых проявляются оба состояния при высоких температурах и невысоких скоростях деформаций, определяющее значение имеет их текучесть – способность к необратимому направленному перемещению макромолекул друг относительно друга без нарушения целостности (сплошности) тела. Необратимые деформации называются *пластическими*. У полимерных систем в текучем состоянии необратимые деформации могут быть неограниченно большими. Если энергия, необходимая для необратимого перемещения макромолекул, существенно меньше энергии химических связей, то процесс течения не сопровождается их разрывом. Однако при высоких напряжениях вследствие разрыва химических связей может происходить деструкция полимера, что приводит к снижению средней молекулярной массы и изменению молекулярно-массового распределения (ММР).

#### 8.1. ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РЕЖИМЫ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ [1-10]

При изучении реологических свойств полимеров основное значение имеют три простейших вида деформации: простой сдвиг, одноосное растяжение и всестороннее сжатие. Для полимеров в текучем состоянии

\* Глава 8 написана проф. Г.В. Виноградовым



лучше всего изучено их поведение при сдвиге. Рассмотрим связанные с этим видом деформации основные понятия, принимая, что объем деформируемого тела не изменяется.

Представим себе мысленно в полимере две параллельные плоскости, которые сдвигаются одна относительно другой без изменения расстояния между ними. При этом происходит смещение относительно друг друга макромолекул, которые находятся на разных расстояниях от указанных плоскостей. Это смещение тем больше, чем больше расстояние между ними. За меру деформации сдвига  $\gamma$  принимают тангенс угла поворота прямой, которой до начала процесса деформирования определялось расстояние между плоскостями (см. рис. 5.1). Деформация – величина безразмерная. Скорость деформации  $d\gamma/dt \equiv \dot{\gamma}$  определяет изменение деформации во времени; она выражается в  $\text{с}^{-1}$ . Скорость деформации сдвига равна градиенту линейной скорости, т. е. перепаду скорости при переходе от одного слоя к другому в направлении ее наиболее интенсивного изменения (см. п. 5.2).

Полимер оказывает сопротивление деформированию из-за нали-

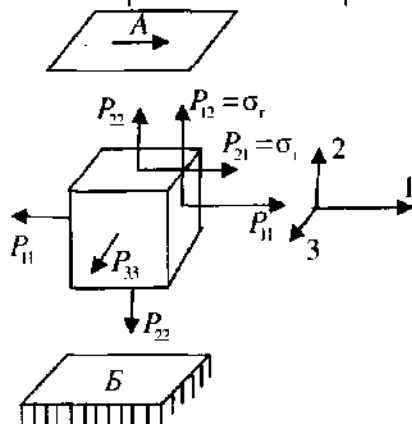


Рис. 8.1. Силы, действующие при сдвиге на элемент объема жидкости.

чия межмолекулярного взаимодействия, а также вследствие изменения конформации макромолекул. Все силы, действующие при этом на элементарный объем, мысленно выделенный в полимере, могут быть сведены к системе сил так, как это показано на рис. 8.1. Если плоскость А движется в направлении, указанном стрелкой, относительно плоскости В, то на гранях элементарного кубика возникают сдвиговые, или касательные, напряжения, вызывающие его сжатие. В полимерах, проявляющих высокоэла-

стичность – большие обратимые деформации, при сдвиге кроме касательных возникают и нормальные напряжения, направленные перпендикулярно граням элементарного кубика. Оси координат на рисунке обозначены цифрами, а для обозначения напряжений использованы индексы, состоящие из двух цифр; первая из них указывает, на какой грани кубика \* действует напряжение, а вторая – направление действия напряжений. Напряжения выражаются в  $\text{Н/м}^2$ , или

\* Плоскость принято обозначать по направлению нормали к ней.

Па ( $1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па} = 10 \text{ дин/см}^2$ ). Касательное напряжение обозначается  $P_{21} = P_{12} = \sigma_{\tau}$ , а нормальные напряжения, сжимающие или растягивающие элементарный кубик –  $P_{11}$ ,  $P_{22}$ , и  $P_{33}$ . Опытным путем проще всего определяется величина  $\sigma_v = P_{11} - P_{22}$ , которая называется *первой разностью нормальных напряжений*. Нормальные напряжения являются реакцией полимеров на принудительное изменение конформаций макромолекул при сдвиге. Они обусловлены стремлением молекул принять статистически наиболее вероятную конформацию.

## 8.2. ПРОСТЕЙШИЕ СЛУЧАИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ. РАЗВИТИЕ УСТАНОВИВШЕГОСЯ ТЕЧЕНИЯ [6, 13, 14, 22]

В текучем состоянии многие полимерные системы являются вязкоупругими телами (см. п. 5.3.). В них под влиянием приложенного напряжения одновременно развиваются необратимые и обратимые деформации. Это сопровождается принудительным изменением конформаций макромолекул и контактов между ними, т. е. изменением структуры полимерной системы.

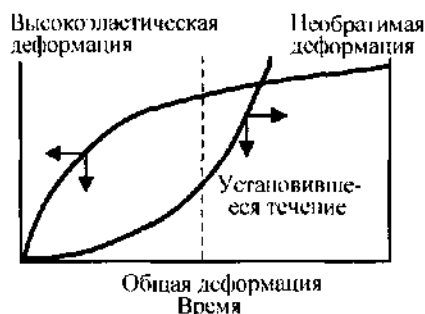


Рис. 8.2. Развитие высокоэластической и необратимой деформации у полимеров в текучем состоянии при невысоких скоростях деформации.

Высокоэластическая деформация при сдвиге  $\gamma_s$  всегда развивается быстрее, чем необратимая деформация течения  $\gamma_t$ . Она развивается постепенно во времени и может достигать сотен процентов. Необратимая деформация течения увеличивается во времени неограниченно. Это иллюстрирует

рис. 8.2, на котором показана зависимость  $\gamma_s$  и  $\gamma_t$  от общей деформации  $\gamma_{\text{общ}} = \gamma_s + \gamma_t$  (или времени). Состояние системы, при котором высокоэластическая деформация достигает постоянного значения, а необратимая деформация течения увеличивается во времени равномерно, называется состоянием *установившегося течения*. Ему отвечает динамическое равновесие процессов изменения структуры под влиянием деформирования и ее восстановления под действием теплового движения, а также постоянные во времени значения реологических параметров, характеризующих процесс деформирования. Если приложенные напряжения малы, то вызванные ими небольшие структурные изменения компенсируются восстановлением структуры под действием теплового движения. В этих условиях можно считать, что структура

полимерной системы отвечает ее начальному – недеформированному состоянию.

С увеличением напряжений и скоростей деформирования совершаются более глубокие изменения структуры полимерной системы, которые уже не сводятся только к изменению конформации макромолекул. В настоящее время структуру текучей полимерной системы (расплава или концентрированного раствора) принято представлять в виде флуктуационной сетки, узлами которой являются контакты между макромолекулами и их ассоциатами. Обычно флук-

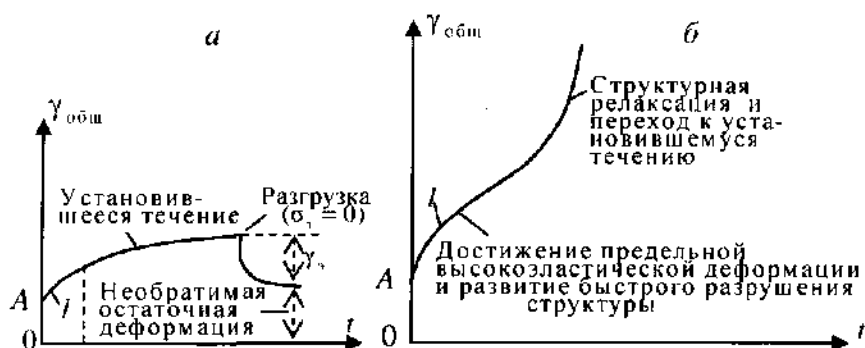


Рис.8.3. Развитие деформации во времени при низком (а) и высоком (б) постоянных напряжениях сдвига:  
 ОА – условно-мгновенная деформация;  
 I – развитие высокоэластической деформации и слабое разрушение структуры.

туационно-пространственную сетку для краткости называют «сеткой зацеплений». В покое при постоянной температуре плотность узлов флуктуационной сетки в среднем (во времени) остается постоянной. При приложении напряжения происходит более или менее интенсивное разрушение структуры полимерной системы, которое определяется уменьшением числа узлов – контактов между макромолекулами, образующими пространственную сетку, сдерживающую развитие деформаций.

Разрушение узлов, сдерживающих деформирование полимерной системы, вызывает быстрое снижение сопротивления деформированию. «рассасывание» напряжений – *структурную релаксацию*, которая завершается установившимся течением.

Рассмотрим простейшие случаи перехода полимолекулярных полимерных систем от состояния покоя к установившемуся течению при сдвиговом деформировании.

**Постоянное напряжение сдвига.** На рис. 8.3 представлены случаи деформирования при малых и больших постоянных значениях напряжения сдвига  $\sigma_T$ . На начальных этапах деформирования наиболее интенсивно развивается высокоэластическая деформация, однако переход к установившемуся течению при малых и больших напряжениях совершается по-разному: в условиях малых напряжений нарастание общей деформации происходит постепенно, при больших  $\sigma$ , кривая временной зависимости  $\gamma_{\text{общ}}$  приобретает S-образный характер и состоит из трех участков. Нижний участок отвечает развитию главным образом высокоэластической деформации. Далее нарастание  $\gamma$ , задерживается и одновременно начинается разрушение некоторого числа межмолекулярных связей, что способствует ускорению развития процесса течения. Постоянное напряжение действует на уменьшающееся во времени число связей, что приводит к возрастанию нагрузки на них и к ускорению процесса их разрушения. Это характеризует переход от второго к третьему, круто поднимающемуся, участку рассматриваемой кривой. Протяженность S-образного участка зависит от величины действующего напряжения. При особенно высоких его значениях этот участок вырождается в точку.

Деформирование полимеров в текучем состоянии при постоянных напряжениях сдвига качественно сходно с ползучестью полимеров в твердом или высокоэластическом состоянии (см. рис. 5.13). Различие между ними определяется тем, что S-образная временная зависимость деформации для твердых полимеров наблюдается при напряжениях сдвига на многие десятичные порядки более высоких, чем для полимеров в текучем состоянии.

Раздельное определение высокоэластической и остаточной (необратимой) деформации обычно проводится путем измерения упругого восстановления образца после его разгрузки – снятия напряжения (рис. 8.3, а).

Иногда пользуются понятием условно-мгновенной, или условно-упругой, деформации. Она составляет ту часть высокоэластической деформации, которая регистрируется за время, соизмеримое с временем задания постоянного напряжения. Условная деформация, измеренная в течение времени, близкого к времени, необходимому для задания некоторого напряжения, не является строго определенной величиной и, следовательно, не может быть использована для количественной характеристики свойств полимерных систем.

**Постоянная скорость сдвига.** На рис. 8.4 представлены случаи деформирования при малых и больших постоянных значениях скорости сдвига. В обоих случаях на начальных участках с увеличением общей деформации  $\gamma_{\text{общ}}$  (или времени) возрастают  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\gamma_2$ , но пе-

реход от покоя к установившемуся течению происходит по-разному. При малой  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$  кривая переходит постепенно в прямую, параллельную оси абсцисс, когда  $\sigma_t$ ,  $\sigma_v$  и  $\gamma$ , достигают постоянного значения, и  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$  становится равной скорости необратимой деформации.

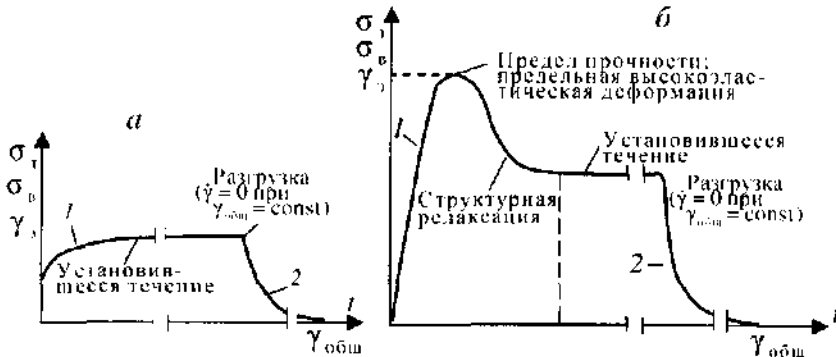


Рис.8.4. Развитие во времени при низкой (а) и высокой (б) постоянной скорости сдвига касательного напряжения и высокоэластической деформации:

1 – развитие высокоэластической деформации и слабое разрушение структуры;  
2 – релаксация до нуля напряжений и высокоэластической деформации.

При высоких скоростях сдвига на кривых зависимости  $\sigma_t(\dot{\gamma}_{\text{общ}})$ ,  $\sigma_v(\dot{\gamma}_{\text{общ}})$  и  $\gamma(\dot{\gamma}_{\text{общ}})$  появляется максимум. Это объясняется тем, что до некоторых критических значений  $\sigma_t$ ,  $\sigma_v$  и  $\gamma$ , развитие течения и изменение в структуре полимера не успевают следовать за ростом  $\dot{\gamma}$  и  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$ . По достижении этих значений структура полимера начинает быстро изменяться, происходит разрушение межмолекулярных связей, что приводит к уменьшению сопротивления системы деформированию (структурная релаксация). Максимальное значение  $\sigma_t^{\text{макс}}$  характеризует предел прочности структуры, т. е. предельное сопротивление ее деформированию с заданной скоростью;  $\gamma^{\text{макс}}$  отвечает предельному значению высокоэластической деформации, которая может проявляться в системе при заданном значении  $\dot{\gamma}$ . У полимерных систем в текучем состоянии высокоэластические деформации могут составлять многие сотни и даже тысячи процентов. После достижения максимального значения высокоэластические деформации снижаются, что обусловлено разрушением пространственной сетки под действием высоких напряжений.

Поскольку максимальные значения  $\sigma_t$ ,  $\sigma_v$  и  $\gamma$ , зависят от скорости деформирования, они являются характеристикой релаксационных

свойств полимерной системы. Процесс структурной релаксации завершается переходом к установившемуся течению, при котором  $\sigma_t$ ,  $\sigma_s$  и  $\dot{\gamma}$ , остаются постоянными, а общая деформация нарастает во времени равномерно.

Зависимости  $\sigma_t$ ,  $\sigma_s$  и  $\dot{\gamma}$  от  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$  качественно сходны. Однако будучи получены при одной и той же скорости деформации, они не могут быть совмещены только за счет изменения масштабов шкал  $\sigma_t$ ,  $\sigma_s$  и  $\dot{\gamma}$ .

Если прекратить деформирование системы, фиксируя постоянную  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$ , то наблюдается релаксация напряжения и  $\dot{\gamma}$ , снижается до нуля, что является важным признаком текучей системы.

Предельные (максимальные) значения  $\sigma_t$ ,  $\sigma_s$  и  $\dot{\gamma}$  могут превышать значения этих величин в установившихся режимах течения в 1,5–2 раза. В зависимости от природы полимерных систем установившееся течение достигается при значениях  $\dot{\gamma}_{\text{общ}}$ , составляющих примерно от нескольких сотен до  $2 \cdot 10^4\%$ , т. е. выход на этот режим может быть очень продолжительным процессом.

### 8.3. ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ [1, 4–8]

Связь между скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$  и напряжением сдвига выражается законом Ньютона (см. п.5.2.):

$$\sigma_t = \eta \dot{\gamma} \quad (8.1a)$$

$$\lg \sigma_t = \lg \eta + \lg \dot{\gamma} \quad (8.1б)$$

где  $\eta$  – коэффициент пропорциональности, называемый *вязкостью*.

Вязкость выражается в Па·с (Па·с = 10 Пз). Она характеризует сопротивление системы сдвигу, или внутреннее трение.

В зависимости от природы веществ и температуры их вязкость в текучем состоянии (исключая газы и пары) может изменяться от  $10^{-2}$  до  $10^{12}$  Па·с. Вязкость полимеров изменяется от тысяч (для полимеров с относительно низкой молекулярной массой) до  $10^{12}$  Па·с (при температуре стеклования).

При постоянных температуре и давлении вязкость, т. е. отношение напряжения к скорости сдвига, может не зависеть от условий деформирования. Среды, которые этому подчиняются, называются *ньютоновскими*. К ним относятся многие низкомолекулярные жидкости. При обычных напряжениях и скоростях сдвига у них не обнаруживается изменения структуры, поскольку эти изменения восстанавливаются тепловым движением так быстро, что внешнее воздействие оказывает пренебрежимо малое влияние на этот процесс.

В то же время могут быть случаи, когда влияние теплового движения на изменение структуры, т. е. на конформации макромолекул и

межмолекулярные контакты, оказывается более слабым, чем действие сдвига. В зависимости от соотношения между скоростью сдвига и скоростью релаксационных процессов, обусловленных тепловым движением, вязкость, определяемая как отношение  $\sigma_t/\dot{\gamma}$ , может не зависеть или зависеть от них. В первом случае  $\sigma_t$  пропорционально  $\dot{\gamma}$ , во втором — напряжение изменяется слабее, чем скорость сдвига, и, следовательно, с увеличением напряжения и скорости сдвига их отношение (вязкость) уменьшается. Вязкость, зависящая от  $\sigma_t$  и  $\dot{\gamma}$ , называется *эффективной*, а жидкости, у которых  $\sigma_t$  изменяется не пропорционально  $\dot{\gamma}$ , называются *неньютоновскими* или *аномально-вязкими*.

У однофазных полимерных систем эффективная вязкость уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига. То же может быть и у двухфазных и многофазных систем (латексы, суспензии). У некоторых двухфазных высококонцентрированных систем увеличение скорости сдвига может приводить к повышению вязкости. Это явление называется *дилатансией*. Оно наблюдается в том случае, когда течение приводит к увеличению числа контактов частиц внутренней фазы, что подобно структурообразованию, и, как следствие этого, — ведет к повышению вязкости.

### 8.3.1. Зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига [1, 4–10]

Наиболее простым и вместе с тем наиболее важным случаем сдвигового деформирования является установившееся течение, когда скорости сдвига и напряжения во всех точках полимера остаются неизменными во времени. В этих условиях высокоэластическая деформация постоянна, и необратимая деформация возрастает во времени равномерно.

Скорости и напряжения сдвига могут изменяться в очень большом интервале значений. Современная экспериментальная техника позволяет легко изменять скорость сдвига в  $10^5$ – $10^8$  раз.

Уравнение (8.1) может быть представлено кривыми в логарифмических координатах различным образом (рис. 8.5). Рассмотрим вначале рис. 8.5, а. Если шкалы величин  $\lg \dot{\gamma}$  и  $\lg \sigma_t$  имеют одинаковые масштабы, то в соответствии с уравнением (8.16) линии постоянных значений вязкости — прямые (пунктирные), наклонённые к осям координат под углом  $45^\circ$  (тангенс угла наклона равен 1).

График зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига называется *кривой течения*. Она описывает совокупность установившихся режимов течения с разными скоростями и напряжениями сдвига. Типичная кривая течения неньютоновской — аномально-вязкой жидкости показана на рис. 8.5, а; она имеет S-образную форму. При доста-

точно низких и высоких значениях скоростей и напряжений эти величины связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью, что соответствует *наибольшей и наименьшей ньютоновским вязкостям* ( $\eta_0$  и  $\eta_{\min}$ ), причем постоянные значения вязкостей удовлетворяют условию  $\eta_0 > \eta_{\min}$ . В зависимости от природы полимерной системы и температуры отношение  $\eta_0 / \eta_{\min}$  может изменяться от значений, близких к единице, до нескольких десятичных порядков.

Наибольшая ньютоновская вязкость называется также *начальной*. По строгому определению она отвечает предельно малому напряжению сдвига, что соответствует вязкости, экстраполированной к  $\sigma_t = 0$ , когда структура полимерных систем отвечает начальному состоянию, не измененному деформированием. Однако часто бывает, что вязкость

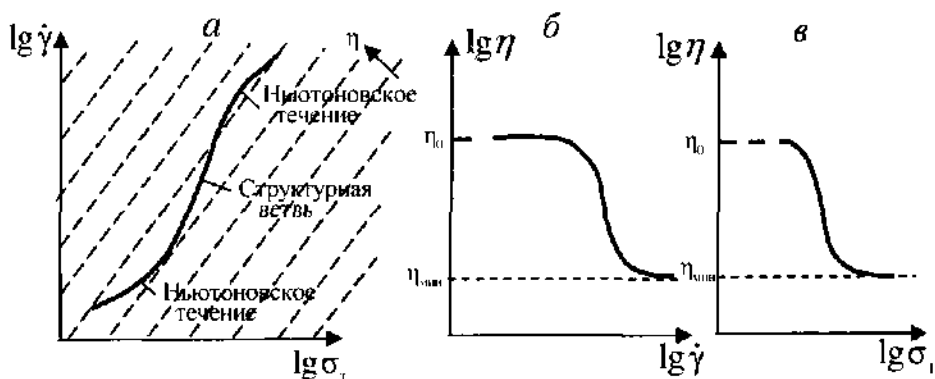


Рис. 8.5. Различные способы графического изображения вязкостных свойств неньютоновских жидкостей.

может сохранять наибольшее, начальное значение в довольно широком диапазоне низких значений скоростей сдвига. Тогда (на основании результатов измерения вязкости) считают, что перестройка структуры в полимерной системе под действием сдвига компенсируется влиянием теплового движения, которое восстанавливает первоначальную структуру. Для краткости иногда говорят, что при таких режимах течения «не происходит» изменений структуры. В действительности они могут происходить, но не регистрируются при измерениях вязкости.

С другой стороны, иногда удается достигнуть таких значений  $\sigma_t$  и  $\dot{\gamma}$ , при которых интенсивность внешнего воздействия на структуру полимерной системы намного превосходит влияние теплового движения, и при дальнейшем увеличении скоростей и напряжений сдвига не происходит изменений структуры. Это отвечает режимам течения с постоянной, наименьшей ньютоновской вязкостью.

Средний – криволинейный – участок кривой течения неньютоновской жидкости (см. рис. 8.5, а) – называется *структурной ветвью*, так как



при переходе от одних значений  $\sigma_t$  и  $\dot{\gamma}$  к другим в этом интервале их значений совершается легко обнаруживаемое при измерениях вязкости изменение структуры полимера под влиянием сдвига. Это проявляется в зависимости отношения  $\sigma_t/\dot{\gamma}$  от напряжений и скоростей сдвига, т. е. в непропорциональности значений  $\sigma_t$  и  $\dot{\gamma}$ . Каждая точка на структурной ветви кривой течения соответствует состоянию динамического равновесия между процессами изменения и восстановления структуры.

Увеличение интенсивности деформирования вызывает сдвиг равновесия в сторону более сильного изменения структуры по сравнению с состояниями, при которых  $\eta = \eta_0$ . Уменьшение этой интенсивности или прекращение деформирования приводит к восстановлению той структуры, которая существует в состоянии покоя. Следовательно, при течении происходят обратимые изменения состояний и структуры полимерных систем. Это явление всегда протекает во времени и называется *тиксотропией*. Для его характеристики важна кинетика установления равновесных состояний при деформировании и отдыхе, которая определяется режимом деформирования, температурой и природой полимерной системы. Иногда для достижения состояния динамического равновесия и полного восстановления структуры системы в покое требуется значительное время.

В не очень широком интервале изменения переменных связь между напряжением и скоростью сдвига и зависимость вязкости от скорости сдвига описываются простыми эмпирическими формулами:

$$\dot{\gamma} = k\sigma_t^v, \quad (8.2a)$$

$$\eta = \frac{1}{k} \dot{\gamma}^{-(1-1/v)} \quad (8.2b)$$

где  $v > 1$ .

Наряду с кривыми течения часто пользуются вязкостно-скоростными кривыми, которые показывают, как изменяется отношение  $\sigma_t/\dot{\gamma}$  в зависимости от скорости сдвига. Типичный вид вязкостно-скоростной кривой неньютоновской жидкости показан на рис. 8.5, б.

Возможен также третий вид графиков, описывающих режимы установившегося течения аномально-вязких сред, когда рассматривается зависимость  $\eta$  от  $\sigma_t$  (см. рис. 8.5, в). Кривые этой зависимости отличаются большей крутизной по сравнению с вязкостно-скоростными. Кривые, представленные на рис. 8.5, а, б и в, эквивалентно описывают свойства полимерных систем.

Кривые, состоящие из трех участков, характеризующих установившееся течение аномально-вязких сред, называются полными. Их удается получить при изучении следующих типов полимерных систем:

- расплавов полимеров с низкой молекулярной массой;
- разбавленных растворов полимеров;
- концентрированных растворов полимеров, в которых макромолекулы не проявляют высокой кинетической гибкости.

Надежнее всего регистрируется нижняя часть кривой течения, близкая к области наибольшей ньютоновской вязкости. Вместе с тем наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем, проявляющих сильную зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, может отвечать очень низким значениям этих скоростей, что затрудняет прямые измерения  $\eta_0$ . Это особенно типично для высокомолекулярных полимеров с широким молекулярно-массовым распределением. В таких случаях определение  $\eta_0$  требует экстраполяции вязкости к нулевому значению напряжения сдвига, что осуществляется графически в координатах  $(\lg \eta) - \sigma_1$ .

Измерения вязкости при больших скоростях и напряжениях сдвига связаны с рядом трудностей. Первая из них определяется тем, что в этих условиях деформирования макромолекулы не успевают перемещаться в пространстве друг относительно друга. У них сохраняется способность только к быстрым изменениям конформаций. В таких условиях линейный полимер переходит в высокоэластическое состояние – ведет себя как квазисшитая система, деформируемость которой ограничена. Это приводит к тому, что при высоких напряжениях совершаются разрывы сплошности и течение сменяется скольжением полимера относительно твердой стенки, с которой он соприкасается. Таким образом, нарушается ламинарное (последовательное) течение и адгезия полимерной системы к стенке, относительно которой он движется, т. е. нарушаются основные условия, необходимые для измерения вязкости [1, 18–20].

Возникновение разрывов в полимерной системе или ее отрыв от стенок обуславливает возможность протекания релаксационных процессов в этих зонах и, как следствие, – «залечивание» разрывов. Эти противоположные по своей природе явления, протекающие последовательно и непрерывно, придают всему процессу колебательный характер. Такой характер течения полимеров при повышенных напряжениях и скоростях сдвига вызывает искажение формы струй, вытекающих из насадок. Это иллюстрируется фотографией струи стереорегулярного каучука, вытекающего из цилиндрического капилляра (рис. 8.6).

При еще более высоких скоростях разрывы в полимере становятся настолько интенсивными, что при заданном перепаде давлений в канале его сопротивление движению резко падает и объем-

ный расход может возрастать в десятки, сотни и тысячи раз. Явление резкого снижения сопротивления и скачкообразного увеличения скорости движения полимера под влиянием разрывов в нем называется срывом потока или просто *срывом* [16–19].

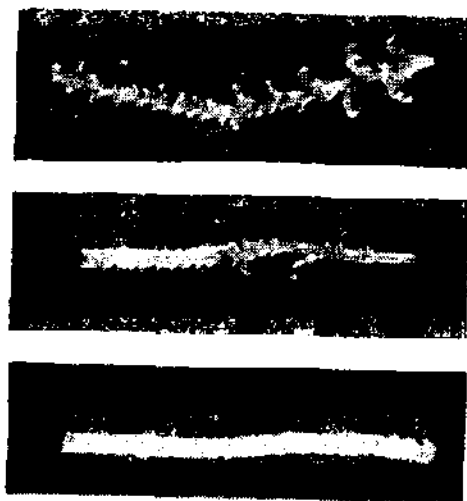


Рис. 8.6. Вид струи стереорегулярного каучука, вытекающего из капиллярной насадки при высоких напряжениях сдвига.

Другая трудность – это тепловыделение в потоке жидкости в результате внутреннего трения, нарушающего изотермичность потока. Действительно, работа сил вязкого трения, совершаемая в единице объема жидкости, равна произведению деформации сдвига на напряжение сдвига, т.е.  $\dot{\gamma}\sigma_r$ . Интенсивность тепловыделения определяется мощностью трения (величиной работы сил трения в единицу времени); она равна  $\dot{\gamma}\sigma_r$ . На основании уравнения (8.1) для величины мощности внутреннего трения получается выражение  $\eta\dot{\gamma}^2$ . Отсюда следует, что при внутреннем трении

тепловыделение в полимерах очень быстро повышается со скоростью сдвига и с возрастанием вязкости, которая, в свою очередь, растет с увеличением молекулярной массы.

### 8.3.2. Наибольшая ньютоновская вязкость [1, 4, 6, 11]

Важнейшим параметром, характеризующим свойства полимеров в текучем состоянии, является наибольшая ньютоновская вязкость, которая зависит от температуры и молекулярной массы.

**Влияние температуры на наибольшую ньютоновскую вязкость [1, 12].** Возможность перемещения молекул в жидкостях определяется двумя факторами: наличием в них незанятого молекулами свободного объема (см. п. 4.4) и преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. Эти перемещения могут происходить самопроизвольно под влиянием теплового движения (самодиффузия) молекул. Направленное перемещение молекул при течении требует приложения силы, которая дополняет действие теплового движения. Впервые на зависимость вязкости жидкости от свободного объема указал Ба-

чинский. Более точное опытное уравнение, связывающее вязкость со свободным объемом, было предложено Дулиттлом:

$$\ln \eta_0 = a + b \frac{V_w}{V_f} \approx a + b \frac{V_w + V_f}{V_f} \quad (8.3)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные ( $b$  близка к единице), характеризующие природу жидкости (полимера);  $V_w$  – собственный объем молекул в единице массы вещества;  $V_f$  – его свободный удельный объем.

Перемещение молекул аморфных полимеров возможно только при температурах выше их температуры стеклования  $T_g$ ; при  $T = T_g$  свободный объем 1 г любого полимера составляет одну и ту же долю от удельного объема, примерно равную 0,025 (2,5%). Поэтому  $T_g$  обычно принимают за начало отсчета температуры и свободный объем при любой температуре выше  $T_g$  рассчитывают по уравнению-

$$V_f = V_{f,c} + \alpha V_{f,c}(T - T_g) \quad (8.4)$$

где  $V_f$  и  $V_{f,c}$  – удельный свободный объем полимера при температурах  $T$  и  $T_g$ ;  $\alpha$  – термический коэффициент расширения при  $T > T_g$ .

Если уравнение (8.3) записать для двух температур и в него подставить уравнение (8.4), получим уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри (см. п. 5.5.1):

$$\ln \frac{\eta}{\eta_c} = \frac{bV}{V_{f,c}} \cdot \frac{T - T_g}{\frac{V_f}{\alpha V_c} + (T - T_g)} = \frac{40(T - T_g)}{50 + (T - T_g)} \quad (8.5)$$

где  $\eta$  и  $\eta_c$  – вязкость при температурах  $T$  и  $T_g$ .

Это уравнение хорошо оправдывается в температурном интервале  $T_g < T < (T_g + 120)$ . Так как можно принять, что  $\eta_c = 10^{12}$  Па·с, то зависимость вязкости от температуры в указанном интервале ее значений определяется только удаленностью данной температуры от  $T_g$ .

При температурах, при которых свободный объем становится достаточно большим, основное влияние на зависимость вязкости жидкости (полимера) от температуры оказывает преодоление сил межмолекулярного взаимодействия, что определяет возможность перескока сегментов макромолекул из одного равновесного положения в другое. Этот процесс связан с преодолением потенциального барьера так же, как при превращениях молекул в химических реакциях. Высота этого барьера характеризуется свободной энергией Гиббса активации вязкого течения  $\Delta G_{\text{вяз}}$ .

Активационная теория Френкеля–Эйринга приводит к следующему выражению для температурной зависимости вязкости:

$$\eta_0 = A e^{\Delta G_{\text{вяз}} / RT} = \frac{N_A \hbar}{V} e^{\Delta G_{\text{вяз}} / RT} \quad (8.6)$$

где  $V$  – мольный объем;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка.

Если принять, что  $\Delta G_{\text{вязк}} = \Delta H_{\text{вязк}} - TS_{\text{вязк}}$ , то уравнение (8.6) примет вид:

$$\eta_0 = \frac{N_A h}{V} e^{-\Delta S_{\text{вязк}}/R} e^{\Delta H_{\text{вязк}}/RT} \quad (8.7)$$

где  $\Delta H_{\text{вязк}}$  – теплота активации вязкого течения, т. е. количество тепла, которое должно быть подведено к одному молю частиц для совершения акта перескока при течении;  $\Delta S_{\text{вязк}}$  – энтропия активации вязкого течения.

После объединения членов, не зависящих или слабо зависящих от температуры, и логарифмирования получаем:

$$\lg \eta_0 = \lg A' + \frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{2.303 RT} \quad (8.8)$$

где  $A'$  – константа.

Согласно уравнению (8.7) зависимость логарифма вязкости от обратной температуры должна выражаться прямой линией, по тангенсу угла наклона которой можно вычислить значение теплоты активации течения  $\Delta H_{\text{вязк}}$ .

В случае нелинейной зависимости  $\lg \eta_0 = f(1/T)$  рассчитывают так называемую эффективную, или кажущуюся, теплоту активации течения, которая сама является функцией температуры:

$$\Delta H_{\text{эф}} = \frac{d \lg \eta}{R d(1/T)} \quad (8.9)$$

Определение значений  $\Delta H_{\text{вязк}}$  для полимеров и сравнение их со значениями  $\Delta H_{\text{вязк}}$  для низкомолекулярных соединений сходного строения сыграло важную роль в понимании механизма течения полимеров. Оказалось, что увеличение молекулярной массы низкомолекулярных соединений приводит только к ограниченному росту  $\Delta H_{\text{вязк}}$ , предельные значения которых достигаются при молекулярных массах, незначительных по сравнению с молекулярными массами полимеров. Следовательно, температурная зависимость вязкости полимера определяется размерами не макромолекул, а их небольших участков – сегментов, которые и являются кинетически самостоятельными структурными элементами полимера. Под действием теплового движения происходят перемещения (перескоки) именно сегментов из одного положения в другое. Обычно сегменты содержат не больше 30–40 атомов основной цепи макромолекул. Так как механизм течения полимеров сегментальный, то величины  $\Delta H$  (теплоты активации) относятся к молю сегментов.

Теплоты активации вязкого течения, а соответственно и зависимость вязкости от температуры, определяются природой макромолекул. Большое значение имеет кинетическая гибкость и регулярность строения цепи полимера, характер боковых ответвлений и наличие в макромолекуле полярных групп. У карбоцепных полимеров наиболее низкие значения  $\Delta H$  имеют стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен ( $\approx 21$  кДж/моль) и линейный полиэтилен ( $\approx 29$  кДж/моль). Уже при переходе к полиэтилену высокого давления, который отличается сравнительно слабой разветвленностью макромолекул, значение  $\Delta H$  повышается до 46–50, а у полиизобутилена достигает примерно 63 кДж/моль. Для полистирола, боковые группы которого представляют собой фенильные кольца,  $\Delta H$  возрастает до 118 кДж/моль. Еще выше  $\Delta H$  для поливинилхлорида и поливинилацетата (147 и 252 кДж/моль).

**Влияние молекулярной массы на наибольшую ньютоновскую вязкость [1, 12].** Для перемещения всей макромолекулы необходимо кооперативное перемещение многих сегментов. Это значит, что сопротивление, оказываемое макромолекулой в потоке, должно зависеть от ее молекулярной массы.

Действительно, с увеличением молекулярной массы вязкость полимера очень сильно возрастает. В последние годы на основании исследования течения большого числа полимеров была показана общая для многих полимеров зависимость вязкости от молекулярной массы, которая в логарифмических координатах может быть представлена двумя пересекающимися прямыми (рис. 8.7). Значение молекулярной массы, отвечающей точке пересечения этих прямых, получило название *критической молекулярной массы*  $M_{\text{крит}}$ , а соответствующая ей степень полимеризации — *критической степенью полимеризации*  $P_{\text{крит}}$ . Величины  $M_{\text{крит}}$  и  $P_{\text{крит}}$  практически не зависят от температуры.

Для линейных полимеров с гибкими цепями опытным путем были установлены зависимости начальной вязкости от молекулярной массы:

$$\eta_0 = k_1 M^{3.5} \quad \text{при } M > M_{\text{крит}} \quad (8.10)$$

$$\eta_0 = k_2 M \quad \text{при } M < M_{\text{крит}} \quad (8.11)$$

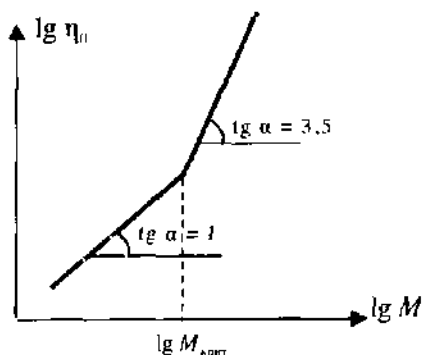


Рис. 8.7. Зависимость логарифма вязкости полимеров от логарифма молекулярной массы.

Здесь величины молекулярных масс могут быть приняты равными их среднemasсовым значениям ( $\bar{M}_w$ );  $k_1$  и  $k_2$  — постоянные.

У линейных неполярных и слабополярных полимеров  $M_{\text{крит}}$  изменяется в диапазоне одного десятичного порядка (примерно от 4000 до 40 000). Еще в меньшей степени (приблизительно в 3 раза) изменяется критическое значение длины макромолекулы, определяемое числом атомов в главной цепи. Значения  $M_{\text{крит}}$  превосходят в десятки раз массу кинетических сегментов, перескок которых из одного положения в другое обуславливает течение полимерных систем (см. п. 8.3.2).

Работами главным образом Фокса установлена связь констант  $k_1$  и  $k_2$  с плотностью полимера и параметрами, характеризующими макромолекулы (среднеквадратичным радиусом инерции, молекулярной массой, микроскопическим коэффициентом трения групп, образующих цепь, и т. д.).

Из уравнений (8.10) и (8.11) следует, что при средней молекулярной массе, превосходящей критическую, наибольшая ньютоновская вязкость очень сильно возрастает с увеличением  $\bar{M}_w$ . Это объясняется тем, что при  $M > M_{\text{крит}}$  в полимерной системе в результате контактов между макромолекулами или их агрегатами образуется устойчивая пространственная флуктуационная сетка (см. п. 8.2).

Критическое значение молекулярной массы и кратные ей значения влияют на весь комплекс вязкоупругих свойств полимеров. Так, только при  $M > M_{\text{крит}}$  у высокомолекулярных соединений появляются большие обратимые (высокоэластические) деформации. Поэтому сопоставление свойств полимеров различных полимергомологических рядов целесообразно проводить не при равных абсолютных значениях молекулярных масс, а с учетом того, насколько они превышают  $M_{\text{крит}}$ . Вязкоупругие свойства высокомолекулярных полимеров надлежит сравнивать по их молекулярным массам, нормированным по  $M_{\text{крит}}$ , т. е. по отношению  $M/M_{\text{крит}}$ .

Поскольку при  $M > M_{\text{крит}}$  наибольшая ньютоновская вязкость очень сильно зависит от средней молекулярной массы  $\bar{M}_w$ , то изменения  $\bar{M}_w$  у высокомолекулярных полимеров регистрируются намного точнее при измерении наибольшей ньютоновской вязкости расплава полимера, чем его характеристической вязкости (см. п. 13.1.1).

Полимолекулярность (при данном  $\bar{M}_w$ ) не оказывает сильного влияния на величину наибольшей ньютоновской вязкости. При одной и той же  $\bar{M}_w$  наибольшая ньютоновская вязкость с увеличением разветвленности макромолекул снижается. В случае очень длинных боковых цепей (звездообразные и гребнеобразные полимеры) зави-

симость наибольшей вязкости от молекулярной массы бывает значительно более сильной, чем это описывается уравнением (8.10).

Совместное рассмотрение зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от температуры и молекулярной массы показывает, что можно разделить влияние этих двух важнейших факторов. Тогда, согласно Фоксу и Флори, можно записать:

$$\eta_0 = f_1(T)f_2(M) \quad (8.12a)$$

$$\lg \eta_0 = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) \quad (8.12b)$$

### 8.3.3. Эффективная вязкость [1, 23]

Эффективная вязкость зависит от напряжения сдвига, и, согласно Бартеневу, уравнение (8.12b) может быть обобщено путем введения члена, отражающего влияние напряжения сдвига, а именно:

$$\lg \eta_{\text{эф}} = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) + \lg f_3(\sigma_r) \quad (8.13)$$

Это уравнение справедливо для полимеров в блоке при не очень больших напряжениях сдвига, меньших, чем напряжения, отвечающие точке перегиба на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига (см. рис. 8.5).

В области скоростей и напряжений сдвига, в которой полимеры ведут себя как неньютоновские жидкости, зависимость вязкости от молекулярной массы ослабевает с увеличением интенсивности их деформирования (рис. 8.8).

Эффективная вязкость зависит от температуры, но при очень интенсивном деформировании влияние температуры на величину вязкости уменьшается. Это проявляется в том, что кривые течения в области высоких скоростей и напряжений сдвига образуют сходящийся пучок (рис. 8.9). Это сказывается на значении теплоты активации вязкого течения, которую рассчитывают на основании таких кривых.

В области ньютоновского течения, когда напряжение сдвига пропорционально скорости сдвига, величина  $\Delta(\lg \eta)_{T_1-T_2} = \lg \eta_{T_1} - \lg \eta_{T_2}$  не зависит от того, как сравниваются вязкости для разных температур – при постоянном напряжении сдвига или при постоянной скорости сдвига. Эффективная вязкость зависит от напряжения и скорости сдвига; следовательно, ее изменение с температурой можно оценивать при постоянных напряжениях или при постоянных скоростях сдвига. Эти два пути определения влияния температуры на эффективную вязкость неравноценны, что следует из рассмотрения семейства кривых течения полиэтилена, полученных при разных температурах (см. рис. 8.9). Кривые течения на этом рисунке соответствуют температурам 130, 150, 170, 190, 210 и 230°C. Вертикальные пунктирные линии



дают сечение кривых течения при постоянных напряжениях сдвига. горизонтальные – при постоянных скоростях сдвига.

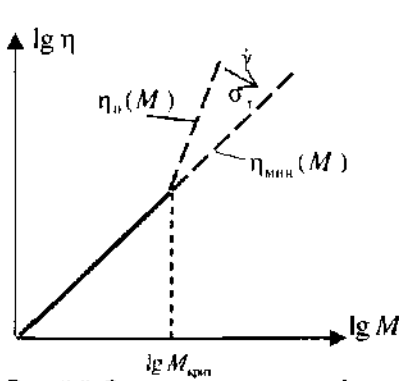


Рис. 8.8. Зависимость логарифма наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости от логарифма молекулярной массы.

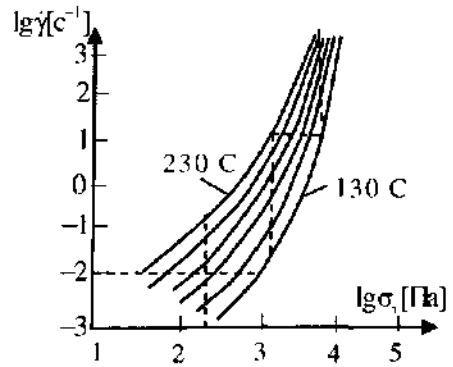


Рис. 8.9. Кривые течения полиэтилена высокого давления при различных температурах.

В заданном интервале температур теплота активации вязкого течения в соответствии с уравнением (8.8) определяется величиной

$$\begin{aligned} \Delta(\lg \eta)_{T_1-T_2} &= \lg \eta_{T_1} - \lg \eta_{T_2} = \lg \left( \frac{\sigma_1}{\dot{\gamma}} \right)_{T_1} - \lg \left( \frac{\sigma_2}{\dot{\gamma}} \right)_{T_2} = \\ &= \Delta(\lg \sigma_\tau)_{T_1-T_2} - \Delta(\lg \dot{\gamma})_{T_1-T_2} \end{aligned} \quad (8.14)$$

С повышением скорости сдвига, при которой определяется  $\Delta(\lg \eta)$ , ее значение снижается, о чем свидетельствует уменьшение горизонтальных пунктирных отрезков на рис. 8.9. В то же время размеры вертикальных пунктирных отрезков, отвечающих различным постоянным значениям напряжений сдвига, изменяются мало. Это означает, что при различных постоянных напряжениях сдвига прямые зависимости  $\Delta(\lg \eta)$  от  $1/T$  практически параллельны, а при различных постоянных скоростях сдвига – они расходятся. Следовательно, в первом приближении можно принять, что теплоты активации вязкого течения, определенные при различных постоянных значениях напряжений сдвига (в равнонапряженных состояниях), имеют те же значения, что и при режиме течения с наибольшей ньютоновской вязкостью. Это справедливо только при не очень больших удалениях от режимов течения с наибольшей ньютоновской вязкостью, когда оправдывается рассматриваемый ниже принцип температурно-инвариантной характеристики вязкости полимерных систем.

Таким образом, сильнее всего проявляется зависимость вязкости от температуры для  $\eta = \eta_0$ . В области наименьшей ньютоновской вязкости теплота активации ниже, чем в области наибольшей вязкости, и

теплота активации, так же как и при  $\eta = \eta_0$ , не зависит от того, определена ли она при постоянном напряжении или постоянной скорости сдвига.

#### 8.3.4. Температурно-инвариантная характеристика вязкости [1, 20, 21]

Различные состояния полимерных систем в установившихся режимах течения целесообразно сравнивать между собой, принимая за основное такое состояние, в котором вязкость является наибольшей, и процесс течения описывается уравнением Ньютона, т. е. различные состояния сопоставляются с тем из них, в котором структура полимерной системы принимается такой же, как и в покое. За меру изменений состояния принимается отношение вязкости при данных значениях напряжения и скорости сдвига к наибольшей ньютоновской вязкости. Величина  $\eta_{\text{пр}} = \eta/\eta_0$  называется *приведенной вязкостью*. Эта величина показывает, как влияет изменение состояния полимерных систем при течении на их вязкость.

Описание вязкостных свойств полимерных систем в форме, не зависящей от температуры, имеет важное практическое значение, так как существенно облегчает расчет вязкости и может избавить от необходимости ее опытного определения. Такая температурно-инвариантная характеристика полимерных систем получается при рассмотрении зависимости приведенной вязкости от параметра, определяющего интенсивность деформационного воздействия на полимерные системы. Мерой этой интенсивности может служить соотношение скорости деформации и скорости рассасывания напряжений в деформируемой системе. Так как скорость рассасывания напряжений — величина, обратная времени релаксации, то за меру интенсивности деформирования следует принять безразмерный параметр, равный произведению скорости деформации на время релаксации. Хотя полимеры характеризуются совокупностью времен релаксации, но между ними существует однозначная связь. Это позволяет, по крайней мере в первом приближении, за характерное время релаксации принимать ее начальное значение, равно  $\eta_0/G_3^0$ , где  $G_3^0$  — начальный модуль высокоэластичности (см. ниже).

Для большого числа линейных полимеров в блоке значения  $G_3^0$  лежат в узком интервале значений — от  $10^3$  до  $10^4$  Па. Кроме того,  $G_3^0$  в противоположность  $\eta_0$  очень слабо изменяется с температурой. Поэтому величину  $G_3^0$  можно считать постоянной. Следовательно, интенсивность деформационного воздействия надлежит оценивать параметром, называемым *приведенной скоростью сдвига*  $\dot{\gamma}_{\text{пр}} = \eta_0 \dot{\gamma}$ . Она выражается в единицах давления. Следовательно, вязкостную характеристику блочных полимеров можно представить в температурно-

инвариантном виде как зависимость приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига.

Получение температурно-инвариантной характеристики вязкости полимеров требует знания зависимости  $\eta_0(T)$ .

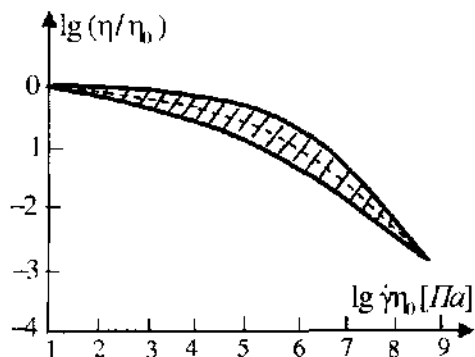


Рис. 8.10. Универсальная температурно-инвариантная вязкостная характеристика полидисперсных полимеров (пунктирная линия — усредненная зависимость).

Так как при построении температурно-инвариантной характеристики вязкостных свойств полимеров за состояние сравнения принимается состояние, в котором  $\eta = \eta_0$ , то метод справедлив только при не очень больших удалениях от этого состояния, во всяком случае, при напряжениях и скоростях сдвига не выше тех, которые отвечают точке перегиба на кривых течения.

Зависимость приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига оказывается не только температурно-инвариантной, но с некоторым приближением является универсальной для большого числа выпускаемых в промышленности линейных полимеров, т. е. результаты измерений вязкости полимеров различной природы при разных температурах описываются единообразно. Поскольку универсальность и температурная инвариантность зависимости вязкости полимеров от температуры и скорости сдвига справедливы только с некоторым приближением, графически в координатах  $\lg \eta_{пр} - \lg \dot{\gamma}_{пр}$  она изображается в виде полосы (рис. 8.10). Температурная инвариантность и универсальность зависимости  $\eta_{пр}$  от  $\dot{\gamma}_{пр}$  не удовлетворяются при сопоставлении зависимости вязкости от температуры для полимеров широкого и узкого ММР.

### 8.3.5. Особенности течения полимеров узкого и широкого молекулярно-массового распределения [16–19]

В связи с успехами анионной полимеризации и фракционирования стало доступным получение полимеров с узким молекулярно-массовым распределением (ММР). Изучение реологического поведения такого рода линейных полимеров высоких молекулярных масс позволило установить ряд принципиально новых закономерностей и, в частности, понять причины отклонения вязкостных свойств полимерных систем от закона Ньютона.

Линейные полимеры с  $M \gg M_{\text{крит}}$  (см. п. 8.3.2) и узким ММР при температурах, значительно удаленных от температуры стеклования, обнаруживают незначительное отклонение от ньютоновского поведения в очень широком диапазоне напряжений сдвига, вплоть до таких критических скоростей сдвига ( $\dot{\gamma}_{\text{крит}}$ ), которые отвечают переходу полимеров в высокоэластическое состояние (рис. 8.11).

Критические скорости сдвига обратно пропорциональны начальной вязкости. Тогда их произведение согласно закону Ньютона определяет критическое значение напряжения сдвига  $\sigma_{\text{т,крит}}$ . В пределах каждого полимергомологического ряда эта величина постоянна и практически не зависит от температуры. Для различных полимергомологических рядов значение  $\sigma_{\text{т,крит}}$  изменяется в узком диапазоне – примерно от 0,05 до 0,5 МПа, тогда как  $\dot{\gamma}_{\text{крит}}$  в зависимости от молекулярной массы и температуры может изменяться, так же как и начальная – наибольшая вязкость, в пределах многих десятичных порядков. Значения  $\dot{\gamma}_{\text{крит}}$  и  $\sigma_{\text{т,крит}}$  отвечают явлению срыва.

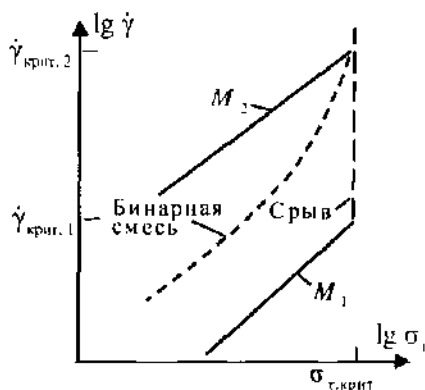


Рис. 8.11. Кривые течения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и их смеси ( $M_1 > M_2 > M_{\text{крит}}$ ).

Если смешать два мономолекулярных полимера разной молекулярной массы, то их смесь может проявлять неньютоновское течение. Это объясняется тем, что при повышении скорости сдвига в высокоэластическое состояние прежде всего переходит высокомолекулярный полимер, а низкомолекулярный компонент еще сохраняет способность к течению. Находясь в высокоэластическом состоянии, высокомолекулярный полимер играет роль упругого наполнителя. Сопротивление деформации такой системы определяется потерями на трение низкомолекулярного компонента, находящегося в текучем состоянии, обтеканием им макромолекул большей молекулярной массы, а также потерями, связанными с быстрыми конформационными переходами обоих компонентов смеси.

Однако поскольку потери на течение высокомолекулярного компонента теперь отсутствуют, то в целом потери полимерной системы уменьшаются. Вследствие этого скорость сдвига увеличивается быстрее, чем напряжение, что отвечает снижению вязкости, т. е. отклонению от закона Ньютона. На рис. 8.11 пунктирной линией показана кривая течения бинарной смеси, которая характеризуется тем же

критическим напряжением сдвига, что и составляющие ее компоненты. У мономолекулярных полимеров с  $M$ , не очень сильно превышающей  $M_{\text{крит}}$ , структура легче изменяется под действием сдвига. Поэтому для низкомолекулярных полимеров даже с узким ММР неньютоновское течение может наблюдаться при сравнительно низких напряжениях сдвига.

При понижении температуры и приближении ее к  $T_g$  интенсивность теплового движения уменьшается и затрудняется восстановление структуры полимера, измененной приложенным сдвиговым напряжением. В таком случае для высокомолекулярных полимеров с узким ММР можно обнаружить отклонения от закона Ньютона.

Все изложенное выше свидетельствует о том, что неньютоновское течение является одним из проявлений релаксационной природы полимерных систем, и оно тем заметнее, чем больше полимолекулярность полимера. Поэтому, если сравнить два полимера с одинаковой средне-массовой молекулярной массой  $\bar{M}_w$ , но с разным ММР, то можно увидеть, что аномалия вязкости более резко выражена для систем, отличающихся более значительной полидисперсностью.

#### 8.4. ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ [1, 11, 15, 18, 24]

Важнейшей особенностью полимерных систем является их способность к высокоэластическим – большим, обратимым деформациям ( $\gamma_e$ ), что связано с наличием непрерывной пространственной сетки зацеплений, образованной гибкими макромолекулами и их ассоциатами.

Жидкости, проявляющие высокоэластические свойства, называются эластическими или упругими. Под влиянием деформирования они обнаруживают многие удивительные особенности, которые объединяются под общим наименованием «эффект Вейсенберга». Так, при вращении стержня в упругой жидкости она «наматывается» на стержень и может подниматься по нему на значительную высоту. Обычные ньютоновские жидкости в этих же условиях под действием центробежной силы отбрасываются от вращающегося стержня. Если начать вращать полый цилиндр в упругой жидкости, то она поднимается внутрь цилиндра. Упругая жидкость, заполняющая зазор между двумя параллельными дисками, один из которых приводится во вращение, стремится их раздвинуть, при этом развивается давление в направлении оси дисков.

Можно поместить упругую жидкость в зазор между соосными цилиндрами. Пусть внутренний легкий цилиндр будет подвешен на упругом торсионе, а наружный цилиндр вращается. Тогда крутящий мо-

мент передается через упругую жидкость на закручиваемый внутренний цилиндр. После остановки внешнего цилиндра под влиянием упругого восстановления жидкости внутренний цилиндр начинает вращаться в направлении, обратном его первоначальному закручиванию. По углу этого поворота – упругого возврата – определяется значение высокоэластической деформации.

Связь между обратимой деформацией и напряжением сдвига для твердых тел определяется законом Гука:  $\sigma_t = G\gamma$  (где  $G$  – модуль упругости). Закон Гука может быть обобщен для случая высокоэластических деформаций. Тогда

$$\sigma_t = G\gamma_s = \gamma I_s,$$

где  $G$ , и  $I_s$  – модуль и коэффициент податливости для высокоэластических деформаций при сдвиге.

Закон Гука для высокоэластических деформаций строго оправдывается при  $\sigma_t$ , стремящемся к нулю. Этому условию отвечают  $G_s \approx G_s^0$  и  $I_s = I_s^0$ , где  $G_s^0$  и  $I_s^0$  – начальные (соответственно наименьшие и наибольшие) значения модуля и коэффициента податливости. Практически величины  $G_s^0$  и  $I_s^0$  часто оказываются постоянными в конечном диапазоне изменения  $\sigma_t$ .

С увеличением напряжения и скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , возрастает, но медленнее, чем напряжение, следовательно, отношение  $\sigma_t/\dot{\gamma}$ , с увеличением напряжения растёт. При этом модуль сдвига может возрастать в десятки раз. Модуль высокоэластичности, зависящий от напряжения сдвига, называется эффективным.

Увеличение  $G_s$  (или уменьшение коэффициента податливости) полимерной системы с ростом напряжения сдвига объясняется тем, что при деформировании изменяется конформация макромолекул: они разворачиваются и распрямляются. По мере возрастания напряжения число возможных конформаций уменьшается, что равноценно увеличению жесткости макромолекул.

Наличие у полимерных систем на режимах течения высокоэластичности означает существование в их потоке непрерывной пространственной структуры. Режимы установившегося течения отвечают квазиравновесным значениям высокоэластической деформации. Этим деформациям дали название «квазиравновесные», чтобы отличить их от равновесных деформаций, которые отвечают статическому равновесию, тогда как в установившемся потоке равновесие является динамическим. Величины  $G_s$  и  $I_s$  очень слабо зависят от температуры.

Измерения высокоэластических деформаций линейных полимеров с узким ММР показали, что большие обратимые деформации появляются при  $M > M_{\text{крит}}$ , когда в полимерах образуется непрерыв-

ная пространственная сетка. При  $M$ , близких к  $M_{\text{крит}}$ , плотность узлов сетки мала, и она отличается высокой податливостью, чему отвечают очень низкие значения  $G_s^0$ . Увеличение  $M$  до  $M \approx (2-3) M_{\text{крит}}$  приводит к быстрому возрастанию  $G_s^0$  до значений порядка  $10^4-10^5$  Па. При еще больших значениях  $M$  начальные значения модулей сдвига и коэффициентов податливости перестают зависеть от молекулярной массы.

Другая особенность высокомолекулярных полимеров узкого ММР определяется тем, что на режимах течения обратимые деформации, как правило, не превышают 200–250%. Это характеризует их как жесткие полимерные системы. При скоростях и напряжениях сдвига, отвечающих указанным значениям  $\dot{\gamma}$ , высокополимеры переходят из текучего в высокоэластическое состояние, в котором текучесть подавлена, а деформируемость ограничена. Поэтому непрерывное деформирование полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, приводит к разрыву образцов. При этом чем выше напряжение, тем больше величина  $\dot{\gamma}$ , но тем меньше время с момента начала деформирования до разрыва образцов.

Полидисперсность оказывает огромное влияние на высокоэластичность полимерных систем. Модули сдвига смесей полимеров обычно меньше, а податливость выше, чем у отдельных компонентов. Особенно сильное влияние на увеличение податливости оказывают относительно незначительные количества высокомолекулярных фракций. Обратимые деформации у полидисперсных полимерных систем в текучем состоянии могут достигать 1000% и более.

У полимеров, проявляющих высокоэластичность, сдвиговое деформирование вызывает иногда очень значительные нормальные напряжения, которые ответственны за проявления эффекта Вейсенберга. Простейший метод определения первой разности нормальных напряжений основан на измерении осевой силы, стремящейся раздвинуть две параллельные плоскости, вращающиеся одна относительно другой, между которыми находится полимер.

Это позволяет находить опытным путем величину  $\sigma_s = P_{11} - P_{22}$ .

Согласно Лоджу [15],  $\sigma_s$  просто связана с высокоэластическим модулем сдвига  $G_s$  и величиной высокоэластической деформации сдвига  $\gamma_s$ , отвечающих данному значению напряжения сдвига:

$$\gamma_s = \sigma_s / 2 G_s \quad (8.15)$$

$$G_s^0 = \frac{2\sigma_s^2}{\sigma_s} = \frac{2\eta_0^2 \dot{\gamma}^2}{\sigma_s} \quad (8.16)$$

$$\sigma_n = \frac{2\eta_0^2 \dot{\gamma}^2}{G_0} = \xi_0 \dot{\gamma}^2 \quad (8.17)$$

где  $\xi_0$  — начальное значение коэффициента нормальных напряжений.

Уравнения (8.15)–(8.17) строго справедливы при напряжениях и скоростях сдвига, стремящихся к нулю. Этим условиям отвечают начальные наибольшие значения  $\xi = \xi_0$ , однако опыт показывает, что уравнения (8.15)–(8.17) часто оправдываются в довольно широком диапазоне низких значений скоростей сдвига.

В области низких скоростей сдвига  $\sigma_1 \approx \dot{\gamma}$ , тогда как  $\sigma_n \approx \dot{\gamma}^2$ , т. е. нормальные напряжения изменяются со скоростью сдвига сильнее, чем касательные.

С повышением скорости сдвига рост нормальных напряжений замедляется, их зависимость от скорости сдвига становится более слабой, чем квадратичная. Но при достижении неньютоновских режимов течения рост касательных напряжений с увеличением скорости сдвига также замедляется. Поэтому если представить графически зависимости касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига так, чтобы логарифмические масштабы всех рассматриваемых величин были равны, то получится картина, схематически представленная на рис. 8.12. Кривые течения и зависимости  $\sigma_n$  от скорости сдвига могут пересекаться как в области перехода от нижней ньютоновской к структурной ветви, так и на структурной ветви кривой течения. Иногда эти кривые не пересекаются, и вся кривая зависимости  $\sigma_n$  от скорости сдвига располагается левее кривой течения.

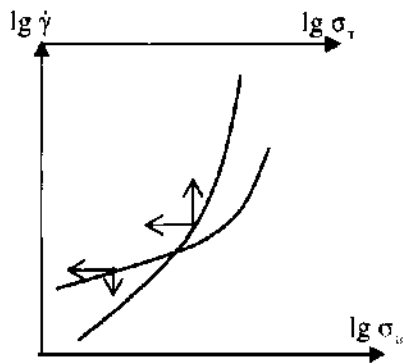


Рис. 8.12. Зависимость касательного и первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига.

Выше указывалось, что вязкость, несущественно отличающаяся от ее наибольшего значения, часто проявляется в довольно широком интервале низких скоростей и напряжения сдвига. Вместе с тем на этих же режимах течения высокоэластическая деформация может иметь конечные значения, достигая десятков процентов, что обуславливает ориентационный эффект и соответствующее ему изменение структуры полимера. Следовательно, на основе измерений одной только вязкости нельзя определить, изменяется или нет структура полимерной системы. Измерения вязкости должны быть дополнены измерением  $\sigma_n$  и  $\gamma_n$ , которые в этом случае оказываются параметрами, более чувствительными к изменениям структуры.



Так как у полимеров высокой молекулярной массы  $G_2^0$  не зависит от  $M$ , то на основе уравнений (8.10) и (8.17) величина  $\xi_0$  пропорциональна  $M^7$ . Следовательно, начальное значение коэффициента нормальных напряжений является наиболее чувствительным параметром при оценке изменения величины молекулярных масс.

Наличие высокоэластической деформации в полимерных системах, находящихся в текучем состоянии, очень существенно. Она определяет самопроизвольное изменение размеров образцов после прекращения деформирования, когда напряжение, вызывающее деформацию, не меняется или уменьшается. Высокоэластическая деформация оказывает огромное влияние на структуру полимерной системы, вызывая ориентационные эффекты, приводящие к упорядочению в расположении длинных макромолекул.

### 8.5. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕЛАКСАЦИОННЫЙ СПЕКТР ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ [1, 9, 18]

Очень важную информацию о механических свойствах и природе полимерных систем в текучем состоянии дают динамические методы исследования, при использовании которых полимеры подвергаются циклическому деформированию. Обычно применяется деформирование (или нагружение) по колебательному гармоническому режиму, когда деформация и напряжение изменяются синусоидально. При этом амплитуда, т. е. величина деформаций, должна быть так мала, чтобы не изменялась структура полимера. Продолжительность циклов (периодов  $T$  — величин, обратных частоте  $\omega$ ) варьируется в широком интервале, охватывающем многие десятичные порядки.

Очевидно, чем больше число циклов деформации в единицу времени, тем выше скорость деформации. Следовательно, частота имеет тот же физический смысл, что и скорость деформации при непрерывном деформировании. Действительно, слои жидкости в ламинарном потоке перемещаются в направлении сдвига с некоторой разностью скоростей. Следовательно, каждая частица жидкости находится под действием моментов сил и, следовательно, непрерывно вращается. Поэтому у полимерных систем в текучем состоянии частота циклической деформации и скорость сдвига равны ( $\omega = \dot{\gamma}$ ).

При динамических измерениях определяют энергию, запасаемую в полимере и обратимо отдаваемую им в каждом полупериоде (рис. 8.13). Мерой этой энергии служит модуль накопления упругой деформации, или просто *модуль накопления*  $G'$ . Одновременно определяется сопротивление полимера деформированию, обусловленное диссипацией энергии — переходом некоторой части работы деформирования в тепло

за каждый цикл; Эта часть сопротивления тела деформированию характеризуется *модулем потерь*  $G''$ .

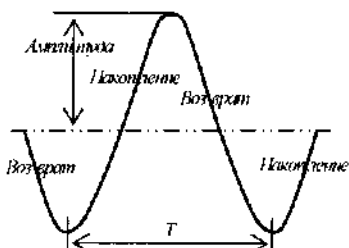


Рис. 8.13. Схема накопления и возврата упругой энергии при синусоидальных режимах деформирования полимерных систем.

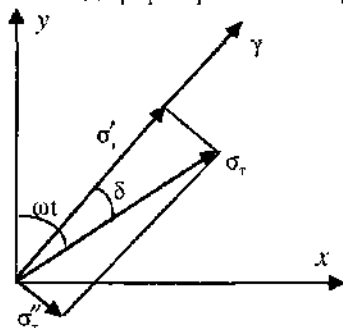


Рис. 8.14. Векторная диаграмма, иллюстрирующая диссипативные потери (рассеяние энергии) при циклическом деформировании вязкоупругих сред.

Отношение  $G''/G'$  называется *тангенсом угла механических потерь*  $\tan \delta$ , так как именно вследствие диссипативных потерь в каждом цикле происходит сдвиг деформации относительно напряжения на некоторый фазовый угол, тем больший, чем больше потери (см. п. 5.8). Модуль потерь и модуль накопления выражаются в Па.

Сказанное пояснено схемой (рис. 8.14). Здесь показано положение вектора  $\sigma_t$ . Он определяет напряжение сдвига и движется с круговой частотой  $\omega$ . Этому положению отвечает время  $t$ . Вследствие потерь за счет перехода в тепло — диссипации работы внешних сил — деформация, изображенная вектором  $\gamma$ , отстает от напряжения на величину угла потерь  $\delta$ . Проекция вектора  $\sigma_t$  на вектор  $\gamma$  определяет напряжение, находящееся в одной фазе с деформацией, что характерно для накопления упругой энергии. Вторая компонента вектора  $\sigma_t$  характеризует диссипацию. Отсюда следует определение модулей накопления и потерь и угла механических потерь:

$$G' = \sigma'_t / \gamma = (\sigma_t \cos \delta) / \gamma \quad (8.18)$$

$$G'' = \sigma''_t / \gamma = (\sigma_t \sin \delta) / \gamma, \quad (8.19)$$

$$G''/G' = \tan \delta \quad (8.20)$$

Общее сопротивление полимерной системы циклическим деформациям определяется как накоплением упругой энергии, так и диссипативными потерями, что характеризуется комплексным модулем, который, следовательно, зависит и от модуля накопления, и от модуля потерь. Абсолютная величина комплексного модуля есть

$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$ . Он выражается в  $\text{Дж/м}^3 = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$ , т. е. так же, как и модули накопления и потерь. Комплексный модуль имеет тот же

самый физический смысл, что и напряжение сдвига при установившемся течении полимерных систем, так как его значение зависит от сопротивления внутреннему трению (диссипативные потери) и сопротивления развитию высокоэластической деформации.

Смысл понятия вязкости в циклических деформациях подобен понятию вязкости, которое обсуждалось выше для непрерывного деформирования, а именно: абсолютное значение комплексной вязкости численно равно отношению абсолютного значения комплексного модуля к циклической частоте. Оно подобно соотношению  $\eta = \sigma_r / \dot{\gamma}$ . Иногда используют понятие *динамической вязкости*  $\eta' = G''/\omega$ . Величины  $|\eta^*|$  и  $\eta'$  имеют те же размерности, что и коэффициент вязкости в уравнении Ньютона.

Теория предсказывает, и опыт это подтверждает, что существует очень важная корреляция между параметрами, определяемыми при динамических и установившихся режимах течения:

$$G'/\omega^2 = A_G^0 = 2\sigma_y/\dot{\gamma}^2 = 2\xi_0 \quad (8.21)$$

$$G_s^0 = 2\eta_0^2/\xi_0 = 2\eta_0^2/A_G^0 \quad (8.22)$$

где  $A_G^0$  – начальное значение коэффициента эластичности.

Как видно, соотношения (8.21) и (8.22) строго справедливы при  $\omega$  и  $\dot{\gamma}$ , стремящихся к нулю. При конечных значениях  $\omega$  и  $\dot{\gamma}$  эти соотношения оправдываются в тем более широком диапазоне частот и скоростей деформации, чем уже ММР у высокомолекулярных линейных полимеров. В случае моодисперсных высокомолекулярных полимеров они справедливы почти во всем диапазоне скоростей сдвига до срыва. Динамические измерения при достаточно низких частотах позволяют в одном опыте определить совокупность начальных значений важнейших реологических параметров.

Динамические измерения дают возможность определить по шкалам частот и температур протяженность зоны перехода из текучего в высокоэластическое состояние и зону перехода из этого состояния в стеклообразное. Тем самым определяется протяженность зоны высокоэластического состояния. Динамический метод является наиболее строгим вариантом термомеханического исследования полимеров. На основе динамических измерений определяют релаксационные (включая определение температуры стеклования) и фазовые переходы. Такие измерения производятся в широком диапазоне температур при низкой частоте, когда успевает осуществиться значительная часть релаксационных процессов. Признаком релаксационного перехода, а также фазовых превращений является наличие максимума зависимости  $\lg \delta$  от температуры. Это обусловлено тем, что в процессе фазовых

и релаксационных переходов из одного состояния в другое совершается перестройка структуры, при которой суммируются потери, типичные для обоих состояний. Динамический метод очень удобен для оценки процесса структурирования и вулканизации полимеров, чему соответствует расширение зоны высокоэластичности и снижение потерь в области низких частот.

Важно отметить, что динамические характеристики механических свойств полимеров во многом подобны их диэлектрическим характеристикам (см. гл. 9).

## 8.6. ПРОДОЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ [19, 25–29]

Полимеры в текучем состоянии часто подвергаются деформациям растяжения. С этим приходится встречаться при производстве волокон, пленок и других изделий. Простейший вид деформации растяжения — одноосная деформация. Величина деформации определяется в этом случае как относительное удлинение образца в направлении растяжения. При изменении его длины от начальной  $l_0$  до данной  $l$  деформация

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (8.23)$$

где  $l/l_0 = \alpha$  — степень растяжения.

Если  $l$  незначительно отличается от  $l_0$ , то  $l/l_0$  близко к единице. Тогда, ограничиваясь первым членом ряда разложения для логарифмической функции, получаем, что  $\varepsilon = (l - l_0)/l_0 = 1 - \alpha$ . Когда тела, проявляющие высокоэластические свойства, подвергаются деформации растяжения, общая деформация  $\varepsilon_{\text{общ}}$  складывается из высокоэластической  $\varepsilon_e$  и необратимой течения  $\varepsilon_t$ , т. е.

$$\varepsilon_{\text{общ}} = \varepsilon_e + \varepsilon_t = \ln (l_n / l_0) + \ln (l / l_n) \quad (8.24)$$

где  $l_n$  — длина образца после упругого восстановления, т. е. учитывающая накопление в нем необратимой деформации.

Скорость деформации растяжения  $dl/dt = \dot{\varepsilon}$  (выражается в  $\text{с}^{-1}$ ) называется также *продольным градиентом скорости*, поскольку она определяется перепадом линейной скорости перемещения соседних слоев в образце. Сила, вызывающая растяжение образца, отнесенная к площади его поперечного сечения, определяет *истинное нормальное напряжение*  $P$ .

Растяжение жидкостей было впервые изучено Трутоном в начале прошлого столетия для очень вязких веществ (смола), которые не проявляют высокой эластичности. По аналогии с уравнением Ньютона [уравнение (8.1)] он записал связь между скоростью деформации (продоль-

ным градиентом скорости) и нормальным напряжением в форме уравнения

$$P_{11} = \lambda \dot{\epsilon} \quad (8.25)$$

Здесь  $\lambda$  — коэффициент пропорциональности, называемый *продольной вязкостью*, он измеряется в тех же единицах, что и коэффициент вязкости в уравнении Ньютона. Трутон нашел, что  $\lambda = 3\eta$ .

Для вязкоупругих сред уравнение (8.25) и указанное выше соотношение между продольной и сдвиговой вязкостью строго справедливы при напряжениях, стремящихся к нулю. Отвечающая этому условию вязкость называется начальной ( $\lambda_0$ ). Практически постоянство продольной вязкости, т. е. равенство ее значению  $\lambda_0$  для линейных высокополимеров удовлетворяется в тем более широком интервале напряжений и скоростей деформации, чем уже ММР. Энергия активации течения полимеров в поле продольного градиента скоростей не отличается от ее значения для сдвига.

На установившихся режимах течения  $\epsilon_0 = \text{const.}$  Ее величина определяется в соответствии с уравнением (8.24) отношением  $l/l_0$  и, следовательно, длиной образца после упругого восстановления. Так как на установившихся режимах  $\dot{\epsilon}_s = 0$ , то  $\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_{\text{общ.}}$  Во время перехода от покоя к установившемуся течению или в общем случае от одного режима деформирования к другому, высокоэластическая деформация изменяется. Тогда для определения продольной вязкости в каждый данный момент времени необходимо знать соответствующие значения напряжения и скорости накопления необратимых деформаций. Величину  $d\epsilon_t/dt$  находят из временной зависимости остаточной деформации. Для этого приходится проводить серию испытаний, в которых деформирование прерывается в различные моменты времени, и каждый раз измеряется остаточная деформация. Так как это очень трудоемко, то часто ограничиваются измерением скорости общей деформации из зависимости ее от времени.

Наиболее простым при деформировании оказывается поведение высокомолекулярных линейных полимеров с узким ММР. При скоростях деформации ниже критической могут быть реализованы установившиеся режимы течения с вязкостью, равной ее начальному значению. Каждому такому режиму соответствует определенная величина квазиравновесной высокоэластической деформации, возрастающей со скоростью деформации.

Существует простая связь между критическими режимами растяжения и сдвига, а именно:  $P_{\text{крит}} = 3\sigma_{\text{т.крит}}$ , где  $\sigma_{\text{т.крит}}$  отвечает явлению срыва. При достижении критической скорости деформации совершается переход из текучего в высокоэластическое состояние и резко снижается способность полимеров к накоплению необратимой деформации.

В области вынужденной высокоэластичности деформируемость всегда ограничена. Установившиеся режимы деформирования в этом состоянии не могут быть реализованы, и процесс растяжения завершается разрывом образцов.

При растяжении полимеров, когда  $P > P_{\text{крит}}$ , характерными параметрами являются предельные – наивысшие значения напряжений (пределы прочности) и обратимых деформаций, а также времена с момента начала деформирования до разрыва (долговечность) образцов, т. е. разрывные характеристики. С повышением скорости деформаций пределы прочности и разрывные деформации возрастают, а долговечность быстро снижается. В зависимости от задаваемых скоростей деформаций или напряжений пределы прочности составляют от десятых долей до 5–10 МПа, предельные деформации могут достигать нескольких сотен процентов, долговечность изменяется от многих часов до малых долей секунды. Связь между пределом прочности и долговечностью (временем до разрыва) определяется степенным уравнением (7.12), т. е. так же, как и для структурированных полимеров (резин). Влияние температуры на разрывные характеристики определяется ее влиянием на начальную вязкость. Это однозначно, свидетельствует о том, что в вынужденном высокоэластическом состоянии прочностные свойства и процесс разрыва полимеров определяются их релаксационными характеристиками. В отличие от того, что известно для кристаллических и стеклообразных полимеров, в вынужденном высокоэластическом состоянии процессы разрыва макроцепей, образования свободных радикалов и соответственное снижение молекулярной массы имеют пренебрежимо малое значение.

В полимолекулярных образцах полимеров с увеличением скорости деформации высокоэластическая деформация может очень сильно возрасти, но разрыва образца не происходит, так как оставшаяся часть полимера еще остается в текучем состоянии. Это вызывает повышение податливости с расширением ММР и приводит к тому, что переход полимеров из одного физического состояния в другое растягивается на большие интервалы скоростей деформаций и напряжений, замедляется снижение текучести при повышении скоростей деформаций. За пределами очень низких скоростей связь между одноосным растяжением и простым сдвигом становится очень сложной.

Значительное разворачивание высокомолекулярных макроцепей в полимолекулярных образцах, с одной стороны, повышает их жесткость, облегчает ориентацию в направлении деформирования и может усиливать межмолекулярное взаимодействие, с другой стороны, приводит к снижению частоты пространственной сетки. В зависимости от состава

полимеров и режима деформирования темп роста напряжений относительно скорости деформации может как увеличиваться (повышение вязкости), так и уменьшаться (снижение вязкости). Этим растяжение существенно отличается от сдвига, в котором определяющую роль играет действие крутящего момента сил в смежных слоях, что вызывает вращение макромолекул, и, как следствие этого, разрушение пространственной сетки и уменьшение вязкости.

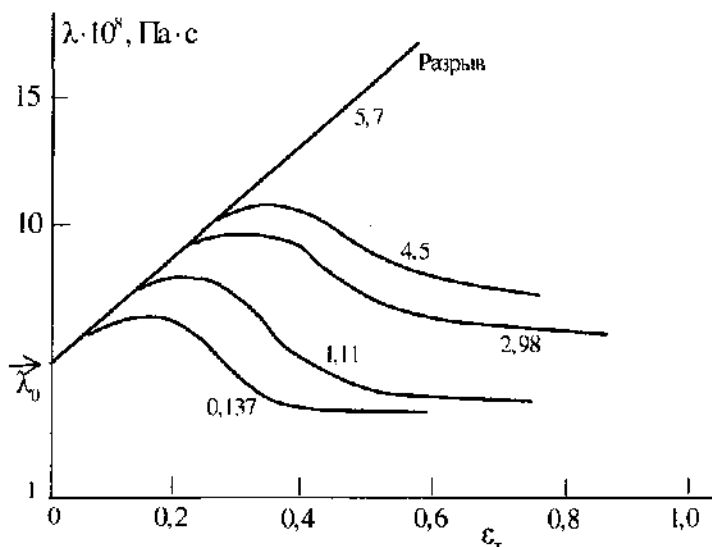


Рис. 8.15. Изменение продольной вязкости при различных скоростях деформации для полистирола с широким ММР при 130° (числа у кривых — скорость деформации в с).

На рис. 8.15 видно, как изменяется продольная вязкость при переходе от покоя к установившемуся течению. Во время начального периода деформирования, когда определяющими факторами являются развитие высокоэластической деформации и ориентационный эффект, вязкость возрастает линейно с увеличением деформации. Это было впервые показано Каргиным и Соголовой [28]. При дальнейшем деформировании проявляется разрушение пространственной сетки макромолекул, что вызывает появление максимума, а затем уменьшение вязкости до постоянной величины, соответствующей условиям установившегося течения. Однако из рисунка видно, что это уменьшение вязкости не компенсирует ее возрастание в начальной стадии деформирования. Чем больше скорость деформации, тем больше общее увеличение вязкости. При высоких скоростях деформирования высокоэластическая деформация развивается очень интенсивно, и ориентационный эффект становится настолько сильным, что развитие течения замедляется и полимер разрушается.

## 8.7. ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ [22, 27]

Сжимаемость полимеров значительно превышает сжимаемость низкомолекулярных жидкостей. Давление более 50–100 МПа может оказывать значительное влияние на свойства полимеров.

С увеличением давления область текучего состояния смещается в сторону более высоких температур (повышение температур стеклования и плавления может составлять десятки градусов).

При всестороннем сжатии полимеры ведут себя как вязкоупругие тела. Это значит, что если задается давление или определенная степень сжатия, то равновесное состояние достигается за конечные, иногда сравнительно большие промежутки времени (минуты и даже десятки минут). Поэтому с увеличением скорости объемного деформирования сжимаемость полимеров уменьшается.

Увеличение давления вызывает уменьшение свободного объема в полимерах. Это становится существенным при давлениях выше 40–60 МПа, когда обнаруживается заметное повышение вязкости. При дальнейшем возрастании давления вязкость резко увеличивается, она экспоненциально зависит от давления  $\eta \approx e^P$ . При повышении давления до 200–300 МПа вязкость возрастает в десятки раз.

Влияние давления на вязкость сильнее всего проявляется в области ньютоновского течения, когда  $\eta = \eta_0$ . Для этого режима течения пьезокэффициент вязкости  $(d\eta/\eta)dP$  имеет наибольшее значение и не зависит от того, измеряется ли она при постоянных напряжениях или при постоянных скоростях сдвига. Наоборот, величина пьезокэффициента эффективной вязкости зависит от условий его определения. Пьезоккоэффициенты, измеренные при различных постоянных напряжениях сдвига, мало различаются между собой, тогда как пьезоккоэффициенты, определенные при различных постоянных скоростях сдвига, зависят от значений последних, уменьшаясь с их ростом. Поэтому пьезоккоэффициенты эффективной вязкости при постоянных напряжениях сдвига могут быть выше, чем при постоянных скоростях сдвига. Соответственно вязкость, измеренная при высоких давлениях и постоянных напряжениях сдвига, может быть значительно выше ее значения при постоянной скорости сдвига. Таким образом, существует качественная аналогия характера зависимости эффективной вязкости, с одной стороны, от температуры, с другой – от давления.

Влияние давления на вязкость уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием степени разветвленности макромолекул.

Явления, наблюдаемые у полимеров в текучем состоянии при высоких давлениях, изучены мало.



ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., «Химия», 1977. 438 с.
2. Матвеев В.С., Янков В.И., Глуз М.Д., Куличихин В.Г. Получение и свойства растворов и расплавов полимеров. М.: Изд-во "Химия", 1994.
3. Рейнер М. Реология. Пер. с англ. М., «Наука», 1965. 224 с.
4. Миддлман С. Течение полимеров. Пер. с англ. М., «Мир», 1971. 257 с.
5. Walters K. Rheometry. London, Chapman a. Hall, 1975.
6. Whorlow R.W. Rheological techniques, E. Horwood Publ., NewYork, 1992.
7. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. HAAKE, GmbH, Karlsruhe, 1994. Русский перевод: Г. Шрамм "Основы практической реологии и реометрии", п/р В.Г.Куличихина, М.: КолосС, 2003.
8. Carreau P.J., De Kewe D.C.R., Chabra R.P. Rheology of polymeric systems: principles and applications. Hanser, Munich, 1997.
9. Ferry J. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y., John Wiley, 1970, 535 p.; Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., Издатель-лит, 1963.
10. Bueche F. Physical Properties of Polymers. N. Y., John Wiley, 1970.
11. Greussley W.W. Advances in Polymer Sci. Springer, Heidelberg, 1974, № 16.
12. Malkin A., Isayev A. Rheology, ChemTech, Toronto, 2006.
13. Rohn C.L. Analytical polymer rheology, Hanser, Munich, 1995.
14. Meissner J. Rheol. Acta. 1975, Bd. 14, № 3, S. 201–218.
15. Лодж А. Эластичные жидкости. Пер. с англ. М., «Наука», 1969. 464 с.
16. Виноградов Г.В. Высокомол. соед. 1971, А, т. 13, № 2, с. 294–309.
17. Виноградов Г.В. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. М., ВИНТИ, 1974, № 5, с. 130–171.
18. Виноградов Г.В. Механ. полимер. 1975, № 1, с. 160–172; 1977, № 6.
19. Vinogradov G.V. Pure a. Appl. Chem. 1975, v. 42, № 4, p. 527–549.
20. Bueche F., Harding S.W. J. Polymer Sci. 1958, v. 32, № 124, p. 177–186.
21. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya, J. Polymer Sci. 1964, A, v. 2, № 6, p. 2357–2367; 1966, A, v. 4, № 1, p. 135–154.
22. Barnes H.A. Viscosity, University of Walse, 2002.
23. Бартенев Г.М., Вишницкая Л.А. Высокомол. соед. 1964, т. 6, № 4, с. 751–757.
24. Малкин А.Я. и др. Высокомол. соед. 1976, А, т. 18, № 3, с. 572–579.
25. Dealy J.M. Polymer Eng. a. Sci. 1971, v. 11, № 6, p. 433–445.
26. Vinogradov G.V. e.a. J. Polymer Sci. 1970, A-2, v. 8, № 5, p. 657–678.
27. Айбиндер С.Б., Алксие К.И., Тюпина Э.Л., Лака М.Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М., «Химия», 1973, 192 с.
28. Каргин В.А., Соголова Т.Н. ЖФХ, 1949, т. 23, с. 540–555.
29. Vinogradov G.V. Polymer. 1977, т. 18, № 12, с. 1275–1285.

## ГЛАВА 9

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ \*

В твердых телах перенос зарядов осуществляется либо ионами (электролитические, или ионные проводники), либо электронами (электронные проводники). По величине электропроводности тела подразделяют на три класса: проводники, полупроводники и изоляторы (диэлектрики). Области значений удельной электропроводности  $\kappa$ , характерные для этих классов, представлены ниже:

|                                   |                                                                           |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                   | Удельная электропроводность ** $\kappa$ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ |
| Проводники . . . . .              | $10^8 - 10^6$                                                             |
| Полупроводники . . . . .          | $10^5 - 10^{-8}$                                                          |
| Изоляторы (диэлектрики) . . . . . | ниже $10^{-8}$                                                            |

Полимеры очень часто применяют в качестве диэлектриков \*\*\*. Выбор полимерного диэлектрика в каждом конкретном случае зависит от его диэлектрических и других физических свойств в широком интервале температур и частот электрического поля. Однако испытания диэлектрических свойств полимеров проводят не только для технических целей – исследование диэлектрических свойств является одним из наиболее удобных и чувствительных методов изучения строения полимеров [1–4].

#### 9.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ [4–8]

Основные электрические свойства диэлектриков характеризуются удельным объемным электрическим сопротивлением, электрической прочностью (прочность на пробой), диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями. Зависимостью этих характеристик от температуры и частоты электрического поля и определяется выбор диэлектрика.

Удельное объемное электрическое сопротивление ( $\rho$ ) или обратная ему величина – удельная объемная электропроводность ( $\kappa$ ) определяются наличием свободных зарядов (электронов или ионов) и их подвижностью.

\* Глава 9 написана Т.И. Борисовой и Л.Л. Бурштейн.

\*\* В Международной системе единиц (СИ) удельная электропроводность выражается в  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ .

\*\*\* В настоящее время известно также много полимерных полупроводников.

Источником свободных ионов, не связанных химически с макромолекулами, являются низкомолекулярные примеси. Собственно полимерная цепь в переносе электрических зарядов не участвует. Поэтому электропроводность полимеров очень мала и зависит от подвижности ионов, которая, в свою очередь, обусловлена подвижностью звеньев полимера и зависит от его физического состояния. Так, малая подвижность звеньев цепи полимера при температурах ниже температуры стеклования является причиной низкой подвижности ионов. Поэтому удельная объемная электропроводность стеклообразных полимеров сравнительно невелика – она находится в пределах  $10^{-11}$ – $10^{-17}$  См·м<sup>-1</sup>. С повышением температуры удельная электропроводность полимеров возрастает по экспоненциальному закону:

$$\kappa = Ae^{-\Delta U/RT}$$

где  $A$  – коэффициент, мало зависящий от температуры;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta U$  – энергия активации.

При температуре, превышающей температуру стеклования, вследствие значительной подвижности звеньев цепи подвижность ионов увеличивается, и электропроводность возрастает более резко. Поэтому переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое сопровождается изменением угла наклона графика зависимости удельного объемного сопротивления полимера от температуры (рис. 9.1).

*Электрическая прочность, или прочность на пробой.* В области полей  $10^7$ – $10^8$  В/м при повышении напряженности электрического поля наблюдается увеличение электропроводности диэлектрика при постоянной температуре. При достижении определенной разности потенциалов между электродами увеличение электропроводности приводит к резкому увеличению силы тока, проходящего через диэлектрик, т. е. к пробое диэлектрика. При этом материал теряет диэлектрические свойства и становится проводником, что сопровождается его разрушением. Наименьшая напряженность электрического поля, при которой происходит пробой ( $E_{пр}$ ), является мерой *электрической прочности* диэлектрика.

Экспериментально установлено, что полимеры, не содержащие полярных примесей, обладают высокой электрической прочностью. Их пробивное напряжение при комнатной температуре находится в

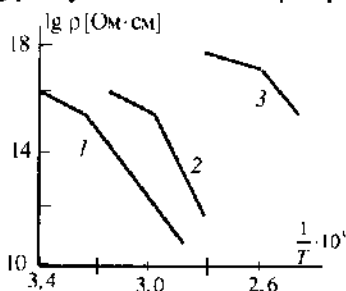


Рис. 9.1. Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от температуры для некоторых полимеров:

1-поливинилацетат; 2-поливинилбутират; 3-полистирол.

пределах  $10^8$ – $10^9$  В/м, причем более высокие значения наблюдаются у полимеров, содержащих полярные группы. Пробивное напряжение полимера может значительно снизиться, если в нем содержится сорбированная влага или включения воздуха, ионизирующиеся в сильном электрическом поле.

*Диэлектрическая проницаемость* (относительная) вещества ( $\epsilon'$ ) определяется отношением емкости электрического конденсатора, заполненного этим веществом, к емкости того же конденсатора в вакууме при определенной частоте внешнего поля.

Диэлектрическая проницаемость связана с поляризацией, т. е. с возникновением определенного электрического момента в единице объема диэлектрика при внесении его в электрическое поле. Электрический момент единицы объема равен геометрической сумме моментов диполей, которые входят в рассматриваемый объем. Диполи могут быть *постоянными (перманентными)* и *наведенными (индуцированными)*.

Молекула обладает постоянным дипольным моментом, если центры распределения положительных и отрицательных зарядов смещены относительно друг друга. Такой диполь существует и в отсутствие электрического поля. Он характеризуется величиной момента, равного произведению величины заряда на расстояние между зарядами:

$$\mu_0 = ql \quad (9.1)$$

В жидкости или газе дипольные молекулы вследствие теплового движения расположены хаотически. В электрическом поле происходит ориентация дипольных молекул преимущественно в направлении поля (при этом потенциальная энергия диполя минимальна), и суммарный электрический момент всех диполей оказывается отличным от нуля – создается так называемый *ориентационный момент* ( $I_{ор}$ ).

Наведенные диполи возникают только при внесении диэлектрика в электрическое поле. Под влиянием последнего в неполярных молекулах диэлектрика происходит смещение зарядов, их распределение становится несимметричным, т. е. появляются индуцированные диполи. Момент  $m$  каждого из этих диполей пропорционален напряженности приложенного поля  $E$ :

$$m = \alpha E \quad (9.2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, называемый *поляризуемостью*.

Если в единице объема содержится  $n$  молекул, то электрический момент  $I$  единицы объема равен:

$$I = nm = n\alpha E \quad (9.3)$$

Электрический момент, возникающий вследствие квазиупругого смещения положительных и отрицательных зарядов под действием электрического поля, называется *деформационным моментом*.

В зависимости от наличия или отсутствия постоянного дипольного момента диэлектрики делятся на *полярные* и *неполярные*. У неполярных диэлектриков основным видом поляризации является *деформационная поляризация*. Этот вид поляризации не зависит от интенсивности теплового движения и характеризуется наименьшим временем установления ( $10^{-14}$ – $10^{-12}$  с). Деформационная поляризация не зависит от частоты внешнего электрического поля, но несколько меняется с температурой, так как зависит от плотности вещества. Диэлектрическая проницаемость, обусловленная только деформационной поляризацией, должна удовлетворять соотношению Максвелла  $\epsilon' = n_D^2$  ( $n_D$  – показатель преломления в области длины волн видимого света).

Деформационная поляризация наблюдается и у полярных диэлектриков, для которых, однако, преобладающим видом поляризации является *дипольная*, или *ориентационная поляризация*. Скорость установления дипольной поляризации зависит от времени, требующегося для осуществления поворота диполя, от температуры и частоты электрического поля.

Общая поляризация полярного диэлектрика складывается из деформационной и дипольной поляризации. Поэтому диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  полярного полимера больше, чем неполярного. В табл. 9.1 приведены значения  $\epsilon'$  ряда полимеров.

Т а б л и ц а 9.1. Диэлектрическая проницаемость полимеров

| Полимер                 | Температура, °С | $\epsilon'$   |               |
|-------------------------|-----------------|---------------|---------------|
|                         |                 | при $10^3$ Гц | при $10^6$ Гц |
| Полистирол атактический | 25              | 2,56          | 2,56          |
| Полиизобутилен          | 25              | 2,23          | 2,23          |
| Полипропилен            | 25              | 2,26          | 2,26          |
| Политетрафторэтилен     | 23              | 2,1           | 2,1           |
| Полиметилметакрилат     | 23              | 2,84          | 2,63          |
| Полиэтилентерефталат    | 25              | 3,12          | 2,98          |
| Полвинилхлорид          | 20              | 3,0–3,3       | –             |
| Триацетат целлюлозы     | 20              | 3,2           | –             |
| Гидрат целлюлозы        | 20              | 6,0           | –             |
| Полиуретаны             | 20              | 6,7–7,5       | –             |

Диэлектрическая проницаемость зависит от наличия в полимере полярных примесей и влаги. Так, при 20°С и частоте 1 кГц для хлопковой целлюлозы  $\epsilon'$  составляет 3,2; 7,1 и 18 при относительной влажности 0; 45 и 65% соответственно.

*Диэлектрические потери* – это та часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты (диссипация энергии). Если к конденсатору, содержащему диэлектрик, приложить переменное напряжение, то вектор силы тока, возникшего в диэлектрике, будет опережать по фазе вектор напряженности приложенного поля на некоторый угол  $\phi$ . Угол, дополняющий угол  $\phi$  до  $90^\circ$ , обозначается углом  $\delta$  и характеризует диэлектрические потери. Поэтому этот угол называется *углом диэлектрических потерь*, а его тангенс – *тангенсом угла диэлектрических потерь*.

Наряду с величиной  $\operatorname{tg} \delta$  для характеристики диэлектрических потерь применяется коэффициент диэлектрических потерь  $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ .

Диэлектрические потери, или энергия  $W$ , рассеиваемая в виде тепла в единице объема неполярного диэлектрика, выражается формулой:

$$W = \frac{\kappa E^2}{8\pi} \quad (9.4)$$

где  $\kappa$  – удельная электропроводность диэлектрика, определяемая по остаточному току в постоянном электрическом поле,  $E$  – напряженность поля.

Из формулы видно, что энергия, рассеиваемая в неполярном диэлектрике, не зависит от частоты поля, и поскольку  $\kappa$  имеет очень малые значения, также невелика.

Энергия электромагнитного поля, рассеиваемая в единице объема полярного диэлектрика в виде тепла, пропорциональна коэффициенту потерь  $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ , квадрату напряженности  $E^2$  и частоте  $\omega$  приложенного поля:

$$W = \frac{\omega E^2}{8\pi} \epsilon' \epsilon_0 \operatorname{tg} \delta \quad (9.5)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость в вакууме, Ф/м.

В области низких частот рассеяние (диссипация) энергии в диэлектрике относительно невелико, но количество рассеянной энергии быстро увеличивается с повышением частоты. Поэтому понятно, какое важное значение имеет величина  $\operatorname{tg} \delta$  и ее изменения с температурой и частотой, особенно при выборе диэлектриков для работы при высоких частотах.

### 9.1.1. Релаксационный характер дипольной поляризации

Дипольная, или тепловая поляризация, связанная с поворотом постоянных диполей во внешнем электрическом поле, имеет релаксационный характер, т. е. зависит от соотношения времен воздействия (или частоты электрического поля) и релаксации  $\tau$  (или температуры). Так же, как в случае механической релаксации (см. п. 5.4.3), при достаточно низких

температурах, когда время релаксации очень велико, тепловая поляризация при любых частотах поля не успевает развиваться, и диэлектрик ведет себя как неполярный. При этом развивается только деформационная поляризация. То же самое наблюдается при очень больших частотах. Поэтому диэлектрическая проницаемость при бесконечно большой частоте  $\epsilon_\infty$  имеет минимальное значение.

Наоборот, при очень высоких температурах или очень низких частотах тепловая поляризация полностью развивается, и диэлектрическая проницаемость при  $\omega = 0$  достигает максимальной статической величины  $\epsilon_0$ .

Для удобства математической обработки было введено понятие обобщенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , которая является комплексной функцией  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ :

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (9.6)$$

где  $i = \sqrt{-1}$ .

При условии, что установление ориентационного момента в электрическом поле происходит по экспоненциальному закону, вещественная ( $\epsilon'$ ) и мнимая ( $\epsilon''$ ) части обобщенной диэлектрической проницаемости могут быть выражены следующим образом:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9.7)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (9.8)$$

Из уравнения (9.7) следует, что при  $\omega = 0$   $\epsilon' = \epsilon_0$ , а при  $\omega = \infty$   $\epsilon' = \epsilon_\infty$ .

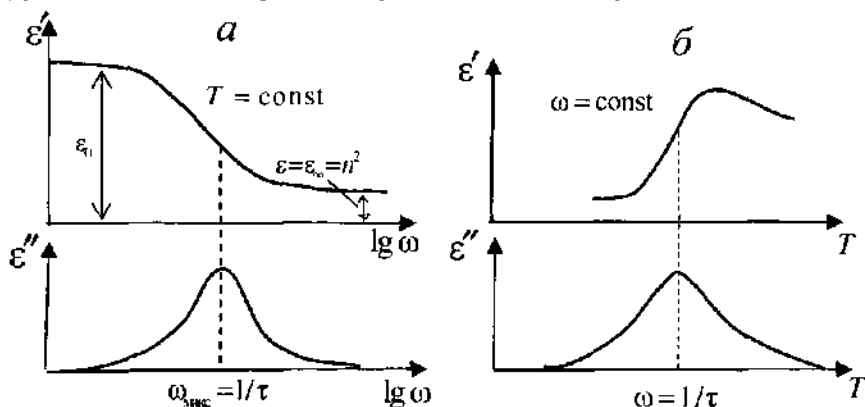


Рис. 9.2. Схематическое изображение зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты электрического поля (а) и от температуры (б).

В промежуточной области температур и частот величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  зависят от температуры и частоты поля, что отчетливо видно

из рис. 9.2. Так, кривая зависимости  $\varepsilon''$  от  $\lg \omega$  проходит через максимум, положение которого определяется из условия  $\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = 0$  и соответствует частоте  $\omega_{\text{макс}} = 1/\tau$ . При частоте  $\omega_{\text{макс}}$  на кривой  $\varepsilon' = f(\lg \omega)$  наблюдается перегиб.

Так как время релаксации дипольной поляризации зависит от температуры, то уравнения (9.7) и (9.8) содержат в неявном виде температурные зависимости  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ . Схематически зависимости  $\varepsilon' = f(T)$  и  $\varepsilon'' = f(T)$  изображены на рис. 9.2, б. В обоих случаях максимумы кривых  $\varepsilon''$  соответствуют условию  $\omega_{\text{макс}}\tau = 1$ .

Если подставить значение  $\omega_{\text{макс}}\tau = 1$  в уравнения (9.7) и (9.8), то получим значения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  в области максимума кривой  $\varepsilon'' = f(\lg \omega)$ :

$$\varepsilon'_{\text{макс}} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty}}{2} \quad (9.9)$$

$$\varepsilon''_{\text{макс}} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2} \quad (9.10)$$

Характерной особенностью полимеров является независимое движение отрезков цепи, состоящих из большого числа повторяющихся звеньев (сегментов). Кроме движения сегментов в полимерах осуществляется движение более мелких и более подвижных кинетических единиц. Такими кинетически независимыми единицами могут быть боковые цепи или отдельные группы атомов, например полярные заместители. Время релаксации ориентационного момента таких групп меньше времени релаксации сегментов главной цепи, поэтому они могут сохранять подвижность при более низких температурах, при которых сегменты ее практически уже не проявляют.

Если полимер, содержащий полярные группы, поместить в электрическое поле, при определенных соотношениях времен релаксации и частоты поля наблюдается ориентация сегментов и более мелких кинетических единиц, что обуславливает определенные значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

Для всех полимеров установлено два типа диэлектрических потерь [2, 3, 9]. Первый тип диэлектрических потерь, называемых *дипольно-сегментальными* \*, связан с ориентационными поворотами полярных звеньев макромолекулы в условиях, когда возможно сегментальное движение, т. е. в высокоэластическом состоянии (выше  $T_g$  полимера). Второй тип — *дипольно-групповые потери* \*\* — обусловлены ориентацией самих полярных групп. Этот вид потерь может проявляться и ниже  $T_g$  полимера, т. е. в стеклообразном состоянии.

\* Дипольно-сегментальные потери часто обозначают буквой  $\alpha$ .

\*\* Дипольно-групповые потери часто обозначают буквами  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .



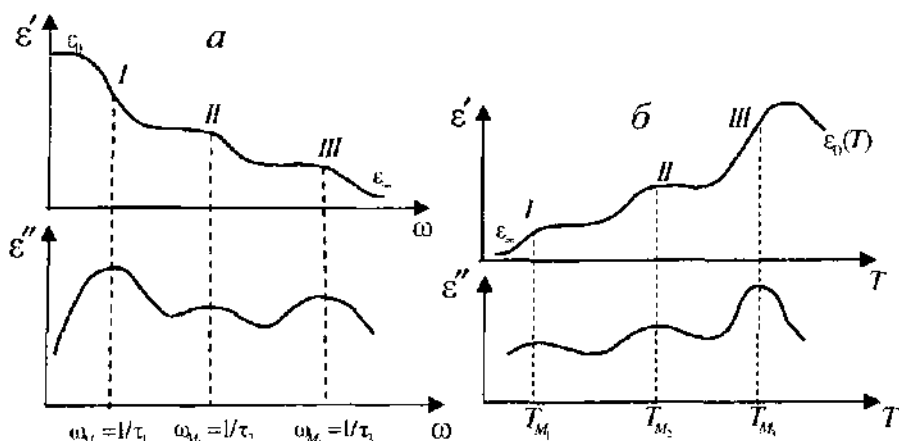
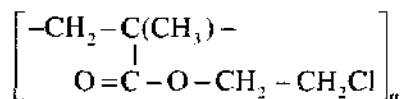


Рис. 9.3. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от циклической частоты при  $T = \text{const}$  (а) и от температуры при  $\omega = \text{const}$  (б) для полимерного диэлектрика с тремя независимыми областями релаксации поляризации.

Если в боковой цепи полимера содержится полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разные времена релаксации, то на температурной или частотной зависимостях  $\lg \delta$  наблюдается два максимума дипольно-групповых потерь. Например, в боковых цепях поли- $\beta$ -хлорэтилметакрилата



имеются полярные группы  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$ , разделенные одной метиленовой группой. Один максимум дипольно-групповых потерь обусловлен подвижностью диполя  $\text{C}-\text{Cl}$ , другой – присутствием полярной группы  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ .

На рис. 9.3, а схематически показаны зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты поля при определенной температуре, характерные для полимеров, у которых наблюдается одна область дипольно-сегментальных и две области дипольно-групповых потерь. Зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от температуры при определенной частоте для таких же полимеров представлена на рис. 9.3, б.

Дипольно-сегментальные потери наблюдаются в области перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Поэтому метод измерения диэлектрической поляризации может быть применен для определения температуры стеклования полимера. Два остальных максимума лежат в области температур ниже  $T_g$  и по абсолютной

величине они, как правило, меньше максимума дипольно-сегментальных потерь.

Типичный вид зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  дипольно-сегментальных потерь от линейной частоты и температуры представлен на рис. 9.4. Чем больше частота поля, тем выше температура, при которой полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Чем выше температура, тем больше сдвинут максимум  $\epsilon''$  или  $\operatorname{tg} \delta$  в сторону больших частот.

Максимальные значения  $\operatorname{tg} \delta$  дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь некоторых полярных и неполярных полимеров приведены в табл. 9.2.

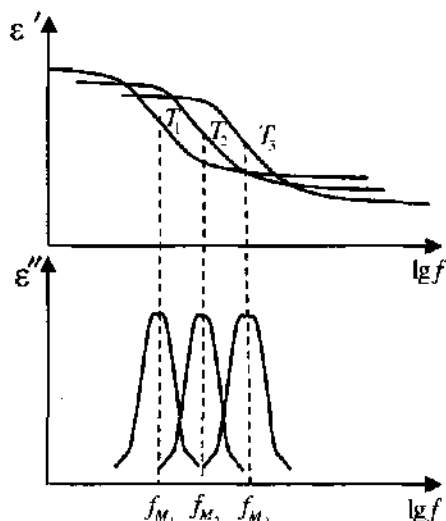


Рис. 9.4. Типичный вид зависимости  $\epsilon'$  и коэффициента потерь  $\epsilon''$  от частоты и температуры ( $T_3 > T_2 > T_1$ ).

Таблица 9.2. Значение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь некоторых полярных и неполярных полимеров (при  $10^3$  Гц)

| Полимер                   | Дипольно-сегментальные потери | Дипольно-групповые потери          |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Полистирол                | $3 \cdot 10^{-4}$             | —                                  |
| Полиэтилен                | $3 \cdot 10^{-4}$             | —                                  |
| Поливинилкарбазол         | $1 \cdot 10^{-3}$             | —                                  |
| Поливинилацетат           | $3 \cdot 10^{-1}$             | $2 \cdot 10^{-3}$                  |
| Полиметилметакрилат       | $3 \cdot 10^{-2}$             | $7 \cdot 10^{-2}$                  |
| Полиэтилметакрилат        | $8 \cdot 10^{-2}$             | $6 \cdot 10^{-2}$                  |
| Полиизопропилметакрилат   | $8 \cdot 10^{-2}$             | $2,5 \cdot 10^{-2}$                |
| Полиметилакрилат          | $10 \cdot 10^{-2}$            | $2,7 \cdot 10^{-2}$                |
| Поли-л-хлорстирол         | $5 \cdot 10^{-1}$             | —                                  |
| Поли-β-хлорэтилакрилат    | $9 \cdot 10^{-2}$             | $4 \cdot 10^{-2}$                  |
| Поли-β-хлорэтилметакрилат | $7 \cdot 10^{-2}$             | $3 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-2}$ |

Из таблицы видно, что наименьшими значениями  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  обладают неполярные полимеры полиэтилен и полистирол — высокочастотные полимерные диэлектрики.

### 9.1.2. Время релаксации и энергия активации процесса диэлектрической поляризации

Исследование температурно-частотной зависимости фактора диэлектрических потерь позволяет оценить время релаксации ориентационного момента в высокоэластическом и стеклообразном состояниях.

Используя соотношение

$$\omega_{\text{макс}} \tau = 2\pi f_{\text{макс}} \tau = 1 \quad (9.11)$$

(где  $f_{\text{макс}}$  — линейная частота поля, при которой  $\lg \delta$  проходит через максимум при постоянной температуре), для не слишком полярных полимеров, т. е. если  $\sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty} \approx 1$ , можно определить время релаксации  $\tau$  соответствующей кинетической единицы непосредственно из кривой зависимости ( $\lg \delta = f(\omega)$ ).

Наименьшие времена релаксации дипольной поляризации свойственны низкомолекулярным жидкостям и разбавленным растворам полимеров. Так, при 50°C время релаксации пропилового и изобутилового спиртов составляет  $2 \cdot 10^{-10}$  с, а глицерина —  $6 \cdot 10^{-7}$  с. Большие значения  $\tau$  характерны для дипольно-групповых и еще более высокие — для дипольно-сегментальных потерь. При температурах, примерно на 50°C превышающих  $T_g$  полимера, значения  $\tau$  дипольно-групповых потерь близки к значениям  $\tau$  низкомолекулярных жидкостей. Например, при 50°C, т. е. при температуре на 43°C выше  $T_g$  полиметилакрилата,  $\tau$  дипольно-групповых потерь равно  $5 \cdot 10^{-9}$  с. Но при температуре примерно на 50°C ниже  $T_g$  время релаксации дипольно-групповых потерь ПМА составляет  $2 \cdot 10^{-7}$  с, полиметилметакрилата —  $6 \cdot 10^{-4}$  с, полиизопропилметакрилата —  $2 \cdot 10^{-3}$  с. Время релаксации дипольно-сегментальных потерь при температурах, близких к  $T_g$ , имеет порядок  $10^{-1}$  с. С повышением температуры оно уменьшается. При  $T > T_g$  на 50°C  $\tau$  дипольно-сегментальных потерь полиметилакрилата равно  $2 \cdot 10^{-5}$  с.

Время релаксации, определенное по уравнению (9.11), является наимвероятнейшим временем релаксации, так как фактически каждый полимер обладает набором, или спектром времен релаксации, обусловленным набором структурных единиц различной подвижности.

Уравнения (9.7) и (9.8) можно записать в виде, соответствующем уравнению окружности:

$$\left( \epsilon' - \frac{\epsilon_0 + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (9.12)$$

При построении зависимости  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  согласно уравнению (9.12), получают полуокружность — так называемую круговую диа-

грамму, радиус которой  $R = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2$ , т. е. равен  $\epsilon''_{\text{макс}}$ , а центр лежит на оси абсцисс и имеет координату  $(\epsilon_0 + \epsilon_\infty)/2$ . Отношение  $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty)$  для каждой точки окружности есть величина постоянная, равная  $\omega\tau$ . Это легко показать, поделив уравнение (9.8) на уравнение (9.7). С другой стороны,  $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty) = V/U$  (рис. 9.5). Следовательно, определив это отношение и зная частоту, при которой найдены значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , по уравнению  $\omega\tau = V/U$  можно рассчитать  $\tau$ .

Уравнения (9.7) и (9.8) лишь приближенно описывают зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты в каждой из областей дипольных потерь реальных полимеров. Обычно зависимость  $\epsilon' = f(\omega)$  оказывается более пологой, чем построенная по уравнению (9.7), а значения  $\epsilon$  в максимуме ниже, область  $\epsilon'_{\text{макс}}$  растянута на больший диапазон частот, чем предсказывает формула (9.8), и может быть несимметричной. Круговые диаграммы приобретают форму сегмента круга, часто искаженного, причем центр соответствующей ему окружности располагается ниже оси абсцисс. Расхождение между формулами (9.7) и (9.8) и реальным поведением полимеров в той или иной степени удается устранить путем введения в рассмотрение набора времен релаксации. Угол  $\alpha\pi/2$ , образованный двумя радиусами новой окружности, опирающимися на хорду, соединяющую точки  $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon_0$ , является мерой ширины спектра времен релаксации. Параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  может принимать значения от 0 до 1, причем  $\alpha = 0$  соответствует формулам (9.7) и (9.8), т. е. наличию только одного времени релаксации, а  $\alpha = 1$  — бесконечно широкому набору времен.

На основании изучения температурно-частотной зависимости можно рассчитать энергию активации процесса дипольной поляризации  $\Delta U_{\text{дип}}$  по уравнению:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U_{\text{дип}} / RT} \quad (9.13)$$

После логарифмирования уравнения (9.13) получаем:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U_{\text{дип}}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9.14)$$

или, в согласии с уравнением (9.11),

$$\lg f_{\text{макс}} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U_{\text{дип}}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9.15)$$

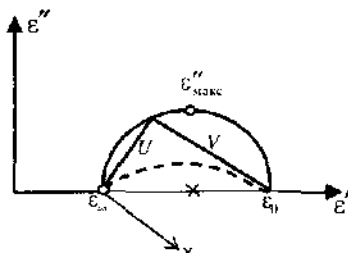


Рис. 9.5. Круговая диаграмма.

Для расчета  $\Delta U_{\text{дип}}$  определяют наивероятнейшее время релаксации для нескольких температур и строят график зависимости  $\lg \tau$  или  $\lg f_{\text{макс}}$  от обратной температуры.

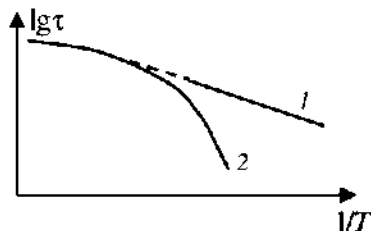


Рис. 9.6. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры:

1 – дипольно-групповые потери;  
2 – дипольно-сегментальные потери.

Согласно уравнениям (9.14) и (9.15), эти зависимости должны выражаться прямыми линиями, что обычно наблюдается для узкого диапазона температур (рис. 9.6). Из наклона этих прямых и рассчитывают  $\Delta U_{\text{дип}}$ . Экстраполяция прямой к  $1/T = 0$  ( $T \rightarrow \infty$ ) должна дать отрезок, равный  $\lg \tau_0$ .

Значения  $\tau_0$ , полученные таким способом, для дипольно-групповых потерь обычно находятся в пределах  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с, т. е. имеют разумный смысл времени тепловых колебаний атомов. При этом  $\Delta U = 42$ – $50$  кДж/моль. Для дипольно-сегментальных потерь обычно получают значения  $\tau_0 = 10^{-30}$ – $10^{-50}$  с, что не имеет физического смысла. Поэтому энергию активации, рассчитанную из наклона таких прямых и имеющую значения от 167 до 585 кДж/моль, называют «кажущейся» энергией активации. Однако такие значения получаются вследствие экстраполяции прямых, полученных в очень узком диапазоне температур. В действительности при более высоких температурах вместо двух отдельных процессов – дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь – наблюдается единый процесс релаксации поляризации. При этом кривые 1 и 2 сливаются в одну (рис. 9.6) и при экстраполяции получают значения  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с. Следовательно, в более широком диапазоне температур значения  $\Delta U_{\text{дип}}$  оказываются зависящими от температуры, уменьшаясь с ее повышением.

Большие значения энергии активации поляризации, полученные при более низких температурах, отражают кооперативность сегментального движения.

Многие исследователи применяют для расчета активационных параметров процесса диэлектрической поляризации уравнение теории абсолютных скоростей химических реакций (см. п. 8.3.2)

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta G_{\text{дип}}/RT} \equiv \tau_0 e^{-\Delta S_{\text{дип}}/R} e^{\Delta H_{\text{дип}}/RT} \quad (9.16)$$

где  $\Delta G_{\text{дип}}$ ,  $\Delta H_{\text{дип}}$  и  $\Delta S_{\text{дип}}$  – свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия активации диэлектрической поляризации.

Логарифмируя уравнение (9.16) получим

$$\lg \tau = \lg \tau_0 - \frac{\Delta S_{\text{дип}}}{R} + \frac{\Delta H_{\text{дип}}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9.17)$$

Из уравнения (9.16) следует, что

$$\Delta G_{\text{дип}} = 2,303RT \lg \frac{\tau}{\tau_0} \quad (9.18)$$

Задаваясь значением  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с, рассчитывают  $\Delta G_{\text{дип}}$ ; из графика зависимости  $\lg \tau = f(1/T)$  определяют  $\Delta H_{\text{дип}}$  и по их разности  $\Delta S_{\text{дип}}$ .

## 9.2. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Дипольные потери в полимерах  $\sim \lg \delta_{\text{max}}$  и наименее вероятнейшие времена релаксации определяются химическим строением повторяющейся в цепи мономерной единицы, которое оказывает влияние на внутри- и межмолекулярные взаимодействия, а следовательно, на подвижность звеньев и время релаксации. Чем сильнее внутри- и межмолекулярные взаимодействия, тем менее подвижны звенья, тем выше температура, при которой наблюдается максимум  $\lg \delta$ , и тем больше время релаксации. Сильное влияние оказывают природа и число полярных групп, размеры заместителей, изомерия бокового радикала, стерические факторы и т. д. Так, уменьшение межмолекулярного взаимодействия может быть следствием введения в боковую цепь больших по размеру углеводородных (алкильных) радикалов.

Влияние размера алкильного радикала на  $\lg \delta$  было изучено на примере ряда полиалкилметакрилатов [10], поливинилацетатов [11, 12], полиалкил- $\alpha$ -хлоракрилатов [9], полиалкилакрилатов [3].

Во всех случаях с увеличением длины алкильного радикала  $\lg \delta_{\text{max}}$  дипольно-сегментальных потерь смещается в сторону более низких температур (рис. 9.7). Одновременно с этим зависимости  $\lg f_{\text{max}} = f(1/T)$  также смещаются в сторону более низких температур. Это значит, что с понижением концентрации полярных групп в полимерной цепи время релаксации ориентационного момента уменьшается.

Удлинение алкильного радикала не влияет на время релаксации дипольно-групповых потерь, по крайней мере для двух-трех первых членов ряда полиалкилметакрилатов и полиалкил- $\alpha$ -хлоракрилатов. В гомологических рядах поливинилацетатов [11, 12], полиалкилакрилатов и поливинилацетата [3] с возрастанием номера гомолога происходит уменьшение температуры, при которой наблюдается  $\lg \delta_{\text{max}}$  дипольно-групповых потерь.

Введение в боковые цепи очень громоздких заместителей или увеличение разветвленности боковых цепей всегда резко снижает молекулярную подвижность.

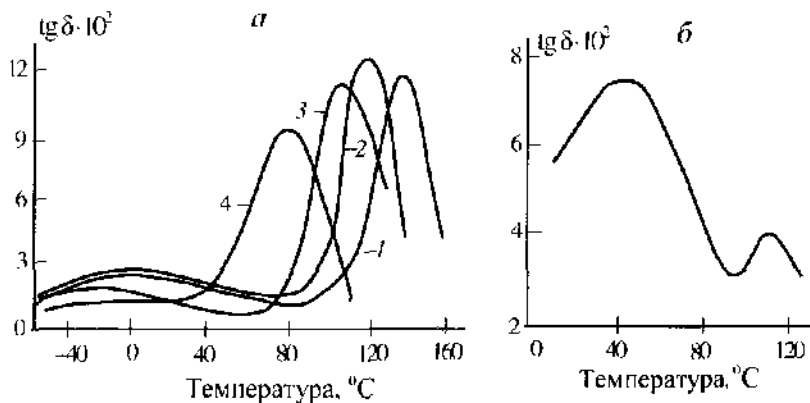


Рис. 9.7. Зависимость  $\lg \delta$  от температуры для некоторых ацеталей поливинилового спирта (а) и полиметилметакрилата (б): 1—этилаль; 2—пропилаль; 3—бутилаль; 4—октилаль.

При одинаковом объеме боковых заместителей важное значение имеет их полярность. При замене неполярной группы на полярную взаимодействие усиливается, и подвижность звеньев уменьшается; в результате время релаксации дипольно-сегментальных процессов увеличивается. Это отчетливо видно на рис. 9.8. При замене неполярной группы  $\text{CH}_3$ , присоединенной к главной цепи в  $\alpha$ -положении, на атом хлора происходит резкое изменение характера зависимости  $\lg \delta_{\text{макс}}$  от температуры. Наиболее ярко это проявляется для первых представителей ряда. Введение атома хлора вызывает сильное увеличение  $\lg \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь, тогда как величина дипольно-групповых потерь заметно не изменяется. В результате уже для первого представителя ряда — полиметил- $\alpha$ -хлоракрилата — величина  $\lg \delta$  в области максимума дипольно-групповых потерь в несколько раз ниже  $\lg \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь, хотя для полиметилметакрилата наблюдается обратное соотношение этих величин (рис. 9.7, б). Времена релаксации обоих процессов при введении атома хлора в  $\alpha$ -положение увеличиваются, о чем свидетельствует сдвиг положения  $\lg \delta_{\text{макс}}$  в область более высоких температур.

Если атом хлора находится не в  $\alpha$ -положении, а на конце боковой цепи, то, как уже упоминалось, наблюдаются два максимума дипольно-групповых потерь. Таким образом, характер зависимости  $\lg \delta = f(T)$  определяется не только числом полярных групп, но и их положением.

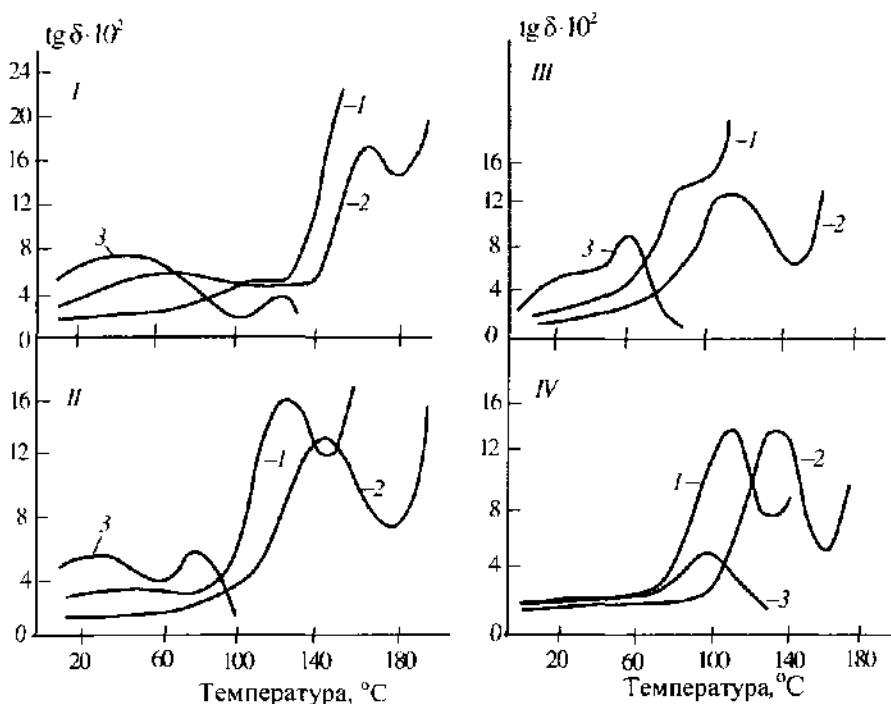
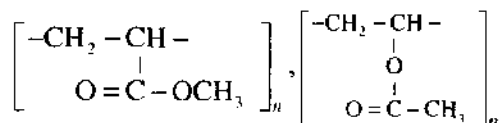


Рис. 9.8. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для полимерных алкил- $\alpha$ -хлоракрилатов (I – метил- $\alpha$ -хлоракрилат; II – этил-; III – пропил-; IV – изобутил- $\alpha$ -хлоракрилат); 1 – при 20 Гц; 2 – при 400 Гц; 3 – та же зависимость для полиалкил-метакрилата при 20 Гц.

Влияние изомерии звена на диэлектрические свойства полимера исследовано на примере полиметилакрилата и поливинилацетата



Как видно из формул этих веществ, их боковые цепочки различаются способом присоединения эфирного кислорода. Значения  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь и  $\tau$  для поливинилацетата больше, чем для полиметилакрилата. Характеристики дипольно-групповых процессов для этих полимеров – максимальные значения  $\operatorname{tg} \delta$  и времена релаксации – также существенно различаются. Так, величина  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  дипольно-групповых потерь в полиметилакрилате почти в 7 раз больше, чем в поливинилацетате, хотя максимум располагается на 60°C ниже.



### 9.2.1. Диэлектрические потери сополимеров

Свойства статистических сополимеров зависят от строения мономерных звеньев и от их количественного соотношения. Влияние этих факторов сказывается и на диэлектрических свойствах сополимеров [14, 15].

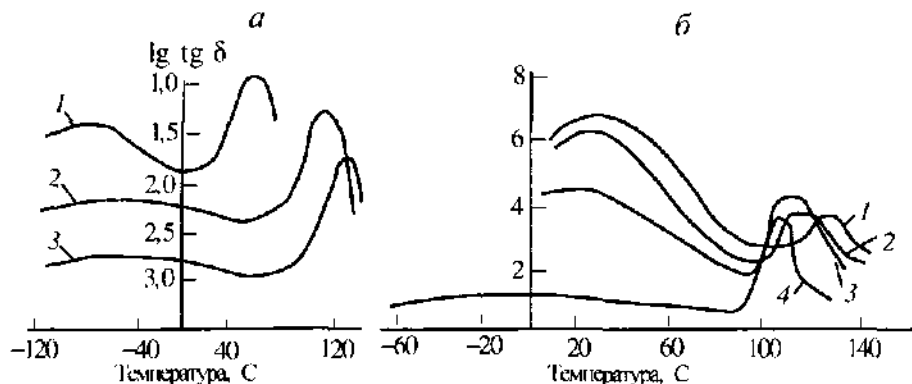


Рис. 9.9. Температурная зависимость  $\lg \delta$  сополимеров метилакрилата и метилметакрилата со стиролом:

а – сополимер МА – стирол,  $10^3$  Гц [1 – 100:0% (мол.); 2 – 40:60; 3 – 14:86];

б – сополимер ММА – стирол, 20 Гц [1 – 100:0% (мол.); 2 – 93:7; 3 – 81:19; 4 – 24:76].

На рис. 9.9 представлена температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для сополимеров метилакрилата (МА) и метилметакрилата (ММА) со стиролом. Эти сополимеры отличаются друг от друга только наличием в молекуле одного из них метильных групп в  $\alpha$ -положении, что существенно влияет на их свойства. В данном интервале температур для всех образцов наблюдаются две области дипольных потерь, где значение  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через максимум. Диэлектрические потери при температурах ниже  $T_g$  полимера следует отнести к дипольно-групповым, а те, которые наблюдаются выше  $T_g$ , – к дипольно-сегментальным.

Как следует из рис. 9.9, дипольно-групповые потери в обоих случаях монотонно возрастают с увеличением содержания полярного компонента. При этом изменение соотношения компонентов в сополимере МА–стирол не вызывает смещения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  по оси температур, а для сополимера ММА–стирол с увеличением содержания стирола  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  смещается в сторону более низких температур, т. е. времена релаксации дипольно-групповых потерь уменьшаются.

Еще больше различия в строении сополимеров проявляются при рассмотрении дипольно-сегментальных потерь. Так,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  сополимеров МА–стирол с увеличением доли полярного компонента возрастает монотонно, а для сополимера ММА–стирол изменяется по кривой с максимумом (рис. 9.10). Температура, отвечающая  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$

дипольно-сегментальных потерь, с увеличением содержания полярного компонента в сополимере МА-стирол изменяется монотонно, а для сополимера ММА-стирол – по кривой с минимумом.

Такое различие в поведении этих сополимеров объясняется одновременным влиянием на диэлектрические потери двух факторов – полярности заместителей и стерических затруднений. Метильные группы в  $\alpha$ -положении всегда увеличивают стерические препятствия вращению звеньев (см. п. 2.4.2). Поэтому уменьшение количества метильных групп (увеличение содержания стирола), несмотря на уменьшение числа полярных групп, облегчает ориентацию звеньев, и значение  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  возрастает. При содержании стирола, примерно равном 50% (мол.), начинает проявляться влияние фактора полярности: уменьшается число диполей в единице объема, приводящее к понижению диэлектрических потерь.

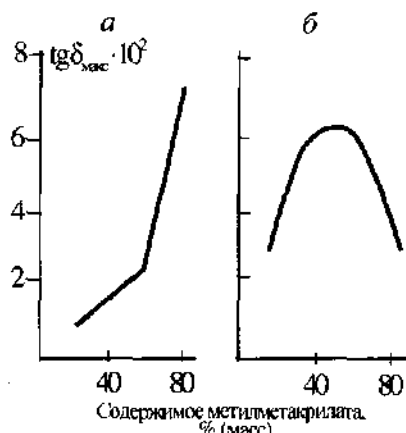


Рис. 9.10. Зависимость  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  от соотношения метилметакрилата и стирола в сополимере:

а – дипольно-групповые потери при 400 Гц;  
б – дипольно-сегментальные потери при 20 Гц.

### 9.2.2. Влияние стереорегулярности на диэлектрические потери

Наличие в макромолекуле участков синдиотактического или изотактического строения, их протяженность и количественное соотношение существенно влияют на подвижность сегментов и групп, а следовательно, и на диэлектрические характеристики полимера [16].

На рис. 9.11 приведена температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  изотактического (1), синдиотактического (2) и атактического (3) образцов полиметилметакрилата. Из рисунка видно, что температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  дипольных потерь синдиотактического и атактического полиметилметакрилата в широком интервале температур почти полностью совпадают. Для образцов синдиотактического полимера наблюдается лишь некоторый сдвиг области дипольно-сегментальных потерь в сторону более высоких температур, что свидетельствует о большей затрудненности движения сегментов цепи синдиотактического полимера по сравнению с атактическим и согласуется с повышенным значением  $T_g$  этого полимера. Поэтому можно считать, что времена релаксации дипольно-группового процесса, связанные с подвижностью

боковых цепей, практически одинаковы для синдио- и атактического полиметилметакрилата.

Совершенно иной характер имеет температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для изотактического полиметилметакрилата. Если для атактического полимера характерно наличие широкой области дипольно-групповых потерь,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  которых более чем вдвое превышает  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-сегментальных потерь, то в данном случае наблюдается резкое «перераспределение» максимальных значений потерь обоих типов. Как и для многих других полимеров винилового ряда,  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  изотактического полиметилметакрилата значительно выше для дипольно-сегментальных потерь, чем для дипольно-групповых. По характеру температурно-частотных зависимостей  $\operatorname{tg} \delta$  для полиметилметакрилата можно качественно определить размер участков, имеющих изотактическое строение.

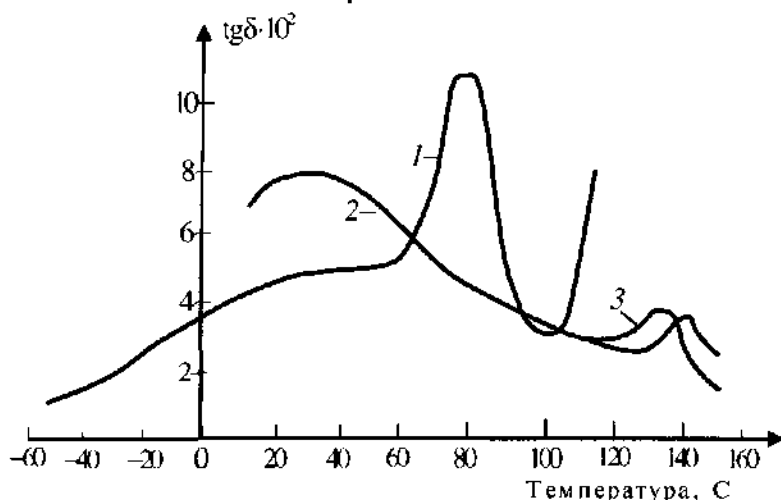


Рис. 9.11. Температурная зависимость стереорегулярных образцов полиметилметакрилата при 20 Гц:

1 — изотактический; 2 — синдиотактический; 3 — атактический.

В полимерах стереоблочного строения наблюдаются две области  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  дипольно-групповых потерь, которые соответствуют движению кинетических групп в синдио- и изотактических участках макромолекулы. Положение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  одной из областей совпадает с таковым для полностью синдиотактического полимера, а положение другой — с температурно-частотными координатами  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  полностью изотактического образца [16].

### 9.2.3. Влияние кристаллизации на диэлектрические потери

Изложенные в настоящей главе закономерности относились к аморфным полимерам, однако все сказанное справедливо и для кри-

сталлических полимеров, в которых картина несколько усложняется в связи с затрудненностью ориентации диполей в кристаллических областях.

Существенное значение имеют не только степени кристалличности полимера, но и размер [17], дефектность, тип кристаллических образований [18]. При увеличении степени кристалличности полимера снижается электропроводность, возрастает пробивная напряженность. Если степень кристалличности полимера высока, дипольно-сегментальных потерь, связанных с движением сегментов макромолекул в аморфных частях, может и не быть (например, в полиэтилене). Возможно появление релаксационной области дипольных потерь, обусловленных движением цепей внутри кристаллических образований, например внутри ламелей.

Для каждой из кристаллических модификаций характерны свои величины  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  или  $\epsilon''_{\text{макс}}$  и времен релаксации  $\tau$ . При более низких температурах наблюдаются дипольные потери, связанные с движением полярных групп или коротких участков макромолекулы в аморфных областях или вблизи границы кристаллического образования. Соответствующие процессы часто обозначают  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и т. д.

#### 9.2.4. Прочие факторы, влияющие на диэлектрические потери

Дипольно-сегментальные и дипольно-групповые потери в полимерах связаны с подвижностью кинетических единиц макромолекулярной цепи. Поэтому факторы, определяющие молекулярную подвижность, оказывают влияние и на диэлектрические потери в полимерах. К ним относятся: ориентация полимерных цепей, сшивание цепей, давление, действие низкомолекулярных примесей, в частности пластификаторов [19–22].

Растяжение полимера может приводить как к увеличению, так и к уменьшению времени релаксации дипольно-сегментальных потерь – в зависимости от того, происходит ли при растяжении уплотнение или разрыхление упаковки макромолекул.

Поперечное сшивание макромолекул всегда уменьшает подвижность сегментов и увеличивает время релаксации дипольно-сегментальных потерь. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь от температуры определяется длиной поперечных сшивающих связей и расстоянием между ними. В качестве примера можно привести сдвиг  $\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь в сторону более высоких температур, который наблюдается при увеличении степени вулканизации натурального каучука, поперечного сшивания эпоксидных смол и др.

Давление оказывает влияние на времена релаксации процессов, в которых межмолекулярные взаимодействия играют важную роль. Так, повышение давления значительно увеличивает времена релаксации дипольно-сегментальных потерь и в меньшей степени – дипольно-групповых.

Влияние пластификаторов на диэлектрические потери в полимерах будет рассмотрено в гл. 16.

### 9.3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПОЛИМЕРОВ

Взаимосвязь между обобщенной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , поляризацией  $P$ , частотой поля  $\omega$  и временем релаксации  $\tau$  для 1 моля полярного газа выражается уравнением [5]:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left[ \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT(1 + i\omega\tau)} \right] \quad (9.19)$$

где  $M$  – масса 1 моля;  $d$  – плотность;  $N_A$  – число Авогадро;  $\alpha$  – поляризуемость;  $\mu_0$  – постоянный дипольный момент.

Из уравнения видно, что от частоты поля и времени релаксации зависит только ориентационная поляризация (второй член). При  $\omega\tau \gg 1$  второй член уравнения становится исчезающе малым (очень велик знаменатель). Тогда общая поляризация равна деформационной поляризации  $P = 4/3 \pi N_A \alpha$  и  $\epsilon = \epsilon_\infty = n^2$ , где  $n$  – показатель преломления.

При  $\omega\tau \ll 1$  общая поляризация выражается уравнением:

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \left( \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (9.20)$$

**Дипольные моменты низкомолекулярных веществ.** Исследование диэлектрической поляризации вещества позволяет определить дипольный момент  $\mu_0$  его молекул, связанный с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  уравнением (9.20). По величине дипольного момента можно судить о симметрии зарядов в молекуле, наличии изомерии, о расположении радикалов в сложных органических соединениях, т. е. охарактеризовать стереохимическую структуру молекулы. Определение дипольных моментов проводят обычно в газе или в растворе полярного вещества в неполярном растворителе, где при бесконечном разбавлении можно исключить взаимодействие полярных молекул друг с другом. Для раствора уравнение (9.20) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} (M_1 x_1 + M_2 x_2) = \frac{4}{3} \pi N_A \left( x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2 + x_2 \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (9.21)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – массы 1 моля;  $x_1$  и  $x_2$  – их молярные доли;  $N_A$  – число Авогадро;  $\alpha$  – поляризуемость.

Уравнение (9.21) можно записать в более общей форме:

$$P_{1,2} = x_1 P_1 + x_2 P_2 \quad (9.22)$$

где  $P_{1,2}$ ,  $P_1$  и  $P_2$  – поляризация раствора, растворителя и растворенного вещества.

Практически определяют (путем измерения диэлектрической проницаемости) поляризацию раствора в зависимости от концентрации растворенного вещества и экстраполируют к нулевой концентрации, т. е. получают поляризацию полярного вещества при бесконечном разбавлении  $P_{2\infty}$ . В этом случае дипольный момент вычисляется по формуле

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{P_{2\infty} - P_1}{4\pi N_A}} \sqrt{9kT} \quad (9.23)$$

Поскольку уравнение (9.19), а следовательно, и уравнения (9.21) и (9.23) применимы только для полярных газов и растворов полярных веществ в неполярных растворителях, при исследовании полярных жидкостей и других систем, в которых имеется молекулярное взаимодействие, следует пользоваться более строгим уравнением, выведенным на основании статистической теории поляризации, которая учитывает взаимодействия дальнего порядка между ближайшими соседями. В этом случае рекомендуется применять следующее уравнение:

$$(\epsilon - n^2) = \frac{4\pi N_A}{V} \cdot \frac{\epsilon}{2\epsilon + n^2} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{\mu_{\text{эф}}^2}{kT} \quad (9.24)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $n$  – показатель преломления;  $V$  – молярный объем;  $N_A$  – число Авогадро;  $\mu_{\text{эф}}$  – эффективный дипольный момент.

Величина  $\mu_{\text{эф}}$  в уравнении (9.24) отличается от  $\mu_0$  в уравнении (9.21). Различие обусловлено тем, что дипольные моменты в системах, в которых имеется межмолекулярное взаимодействие, не равны дипольным моментам изолированной молекулы вследствие взаимодействия между ближайшими соседями.

Соотношение между величинами  $\mu_0$  и  $\mu_{\text{эф}}$  в общем виде может быть записано в форме

$$\mu_{\text{эф}}^2 = \mu_0^2 g \quad (9.25)$$

где  $g$  – корреляционный параметр, учитывающий межмолекулярное взаимодействие ближнего порядка.

Параметр  $g$  зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия и числа ближайших молекул. В статистической теории поляризации [7] показана связь между этими величинами:

$$g = 1 + z \overline{\cos \gamma} \quad (9.26)$$

где  $z$  — число ближайших молекул;  $\overline{\cos \gamma}$  — среднее значение косинуса угла между ними, величина которого определяется энергией взаимодействия между соседними молекулами  $\Delta U$  и взаимной ориентацией молекул  $\Delta r$ :

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{\int \cos \gamma e^{-U/kT} dr}{\int e^{-U/kT} dr}$$

Таким образом, корреляционный параметр  $g$  характеризует заторможенность вращения соседних молекул вследствие их взаимодействия. Величину  $g$  находят по уравнению (9.25) при сопоставлении значений эффективного дипольного момента  $\mu_{\text{эф}}$ , измеренного в конденсированной системе (например, в полярной жидкости), и дипольного момента в растворе, в котором исключается межмолекулярное взаимодействие полярных молекул;  $\mu_0$  определяется по уравнению (9.21).

В некоторых случаях по значению корреляционного параметра можно судить о взаимной ориентации диполей соседних молекул. Если в жидкости возможно такое расположение молекул, при котором их дипольные моменты антипараллельны, значение  $g$  меньше единицы; при параллельном расположении —  $g$  больше единицы. Следует отметить, что наибольшее отклонение значения корреляционного параметра от единицы наблюдается у соединений с водородными связями. Экспериментальные значения корреляционного параметра для некоторых соединений при 20°C приведены ниже\*:

|                        |     |                       |      |
|------------------------|-----|-----------------------|------|
| Метилловый спирт . . . | 3,0 | Бутиловый спирт . . . | 3,3  |
| Этиловый спирт . . .   | 3,1 | Бромистый бутил . . . | 0,76 |
| Пропиловый спирт . . . | 3,1 | Хлористый бутил . . . | 0,85 |

Из приведенных данных следует, что спирты характеризуются большими положительными значениями корреляционного параметра, обусловленными наличием водородных связей, что приводит к параллельной ориентации полярных групп. Корреляционный параметр для последних двух соединений меньше единицы, что свидетельствует об антипараллельном расположении полярных групп в бромистом и хлористом бутиле, приводящем к частичной компенсации дипольных моментов.

\* Значения корреляционного параметра рассчитаны по уравнению (9.25) [27].

Таким образом, исследование диэлектрической поляризации и дипольных моментов позволяет рассмотреть вопросы, связанные с межмолекулярным взаимодействием.

**Дипольные моменты макромолекул полимеров.** Дипольный момент макромолекулы полимера определяется не только стереохимической структурой мономерного звена, но и зависит от конформации цепи. На рис. 9.12 схематически изображена ориентация диполей в полимерной молекуле. Каждая конформация цепи характеризуется дипольным моментом, равным векторной сумме дипольных моментов полярных групп, распределенных вдоль цепи. Поэтому величина дипольного момента всей макромолекулы в первую очередь определяется конформационными свойствами полимерной цепи. В том случае, когда цепь характеризуется большой степенью жесткости, как это может иметь место в случае палочкообразных спиральных структур, макромолекула полимера должна ориентироваться в электрическом поле как единое целое. Суммарный дипольный момент такой макромолекулы определяется из соотношения

$$\bar{M}^2 = N^2 \mu_0^2 \quad (9.27)$$

где  $M$  – дипольный момент всей макромолекулы;  $\mu_0$  – дипольный момент мономерного звена;  $N$  – число звеньев цепи.

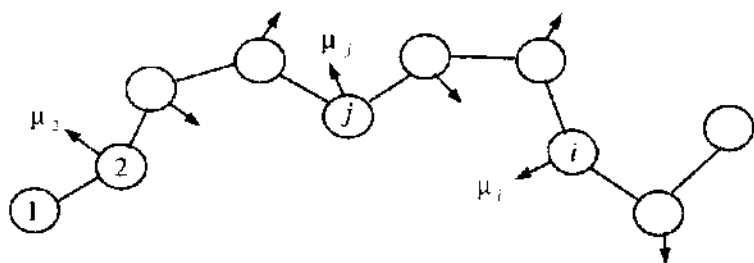


Рис. 9.12. Схематическое изображение ориентации дипольных моментов полярных звеньев в полимерной молекуле.

Для такого жесткого полимера с молекулярной массой  $10^5$ – $10^6$  следует ожидать аномально больших дипольных моментов по сравнению с низкомолекулярными веществами. Экспериментальное подтверждение этого предположения было получено при исследовании дипольных моментов синтетических полипептидов и полиизоцианатов [22]. Дипольные моменты подобных полимеров составляют  $10^3 D$ . В то же время для гибких полимерных клубков суммарные дипольные моменты макромолекул составляют величину порядка десятков дебаев при тех же молекулярных массах. Это объясняется тем, что в данном слу-



чае в электрическом поле ориентируются отдельные звенья цепи. Для гибких клубков со свободно сочлененными мономерными звеньями

$$\bar{M}^2 = N\mu_0^2 \quad (9.28)$$

Для реальных полимерных цепей ориентация полярных мономерных звеньев определяется заторможенностью внутреннего вращения в цепи [28], и дипольный момент всей макромолекулы определяется из соотношения

$$\bar{M}^2 = N\mu_{\text{эф}}^2 = N\mu_0^2 g \quad (9.29)$$

Эффективный дипольный момент мономерного звена полимерной цепи  $\mu_{\text{эф}}$  в общем виде является функцией параметров, характеризующих заторможенность внутреннего вращения в полимерной цепи. Относительной мерой заторможенности внутреннего вращения является значение  $g$  – корреляционного параметра:

$$g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_0^2 \quad (9.30)$$

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных соединений, в которых изолированная молекула характеризуется значением дипольного момента  $\mu_0$ , в полимерной цепи дипольный момент, отнесенный к одному звену, характеризуется эффективной величиной, определяющейся не только структурой звена, но и внутримолекулярными взаимодействиями. Поэтому в настоящее время при исследовании дипольных моментов полимеров в первую очередь рассматриваются вопросы, связанные с внутримолекулярным взаимодействием.

Особый интерес представляет исследование дипольных моментов полимеров в разбавленных растворах, где отсутствует взаимодействие между соседними молекулами. В этом случае при расчете дипольного момента следует применять уравнение (9.24), модифицированное для бесконечно разбавленного раствора, которое дает величину эффективного дипольного момента  $\mu_{\text{эф}}$ , отнесенного к звену полимерной цепи. Если при этом известно значение дипольного момента звена цепи полимера  $\mu_0$ , то можно определить величину корреляционного параметра  $g$ , характеризующего заторможенность вращения звеньев цепи полимера вследствие их взаимодействия.

Влияние заторможенности внутреннего вращения на дипольный момент было обнаружено при исследовании полимеров различной структуры. В табл. 9.3 приведены эффективные дипольные моменты, рассчитанные на мономерное звено некоторых полимеров, дипольные моменты соответствующих низкомолекулярных соединений и величины корреляционных параметров.

Таблица 9.3. Дипольные моменты и корреляционные параметры полимеров.

| Соединение                          | Температура, °C | Растворитель | Дипольный момент $\times 10^{30}$ Кл-м, | $g$  |
|-------------------------------------|-----------------|--------------|-----------------------------------------|------|
| Поливинилацетат                     | 20              | Бензол       | 5,53 (1,66)                             | 0,82 |
| Этилацетат                          |                 |              | 6,11 (1,83)                             |      |
| Поливинилизобутиловый эфир          | 25              | Бензол       | 3,56 (1,07)                             | 0,77 |
| Бутиловый эфир                      |                 |              | 4,07 (1,22)                             |      |
| Поли- <i>n</i> -хлорстирол          | 20              | Параксилон   | 4,70 (1,41)                             | 0,71 |
| <i>n</i> -Хлортилбензол             |                 |              | 5,56 (1,67)                             |      |
| Поливинилхлорид                     | 35              | Диоксан      | 5,77 (1,73)                             | 0,68 |
| Бутилхлорид                         |                 |              | 7,0 (2,10)                              |      |
| Полиметилметакрилат                 | 20              | Толуол       | 4,43 (1,33)                             | 0,61 |
| Метилловый эфир изомасляной кислоты |                 |              | 5,67 (1,70)                             |      |

Из приведенных в таблице данных видно, что дипольный момент низкомолекулярного соединения больше эффективного дипольного момента повторяющегося звена цепи полимера, что обуславливает значение  $g < 1$ . Значение  $g < 1$  характеризует определенную корреляцию в ориентации полярных групп, обусловленную внутримолекулярным взаимодействием в полимерах.

Большая чувствительность дипольных моментов к взаимодействию ближнего порядка проявляется и при исследовании стереорегулярных полимеров. Условия внутреннего вращения различаются в *изо*- и *синдиотактических* полимерах, что приводит к различным значениям эффективных дипольных моментов и величин  $g$ . Так, для *изотактического* поли-*трет*-бутилметакрилата  $\mu_{эф} = 1,73$ Д, а для *атактического*  $\mu_{эф} = 1,54$  Д [29].

Большой интерес представляет исследование дипольных моментов статистических сополимеров полярного мономера с неполярным. С изменением содержания полярного мономера в сополимере изменяется значение эффективного дипольного момента. На рис. 9.13 приведена зависимость эффективного дипольного момента сополимеров метилметакрилата со стиролом от их состава. Как видно из рисунка, эффективный ди-

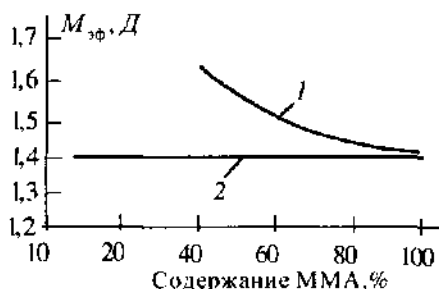


Рис. 9.13. Зависимость эффективного дипольного момента от состава сополимера метилметакрилата со стиролом: 1 — статистический; 2 — блокный.

дипольный момент, рассчитанный на полярное мономерное звено в сополимере, зависит от состава сополимера, увеличиваясь при уменьшении содержания полярного мономера. Это отражает изменение условий внутреннего вращения и ослабление взаимодействия полярных групп при разделении их неполярными звеньями. В то же время в отличие от статистических сополимеров дипольный момент блок-сополимеров не зависит от состава и остается равным дипольному моменту сомополимера. Это дает возможность при изучении сополимеров методом дипольных моментов получать информацию о статистическом чередовании звеньев или блочной микроструктуре цепи [30].

Помимо исследований дипольных моментов в растворе в настоящее время приводится расчет дипольных моментов по формуле (9.24) для полимеров при температурах выше температуры стеклования. Возможность такого рода оценки обусловлена наличием теорий поляризации, учитывающих межмолекулярное взаимодействие. Это позволяет при сопоставлении значений корреляционных параметров в растворе и в высокоэластическом состоянии получить некоторую информацию о межмолекулярном взаимодействии в полимерах. Ниже приведены параметры корреляции некоторых полимеров в растворе и в высокоэластическом состоянии:

|                               | $g$<br>в растворе | в высокоэластическом состоянии |
|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| Полиметилметакрилат . . . . . | 0,61              | 0,7                            |
| Поливинилацетат . . . . .     | 0,82              | 0,8                            |
| Полиметилакрилат . . . . .    | 0,79              | 0,7                            |

Хотя точность определения дипольных моментов и соответственно параметров корреляции в растворе значительно выше, чем в высокоэластическом состоянии, примерное равенство корреляционных параметров в растворе и при температурах выше температуры стеклования указывает на определяющее влияние внутримолекулярного взаимодействия в макромолекулах на высокоэластические свойства полимеров.

#### 9.4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Большой интерес с практической и научной точек зрения представляют гребнеобразные *жидкокристаллические* (ЖК) *полимеры* (см. п. 15. 4). Их макромолекулы содержат длинные боковые ответвления, в состав которых входят *мезогенные группы*. Взаимодействия между этими группами

предопределяют образование ЖК-мезофазы (холестерической, смектической, нематической и др.) [31]. В таких полимерах мезогенные группы отделены от хребта макромолекулы гибкой развязкой и связаны с ней только одним концом, поэтому мезогенные группы могут переориентироваться достаточно независимо от основной цепи. Это приводит к тому, что в высокоэластическом состоянии наряду с кооперативным  $\alpha$ -переходом, типичным для аморфных полимеров, наблюдается второй кооперативный  $\delta$ -процесс, обусловленный переориентацией мезогенных групп относительно короткой оси [32–36].

В области  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  обычно описывают в виде суммы двух эмпирических уравнений Гаврилиак–Негами [37]:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \sum_{k=1}^2 \text{Im} \left[ \frac{\Delta\epsilon_k}{\left\{ 1 + (i\omega\tau_{HN_k})^{\alpha_k} \right\}^{\beta_k}} \right] \quad (9.31)$$

где  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – частота переменного электрического (измерительного) поля,  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$  – инкремент диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_0 = \epsilon'$  при  $\omega \approx 0$  и  $\epsilon_\infty = \epsilon'$  при  $\omega \approx \infty$ );  $\alpha$  и  $\beta$  – расчетные параметры, отвечающие расширению и асимметрии распределения времен релаксации, соответственно;  $k$  означает в данном случае  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессы;  $\tau_{\text{макс}} = 1/2\pi f_{\text{макс}}$  – время релаксации,  $f_{\text{макс}}$  – частота, при которой  $\epsilon''$  проходит через максимум. Соотношение между  $\tau_{\text{макс}}$  и  $\tau_{HN}$  определяется формулой [38]:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{HN} \left[ \frac{\sin \frac{\pi(\alpha_{HN})\beta_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)}}{\sin \frac{\pi(\alpha_{HN})}{2(\beta_{HN} + 1)}} \right]^{1/\alpha_{HN}} \quad (9.32)$$

При разделении процессов учитывают также диэлектрические потери за счет проводимости,  $\epsilon''_\sigma = A\epsilon_0/\omega^S$ , где  $A$  – постоянная,  $S \leq 1$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

На рис. 9.14 приведены частотные зависимости  $\epsilon''$  для ПМА-9-ЦБ:

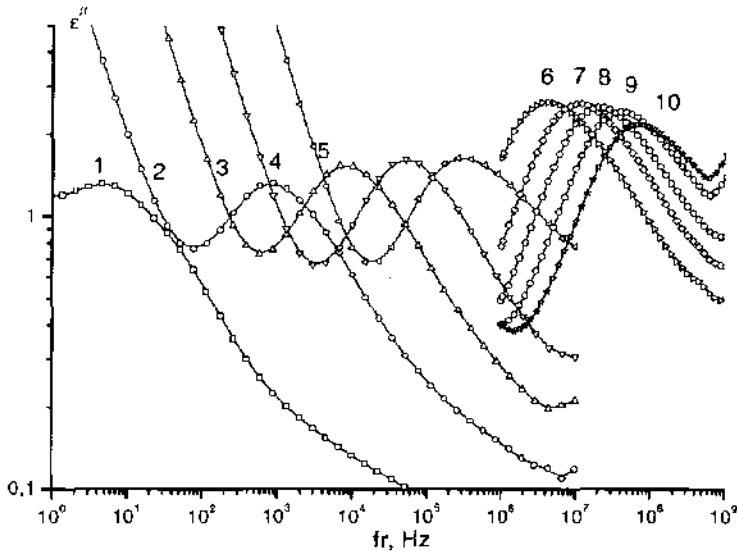
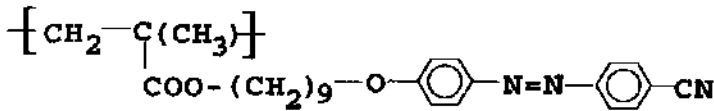


Рис. 9.14. Частотные зависимости  $\epsilon''$  для ПМА-9-ЦБ при 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5), 160 (6), 180 (7), 200 (8), 220 (9) и 240°C (10).

ПМА-9-ЦБ обладает смектической мезофазой (температура изотропизации  $T_{\text{из}}=164^\circ\text{C}$ , температура стеклования  $T_g=37^\circ\text{C}$ ) [39]. Пример разделения зависимости  $\epsilon'' = \varphi(f)$  при  $60^\circ\text{C}$  по формуле (9.31) на  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессы и вклад в  $\epsilon''$  за счет проводимости представлен на рис. 9.15.

Температурные зависимости времени релаксации,  $\tau_{\text{макс}}$ , в области  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов, рассчитанные по формулам (9.31) и (9.32) для ПМА-9-ЦБ, даны на рис. 9.16. Видно, что зависимости  $-\log \tau_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$  в ЖК-состоянии для обоих процессов нелинейны и хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля [40], отвечающим кооперативным типам движения:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_0 \exp \left( \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (9.33)$$

где  $\tau_0$ ,  $B$  и  $T_0$  – не зависящие от температуры параметры.

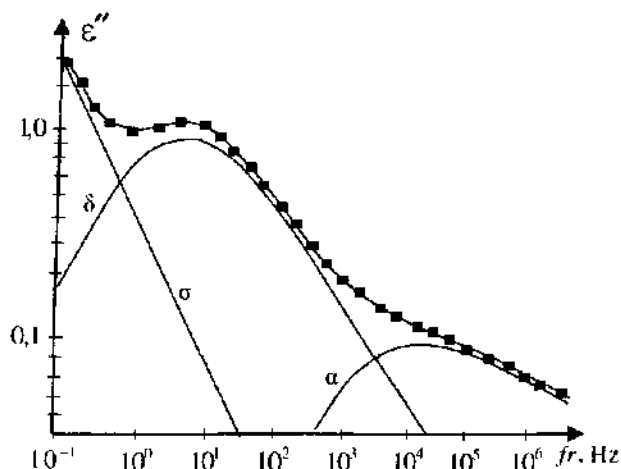


Рис. 9.15. Разделение частотной зависимости  $\epsilon''$  для ПМА-9-ЦБ при 60 С согласно уравнению (9.32) на  $\alpha$  и  $\delta$ -процессы и вклад за счет проводимости.

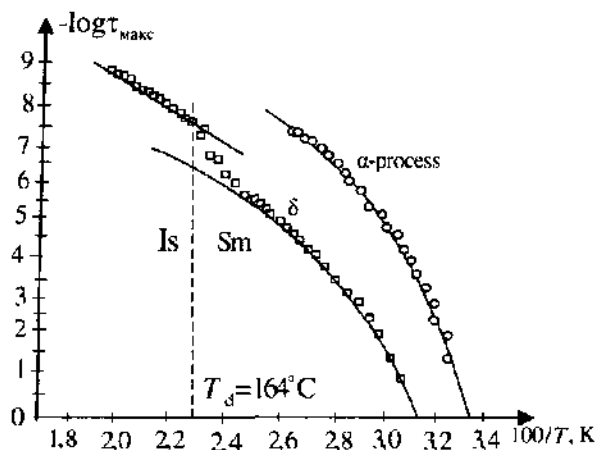


Рис. 9.16. Зависимости  $-\log\tau_{\max}$  от обратной температуры для ПМА-9-ЦБ в области  $\alpha$ - и  $\delta$ -процесса.

Для гребнеобразных ЖК-полимеров  $\delta$ -процесс наблюдается при температурах на 10–30°C выше, чем  $\alpha$ -процесс (рис. 9.16). Это закономерно, поскольку переориентация мезогенов вокруг короткой оси тре-

бует большого свободного объема и имеет место только в условиях сегментальной подвижности макромолекулы.

Для  $\delta$ -процесса при температуре изотропизации  $T_{из}$  происходит скачкообразное уменьшение времени релаксации и далее, в изотропном состоянии, зависимость  $-\log t_{\max} = \phi(1/T)$  становится линейной (рис. 9.16), что характерно для локальных мод молекулярной подвижности. Увеличение подвижности мезогенных групп и смена механизма их перероентации (от кооперативного в ЖК фазе к локальному в изотропном состоянии) при  $T_{из}$  обусловлены разрушением ЖК порядка и изменением условий внутреннего вращения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кобеко Н.П. Аморфные вещества. М.-Л., изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
2. Михайлов Г.Н., Борисова Т.И. Усп. физ. наук, 1964, т. 85, № 1, с. 63-79.
3. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. Anelastic Dielectric Effects in Polymeric Solids. L.-N.Y.-Sydney, John Wiley and Sons, 617 p.
4. Электрические свойства полимеров. Под ред. Б.И. Сажица. Л., «Химия», 1970. 376 с.
5. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.-Л., Гостехтеоретиздат, 1949. 500 с.
6. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М., Гостехтеоретиздат, 1958. 907 с.
7. Фредлих Г. Теория диэлектриков. Пер. с англ. Под ред. Г.И. Сканави. М., Издательский центр, 1960. 249 с.
8. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.-Л., изд-во АН СССР, 1955. 638 с.
9. Борисова Т.И., Михайлов Г.Н., Котон М.М. Высокомолекуляр. соед., 1969, А, т. 11, № 5, с. 1140-1144.
10. Михайлов Г.Н., Борисова Т.И. ЖТФ, 1958, т. 28, № 1, с. 137-142.
11. Арбузова И.А. и др. Высокомолекуляр. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 926-931.
12. Михайлов Г.Н., Борисова Т.И., Нигматходжаев А.С. Высокомолекуляр. соед., 1966, т. 8, № 6, с. 991-996.
13. Эрлих И.М., Шербак Н.Н. ЖТФ, 1955, т. 25, № 7, с. 1578-1583.
14. Михайлов Г.Н., Борисова Т.И. Высокомолекуляр. соед., 1969, А, т. 11, № 9, с. 1913-1918.
15. Михайлов Г. Н. и др., Высокомолекуляр. соед., 1967, А, т. 9, № 4, с. 778-783.
16. Михайлов Г.Н., Бурштейн Л.Л., Краснер Л.В. Высокомолекуляр. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 870-872.
17. Каргин В.А. и др. Высокомолекуляр. соед., 1967, А, т. 9, № 2, с. 295-298.
18. Каргин В.А. и др. Высокомолекуляр. соед., 1969, А, т. 11, с. 759-763.
19. Краснер Л.В. В кн.: Синтез, структура и свойства полимеров. Л., «Наука», 1970, с. 100-104.
20. Williams G., Edwards D.A. Trans. Farad. Soc., 1966, v. 62, № 5, p. 1329-1335.
21. Williams G. Trans. Farad. Soc., 1966, v. 62, № 8, p. 2091-2102.
22. Sasabe H., Saito S. J. Polymer Sci., 1968, A-2, v. 6, № 8, p. 1401-1418.

23. Bar A., Roberts D. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 1, p. 406–420.
24. Готлиб Ю.Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г.М. Бартецева и Ю.В. Зеленева. Л.: «Химия», 1972, с. 7–24.
25. Тагер А.А., Суворова А.И., Бессонова Ю.С. Высокомолекуляр. соед., 1971, А, т. 13, № 11, с. 2454–2459.
26. Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П. Высокомолекуляр. соед., 1973, А, т. 15, с. 73–79.
27. Михайлов Г.П., Бурштейн Л.Л. Усп. физ. наук, 1961, т. 74, № 1, с. 3–30.
28. Бурштейн Л.Л., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. Под ред. М.В. Волькенштейна. М.: «Наука», 1964, 391 с.
29. Михайлов Г.П., Бурштейн Л.Л. Высокомолекуляр. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 866–869.
30. Михайлов Г.П. и др. Высокомолекуляр. соед., 1968, А, т. 10, № 3, с. 556–560.
31. Платэ Н.А., Шибяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Изд-во «Химия», 1980.
32. Mosciacki J.K. Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications. Ed. by Collyer A.A. London: Elsevier, 1992.
33. Simon G.P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Ed. by Runt J.P., Fitzgerald J.J. Washington: ACS Series, DC, 1997.
34. Zentel R., Strobl C.R., Ringsdorf H. Macromolecules, 1985, v. 18, № 5, p. 960.
35. Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmel P.A. Polymer, 1986, v. 27, № 1, p. 185.
36. Araki K. Polymer J. 1990, v. 22, № 6, p. 540.
37. Havriliak, S.; Negami, S. Polymer, 1967, v. 8, № 1, p. 161, 7.
38. Diaz-Calleja, R. Macromolecules, 2000, v. 33, № 24, p. 8924.
39. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P. Macromol. Chem. Phys. 2000, v. 201, № 2, p. 226.
40. Vogel H. Phys. Z. 1921. B. 22, S. 645.



## ГЛАВА 10

### СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР–НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеют большое значение при синтезе полимеров, их переработке в изделия и в условиях эксплуатации этих изделий в различных жидких средах. Процесс пластификации (см. гл. 16) также связан с так называемой совместимостью пластификаторов с полимерами, т. е. с образованием истинных растворов. Наконец, растворы полимеров имеют большое значение для определения молекулярных масс полимеров и размеров макромолекул.

При взаимодействии полимера с низкомолекулярными жидкостями могут образовываться истинные растворы, коллоидные системы и студни. Ниже приведены признаки истинного раствора и коллоидной системы:

#### Истинные растворы

1. Наличие сродства между компонентами
2. Самопроизвольное образование
3. Молекулярная или ионная дисперсность
4. Термодинамическая устойчивость
5. Увеличение степени дисперсности во времени
6. Агрегативная устойчивость
7. Однофазность
8. Отсутствие поверхностей раздела
9. Обратимость

#### Коллоидные системы

1. Отсутствие сродства между компонентами
2. Несамостоятельное образование
3. Коллоидная дисперсность
4. Термодинамическая неустойчивость
5. Уменьшение степени дисперсности во времени
6. Агрегативная неустойчивость
7. Двухфазность
8. Наличие поверхностей раздела
9. Необратимость

Все эти признаки взаимосвязаны. Действительно, если между компонентами имеется сродство, то при непосредственном контакте друг с другом без всякой затраты внешней энергии они начинают самопроизвольно диспергироваться друг в друге, что приводит к постепенному увеличению степени раздробленности, или степени дисперсности до молекулярной или ионной. Самопроизвольное диспергирование, или растворение, как всякий самопроизвольный процесс, происходящий при постоянных давлении и температуре, сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), что характерно для термодинамически устойчивой системы. При этом образуется однофазная система, в которой отсутствуют поверхности раздела.

В любом истинном растворе, если он не бесконечно разбавлен, в результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг

с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения. Это приводит к возможности обратимых изменений свойств раствора при изменении внешних условий. Так, истинный раствор двух компонентов можно нагреть, охладить, разбавить, сконцентрировать, но при заданных температуре и давлении концентрация раствора, его свойства и структура будут одними и теми же, независимо от пути приготовления раствора. Равновесие, не зависящее от пути его достижения, называется истинным. Отсюда и само название растворов.

Если между компонентами сродство отсутствует, то сколько бы они ни находились в соприкосновении, самопроизвольного диспергирования не происходит. (Кусочек золота не начнет растворяться в воде). Для раздробления компонента применяют различные виды энергии, например механическую энергию, которая превращается в свободную энергию системы ( $\Delta G > 0$ ). При этом раздробить вещество можно до коллоидной степени дисперсности, т. е. до частиц, имеющих поверхность раздела с дисперсионной средой. Такая система, обладающая большой свободной поверхностной энергией, стремится ее снизить, что возможно только путем укрупнения частиц, т. е. уменьшения степени дисперсности. Следовательно, в коллоидной системе всегда идут процессы агрегирования, она является агрегативно неустойчивой, в результате чего распадается на две фазы. Поэтому коллоидную систему рассматривают как двухфазную. Свойства коллоидной системы, как правило, зависят от пути ее приготовления \*.

Любой полимер, так же как и любое низкомолекулярное вещество, в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить в виде истинного раствора или коллоидной системы. Например, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах и их смеси (бензине), полистирол самопроизвольно растворяется в бензоле. При этом образуются истинные растворы. Но эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле. Однако можно получить в этих жидкостях коллоидные системы этих полимеров.

Типичной коллоидной системой является натуральный млечный сок каучуконосных растений, который называется *латексом*. Это водная дисперсия, или эмульсия капелек каучука в воде. Подобные дисперсии синтетических каучуков называются *синтетическими латексами*.

Чтобы предотвратить слияние капель в эмульсии и сделать систему устойчивой, необходим стабилизатор. В натуральном латексе

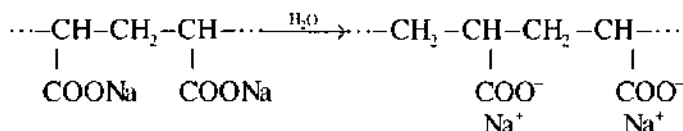
\* Известны так называемые промежуточные системы, в которых имеются коллоидные частицы и которые обладают обратимыми свойствами. К таким системам относятся, например, растворы мыл.

стабилизаторами являются различные белковые вещества, молекулы которых адсорбируются в поверхности раздела капля–среда. В синтетических латексах стабилизатором является эмульгатор, молекулы которого также адсорбируются на поверхности раздела полимер–среда. Для латексов справедливы все закономерности, характерные для коллоидных систем.

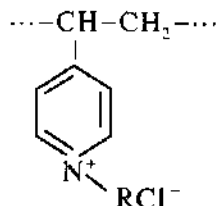
## 10.1. ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Растворы высокомолекулярных соединений, так же как и низкомолекулярных веществ, можно разделить на растворы неэлектролитов и растворы электролитов. Растворы неэлектролитов образуют полимеры, не диссоциирующие на ионы, а растворы электролитов – полимеры, при растворении которых происходит электролитическая диссоциация.

В настоящее время получены *синтетические полиэлектролиты* – полимеры, способные диссоциировать в растворах на ионы, причем в одной макромолекуле возникает большое число периодически повторяющихся зарядов. Примером *поликислот* могут служить полиакриловые и полиметакриловые кислоты. Растворимые в воде соли этих кислот диссоциируют в растворе:



Примером *полиоснований* является поливинилпиридиний:



Большое значение имеют так называемые *сшитые полиэлектролиты* (см. гл. 19), которые получают, вводя ионизирующие группы в различные сетчатые полимеры.

Самопроизвольно образующиеся истинные растворы полимеров обладают всеми перечисленными выше признаками истинных растворов. Но вследствие огромной разницы в размерах молекул полимера и растворителя истинные растворы полимеров имеют свои специфические особенности, к которым относятся явление набухания и высокая вязкость даже разбавленных растворов\*.

\* О вязкости растворов полимеров см. гл. 13.

### 10.1.1. Набухание

Если осторожно налить одну жидкость поверх слоя другой, происходит их взаимное проникновение; в случае воды и этилового спирта молекулы последнего проникают в фазу воды, а молекулы воды – в фазу спирта. Поскольку молекулы обеих жидкостей малы и подвижны, их взаимное проникновение происходит с одинаковыми скоростями, и жидкости смешиваются.

Особенность растворения полимера состоит в том, что смешиваются компоненты, размеры молекул которых различаются в тысячи раз; отсюда и разная подвижность молекул. Подвижность молекул низкомолекулярной жидкости очень велика. При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, высокомолекулярный полимер набухает.

Набухание – это процесс поглощения, или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. Но этот процесс принципиально отличается от процессов физической адсорбции, происходящей на внешней или внутренней поверхности минеральных адсорбентов, и от процессов растворения в их микропорах паров или газов, которые, как правило, не сопровождаются существенным изменением структуры сорбента (см. гл. 18).

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости (или ее пара) проникают между элементами структуры полимера, вызывая *межструктурное набухание*, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (*внутрискруктурное набухание*). Следовательно, *процесс набухания – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры*.

Набухание нельзя себе представлять как разделенные во времени процессы заполнения имеющихся в полимерах пустот или пор с последующим раздвижением структурных элементов. Эти процессы идут одновременно, вызывая перераспределение пор (см. гл. 18). Набухание – это одностороннее смещение, при котором полимер играет роль растворителя, а вещество, в котором он набухает, – растворенного вещества. Различают ограниченное и неограниченное набухание.

*Неограниченное набухание* – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смещению жидкостей, например воды и этилового спирта или воды и серной кислоты. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует со слоем чистой низкомолекулярной жидкости. Через некоторый промежуток времени, когда цепи полимера уже достаточно раздвинуты, они

начинают медленно диффундировать в растворитель. Возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий со слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрации обоих слоев делаются равными – слои сливаются, образуя однофазную гомогенную систему.

**Ограниченное набухание** – процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, ограниченный только стадией их поглощения полимером; самопроизвольного растворения полимера не происходит, т. е. цепи полимера полностью не отделяются друг от друга. При этом образуются две сосуществующие фазы. Одна фаза представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, другая – является чистой низкомолекулярной жидкостью (если полимер совсем не растворяется) или разбавленным раствором полимера в низкомолекулярной жидкости. Эти фазы разделены ясно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Следует различать ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс аналогичен ограниченному смещению жидкостей: при определенных условиях (температуре, концентрации компонентов) набухание ограничено, но при соответствующем изменении условий оно может перейти в неограниченное растворение. Например, желатина при комнатной температуре ограниченно набухает в воде, а при нагревании примерно до 35°C она в воде неограниченно растворяется.

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то цепи ни при каких температурах (ниже температуры разложения полимера) не могут быть разделены. Следовательно, сетчатые полимеры принципиально нерастворимы, однако они могут набухать, образуя студни, или гели (см. п. 10.3).

**Степень набухания и кинетика набухания.** На практике очень важно знать способность полимеров к набуханию в различных жидких и парообразных средах. Эта способность оценивается по *степени набухания*, которая выражается количеством поглощенной полимером жидкости (или ее пара), отнесенным к единице массы или объема полимера.

Степень набухания может быть определена весовым или объемным методом. Весовой метод заключается во взвешивании образца до и после набухания и в вычислении степени набухания  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (10.1)$$

где  $m_0$  – навеска исходного полимера;  $m$  – навеска набухшего полимера.

Объемный метод определения степени набухания основан на измерении объема полимера до и после набухания:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (10.2)$$

где  $V_0$  – объем исходного полимера;  $V$  – объем набухшего полимера.

Степень набухания можно определить только у ограниченно набухающих полимеров, так как при неограниченном набухании сам полимер начинает растворяться, и масса образца уменьшается. Степень набухания изменяется во времени. Зависимость  $\alpha = f(t)$  обычно выражается кривой, типичный вид которой показан на рис. 10.1.

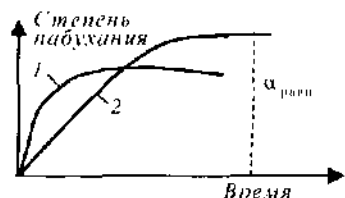


Рис. 10.1. Кинетика набухания полимеров.

Как видно из рисунка, начиная с определенного времени степень набухания становится постоянной. Величина степени набухания, которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется *максимальной, или равновесной степенью набухания*. У различных полимеров равновесная степень набухания уста-

навливается через разные промежутки времени, что имеет большое практическое значение. Так, равновесная степень набухания одного полимера (кривая 2 на рис. 10.1) может быть больше, чем у другого (кривая 1). Следовательно, при нахождении их в данной жидкости в течение длительного времени второй образец набухнет значительно больше. Если определять степень набухания через какой-то более короткий промежуток времени, сможет наблюдаться обратная картина: степень набухания первого образца окажется больше, чем второго. Для оценки способности полимера к набуханию следует пользоваться величиной максимальной степени набухания.

Полимеры могут поглощать низкомолекулярные вещества не только из жидкой фазы, но и из газовой; если полимер набухает в данной жидкости, то он набухает и в ее парах. Скорость набухания в парах значительно меньше, но величина максимальной, или, равновесной, степени набухания не изменяется.

Иногда наблюдается явление *отрицательного набухания* полимера – не увеличение, а уменьшение массы образца во времени. Это происходит при набухании полимеров линейного или сетчатого строения в результате вымывания из них растворимых примесей. Определение степени набухания используется на практике при испытании готовых полимерных изделий, предназначенных для работы в жидких и газовых средах. Определение равновесной степени набухания используется в методе оценки степени сшивания цепей полимера (см. п. 12.2.5).

### 10.1.2. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров

Одним из самых сложных вопросов физической химии является вопрос о причинах взаимной растворимости веществ. Не одно поколение ученых пыталось раскрыть сложные процессы, происходящие при растворении, одна теория растворов сменяла другую. Но и сегодня далеко не всегда удается объяснить, почему вещества самопроизвольно смешиваются или не смешиваются, а тем более предсказать это.

Способность полимеров растворяться или набухать обусловлена многими факторами:

- химической природой полимера и растворителя;
- молекулярной массой полимера;
- гибкостью цепи полимера;
- плотностью упаковки макромолекул;
- фазовым состоянием полимера;
- неоднородностью химического состава цепи;
- наличием и частотой пространственной сетки;
- температурой.

**Природа полимера и растворителя.** Взаимная растворимость веществ зависит от их химического строения. Издавна существовало положение: «подобное растворяется в подобном», т. е. взаимно растворяются вещества, близкие по химическому строению, и не растворяются вещества, резко различающиеся по химическому строению. В качестве признака «подобности» впоследствии была принята близость энергии межмолекулярного взаимодействия.

Рассмотрим растворы, в которых проявляются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, т. е. дисперсионные, деформационные и диполь-дипольные взаимодействия.

Если жидкости неполярны, т. е. обладают нулевым дипольным моментом, и между ними действуют только дисперсионные силы, то они обычно хорошо смешиваются друг с другом в широком диапазоне температур. С этой точки зрения можно ожидать хорошего растворения аморфных неполярных полимерных углеводородов (полиизобутилена, полиизопрена, полибутадиена и др.) в предельных низкомолекулярных углеводородах и в их смеси (бензин), что и наблюдается в действительности. Такие полимеры не растворяются и не набухают в полярных жидкостях (ацетоне и др.) и в особенности в жидкостях, способных к образованию водородных связей (вода, низшие спирты). Наоборот, полимеры, содержащие полярные группы (нитрат целлюлозы, полиакрилонитрил и др.) не растворяются в неполярных жидкостях и склонны к взаимодействию с жидкостями, близкими к ним по полярности.

Полярность вещества обычно характеризуют величиной постоянного дипольного момента, который, однако, не является эффективной мерой полярности. Например, все алифатические спирты или все кетоны обладают практически одинаковым дипольным моментом и совершенно различной растворяющей способностью по отношению к другим жидкостям и к полимерам, которая зависит от длины алкильного радикала. При одном и том же значении дипольного момента, чем длиннее алкильный радикал в молекуле спирта или кетона, тем лучше в них растворяются или набухают неполярные и хуже – полярные полимеры.

В качестве меры межмолекулярного взаимодействия часто используют *параметр растворимости*  $\delta$  (см. п. 12.1), связанный с плотностью энергии когезии жидкости простым соотношением ( $\delta_i = (\Delta E_i^0 / V_i)^{1/2}$  ( $\Delta E_i^0$  – энергия испарения 1 моля жидкости,  $V_i$  – ее мольный объем). Лучшим растворителем данного полимера считают жидкость, ПЭК которой близка к ПЭК полимера. На этом соображении основан метод определения ПЭК полимера, предложенный Джи [1]. Он состоит в измерении степени набухания сшитых полимеров, в частности вулканизатов каучука в жидкостях с различными значениями ПЭК и построении зависимости  $\alpha = f(\text{ПЭК}_{\text{жидк}})$ . Эта зависимость часто экстремальна, и ПЭК жидкости, отвечающую максимуму кривой, принимают равной ПЭК полимера. Следует указать, однако, что этот метод недостаточно точен, и, как отмечал сам автор, экспериментальные результаты, полученные при использовании некоторых жидкостей, не укладываются на единую кривую. Другими словами, при одинаковом параметре растворимости различных жидкостей степень набухания в них данного вулканизата может быть разной. Это объясняется тем, что жидкости с различными функциональными группами могут иметь одинаковые параметры  $\delta$ , но различное термодинамическое сродство к полимеру.

Существуют методы расчета параметров растворимости, с помощью которых были рассчитаны  $\delta$  ряда полимеров [2–5]. В табл. 10.1 приведены значения  $\delta$  некоторых жидкостей, используемых в качестве растворителей, и ряда полимеров. Малые значения  $\delta$  характерны для неполярных веществ, большие – для веществ, обладающих очень большими дипольными моментами или способными к образованию водородных связей.

На основании этих данных можно сказать, что полимеры с  $\delta = 14$ –18 не будут растворяться в жидкостях с  $\delta = 28$ , а полимеры с  $\delta = 20$  не будут растворяться в жидкостях с  $\delta = 14$ . Для них растворители следует искать среди жидкостей с промежуточными значениями  $\delta$ . Но ни в коем случае нельзя делать вывод, что данный полимер растворяется во всех жидкостях, ПЭК которых близка к ПЭК полимера. Это отчетливо видно из таблицы. Этилацетат и бензол обладают одинаковыми значениями  $\delta$ ,



равными  $\delta$  полистирола. Бензол является очень хорошим растворителем полистирола, а в этилацетате он не растворяется. Поливинилхлорид не растворяется в очень многих жидкостях с  $\delta$ , близкими к  $\delta$  этого полимера. Ацетон и *n*-гептанол имеют одинаковые значения  $\delta$ , но это совершенно различные по своей растворяющей способности растворители. Полистирол растворяется в нитробензоле и не растворяется в ацетоне.

Т а б л и ц а 10.1. Параметры растворимости\*  $\delta$  некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров

| Название                   | $\delta \cdot 10^{-3}$<br>(Дж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> | Название                                                   | $\delta \cdot 10^{-3}$<br>(Дж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Низкомолекулярные жидкости |                                                               | Полимеры                                                   |                                                               |
| <i>n</i> -Гексан           | 14,6                                                          | Силиконовый каучук                                         | 14,6                                                          |
| Диэтиловый эфир            | 14,8                                                          | Полиизобутилен                                             | 15,8                                                          |
| <i>n</i> -Октан            | 15,1                                                          | Полиэтилен                                                 | 15,9                                                          |
| Четыреххлористый углерод   | 17,2                                                          | Полипропилен                                               | 16,2                                                          |
| <i>n</i> -Пропилбензол     | 17,3                                                          | Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат                            | 17,6                                                          |
| Этилацетат                 | 18,2                                                          | Полистирол                                                 | 18,2                                                          |
| Бензол                     | 18,3                                                          | Полиметилметакрилат                                        | 18,6                                                          |
| Хлороформ                  | 18,6                                                          | Поливинилхлорид                                            | 19,1                                                          |
| Метилэтилкетон             | 18,6                                                          | Полиэтилентерефталат                                       | 20,2                                                          |
| 1,2-Дихлорэтан             | 19,6                                                          | Полиарилат фенолфта-<br>леина и терефталевой<br>кислоты    | 21,4                                                          |
| Тетрагидрофуран            | 19,8                                                          | Полиимид анилинфта-<br>леина и пиромеллито-<br>вой кислоты | 23,4                                                          |
| Ацетон                     | 20,0                                                          |                                                            |                                                               |
| <i>n</i> -Гексанол         | 20,0                                                          |                                                            |                                                               |
| Тетрахлорэтан              | 20,8                                                          |                                                            |                                                               |
| Диметилацетамид            | 22,2                                                          |                                                            |                                                               |
| Диметилформамид            | 24,2                                                          |                                                            |                                                               |
| Этанол                     | 25,4                                                          |                                                            |                                                               |
| Метанол                    | 29,0                                                          |                                                            |                                                               |
| Вода                       | 46,4                                                          |                                                            |                                                               |

\*  $1 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2} = 2,04/10^3 \text{ Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$ .

несмотря на одинаковые значения  $\delta$  этих жидкостей. Следовательно, значения  $\delta$  полимера и растворителя далеко не всегда имеют предсказательную силу. И это понятно: ПЭК является интегральной характеристикой межмолекулярного взаимодействия, а растворимость, или смешиваемость, компонентов зависит от наличия конкретных функциональных групп, между которыми проявляются так называемые специфические взаимодействия. К ним относятся водородные и донорно-акцепторные связи, приводящие к образованию сольватированных комплексов.

В образовании *водородной связи* принимают участие две функциональные группы, одна из которых является донором протона (кислотная группа), а другая – акцептором протона (основная группа). Принята следующая классификация соединений по типу водородных связей [6]:

| Класс соединений | Протонодонорная группа | Протоноакцепторная группа |
|------------------|------------------------|---------------------------|
| A                | Да                     | Нет                       |
| B                | Нет                    | Да                        |
| AB               | Да                     | Да                        |
| N                | Нет                    | Нет                       |

Класс A – это соединения, содержащие только протонодонорные группы. К ним относятся галогенсодержащие соединения с числом атомов галогена, достаточным для активации водорода:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и др. Водородные связи могут образовывать группы  $\text{CH}$  ацетилена, фенилацетилена. Из полимеров к такому классу соединений относятся поливинилхлорид, полихлоропрен и др.

Класс B – это соединения, содержащие только протоноакцепторные (или электронодонорные группы): кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры, третичные амины, олефины, бензол и другие ароматические соединения; акцепторами протонов являются атомы O, N, F. Протоноакцепторные группы имеют политетрафторэтилен, поливинилацетат, полиакрилаты и т. д.

Класс AB – соединения, содержащие как протонодонорные, так и протоноакцепторные группы: спирты, кислоты, амиды, оксимы, первичные и вторичные амины, вода. Сюда же относятся целлюлоза, поливиниловый спирт, полиакриловые и полиметакриловые кислоты, полиамиды и др.

Класс N – соединения, не имеющие групп, способных к образованию водородных связей – это  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , насыщенные углеводороды \*.

Способность соединений к образованию водородной связи тесно связана с их способностью к взаимной смешиваемости. Так, соединения класса N хорошо смешиваются друг с другом и значительно хуже с соединениями других классов, особенно класса AB. Для таких веществ основным видом взаимодействия является дисперсионное (см. гл. I).

Молекулы соединений классов A и B с себе подобными молекулами не могут образовывать водородные связи. Например, в хлороформе или в ацетоне водородные связи отсутствуют. Но эти вещества образуют водородные связи друг с другом. Полимеры, обладающие только протонодонорными или только протоноакцепторными группами, в растворах не склонны к ассоциации, но они могут образовывать водородные связи с жидкостями классов A, B и AB. Полимеры, содержащие оба типа групп, также могут растворяться в жидкостях классов A, B и AB – все зависит от соотношения прочности водородных

\* В последние годы показано, что водород метиленовых групп может образовывать слабые водородные связи.

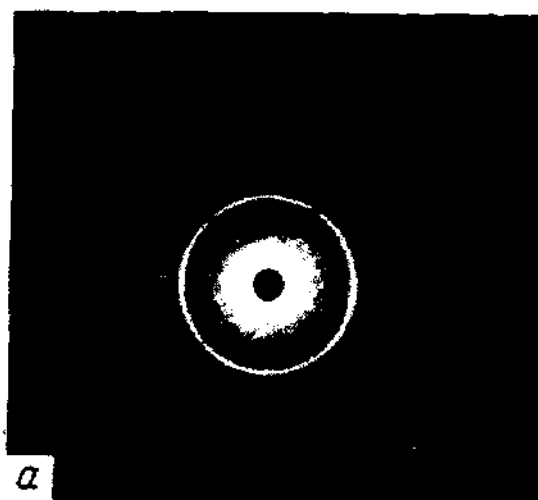


Рис. 3.2. Рентгенограмма полипропилена, полученная по методу Дебая-Шеррера на плоской пленке (а), и дифрактограмма (б).

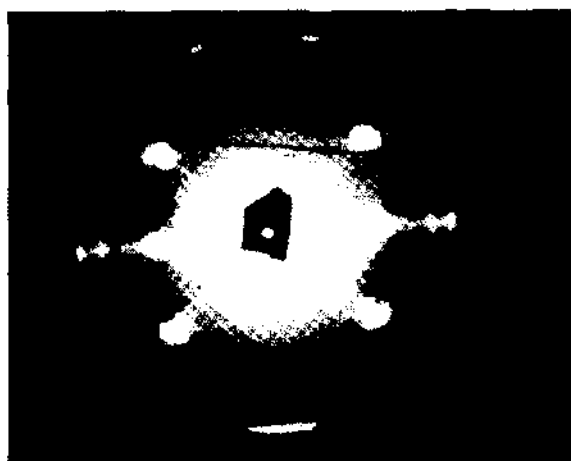


Рис. 3.3. Текстуррентгенограмма полипропилена, полученная на плоской пленке.

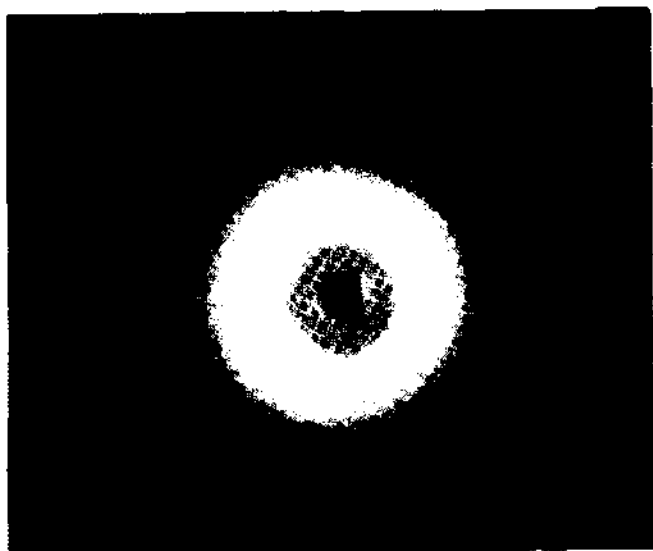


Рис. 3.4. Рентгенограмма аморфного полимера.

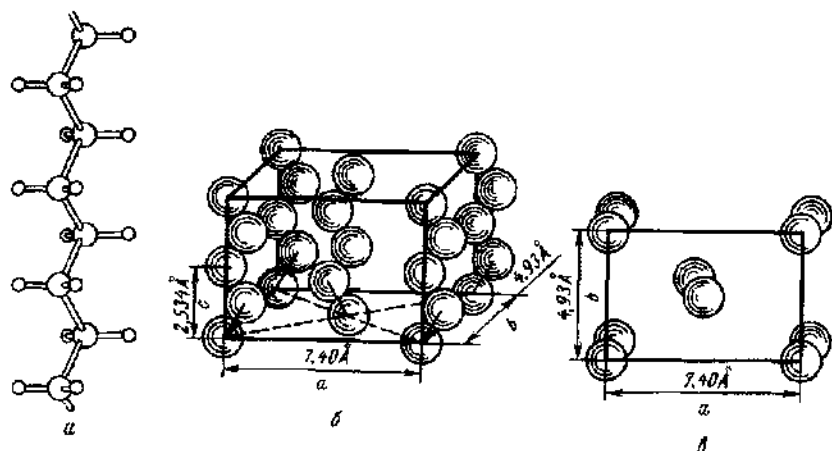


Рис. 3.5. Конформация цепи (*a*) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (*б*); *в* — проекция решетки на плоскость (*ab*).

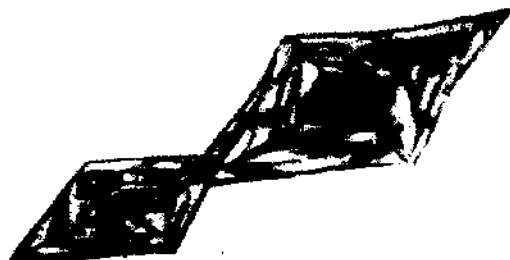


Рис. 3.6. Пластинчатые ромбовидные кристаллы полиэтилена.

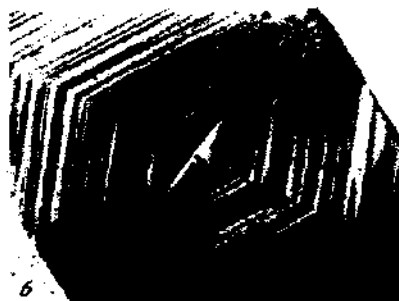


Рис. 3.10. Различные типы реальных монокристаллов полиэтилена:

*а* — террасоподобные; *б* — пирамидальные; *в* — дендритные.



Рис. 3.11. Различные виды аксалитов полиэтилена.



Рис. 3.12. Радиальные (а) и кольцевые (б) сферолиты полимеров.



Рис. 3.13. Межструктурные связи в сферолитной структуре полиэтилена.

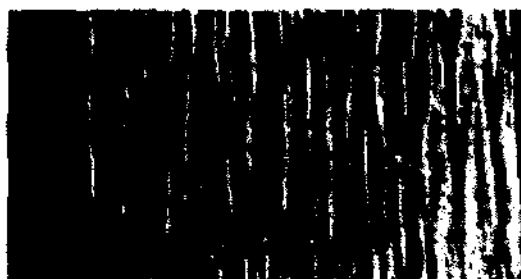


Рис. 3.14. Фабриллярное строение ориентированного полимера.



Рис. 15.2. Электронно-микроскопическая фотография 0,2%-го раствора поли- $\alpha$ -бутилена в пропане.



Рис. 15.3. Микрофотография геля.

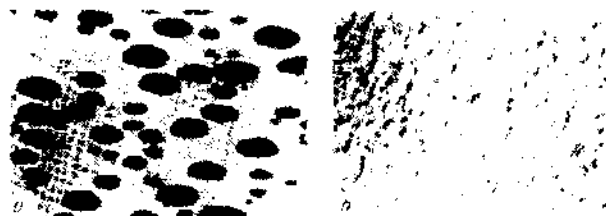


Рис. 17.3. Электронно-микроскопический снимок двухфазной (а) и однофазной (б) системы полимер—полимер.

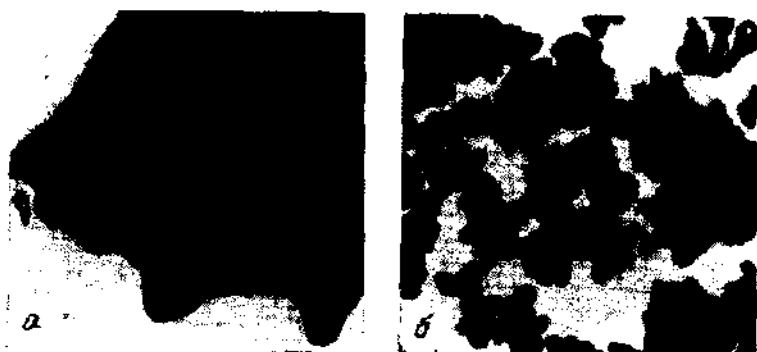


Рис. 18.6. Структура ионообменных смол:  
*a* – стандартные; *б* – макропористые.



связей, контактов полимер–полимер, полимер–растворитель и растворитель–растворитель т. е. все зависит от партнера. Так, поливиниловый спирт, который относится к классу АВ, может взаимодействовать и с водой, и с низшими спиртами, но его способность растворяться в этих жидкостях зависит от температуры (см. п. 10.2.2).

Кроме водородной связи очень большую роль при растворении полимеров играет *донорно-акцепторная*, или *координационная* связь. Это – тип химической связи, которая образуется, если один компонент способен отдавать пару электронов, а другой компонент имеет свободные орбитали, чтобы их принять. Растворители, отдающие пару электронов, называются донорными, а принимающие – акцепторными [7].

Донорная способность растворителя характеризуется донорным числом, которое определяется по отношению к какому-либо стандартному акцептору. В табл. 10.2 приведены донорные числа некоторых растворителей, определенные по отношению к  $\text{SbCl}_5$ , а также

Таблица 10.2. Донорные числа, относительная диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и параметр растворимости некоторых растворителей [7]

| Растворитель      | $D^{\text{ч}} \text{SbCl}_5$ | $\epsilon'$ | $\mu_0, D$ | $\delta \cdot 10^{-3}$<br>(Дж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> |
|-------------------|------------------------------|-------------|------------|---------------------------------------------------------------|
| Нитробензол       | 4,4                          | 34,8        | 4,3        | 20,0                                                          |
| Бензонитрил       | 11,9                         | 25,2        | 4,4        | 16,8                                                          |
| Ацетон            | 17,0                         | 20,7        | 2,9        | 20,0                                                          |
| Этилацетат        | 17,1                         | 6,0         | 1,8        | 18,2                                                          |
| Вода              | 18,0                         | 81,0        | 1,8        | 47,0                                                          |
| Тетрагидрофуран   | 20,0                         | 7,6         | 0          | 19,8                                                          |
| Диметилформамид   | 26,6                         | 36,1        | 2,0        | 24,2                                                          |
| Диметилацетамид   | 27,8                         | 38,9        | 2,0        | 21,6                                                          |
| Диметилсульфоксид | 29,8                         | 45,0        | 4,0        | 25,8                                                          |
| Диэтилацетамид    | 32,2                         | –           | 2,0        | 19,8                                                          |

значения их дипольных моментов, диэлектрической проницаемости и параметров растворимости.

Известно, что донорные числа зависят от партнера, и если взять другое акцепторное вещество, то значения донорных чисел могут измениться. Однако даже из этого ряда видно, что обычно употребляемые растворители обладают донорными числами меньшими, чем вода. Они являются, как правило, плохими растворителями трудно растворимых полимеров, которые растворяются в жидкостях с большими значениями донорных чисел. Хорошим растворителем поливинилхлорида и многих других полярных полимеров является тетрагидрофуран, несмотря на то, что он имеет нулевой дипольный момент. И другие жидкости с большими донорными числами характеризуются малыми величинами ди-

польных моментов. Приведенные в таблице данные наглядно показывают отсутствие корреляции между донорными числами, дипольными моментами, диэлектрической проницаемостью и параметром растворимости растворителя. Поэтому растворимость полимеров сложного строения (полиуретанов, полиамидов и особенно ароматических полимеров) не находится и не может находиться в корреляции с величинами  $\mu$  и  $\epsilon$  растворителя, что было ранее показано [8].

Ароматические полимеры способны к образованию  $\pi$ -комплексов, т. е. комплексов, образованных подвижными  $\pi$ -электронами ароматических колец и свободными орбиталями молекул растворителя, в том числе и молекул ароматических растворителей. Этим объясняется хорошая растворимость полистирола в ароматических углеводородах и в некоторых хлорпроизводных (тетрахлорэтаноле, хлороформе).

Все сказанное выше свидетельствует об исключительно сложном характере взаимодействия полимеров с растворителями, которое, кроме того, зависит от формы и размера макромолекул, от их способности к конформационным превращениям, молекулярной массы, плотности упаковки и других факторов.

**Молекулярная масса полимеров.** С увеличением молекулярной массы полимера в любых полимергомологических рядах способность к растворению всегда уменьшается. Низкомолекулярные члены ряда могут неограниченно растворяться в данной жидкости, а высокомолекулярные члены — только ограниченно набухать. Это обусловлено большими энергиями взаимодействия, суммирующимися по всей длине цепи, и ограниченной подвижностью звеньев цепи, связанных между собой химическими связями. Различная способность к растворению полимергомологов используется для их разделения на фракции (см. п. 10. 6).

**Гибкость цепи полимера.** Механизм растворения полимеров заключается в отделении цепей друг от друга и их диффузии в фазу растворителя. Этому способствует гибкость цепи. Гибкая цепь может перемещаться по частям, ее звенья способны обмениваться местами с молекулами растворителя, ее диффузия осуществляется последовательным перемещением групп звеньев, что не требует больших затрат энергии на преодоление межмолекулярных взаимодействий. Поэтому аморфные полимеры с гибкими цепями, как правило, неограниченно набухают, т. е. растворяются.

Большой гибкостью обладают цепи неполярных полимеров, которые способны взаимодействовать с неполярными жидкостями. Следовательно, неполярные аморфные полимеры с гибкими цепями в любой неполярной жидкости практически растворяются неограниченно.

Жесткие цепи могут перемещаться только как целое, что при наличии высокой молекулярной массы очень затрудняет их диффузию. Их

звенья не могут независимо друг от друга обмениваться местами с молекулами растворителя. Поэтому аморфные линейные полимеры, жесткость цепей которых обусловлена присутствием полярных групп, хорошо набухают в сильнополярных жидкостях, но, как правило, не растворяются в них при обычных температурах. Для растворения очень жестких полимеров необходимо сильное взаимодействие между полимером и растворителем. Например, целлюлоза растворяется в четвертичных аммониевых основаниях, т. е. в жидкостях, с которыми она может образовывать комплексы.

**Плотность упаковки макромолекул.** Энергия межмолекулярного взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию в шестой степени. Поэтому самые незначительные изменения в расстояниях, т. е. в плотности упаковки макромолекул, могут резко изменить энергию взаимодействия, и, естественно, более рыхлая упаковка должна способствовать улучшению растворимости, а более плотная – ее ухудшению.

Плотно упаковываться могут и очень гибкие, и очень жесткие цепи, но это по-разному сказывается на растворимости. Гибкоцепные аморфные неполярные полимеры, несмотря на плотную упаковку, хорошо растворимы в неполярных жидкостях благодаря возможности осуществления сегментального движения. Плотно упакованные жесткоцепные полимеры лишены этой возможности, и поэтому они очень трудно растворимы. Это характерно для таких-ароматических полиамидов, как поли-*n*-бензамид, поли-*n*-терефталамид и других плотно упакованных полигетероариленов. Повышению их растворимости способствует введение кардовых группировок, разрыхляющих их структуру. Но и кардовые полигетероарилены не растворяются в таких жидкостях, как бензол или нитробензол. Они растворяются в тех жидкостях, с которыми могут образовывать комплексы.

**Фазовое состояние полимера.** Поскольку на растворимость влияет плотность упаковки макромолекул, то понятно, что огромную роль играет наличие кристаллической решетки, для разрушения которой требуется большая энергия. Поэтому кристаллические, даже неполярные полимеры при комнатной температуре не растворяются в жидкостях, близких к ним по полярности (полиэтилен, полипропилен и др.). Для растворения кристаллических полимеров их следует нагреть до температур, близких к температурам плавления. Политетрафторэтилен в широком диапазоне температур не растворяется ни в каких растворителях.

**Неоднородность химического состава.** Многие полимеры в зависимости от условий их получения могут иметь неодинаковый химический состав. Например, ацетаты целлюлозы могут иметь разную

степень ацетилирования, нитраты целлюлозы – разную степень нитрования, образцы промышленного поливинилового спирта часто содержат разное число ацетильных групп. Такие полимеры обладают различной растворимостью. Например, триацетат целлюлозы растворяется в метиленхлориде, ледяной уксусной и муравьиной кислотах, но ограниченно смешивается с кетонами и эфирами. Ацетат целлюлозы, содержащий примерно 54–57% ацетильных групп, неограниченно смешивается с ацетоном и другими кетонами. Нитрат целлюлозы, содержащий 10–12% азота, неограниченно смешивается с ацетоном, а тринитрат целлюлозы в нем только незначительно набухает. При этом оба нитрата с водой и углеводородами не взаимодействуют.

**Поперечные химические связи.** Даже небольшое число поперечных химических связей между цепями препятствует их отделению друг от друга и переходу в раствор. Чтобы получить нерастворимый полимер, достаточно создать хотя бы одну связь между соседними цепями; например, при вулканизации каучуков серой на 2 моль полимера требуется 1 моль серы. Это означает, что при средней молекулярной массе каучука, равной 100 000, на 200 000 г каучука требуется 32 г серы или на 1 кг каучука – примерно 0,16 г серы. Если каучук способен к реакциям сшивания при взаимодействии с кислородом, то присутствие 0,08 г кислорода на 1 кг каучука достаточно для того, чтобы каучук перестал растворяться. Таким образом, ничтожные количества сшивающих добавок совершенно лишают полимеры способности растворяться в любых растворителях. Полимеры сетчатого строения не становятся растворимыми при нагревании до любых температур.

Если число поперечных связей в полимере сравнительно невелико, т. е. отрезки цепей между ними достаточно большие, то молекулы низкомолекулярных веществ могут проникать в фазу полимера. Это проникновение сопровождается раздвижением отрезков соседних цепей; следовательно, сшитый полимер может ограниченно набухать. При этом степень набухания зависит от всех факторов, о которых шла речь выше, и от частоты пространственной сетки. Так, неполярные сетчатые полимеры лучше набухают в неполярных жидкостях, полярные – в полярных. Полимеры, имеющие группы, способные к образованию водородных связей, набухают в жидкостях, с которыми они могут эти связи образовывать. Гибкие или рыхло упакованные сетки при прочих равных условиях набухают лучше, чем жесткие или плотно упакованные.

Увеличение числа поперечных связей приводит к уменьшению способности полимера поглощать низкомолекулярную жидкость; при наличии частой пространственной сетки полимер полностью теряет спо-

способность набухать. Это можно проиллюстрировать рядом примеров. Так, при увеличении содержания серы в полимере способность вулканизатов каучука к набуханию непрерывно уменьшается. Эбонит (вулканизат, содержащий около 32% серы) совершенно не набухает. Резольные фенолоформальдегидные полимеры линейного строения хорошо растворяются в ацетоне и спирте. Резитол, т. е. продукт сетчатого строения, только ограниченно набухает в этих растворителях, а резит полностью лишен способности набухать.

**Температура.** Растворимость полимеров с повышением температуры может улучшаться и ухудшаться. Это отчетливо следует из рассмотрения фазового равновесия полимерных систем.

## 10.2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ

### 10.2.1. Жидкостное и кристаллическое разделение фаз

Основным законом равновесия многофазной многокомпонентной системы является правило фаз Гиббса, которое устанавливает взаимосвязь между числом фаз  $r$ , числом компонентов в системе  $n$  и числом ее степеней свободы

$$\Phi = n + 2 - r \quad (10.3)$$

Компоненты системы – это индивидуальные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы.

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

В конденсированных системах (системы, в которых компоненты находятся только в жидком и твердом состоянии) изменение давления незначительно сказывается на свойствах, поэтому давление можно считать постоянным, и уравнение (10.3) принимает вид:

$$\Phi = n + 1 - r \quad (10.4)$$

Согласно уравнению (10.4), двухкомпонентная однофазная конденсированная система имеет две степени свободы (состояние системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов).

При наличии двух фаз ( $r = 2$ ) конденсированная двухкомпонентная система имеет одну степень свободы. Это значит, что изменение температуры вызывает изменение концентрации обеих фаз. При некоторой температуре эти фазы могут слиться с образованием однофазного гомогенного раствора. Наоборот, однофазный гомогенный раствор при оп-

ределенной температуре может расслоиться, или разделиться на две фазы. Температура, при которой происходит расслоение, называется *температурой фазового расслоения*, или *фазового разделения* ( $T_{ф.р.}$ ). Раствор каждой концентрации имеет свою  $T_{ф.р.}$ , зависимость которой от состава раствора выражается *кривой взаимного смещения*, или *пограничной кривой*, отделяющей область однофазных растворов от двухфазных.

Первым признаком расслоения гомогенной прозрачной системы на две фазы, или образования новой фазы, является легкое помутнение системы (опалесценция). Это является результатом рассеяния света мельчайшими частицами вновь образующейся фазы. На этом основан метод получения диаграмм состояния, предложенный Алексеевым, который называется *методом точек помутнения* [9]. Он состоит в очень медленном поочередном нагревании и охлаждении растворов заданной концентрации и регистрации  $T_{ф.р.}$  по помутнению и просветлению раствора. Затем строится график зависимости таким образом определенных  $T_{ф.р.}$  от состава, который выражается в мольных, массовых или объемных долях компонентов.

Мольная доля второго компонента для бинарного раствора вычисляется по уравнению:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (10.5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — число молей первого и второго компонентов в растворе;  $m_1$  и  $m_2$  — масса первого и второго компонентов;  $M_1$  и  $M_2$  — массы 1 моля компонентов.

Поскольку молекулярная масса полимера  $M_2$  является очень большой величиной, числитель дроби в уравнении (10.5) мал. Следовательно, даже в растворах, содержащих большое (по массе) количество полимера, его мольная доля очень мала, а мольная доля низкомолекулярного компонента близка к единице. Поэтому концентрацию растворов полимеров выражают не в мольных долях, а в массовых и объемных.

*Массовая доля компонента* — это отношение его массы к сумме масс всех компонентов \*:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad \omega_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (10.6)$$

*Объемная доля компонента* — это отношение его парциального мольного объема к общему объему раствора:

---

\* Индексом 2 обозначается полимер, а индексом 1 — низкомолекулярный компонент.

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2}, \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (10.7)$$

Очевидно, что

$$\omega_1 + \omega_2 = 1 \quad \text{и} \quad \varphi_1 + \varphi_2 = 1 \quad (10.8)$$

Для растворов полимеров принято вычислять кажущуюся, или эффективную молярную долю компонента, подставляя в уравнение (10.5) не массу 1 моля полимера, а массу 1 моля его основного звена  $M_2^*$

$$x_2^* = \frac{m_2 / M_2^*}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2^*} \quad (10.9)$$

Концентрацию полимера в растворе выражают также количеством граммов, растворенных в 100 мл низкомолекулярной жидкости (г/100 мл).

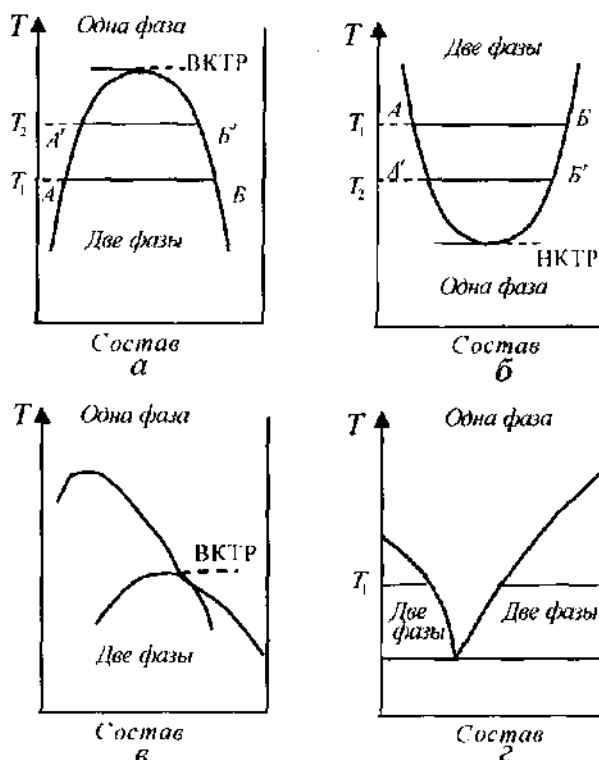


Рис. 10.2. Диаграмма состояния жидкость — жидкость (а — в) и жидкость — кристалл (г).

При охлаждении однофазного двухкомпонентного (бинарного) жидкого раствора могут наблюдаться два случая: одна жидкая фаза расслаивается на две жидкие фазы разного состава или из жидкой фазы

гомогенного раствора выделяется один компонент в виде кристаллической фазы. Первый тип разделения фаз называется *жидкостным*, второй – *кристаллическим*.

На рис. 10.2 представлены типичные диаграммы фазового равновесия, отвечающие этим двум механизмам расслаивания. Рассмотрим рис. 10.2, а. При температуре  $T_1$  сосуществуют две фазы, состав которых определяется абсциссами точек А и Б. При повышении температуры составы фаз сближаются, при  $T_2$  они выражаются абсциссами точек А' и Б'. Любые горизонтальные линии, параллельные оси абсцисс, пересекающие пограничную кривую, соединяют сосуществующие в равновесии фазы и называются *нодами*, а сама пограничная кривая – *бинодалью*. При повышении температуры длина нод уменьшается, и при некоторой температуре, когда составы фаз становятся равными, ноды вырождаются в точку, называемую критической. Если эта точка лежит в вершине кривой, она называется *верхней критической температурой растворения* (ВКТР). По абсолютной шкале она может лежать в области высоких или низких температур.

Пограничная кривая может иметь вид, представленный на рис. 10.2, б. В этом случае система расслаивается при нагревании, а при охлаждении составы фаз сближаются, и ноды вырождаются в точку, называемую *нижней критической температурой растворения* (НКТР). Она также может лежать в области низких и очень высоких температур.

Бинодаль имеет форму, близкую к параболе, и при составах фаз, приближающихся к составам чистых компонентов, ее ветви никогда не пересекают оси ординат, а идут параллельно им.

Пограничная кривая совпадает с бинодалью только для строго бинарных систем [10]. Присутствие незначительных количеств третьего компонента искажает форму бинодали, и критическая точка лежит не в вершине пограничной кривой, а на одной из ее ветвей (рис. 10.2, в).

При кристаллическом разделении системы на две фазы диаграмма состояния имеет вид, представленный на рис. 10.2, г. Пограничная кривая является *линией ликвидуса*, вдоль которой из жидкого раствора выделяются кристаллы одного из компонентов. Линия ликвидуса принципиально отличается от бинодали [10], во-первых, тем, что при 100%-ном содержании компонента она пересекает ось ординат, и, во-вторых, тем, что линии, пересекающие пограничные кривые, не являются нодами, т. е. не соединяют сосуществующие растворы, составы которых ни при каких температурах не становятся одинаковыми. Это означает, что система не имеет критической температуры растворения.



### 10.2.2. Применение правила фаз к растворам полимеров

#### Бинарные системы

Первые работы по применению правила фаз к растворам полимеров принадлежат Зеренсену и Мак-Бену [11], которые изучали процессы высаливания белков и желатины из водных растворов солями  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и т. д. Зная число компонентов и число фаз, они рассчитывали по уравнению (10.3) число степеней свободы для исследованных систем. На основании этого был сделан вывод, что растворы желатины «термодинамически устойчивы в том смысле, в каком устойчивы кристаллы или растворы сахара и соли». Несмотря на наличие таких указаний, растворы желатины, так же как и других полимеров, очень долго считались коллоидными, агрегативно и термодинамически неустойчивыми системами. Такие представления, однако, впоследствии были опровергнуты, и было показано, что самопроизвольно образующиеся растворы полимеров являются истинными растворами. Большую роль в этом сыграли работы Каргина, Роговина и Папкова [12], которые получили первые диаграммы состояния полимер–растворитель. Они обратили внимание на то, что все точки на кривой взаимного смешения получены в равновесных условиях, следовательно, состояние системы не зависит от пути достижения равновесия. Поэтому применимость правила фаз является критерием обратимости и термодинамической устойчивости системы полимер–растворитель.

В работе [12] были получены бинодали с ВКТР для растворов вторичного ацетата целлюлозы в хлороформе и тетрагидрофуране. Впоследствии аналогичные диаграммы были получены для систем: полистирол–циклогексан [13], полиизобутилен–бензол [14], полистирол–декалин [15]. Все указанные системы расслаиваются при охлаждении.

Многие растворы полимеров расслаиваются при нагревании, т. е. обладают НКТР. Последние могут быть двух типов. Первый тип НКТР характерен для систем, в которых между молекулами компонентов образуются сильные водородные связи, способствующие их смешению. При нагревании эти связи разрушаются тепловым движением, и смешиваемость компонентов ухудшается; НКТР таких систем лежит ниже температуры кипения растворителя. Она наблюдается для водных растворов олигомерных полиоксипропилендиолов [16], полиоксизетилена [17], метилцеллюлозы [18], системы нитрат целлюлозы–этанол [19] и др.

Второй тип НКТР, открытый Роулинсоном [20], наблюдается для систем, компоненты которых очень близки по химическому строению, но различаются размерами молекул. Этот тип характерен для растворов полимеров. Расслоение системы в этом случае обусловлено большой разницей в свободных объемах полимера и растворителя и, как следствие этого, большой разницей в их термических коэффициентах расширения. Поэтому при нагревании растворитель должен расширяться

больше, чем полимер, но этого произойти не может, так как оба компонента находятся в единой системе; поэтому по мере нагревания растворитель переходит в более сжатое состояние, что способствует образованию ассоциатов и выделению фазы растворителя. Макромолекулы сближаются и также образуют ассоциаты – система расслаивается. НКТР этого типа лежат в области температур, значительно превышающих температуру кипения растворителя – между его  $T_{\text{кип}}$  и критической температурой перехода жидкость–пар. Они обнаружены для систем: этан–додекан, декан– $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  и  $\text{C}_{37}\text{H}_{76}$  и для многих полимерных систем, а именно: полиэтилен–алканы, полипропилен–алканы [20], полиоктен–*n*-пентан [21], полистирол–циклогексан [22], поливинилацетат–этилацетат [22], ацетат целлюлозы–ацетон [23], поливиниловый спирт–вода [24], полистирол–бензол, полистирол–этилбензол [25], поливинил-ацетат–метанол [26], полиизобутилен–алканы [27].

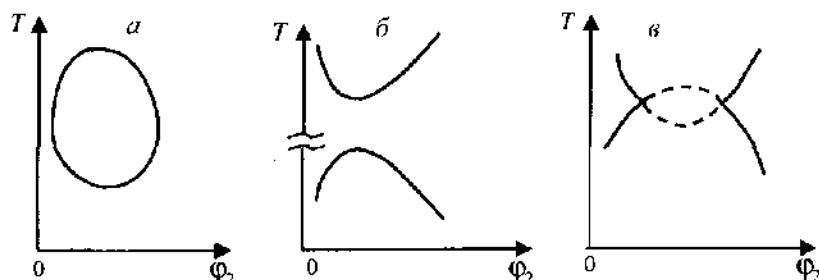


Рис. 10.3. Три возможных случая жидкостного расслоения системы полимер – растворитель.

Система полимер–растворитель может одновременно обладать ВКТР и НКТР, причем могут быть два случая, схематически представленные на рис. 10.3. В первом случае (рис. 10.3, а) диаграмма состояния выражается замкнутым контуром, и ВКТР по шкале температур выше НКТР; во втором случае (рис. 10.3, б) наблюдается НКТР второго типа, которая значительно выше ВКТР. Возможен третий случай, когда критической температуры вообще не наблюдается (рис. 10.3, в). Во всех случаях область вне бинодалей отвечает неограниченному смешению, т. е. однофазной системе. На рис. 10.4 представлены диаграммы состояния некоторых систем полимер–растворитель. До последнего времени полагали, что обе критические точки могут наблюдаться только для систем, в которых полимер отличается по химическому строению от растворителя. Считали, что система полимер–гидрированный мономер может иметь только НКТР второго типа.

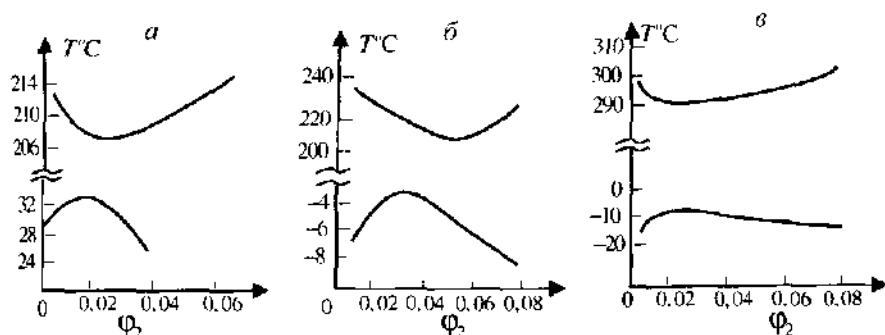


Рис. 10.4. Диаграммы состояния систем полистирол – циклогексан (*а*), полистирол – этилбензол (*б*) и поливинилацетат – этилацетат (*в*).

Недавно было показано, что растворы полистирола в его гидрированном мономере – этилбензоле расслаиваются при нагревании и при охлаждении [28] (рис. 10.4, *б*).

Пограничные кривые являются бинадами только для растворов мономолекулярных полимеров. Для растворов полимолекулярных полимеров, как для любых многокомпонентных систем, пограничные кривые имеют вид, представленный на рис. 10.2, *в*. Это было показано в работах Конигсфельда и Ставермана [29].

Бинадали систем полимер–растворитель отличаются от диаграмм систем жидкость–жидкость положением максимумов и минимумов, которые всегда сдвинуты в область малых концентраций полимера, т. е. критическая концентрация очень мала. Это является результатом огромной разницы в размерах молекул смешиваемых компонентов.

ВКТР и НКТР зависят от молекулярной массы полимера. Схематически это представлено на рис. 10.5. С увеличением молекулярной массы ВКТР возрастает, а НКТР снижается, т. е. область гомогенного

Таблица 10.3. Верхние и нижние критические температуры растворения некоторых систем полимер–растворитель

| Система                    | ВКТР, °C | НКТР, °C |
|----------------------------|----------|----------|
| Полистирол – циклогексан   | 30       | 180      |
| Полистирол – циклопентан   | 6        | 150      |
| Полистирол – этилбензол    | -5.8     | 295      |
| Полиизобутилен – бензол    | 23       | 160      |
| Поливинилацетат – метанол  | -3       | 206      |
| Поливиниловый спирт – вода | –        | 231      |

смещения сокращается. Полимеры с высокой молекулярной массой всегда растворяются хуже своих низкомолекулярных гомологов. Критическая концентрация с ростом  $M$  уменьшается.

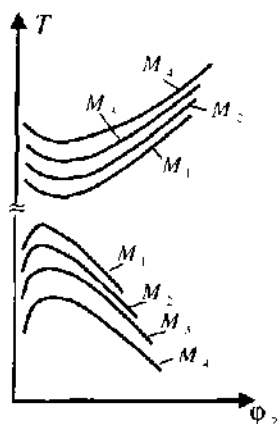


Рис. 10.5. Зависимость ВКТР и НКТР от молекулярной массы полимера ( $M_1 > M_2 > M_3 > M_4$ ).

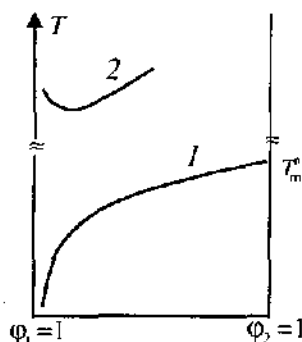


Рис. 10.6. Диаграмма состояния растворов кристаллического полимера: 1 – линия ликвидуса; 2 – жидкостное расслаивание (НКТР).

В табл. 10.3 приведены критические температуры растворения для некоторых систем, содержащих полимеры высокой молекулярной массы.

На рис. 10.6 представлена типичная диаграмма разделения на две фазы кристаллических полимеров. В области более низких температур наблюдается кристаллическое разделение. При этом обычно удается получить только правую ветвь кривой ликвидуса. Область выше кривой отвечает однофазным растворам, область под кривой – двум фазам: набухшему полимеру и его кристаллам. Наличие кристаллической фазы в набухшем осадке иногда удается обнаружить непосредственно рентгеновским методом. Но в ряде случаев выделившиеся из раствора кристаллики настолько малы, что рентгеновским методом не обнаруживаются. В таких случаях доказательством кристаллического разделения служат кривые ликвидуса. В области очень высоких температур система расслаивается по жидкостному механизму и обладает НКТР второго типа.

### Трехкомпонентные системы

Диаграмму состояния трехкомпонентной системы при постоянной температуре выражают равносторонним треугольником (рис. 10.7), вершины которого соответствуют 100%-ному содержанию компонентов А, В и С. Точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составам двойных смесей А–В, В–С и А–С.

Состав трехкомпонентной системы выражается точкой внутри треугольника, например точкой О. Отрезки Оа, Об и Ос, параллельные сто-

ронам треугольника, соответствуют долям компонентов А, В и С. Их сумма равна стороне треугольника.

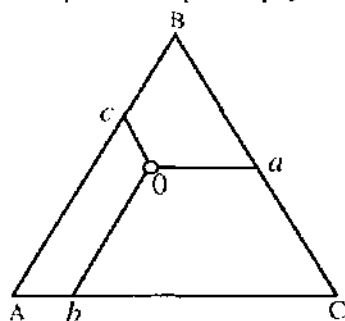


Рис. 10.7. Диаграмма состояния трехкомпонентного раствора при постоянной температуре.

Для построения диаграммы точную навеску полимера растворяют в определенном количестве хорошего растворителя и к прозрачному раствору постепенно добавляют плохой для этого полимера растворитель до появления устойчивого помутнения. Зная количества всех трех компонентов в образовавшейся смеси, откладывают их доли на одной из сторон треугольника и через эти точки проводят линии, параллельные его сторонам. Точка их пересечения отвечает составу трех-компонентного раствора.

Таким путем Бренстедом впервые были получены диаграммы состояния систем полимер–жидкость I–жидкость II [30]. Они представлены на рис. 10.8. Сплошная линия отделяет область гомогенных растворов от гетерогенной области. Ноды соединяют точки, отвечающие составам двух сосуществующих слоев, один из которых представляет собою бинарную смесь жидкостей. Размер области неограниченного смешения зависит от природы компонентов. Так, если взяты две жидкости, в одной из которых полимер набухает неограниченно, а в другой ограниченно, то область неограниченного смешения велика (рис. 10.8, а). Если в одной жидкости полимер набухает неограниченно, а с другой совсем не взаимодействует, то область неограниченного смешения мала. Эта область еще меньше, если в одной жидкости полимер набухает ограниченно, а с другой совсем не взаимодействует (рис. 10.8, б).

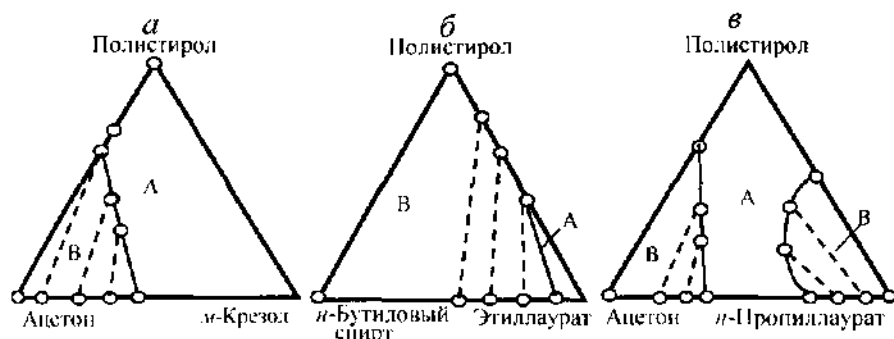


Рис. 10.8. Диаграмма состояния растворов полистирола:

А – область неограниченного смешения;  
В – область ограниченного смешения.

Для полимерных систем характерен случай расслаивания, представленный на рис. 10.8, в: полимер в обеих жидкостях только ограниченно набухает, и в трехкомпонентной смеси образуются две фазы. Но существует область составов, в которой наблюдается неограниченное смешение трех компонентов. Такие смеси часто используют на практике. Например, нитрат целлюлозы, содержащий 10–12% азота, ограниченно набухает в этиловом спирте и этиловом эфире. Смесь этих жидкостей, взятых в определенных соотношениях, неограниченно растворяет нитрат целлюлозы, что и используется для получения коллодия.

Для некоторых полимеров, имеющих группы, различающиеся по полярности, иногда наблюдается улучшение растворяющей способности растворителя при добавлении к нему небольших порций осадителя, или нерастворителей. Дальнейшее их добавление приводит к ухудшению растворяющей способности и к выпадению полимера в осадок.

Метод треугольных диаграмм широко применяется для изучения систем, содержащих полимер и две низкомолекулярные жидкости (полимер–жидкость I–жидкость II), а также более сложных систем, содержащих два разных полимера и одну низкомолекулярную жидкость (полимер I–полимер II–жидкость) (см. п. 17.6.1).

### 10.3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Истинные растворы полимера, обладая всеми признаками истинных растворов, характеризуются двумя признаками, сближающими их с коллоидными системами: медленная диффузия и неспособность проникать через полупроницаемые перегородки. Оба признака являются следствием очень большого размера макромолекул, а не наличия коллоидных частиц. Медленная диффузия огромных макромолекул и их ассоциатов, обладающих очень большими временами релаксации, приводит к тому, что равновесие в растворах полимеров устанавливается очень медленно. Поэтому для правильной оценки свойств растворов полимеров следует изучать их изменения во времени и считать достоверными только те данные, которые во времени уже больше не изменяются.

### 10.4. СТУДНИ, ИЛИ ГЕЛИ ПОЛИМЕРОВ [31, 32]

Студни, или гели полимеров, имеют большое значение в пищевой и фотографической промышленности, в промышленности искусственных и синтетических волокон и резиновых изделий, в ряде других отраслей техники.

В некоторых книгах и статьях делается попытка вложить в эти термины различное содержание. Следует заметить, что эти термины являются синонимами. *Студень* – это русское слово, термин «гель» вошел в русскую литературу из иностранной, в которой имеется только один термин «gel».

Студень, или гель – это бинарная система, состоящая из пространственной сетки, образованной макромолекулами или их агрегатами, в которой распределены молекулы низкомолекулярной жидкости. Такие сетки при достаточно высокой концентрации полимера могут образовываться и в растворах (см. гл. 15). Основное отличие студня от раствора состоит в том, что в растворах такие сетки имеют флуктуационный характер, т. е. непрерывно разрушаются и образуются под влиянием теплового движения; в студне сетка имеет нефлуктуационный характер, т. е. при данных условиях она устойчива и под действием теплового движения не разрушается.

Если при изменении температуры поперечные связи могут разрушаться тепловым движением, т. е. сетка приобретает флуктуационный характер, студень переходит в состояние раствора. Этот процесс называется *плавлением студня*. Существует два типа студней.

*Студни I типа* – это системы полимер–низкомолекулярная жидкость (НМЖ), в которых пространственная сетка образована химическими связями между молекулами. Эти связи при нагревании не разрушаются, и такие студни ни при каких температурах не плавятся. Нагревание этих студней выше определенной температуры приводит вследствие термической деструкции к необратимому разрушению всей системы. Поэтому такие студни называют *термонеобратимыми*.

*Студни II типа* представляют собой системы, в которых пространственная сетка образована межмолекулярными связями различной природы. В определенных условиях эти связи устойчивы, но при изменении условий (температуры, природы НМЖ и др.) они могут распадаться. При этом образуется однородный истинный раствор. При возвращении системы к первоначальным условиям снова образуются прочные межцепные связи – система застудневает. Такие студни называют *термообратимыми*.

*Студни I типа* образуются:

- при самопроизвольном набухании пространственно-сшитых полимеров;
- при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе;
- в процессе химических реакций сшивания, происходящих в присутствии растворителя.

Студни, образованные химическими связями, не способны к течению, так как макромолекулы, будучи сшиты, не могут перемещаться относительно друг друга. Состояние, когда система теряет те-

кучесть в процессе полимеризации или поликонденсации в растворе и из вязкой массы переходит в студень, называется *точкой гелеобразования*, или *гель-точкой*.

Примером студней I типа являются набухшие вулканизаты каучуков, набухшие сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола и др. Набухание их происходит самопроизвольно, в результате чего образуются равновесные термодинамически устойчивые однофазные студни. Равновесная степень набухания зависит от степени сшивания полимера, температуры и природы растворителя.

На рис. 10.9, *а* представлена типичная фазовая диаграмма студня I типа, полученная при набухании пространственно-сшитого полимера в жидкости, являющейся плохим растворителем для его несшитого аналога [33]. Каждая точка на прямой отвечает равновесной степени набухания полимера при данной температуре, т. е. существованию равновесных однофазных студней. Чем выше температура, тем больше  $\Phi_{1, \text{равн}}$  и меньше  $\Phi_{2, \text{равн}}$ . Поскольку пространственно-сшитый полимер не растворяется, то сосуществующая фаза при всех температурах представляет собою чистую НМЖ. Область, лежащая справа от прямой, отвечает существованию неравновесных однофазных студней, которые при данной температуре могут еще поглощать жидкость. Чем лучше растворитель, тем больше при прочих равных условиях равновесная степень набухания, тем больше кривая смещена влево.

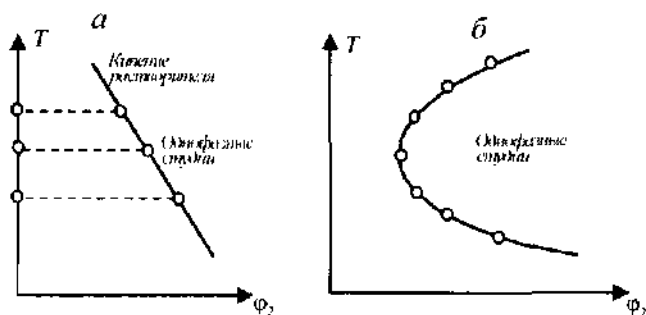


Рис. 10.9. Диаграмма состояния студней I типа.

Такие диаграммы состояния наблюдаются до температуры кипения НМЖ (если  $T_{\text{кип}}$  ниже температуры химического разложения полимера). Однако в специальных условиях можно проводить набухание и выше  $T_{\text{кип}}$ . В этом случае наблюдается полная аналогия в поведении сшитого и аналогичного ему несшитого полимера. Так, из рис. 10.4, *а* следует, что раствор полистирола в циклогексане расслаивается и при охлаждении, и при нагревании. Как видно из рис. 10.9, *б*, степень набухания сшитого полистирола в области более низких температур с повышени-



ем температуры возрастает, а в области более высоких температур — уменьшается [34]. Но и в этом случае студень не плавится. Во всей области температур сосуществующая фаза представляет собою чистую НМЖ. Следовательно, студни I типа не могут обладать критическими температурами растворения.

Если студень, образовавшийся при набухании при более высокой температуре, охладить, то из него выделится часть жидкости, и ее содержание в студне будет соответствовать равновесной степени набухания при новой, более низкой температуре. Процесс видимого отделения НМЖ от студня называется *синерезисом*, или *макросинерезисом*. Он наблюдается и при образовании сетки в растворе, когда концентрация НМЖ значительно больше равновесной, соответствующей данной степени сшивания. В этом случае студень представляет собою неравновесную двухфазную систему, в которой протекает синерезис до установления состояния равновесия. Следовательно, при температурах ниже температуры разложения полимера студни I типа ведут себя как обратимые равновесные системы.

*Студни II типа* образуются при взаимодействии линейных или разветвленных полимеров, имеющих дифильные группы (различающиеся по полярности), с не очень хорошими в термодинамическом смысле растворителями (см. п. 10.7), которые взаимодействуют только с одним типом групп и не взаимодействуют с другим. В среде очень хорошего для данного полимера растворителя студни, как правило, не образуются. Поэтому студнеобразование происходит при изменении условий, приводящих к ухудшению растворяющей способности среды. Это может происходить при изменении температуры или при добавлении к раствору полимера в хорошем растворителе плохого. При этом можно ожидать расслоения системы на две фазы.

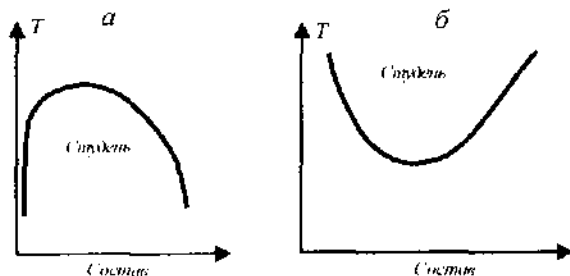


Рис. 10.10. Диаграмма состояния студней II типа.

Однако во многих случаях вследствие кинетических затруднений такое макрорасслаивание не происходит, и образуется студень. Это неравновесная система, состоянию равновесия которой отвечает образование двух фаз. Поэтому студни II типа являются *двухфазными*. По

образному выражению С.П. Папкова, – это системы с незавершенным расслоением.

На рис. 10.10, *а* и *б* представлены диаграммы состояния студня II типа. Левую ветвь кривой получают методом точек помутнения, постепенно охлаждая и нагревая систему. Помутнение появляется вследствие *микрорасслаивания*, или *микросинерезиса*, т. е. образования микронеоднородностей, являющихся центрами рассеяния света. Правая ветвь кривой обычно является совокупностью точек, отвечающих равновесной степени набухания образца полимера при различных температурах \*.

Если система обладает ВКТР, то наблюдается диаграмма состояния, представленная на рис. 10.10, *а* [31], если НКТР, – то на рис. 10.10, *б* [35]. Справа от правой ветви кривой находится область, отвечающая однофазным неравновесным студням, которые могут при данной температуре поглощать какое-то количество НМЖ. При определенной температуре они плавятся. Область внутри кривой отвечает двухфазным студням, в которых во времени идет процесс синерезиса, т. е. наблюдается отделение фазы чистой жидкости или очень разбавленного раствора. В конечном итоге такая система должна расслоиться на две фазы.

Классическим примером двухфазного студня являются студни желатины, образующиеся при охлаждении ее растворов. Устойчивая флуктуационная сетка в них, по-видимому, создается связями между гидрофобными углеводородными участками и прочными водородными связями между группами  $-\text{NH}-\text{C}$  соседних цепей, которые при обычных



температурах вода не разрушает. Двухфазные студни образуются при охлаждении растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде и т. д.

Если полимер способен кристаллизоваться, то образующийся студень имеет кристаллическую структуру. Это наблюдается, например, при охлаждении растворов поливинилового спирта в этиленгликоле или глицерине, в меньшей степени – при охлаждении водных растворов поливинилового спирта. Кристаллизация всегда идет тем совершеннее, чем ближе химическая природа НМЖ и звена цепи полимера. Диаграмма состояния кристаллических студней имеет вид, представленный на рис. 10.6 (кривая 1). Область под кривой отвечает кристаллическому студню, мутность которого со временем увеличивается в результате продолжающейся кристаллизации и вызванного этим микросинерезиса, который может перейти в макросинерезис.

\* Положение этой ветви, т. е. равновесная степень набухания образцов желатины и поливинилового спирта, зависит от их предыстории [32].

Термообратимые студни образуются при охлаждении растворов кристаллизующихся гребнеобразных полимеров, ряда полиакрилатов в алифатических спиртах и углеводородах [36]. Устойчивые связи в этом случае возникают вследствие взаимодействия метиленовых ответвлений при достаточно большой их длине, что создает ориентационный порядок и приводит к кристаллизации.

Таким образом, несмотря на различный механизм студнеобразования в разных системах, можно сделать заключение, что студнеобразованию способствует усиление межцепных взаимодействий и уменьшение кинетической подвижности макромолекул.

Студнеобразование может быть вызвано добавлением неорганических солей. Давно было известно, что добавление солей к растворам полимеров влияет на их растворимость по-разному: в присутствии одних солей растворимость полимера улучшается, а в присутствии других – ухудшается, и полимер выпадает в осадок. Последнее явление получило название *высаливания* полимера, а в первом случае употребляют термин «*всаливание*». Ухудшение растворяющей способности, происходящее при добавлении некоторых солей, часто приводит к студнеобразованию. Это наблюдается при добавлении некоторых солей к растворам ацетата целлюлозы, поливинилового спирта и продуктов его омыления и др. Механизм действия солей сложный и, по-видимому, различный в каждом конкретном случае [40].

Катионы и анионы солей могут взаимодействовать с растворителем и полимером, и это взаимодействие зависит от природы растворителя и его термодинамического сродства к полимеру. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 15.

## 10.5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ОЧИСТКА [37]

Со спецификой растворения полимеров связаны вопросы приготовления их растворов. Так, никогда не следует вводить сразу весь растворитель, поскольку при этом вокруг кусочков полимера образуется набухшая оболочка, затрудняющая дальнейшее проникновение в них растворителя. Переход макромолекул из этой набухшей оболочки в растворитель осуществляется медленно, и в целом процесс образования гомогенного раствора сильно замедляется. Поэтому рекомендуется вначале добавить только такое количество растворителя, которое покроет тонким слоем поверхность полимера. При этом в результате набухания, которое происходит быстрее, чем собственно растворение, образуется сплошной набухший прозрачный слой. Тогда можно при перемешивании добавлять остальной растворитель и доводить раствор до заданной

концентрации; при этом набухание самопроизвольно переходит в растворение.

Иногда полимер растворим не полностью, и в жидкости, которая применяется в качестве растворителя, могут оказаться небольшие кусочки набухшего сетчатого полимера — «гелики». Часто они имеют показатель преломления, близкий к показателю преломления растворителя, и поэтому визуально их трудно обнаружить. Учитывая это, полноту растворения необходимо тщательно проверять, рассматривая, например, раствор в ярком луче света. Обнаруженные «гелики» можно удалить фильтрованием через плотные стеклянные фильтры или центрифугированием.

Присутствие нерастворимых частиц, однако, в ряде случаев еще не свидетельствует о том, что часть образца не растворилась. Это может быть следствием замедленности процесса растворения. Если растворимость полимера улучшается с повышением температуры, то слабое нагревание ускоряет исчезновение этих частиц. Однако нагревать растворы следует осторожно, так как у ряда полимеров это может вызвать дополнительное структурирование (см. гл. 1), т. е. образование пространственной сетки. Кроме того, следует помнить, что растворенные полимеры способны к окислению и деструкции. Это может коренным образом изменить свойства раствора. Поэтому перед применением растворы полимеров нельзя долго хранить: иногда их даже следует стабилизировать специальными веществами, ингибирующими реакции свободных радикалов.

Поскольку набухание связано с раздвижением цепных макромолекул или более сложных надмолекулярных структур, межмолекулярные связи нарушаются и, как правило, разрыва химических связей в цепи полимера не происходит. Однако в ряде случаев в набухшем полимере развиваются очень большие давления (см. п. 11.1.3), которые способны вызвать деструкцию полимера, т. е. разрыв химических связей.

На время достижения состояния равновесия в растворах полимеров (т. е. на время релаксации) значительно влияют примеси электролитов, например минеральные соли, которые часто содержатся в полимерах. Соли в водных растворах диссоциируют, и образующиеся ионы притягивают полярные группы цепей полимеров, создавая между цепями мостичные межмолекулярные связи. Наличие таких связей приводит к увеличению времени релаксации, затрудняет перемещение цепей и замедляет установление равновесия. Если эти связи не очень прочны, полимер растворяется; иногда они настолько прочны, что препятствуют неограниченному растворению полимера. Поэтому полимеры, содержащие минеральные примеси, следует тщательно очищать. Для этого используют диализ и электродиализ.

*Диализ* – это процесс, при котором возможно проникновение малых ионов через полупроницаемые перегородки и невозможно проникновение больших частиц или больших молекул.

Если полимер нерастворим в воде, то многократным промыванием его бидистиллированной водой можно добиться удаления посторонних ионов. В случае водорастворимых полимеров необходимо применять полупроницаемую перегородку, пропускающую ионы и задерживающую молекулы полимера, т. е. применить диализ. Простейшим диализатором является мешочек из полупроницаемого материала (например, целлофана), внутри которого находится водный раствор или суспензия полимера. Мешочек помещают в сосуд с бидистиллированной водой. Поскольку концентрации ионов по обе стороны перегородки различны, ионы диффундируют через полупроницаемую перегородку до тех пор, пока их концентрации не выравниваются. Многократно сменяя воду, можно достаточно полно удалить ионы из полимера.

Процесс диализа протекает очень медленно, поэтому в настоящее время применяют *электродиализ*. В среднюю камеру прибора, называемого электродиализатором, наливают раствор или суспензию полимера, а в боковые камеры, в которые впаяны электроды, – воду. Ионы диффундируют из средней камеры через полупроницаемую мембрану к противоположно заряженным электродам. При электродиализе применяется напряжение от 300 до 10 000 В. В случае больших напряжений происходит сильный разогрев воды, поэтому боковые камеры всегда снабжают охлаждающим устройством. Так как в процессе диализа концентрация ионов в боковых камерах постепенно увеличивается, достигая равновесного значения, периодически производится смена воды. Следует отметить, что при диализе вместе с электролитами в воду могут диффундировать низкомолекулярные примеси, молекулы которых меньше пор полупроницаемой перегородки.

## 10.6. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ [38]

Как уже указывалось, большинство полимеров полимолекулярны, т. е. представляют собой смеси полимергомологов. Такие смеси бывает необходимо разделить на более однородные по молекулярной массе части – фракции. Метод разделения полимеров на фракции называется *фракционированием*, или препаративным фракционированием. Кроме того, существует так называемое аналитическое фракционирование, которое дает представление о фракционном составе полимера без его разделения на фракции.

Известно много методов препаративного фракционирования, из которых наибольшее распространение получили методы, основанные на различной растворимости полимеров разной молекулярной массы. Изменение растворимости полимера можно достигнуть, варьируя раство-

ряющую способность растворителя. Это достигается добавлением к хорошему растворителю плохого или изменением температуры. Существуют три разновидности метода: фракционирование дробным осаждением, фракционирование растворением и фракционирование при изменении температуры. Кроме этого, в последнее время для фракционирования полимеров широко применяются хроматографические методы.

**Дробное, или последовательное осаждение.** Образец полимера растворяют в подходящем растворителе до образования прозрачного раствора. Теория предсказывает, что эффективность фракционирования возрастает с уменьшением концентрации раствора, взятого для осаждения. Поэтому обычно используют растворы 1%-ной концентрации или меньшей. К раствору при постоянной температуре постепенно добавляют осадитель при интенсивном перемешивании. После добавления определенного количества осадителя добавка лишь капли его вызывает помутнение, не исчезающее при перемешивании. Это отвечает началу выпадения из раствора наиболее высокомолекулярной и, следовательно, наименее растворимой фракции. После появления устойчивого помутнения перемешивание прекращают, раствор выдерживают при постоянной температуре и отделяют образовавшийся осадок.

Оставшийся раствор, содержащий все остальные фракции, обрабатывают таким же способом, добавляя к нему осадитель до выпадения следующей фракции. Таким образом можно получить много фракций полимера, последняя из которых является наиболее низкомолекулярной. Осажденные фазы, представляющие собою различные фракции, растворяют в небольших количествах растворителя и при интенсивном перемешивании выливают в большой объем осадителя. При этом получается образец фракционированного полимера в твердом виде, его отфильтровывают и сушат до постоянной массы при соответствующей температуре в вакууме.

**Фракционирование последовательным растворением.** Образец полимолекулярного полимера последовательно обрабатывается бинарными смесями жидкостей, содержащими все меньшее и меньшее количество нерастворителя, т. е. при каждой последующей обработке раствора растворяющая способность среды улучшается. Поэтому первой растворяющейся фракцией является наименее высокомолекулярная, а последней – самая высокомолекулярная. Как и в предыдущем методе, растворы, содержащие различные фракции полимера, выливают в большой объем осадителя, отделяют от жидкости и сушат. Иногда применяют метод прямого экстрагирования, т. е. экстрагируют измельченный полимер в колбе или в аппарате Сокслета при соответствующей температуре, а также обрабатывают полимер кипящим растворителем.

**Фракционирование при понижении температуры** может быть использовано в тех случаях, когда растворимость полимера ухудшается при понижении температуры. Этот метод имеет свои преимущества, поскольку процесс происходит в среде только одного растворителя, объем системы практически не изменяется и т. д. Однако трудно подобрать растворитель или даже смесь растворитель-осадитель, в которой разделение на фракции происходило бы только при изменении температуры.

**Фракционирование методом хроматографии на колонках.** Метод состоит в заполнении колонки инертным материалом (насадка) с нанесенным на него слоем фракционируемого полимера и пропускании через колонку бинарной смеси растворитель-нерастворитель (элюирующая смесь).

Инертный материал должен обладать достаточно развитой поверхностью. Обычно для этой цели применяют стеклянные шарики, размеры которых лежат в пределах от 40 до 70 мкм. Эти шарики помещают в колонки различной высоты, в которых по высоте создается градиент концентрации элюирующей смеси и градиент температуры. В результате происходит разделение полимера на фракции, причем первой элюируется фракция с наименьшей молекулярной массой. Всего можно получить от 10 до 25 фракций, которые из растворов выделяются различными способами.

**Гель-проникающая хроматография** [39] является разновидностью метода фракционирования на колонке, в которой разделение на фракции осуществляется по методу молекулярного сита, основанному на способности молекул проникать в поры адсорбента определенного размера. В качестве адсорбентов в данном методе используют материалы, не имеющие зарядов и ионогенных групп, обладающие точно заданным размером пор (см. гл. 18). Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют специально приготовленные сополимеры стирола с дивинилбензолом, которые при набухании образуют гели. Отсюда и название метода. Кроме того, применяют гели декстрана (сефадекс), разновидности силикагелей (сферосил) и др.

Колонку заполняют небольшими по размеру гелеобразными частицами. Применяют всегда один растворитель, который должен по возможности растворять различные полимеры, например тетрагидрофуран. Раствор полимера в тетрагидрофуране пропускают через колонку, наполненную гелем. Высокомолекулярные фракции не проникают в поры гранулированного геля, а проходят между его частицами. Меньшие макромолекулы проникают в поры геля, соответствующие их размерам, и таким образом происходит разделение полимера на фракции.

Высокомолекулярная фракция, не проникающая в поры геля, остается между его частицами, поэтому крупные молекулы перемещаются по колонке с большей скоростью, и первой элюируется высокомолекулярная фракция полимера, а затем фракции в порядке уменьшения молекулярной массы.

Каждый гель в зависимости от пористости имеет свою область молекулярных масс, которые он может разделять. Поэтому устанавливают несколько колонок, наполненных гелями с разными размерами пор.

Гель-проникающая хроматография имеет преимущества перед другими методами фракционирования, так как здесь происходит разделение только по молекулярным массам, в то время как в других методах, основанных на растворимости полимеров, разделение может одновременно происходить и по химическому составу (если полимер неоднороден по химическому составу). Этот метод очень эффективен для разделения олигомеров. С его помощью можно разделять димеры, тримеры, тетрамеры и т. д.

К аналитическим методам фракционирования относятся ультрацентрифугирование и турбидиметрическое титрование. Турбидиметрический метод заключается в титровании раствора полимолекулярного полимера осадителем в специальном приборе, называемом турбидиметром, и регистрации мутности системы. Раствор и осадитель должны находиться при одинаковой температуре. Увеличение мутности по мере прибавления осадителя может быть описано турбидиметрической кривой (рис. 10.11).

Такие кривые удобны для качественной оценки ширины молекулярно-массового распределения полимера, т. е. его полимолекулярности. Крутой подъем кривой характерен для полимера с узким молекулярно-массовым распределением. Пологие кривые свидетельствуют об очень большой полимолекулярности образца. На основании полученных данных

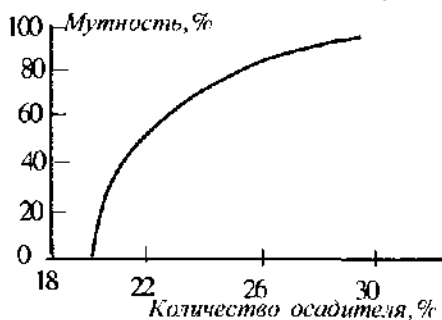


Рис 10.11. Типичные кривые турбидиметрического титрования.

можно вычислить массу осажжденного полимера и его молекулярную массу и построить кривую молекулярно-массового распределения (см. п.14.3). Однако количественные результаты, полученные таким способом, ненадежны, и этот метод служит главным образом для качественного исследования полимолекулярности полимеров.



## 10.7. СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К РАСТВОРИТЕЛЯМ

При эксплуатации полимерных материалов очень важно, чтобы материал совершенно не взаимодействовал со средой. Очевидно, этого можно достигнуть, если применять сильнополярные полимеры и неполярные среды или неполярные полимеры и полярные среды. Так, по отношению к воде или водяным парам наиболее стойки полиэтилен, полипропилен, полибутadiен, политетрафторэтилен, полистирол, поливинилхлорид, кремнийорганические полимеры. Все указанные полимеры гидрофобны и не набухают в воде. Наоборот, полимеры, содержащие гидроксильные группы, гидрофильны, нестойки к воде.

По отношению к минеральным маслам и бензину, которые состоят в основном из предельных углеводородов, нестойки неполярные полимеры. Даже при наличии пространственной сетки они набухают в этих средах. Поэтому натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутadiен, бутadiен-стирольные каучуки нестойки к действию масел и бензина. Изделия из них нельзя эксплуатировать в маслах или в бензине. Очевидно, для этого следует применять каучуки, содержащие полярные группы. К числу масло- и бензостойких каучуков относятся полихлоропрен и бутadiен-нитрильные каучуки. Стойкость последних к маслам повышается с увеличением содержания нитрильных групп. Высокой масло- и бензостойкостью обладают поливиниловый спирт и политетрафторэтилен, не растворяющийся и не набухающий ни в одном из известных растворителей.

Кроме водо- и бензостойкости очень важной характеристикой полимеров является их стойкость к действию различных агрессивных сред, например концентрированных кислот (азотной, серной). В этом отношении наиболее стойки поливинилхлорид, и в особенности политетрафторэтилен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Джи Д. В кн.: Химия больших молекул. М., Издательство, 1948, с. 137–202.
2. Small P.A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, № 2, p. 71–80.
3. Gardon J.L. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 3. N. Y., London, Sydney, Interscience Publ., 1965, p. 853–862.
4. Fedors R.F. Polymer Eng. a. Sci., 1974, v. 14, № 6, p. 472.
5. Аскадский А.А. и др. ДАН СССР, 1976, т. 231, № 4, с. 857–859. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge, Cambridge International Science Publishing, 2003, 696 pp.
6. Пиментел Дж., Мак-Клаллан О. Водородная связь. Пер. с англ. Под ред. В.М. Чулановского. М., «Мир», 1964. 463 с.
7. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. Пер. с англ. Под ред. К.Б. Яцимирского. М., «Мир», 1971. 220 с.

8. *Whitby G.S., Evans A.B., Pasternak D.S.* Trans. Farad. Soc, 1942, v. 38, p. 269-278.
9. *Алексеев В.Ф.* ЖРФХО, 1877, т. 9, № 1, с. 208-213.
10. *Френсис А.* Равновесие жидкость-жидкость. Пер. с англ. Под ред. Д.С. Циклиса. М., «Химия», 1969. 238 с.
11. *Sorensen S.P.L.* J. Am. Chem. Soc, 1925, v. 47, № 2, p. 457-470; *Mc-Bain J.W., Field M.L.* J. Chem. Soc, 1933, v. 32, № 8, p. 920-924; *Mc-Bain J.W., Jold R.D., Jold M.I.* J. Am. Chem. Soc, 1938, v. 60, № 8, p. 1866-1869.
12. *Панков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А.* ЖФХ, 1937, т. 10, № 1, с. 156-157; № 4-5, с. 607-619.
13. *Schultz A.R., Flory P.J.* J. Am. Chem. Soc, 1952, v. 74, № 19, p. 4760-4767.
14. *Krigbaum W.R., Flory P.J.* J. Am. Chem. Soc, 1953, v. 75, № 11, p. 5254-5259.
15. *Gramodine L.D., Ferry J.D. jr.* J. Appl. Phys., 1953, v. 24, № 6, p. 679-685.
16. *Кузнецов В.Н., Коган В.Б., Вилесова М.С.* Высокомол. соед., 1969, А, т. 11, № 1, с. 213-219.
17. *Kinsinger J.B., Ballard L.E.* J. Polymer Sci., 1964, B-2, p. 879.
18. *Neumann E.* Trans. Farad. Soc, 1935, v. 31, № 6, p. 846-884.
19. *Newmann S., Krigbaum W.R., Carpenter D.K.* J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 5, p. 648-656.
20. *Freeman P.J., Rowlinson J.S.* «Polymer», 1960, v. 1, № 1, p. 20-26; *Rowlinson J.S.* Liquids and Liquid Mixtures. London, Butterworths Scient. Pubis., 1959. 360 p.
21. *Malcolm G.N., Rowlinson J.S.* Trans. Farad. Soc., 1957, v. 53, p. 921.
22. *Тагер А.А. и др.* Высокомол. соед., 1968, А, т. 10, № 7, с. 1661-1672.
23. *Болотникова Л.С., Самсонова Т.И., Френкель С.Я.* Высокомол. соед., 1968, Б, т. 10, № 4, с. 235-236.
24. *Андреева В.М. и др.* Высокомол. соед., 1969, Б, т. 11, № 8, с. 555-556.
25. *Андреева В.М. и др.* Высокомол. соед., 1970, Б, т. 12, № 11, с. 789-790.
26. *Тагер А.А. и др.* Высокомол. соед., 1972, Б, т. 14, № 3, с. 231-235.
27. *Liddell A.H., Swinton F.L.* Disc Farad. Soc, 1970, № 49, p. 115-120.
28. *Андреева В.М. и др.* Высокомол. соед., 1976, А, т. 18, № 2, с. 286-290.
29. *Köningsveld R.* Partial Miscibility of Multicomponent Polymer Solutions Advances in Colloid and Interface Sci., 1968, v. 2, p. 151-215.
30. *Brönsted J.N., Volkvarts K.* Trans. Farad. Soc, 1940, v. 36, № 5, p. 619-624; *Brönsted J.N., C.R. Lab. Carlsberg. Ser. Chim.*, 1938, v. 22, p. 99-110.
31. *Панков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М., «Химия», 1974. 256 с.
32. *Роговина Л.З., Слотимский Г.Л.* «Успехи химии», 1974, т. 43, № 6, с. 1102-1135.
33. *Rehage G.* Koll.-Z. u. Z. Polymere, 1964, Bd. 196, S. 97-125.

34. *Delmas G., Patterson D.* «Polymer», 1966, v. 7, № 10, p. 513–524.
35. *Elias J., Silberberg A.* «Polymer», 1962, v. 3, p. 355–362.
36. *Платэ Н.А., Шубаев В.П.* Высокомол. соед., 1971, А, т. 13, № 2, с. 410–424.
37. Методы исследования полимеров. Под ред. П.В. Аллена. Пер. с англ. Под ред. А.Н. Праведникова. М., Издательский центр «Издательство «ИЗДАТЕЛЬСТВО», 1961. 200 с.
38. Фракционирование полимеров. Под ред. М. Кантова. Пер. с англ. Под ред. Н.С. Наметкина и А.Д. Литмановича. М., «Мир», 1971. 444 с.
39. *Детерман Г.* Гель-хроматография. Пер. с нем. Под ред. А.С. Хохлова. М., «Мир», 1970. 252 с.
40. *Тагер А.А., Лирова Б.И., Васянина Н.С.* Высокомол. соед., 1977, А, т. 19, № 11, с. 2506–2513.

## ГЛАВА II

### ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Применение законов термодинамики к растворам, в том числе к растворам полимеров, чрезвычайно плодотворно. Это дает информацию о термодинамическом сродстве растворителя к полимеру, позволяет понять причины этого сродства, т. е. роль энергии взаимодействия и энтропии, оценить термодинамическую устойчивость бинарной системы полимер-растворитель и ее изменение с температурой, предсказать, произойдет ли распад системы при охлаждении или нагревании, и, наконец, позволяет связать термодинамические параметры растворения с основными элементами структуры самих растворяющихся полимеров — гибкостью цепей, плотностью упаковки, фазовым состоянием, молекулярной массой и т. д.

#### 11.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО РАСТВОРИТЕЛЯ К ПОЛИМЕРУ, ИЛИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ КАЧЕСТВО РАСТВОРИТЕЛЯ

Первый вопрос, возникающий у исследователя, занимающегося проблемой растворения, состоит в том, способны ли вещества взаимно смешиваться, или взаимно растворяться. С точки зрения термодинамики это означает: пойдет ли процесс самопроизвольно в направлении смешения компонентов или нет? Имеется ли сродство между ними?

Процессы, происходящие при постоянных давлении и температуре (а растворение обычно происходит при этих условиях), идут самопроизвольно в направлении уменьшения свободной энергии Гиббса  $G$ , т. е. конечное состояние системы должно характеризоваться меньшими значениями этого параметра, чем начальное. Следовательно, раствор должен обладать меньшей свободной энергией\*, чем сумма свободных энергий компонентов [1–4]:

$$G_{p-pa} < \sum G_i^0 n_i \quad (11.1)$$

где  $G_i^0$  — свободная энергия 1 моля и  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента. Разность между этими величинами называется *свободной энергией смешения*

$$\Delta G^M = G_{p-pa} - \sum G_i^0 n_i \quad (11.2)$$

---

\* Здесь и далее под «свободной энергией» мы будем понимать «свободную энергию Гиббса».

Мерой направленности процесса служит также изменение *парциальной мольной свободной энергии* каждого  $i$ -го компонента  $\bar{G}_i$  или его *химического потенциала*  $\mu_i$ , равного приращению свободной энергии раствора данной концентрации при добавлении к нему бесконечно малого количества  $i$ -го компонента при постоянных давлении  $P$ , температуре  $T$  и постоянном числе молей всех остальных компонентов  $n_j$

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (11.3)$$

Химический потенциал компонента в растворе  $\mu_i$  должен быть меньше его химического потенциала до растворения  $\mu_i^0$

$$\mu_i < \mu_i^0 \quad (11.4)$$

и, следовательно, разность этих величин должна быть отрицательна ( $\Delta\mu_i < 0$ ).

Процесс идет в направлении соединения компонентов только в том случае, если между ними имеется сродство. Поэтому критерии сродства и направленности одни и те же ( $\Delta G < 0$ ;  $\Delta\mu_i < 0$ ): чем больше абсолютное значение этих разностей, тем больше *термодинамическое сродство* между компонентами, тем полнее идет процесс их взаимодействия.

По величине термодинамического сродства принято делить растворители на хорошие и плохие, т. е. оценивать *термодинамическое качество растворителя*. Хорошими в термодинамическом смысле растворителями называются растворители, при взаимодействии которых с полимерами абсолютные значения величин  $\Delta G$  и  $\Delta\mu_i$  велики. Плохими растворителями называются такие, взаимодействие которых с полимерами сопровождается малым изменением свободной энергии или химического потенциала. Следовательно, для оценки качества растворителя следует знать величины  $\Delta G$  и  $\Delta\mu_i$ . Это можно сделать, определив давление пара растворителя над раствором, измерив осмотическое давление раствора или давление набухания, а также определив так называемый второй вириальный коэффициент  $A_2$ .

### 11.1.1. Давление пара над растворами полимеров.

#### Идеальные и неидеальные растворы

В состоянии равновесия над жидким раствором всегда находятся пары его компонентов, парциальное давление  $p_i$  которых можно измерить. Оно всегда меньше, чем давление насыщенного пара  $p_i^0$  над индивидуальным компонентом при той же температуре:

$$p_i < p_i^0 \quad (11.5)$$

Это впервые было показано Коноваловым. Отношение этих величин называется *относительным давлением пара*, и оно связано термодинамическим соотношением с величиной  $\Delta\mu_i$ :

$$\Delta\mu_i = RT \ln (p_i / p_i^0) \quad (11.6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура. Поскольку  $(p_i / p_i^0) < 1$ , то  $\Delta\mu_i < 0$ , и растворение происходит самопроизвольно.

Существует понятие *идеального раствора*. Это раствор, для которого во всей области концентраций химический потенциал каждого компонента определяется только его мольной долей  $x_i$  в растворе [4]:

$$\Delta\mu_i = RT \ln x_i \quad (11.7)$$

Из сравнения уравнений (11.7) и (11.6) следует, что для идеального раствора выполняется соотношение:

$$(p_i / p_i^0) = x_i \quad (11.8)$$

Уравнение (11.8) впервые было получено эмпирически Раулем и называется *законом Рауля*.

Идеальные растворы обычно образуются при смешении веществ, сходных по химическому строению и размерам молекул. В этом случае энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул и их объемы близки, поэтому при смешении не происходит изменения внутренней энергии, энтальпии и объема, т. е. эти свойства идеального раствора складываются аддитивно из свойств компонентов.

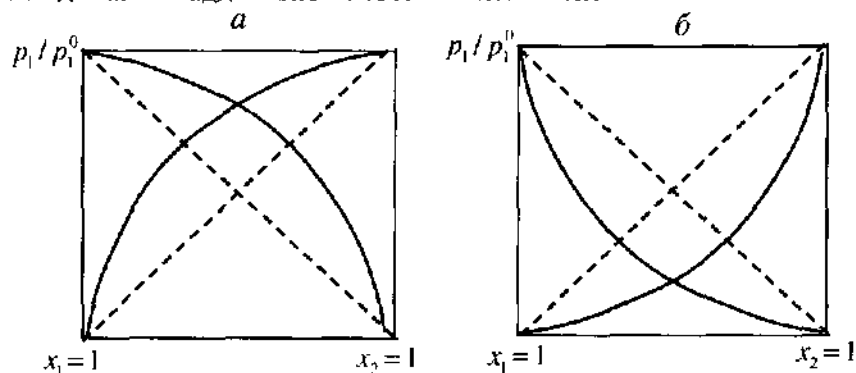


Рис. 11.1. Положительные (а) и отрицательные (б) отклонения от идеальности (пунктирные линии – идеальный раствор).

Большинство реальных растворов не подчиняются уравнениям (11.7) и (11.8) и называются *неидеальными*. Для них также по мере увеличения содержания растворенного вещества парциальное давление пара растворителя снижается. Однако при этом наблюдаются положительные ( $p_i / p_i^0 > x_i$ ) или отрицательные ( $p_i / p_i^0 < x_i$ ) отклонения от идеальности. Графически это представлено на рис. 11.1.

С помощью простых термодинамических соотношений можно показать, что знак отклонения от идеальности для обоих компонентов всегда одинаков, и расхождение в знаках является результатом экспериментальной ошибки [4].

Отрицательные отклонения от идеальности свидетельствуют об уменьшении числа молекул данного компонента в парообразной фазе, т. е. о хорошем взаимодействии компонентов в растворе. Положительные отклонения от идеальности являются следствием плохого взаимодействия между компонентами, в результате чего большее число их молекул стремится перейти в парообразную фазу, что приводит к возрастанию парциального давления пара.

Для оценки степени отклонения от идеальности пользуются обычно двумя методами. Первый метод, предложенный Скетчардом, состоит в вычислении так называемого *избытка изменения термодинамической функции* — разности между изменением этой функции при образовании данного реального раствора и изменением ее при образовании идеальной смеси.

Если изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии, сопровождающие образование реального раствора, обозначить через  $G^M$ ,  $H^M$  и  $S^M$  ( $G^M = \Delta G^M$ ;  $H^M = \Delta H^M$ ;  $S^M = \Delta S^M$ ), а изменение этих же функций при образовании идеального раствора — через  $G^i$ ,  $H^i$  и  $S^i$ , то избыток функции можно записать как разность:

$$G^E = G^M - G^i \quad (11.9)$$

$$H^E = H^M - H^i \quad (11.10)$$

$$S^E = S^M - S^i \quad (11.11)$$

$$V^E = V^M - V^i \quad (11.12)$$

Для идеального раствора  $G^E = 0$ . При отрицательных отклонениях от идеальности  $G^E < 0$ , при положительных —  $G^E > 0$ .

Второй метод оценки отклонения растворов от идеальности, предложенный Льюисом, состоит в том, что во все термодинамические уравнения, не являющиеся справедливыми для реальных растворов, вместо мольной доли подставляется некоторая функция, названная *активностью*. Так, вместо уравнений (11.7) и (11.8) можно записать уравнения:

$$\Delta \mu_i = RT \ln a_i \quad (11.13)$$

$$p_i / p_i^0 = a_i \quad (11.14)$$

Пользуясь любым из этих уравнений, по известным значениям  $p_i / p_i^0$  или  $\Delta \mu_i$  можно рассчитать величину активности. Степень отклонения этой величины от значения концентрации данного компонента в растворе является мерой отклонения от идеальности.

Высокомолекулярное соединение практически не может быть переведено в парообразное состояние, следовательно, парциальное давление его пара над раствором  $p_2 \approx 0$ . Поэтому обычно измеряемое над растворами полимеров давление пара является, по существу, давлением пара низкомолекулярного компонента  $p_1$ . Чем больше концентрация полимера, тем меньше величина  $p_1$  и тем больше она отличается от давления пара над чистым низкомолекулярным компонентом. Наиболее существенное различие между  $p_1$  и  $p_1^0$  наблюдается при высоких концентрациях полимера в растворе. В разбавленных растворах различие между этими величинами так незначительно, что для измерения  $p_1$  требуется применение очень точных и чувствительных методов.

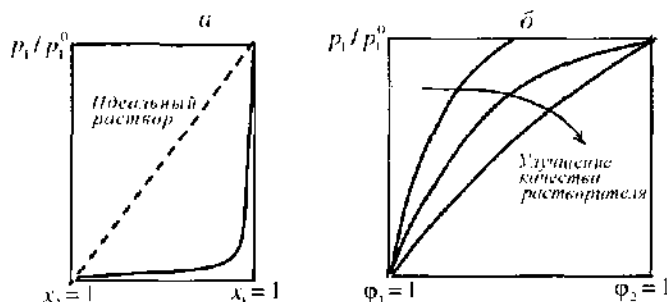


Рис. 11.2. Зависимость давления пара растворителя над раствором полимера от мольной  $x$  (а) и объемной  $\phi$  (б) доли компонентов.

Измерение давления пара проводят либо над предварительно приготовленными растворами, либо над растворами, которые образуются в процессе поглощения полимером паров растворителя.

Зависимость относительного давления пара растворителя от состава раствора полимера имеет различный вид, смотря по тому, в мольных или объемных долях выражен состав. Если выражать состав в мольных долях, то кривая проходит почти по осям координат (рис. 11.2,а), т. е. раствор полимера характеризуется резко отрицательными отклонениями от идеальности. Однако в данном случае это не означает, что компоненты очень хорошо смешиваются. Такой вид кривой является результатом огромной разницы в размерах молекул компонентов, вследствие чего мольная доля растворителя в растворах практически любой концентрации близка к единице. Поэтому для растворов полимеров графики представляют в виде зависимости  $(p_1 / p_1^0)$  от массовой или объемной доли полимера (рис. 11.2,б). Кривые выпуклы по отношению к оси ординат, но это не означает, что раствор обладает положительными отклонениями от идеальности, так как в закон Рауля входит мольная доля компонента. Тем не менее рис. 11.2,б характеризует качество растворителя. Из него отчетливо видно, что давление пара над эквиконцентриро-



важными растворами полимера в различных растворителях снижается в разной степени. Чем лучше растворитель взаимодействует с полимером, тем меньше его молекул находится в парообразной фазе, тем меньше величина  $p_1$  и, следовательно, больше абсолютное значение  $\Delta\mu$ .

В уравнение (11.6) можно подставлять экспериментальные значения давления пара только в том случае, если мы уверены, что пары подчиняются законам идеальных газов, т. е. тогда, когда давления пара невелики. В остальных случаях следует вместо давления пара подставлять значения летучести, пользуясь формулами, приведенными в литературе [3].

### 11.1.2. Осмотическое давление растворов полимеров

*Осмосом* называется явление проникновения растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку (мембрану), которая проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, в частности для больших молекул полимеров.

Стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению в раствор, вызванное неравенством  $\mu_i < \mu_i^0$ , количественно оценивается величиной *осмотического давления*, которое непосредственно связано с величиной  $\Delta\mu$ . Покажем это.

Допустим, что в объеме  $AC$  (рис. 11.3) содержится чистый растворитель, а в объеме  $AB$  – раствор какого-то компонента в том же растворителе. Объемы разделены перегородкой, проницаемой только для растворителя. Если внешнее давление на оба поршня одинаково, то растворитель переходит из объема  $AC$  в объем  $AB$ ; поршень  $B$  поднимается.

Если увеличить давление на поршень  $B$  до величины, компенсирующей стремление растворителя перейти в раствор, то в системе установится динамическое равновесие, при котором  $\mu_i = \mu_i^0$ . Обозначим через  $P^0$  внешнее давление на чистый растворитель и через  $P$  – давление на раствор. В момент равновесия избыточное давление  $P - P^0$  становится равным осмотическому давлению  $\pi$ :

$$\pi = P - P^0 \quad (11.15)$$

Таким образом, осмотическое давление раствора равно добавочному давлению, которое необходимо приложить к раствору для того, чтобы химический потенциал компонента в растворе стал равным химическому потенциалу чистого растворителя.

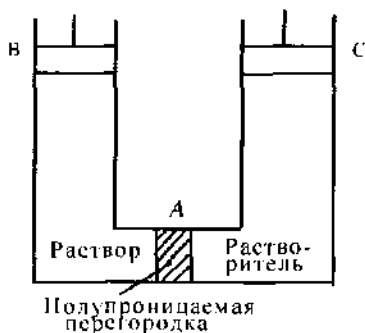


Рис. 11.3. Схема равновесия между осмотическим и внешним давлением.

Изменение химического потенциала растворителя с внешним давлением при постоянной температуре выражается уравнением:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_1 \quad (11.16)$$

или

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 dP \quad (11.17)$$

Отсюда

$$\int_{P^0}^P d\mu_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP \quad (11.18)$$

где  $\bar{V}_1$  — парциальный мольный объем растворителя.

Если предположить, что величина  $\bar{V}_1$  постоянна, то после интегрирования получаем:

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{V}_1 (P - P^0) = \bar{V}_1 \pi \quad (11.19)$$

Отсюда

$$\mu_1 - \mu_1^0 \equiv \Delta\mu_1 = -\bar{V}_1 \pi \quad (11.20)$$

Уравнение (11.20) справедливо только в том случае, когда раствор несжимаем ( $\bar{V}_1 = \text{const}$ ).

Фактически растворы сжимаемы, поэтому следует учитывать изменение парциального объема растворителя с давлением [5]:

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \left( \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T P \quad (11.21)$$

где  $\bar{V}_1^0$  — парциальный объем растворителя при  $P = 0$  (или  $P = 0,1$  МПа);  $-\left( \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T = \beta_T \bar{V}_1^0$  ( $\beta_T$  — коэффициент изотермической сжимаемости растворителя в растворе, который обычно принимают равным  $\beta_T$  чистого растворителя и полагают, что он не зависит от давления).

Подставляя уравнение (11.21) в уравнение (11.18), после интегрирования получим:

$$\Delta\mu_1 = -\pi \bar{V}_1^0 \left( 1 + \beta_T \frac{\pi}{2} \right) \quad (11.22)$$

Из уравнений (11.20) и (11.22) следует, что осмотическое давление — это термодинамическое сродство между компонентами, отнесенное к единице объема растворителя. Оно имеет размерность давления, но по своей природе ничего общего не имеет с газовым давлением, являющимся результатом ударов молекул о стенки сосуда. Чем больше осмотическое давление, тем больше абсолютное значение  $\Delta\mu_1$ , тем больше

термодинамическое сродство между компонентами, тем более хороший растворитель.

Осмотическое давление растворов полимеров определяют в приборе, называемом осмометром. Это прибор, в котором осмотическая ячейка с раствором отделена полупроницаемой перегородкой от чистого растворителя и соединена с узким капилляром. По мере проникновения растворителя внутрь ячейки раствор поднимается по капилляру до тех пор, пока осмотическое давление не уравнивается весом гидростатического столба в капилляре. Чем больше концентрация раствора, тем больше проникает растворителя, тем больше осмотическое давление. Однако с увеличением концентрации полимера значительно повышается вязкость раствора, вследствие чего затрудняется подъем раствора по капилляру осмометра. Поэтому обычно ограничиваются определением осмотического давления очень разбавленных растворов (концентрацией  $< 1 \text{ г/100 мл}$ ). Имеется лишь очень небольшое число работ, в которых осмотическое давление растворов определялось в области более высоких концентраций.

### 11.1.3. Давление набухания

При больших концентрациях полимера образуется, по существу, раствор низкомолекулярного компонента в полимере, или набухший полимер. Набухание полимера можно осуществить в условиях, в которых его объем не увеличивается (ограничить образец 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 одна и та же. И то, и другое – результат взаимодействия низкомолекулярного компонента с полимером. При ограниченном набухании или на первой стадии неограниченного набухания полимер одновременно играет роль полупроницаемой перегородки и осмотической ячейки, внутри которой находится раствор. Молекулы низкомолекулярного компонента проникают в этот раствор вследствие того, что  $\mu_1 < \mu_1^0$ ; молекулы полимера не могут перейти из раствора в растворитель. В разбавленных растворах измеряют осмотическое давление  $\pi$ , в более концентрированных растворах – давление набухания  $\pi_{\text{наб}}$ .

Первые работы по измерению давления набухания принадлежат Позняку [6], который изучал набухание невулканизированного каучука в различных органических жидкостях и желатины в воде и вывел уравнение:

$$\pi_{\text{наб}} = \pi_0 C^k \quad (11.23)$$

где  $C$  – концентрация полимера;  $\pi_0$  и  $k$  – эмпирические константы.

Исследования проводились в узкой области концентраций, и значения давления набухания находились в пределах от 0,08 до 0,6 МПа. В действительности давления набухания могут достигать десятков МПа.

Давление набухания связано с величиной  $\Delta\mu_1$  уравнениями (11.20) и (11.22), по которым, зная  $\pi_{\text{наб}}$ , можно рассчитать термодинамическое сродство компонентов. Комбинируя уравнения (11.20) и (11.6), получим выражение

$$\pi_{\text{наб}} = -\frac{RT}{V_1} \ln p_1 / p_1^0 \quad (11.24)$$

которое позволяет рассчитать осмотическое давление раствора или давление набухания на основании измеренных значений  $p_1 / p_1^0$ .

Это особенно важно при исследовании взаимодействия пространственно-сшитых полимеров с растворителями (см. п. 11.8.2).

#### 11.1.4. Второй вирнальный коэффициент

Важным параметром, оценивающим качество растворителя, является *второй вириальный коэффициент*. Он связан с осмотическим давлением раствора и величиной  $\Delta\mu_1$ .

Из сопоставления уравнений (11.7) и (11.24) следует, что осмотическое давление идеального раствора может быть выражено соотношением:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln x_1 \quad (11.25)$$

Разложив  $\ln(1-x_2)$  в ряд и для больших разбавлений взяв первый член этого ряда, получим:

$$\ln(1-x_2) = -x_2 - x_2^2/2 - \dots \quad (11.26)$$

$$\pi = RTx_2/V_1^0 \quad (11.27)$$

Мольная доля компонента выражается соотношением:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (11.28)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей компонентов.

Если  $n_1 \gg n_2$ , то  $x_2 \approx n_2 / n_1$ . Подставив это выражение в уравнение (11.27), получим:

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 = cRT \quad (11.29)$$

где  $V$  – объем раствора, равный  $n_1 V_1^0$ ;  $c = n_2 / V$  – концентрация растворенного вещества, моль/л.

Уравнение (11.29) было впервые получено эмпирическим путем Вант-Гоффом и носит его имя.

Для растворов полимеров, даже очень разбавленных, уравнение (11.29) неприменимо. Концентрационная зависимость осмотического давления выражается более сложным уравнением, которое получается при замене концентрации  $c$  степенным рядом:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots) \quad (11.30)$$

или

$$\pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots) \quad (11.31)$$

где  $c$  – концентрация полимера в растворе, г/мл;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  и т. д. – так называемые *вириальные коэффициенты*, значения которых можно вычислить по экспериментальной зависимости  $\pi/c = f(c)$ .

В общем случае эта зависимость выражается кривыми, вогнутыми по отношению к оси ординат. Однако для малых значений  $c$  можно ограничиться двумя членами уравнения. Первый вириальный коэффициент  $A_1$  непосредственно связан с молекулярной массой полимера соотношением:  $A_1 = 1/M_2$  (см. п. 14.1.1). Поэтому уравнение (11.31) может быть записано в виде:

$$\pi/c = RT(1/M_2 + A_2c) \quad (11.32)$$

Для растворов одной фракции полимера в различных растворителях зависимость  $\pi/c = f(c)$  выражается серией веерообразных прямых (рис. 11.4). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $RT/M_2$  и не зависит от природы растворителя. Второй вириальный коэффициент характеризует наклон прямых. Для эквиконцентрированных растворов он тем больше, чем больше  $\pi$  и абсолютное значение  $\Delta\pi_1$ . Следовательно,  $A_2$  является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру.

Для идеального раствора зависимость  $\pi/c = f(c)$  выражается законом Вант-Гоффа, а на графике – линией, проходящей параллельно оси абсцисс, т. е. второй вириальный коэффициент  $A_2 = 0$ .

Таким образом:

$$\begin{aligned} \text{при } A_2 = 0 & \text{ – идеальный растворитель} \\ \text{при } A_2 > 0 & \text{ – хороший растворитель} \\ \text{при } A_2 < 0 & \text{ – плохой растворитель} \end{aligned} \quad (11.33)$$

Чем больше положительное значение  $A_2$ , тем лучше растворитель. Из табл. 11.1 видно, например, что при заданных температурах дихлорэтан – хороший растворитель для полистирола, а циклогексан – плохой. В то же время циклогексан является хорошим растворителем для полиизобутилена.

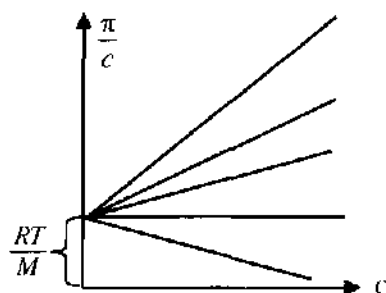


Рис. 11.4. Зависимость  $\pi/c$  от концентрации растворов полимера в различных растворителях.

Т а б л и ц а 11.1. Значения вторых вириальных коэффициентов для некоторых систем полимер-растворитель

| Полимер         | $M \cdot 10^{-3}$ | Растворитель   | Температура, °C | $A_2 \cdot 10^{-4}$ ,<br>м <sup>3</sup> ·моль/кг <sup>2</sup> | Литер.<br>источник |
|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|---------------------------------------------------------------|--------------------|
| Полистирол      | 1600              | Толуол         | 22,0            | 3,12                                                          | [7]                |
|                 | 1600              | Дихлорэтан     | 22,0            | 2,88                                                          | [7]                |
|                 | 1600              | Циклогексан    | 27,0            | -0,37                                                         | [7]                |
| Полиизобутилен  | 720               | Циклогексан    | 30,0            | 5,38                                                          | [8]                |
|                 | 720               | Бензол         | 40,0            | 1,51                                                          | [8]                |
| Поливинилацетат | 200               | Ацетон         | 30,0            | 6,0                                                           | [9]                |
|                 | 200               | Метилэтилкетон | 30,0            | 4,6                                                           | [9]                |

Второй вириальный коэффициент определяют или из концентрационной зависимости осмотического давления, или из данных по светорассеянию растворов полимеров (см. п. 14.1.2).

### 11.1.5. Свободная энергия смешения полимера с растворителем

Измерив давление пара растворителя над раствором полимера или осмотическое давление, по уравнениям (11.6) и (11.20) рассчитывают значения  $\Delta\mu_1$  для 1 моля низкомолекулярного компонента. Разделив эту величину на его молекулярную массу, получают удельное значение этого параметра для 1 г компонента. В общем виде для любой парциальной величины можно записать:

$$\bar{Z}_{ya} = \bar{Z}_{\text{мол}} / M \quad (11.34)$$

Величина  $\Delta\mu_1$  с концентрацией раствора изменяется от 0 до  $-\infty$ . Действительно:

$$\begin{aligned} \text{при } x_1 = 1 \quad p_1 = p_1^0 \quad \text{и} \quad p_1/p_1^0 = 1 \\ \text{при } x_2 = 1 \quad p_1 = 0 \quad \text{и} \quad p_1/p_1^0 = 0 \end{aligned} \quad (1.35)$$

Тогда, согласно уравнению (11.6), в первом случае  $\Delta\mu_1 = 0$ , во втором  $\Delta\mu_1 = -\infty$ .

Для расчета свободной энергии смешения  $\Delta G^M$  необходимо знать величину  $\Delta\mu_2$ , представляющую собою разность химического потенциала полимера  $\mu_2$  для раствора данной концентрации и химического потенциала самого полимера  $\mu_2^0$  при тех же условиях.

Величину  $\Delta\mu_2$  одного компонента рассчитывают, зная величину  $\Delta\mu_1$  другого компонента, по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$x_1 \frac{d(\Delta\mu_1)}{dx_1} = -x_2 \frac{d(\Delta\mu_2)}{dx_1} \quad (11.36)$$

Откуда

$$\int d(\Delta\mu_2) = - \int_{x_2}^{x_1} d(\Delta\mu_1) \quad (11.37)$$

Для растворов полимеров пользуются массовыми долями  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , которые связаны с мольными долями  $x_1$  и  $x_2$  соотношением

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \quad (11.38)$$

Сопоставляя уравнения (11.38) и (11.37), получим:

$$\int d(\Delta\mu_2)^{ya} = - \int_{\omega_2}^{\omega_1} d(\Delta\mu_1)^{ya} \quad (11.39)$$

Следовательно, уравнение Гиббса–Дюгема справедливо и для удельных величин. Оно справедливо и в том случае, если состав раствора выражен в кажущихся мольных долях (см. п. 10.2.1), которые связаны с истинными мольными долями соотношением:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{x_1^*}{x_2^*} \cdot \frac{M_2}{M_2^*} \quad (11.40)$$

Отсюда

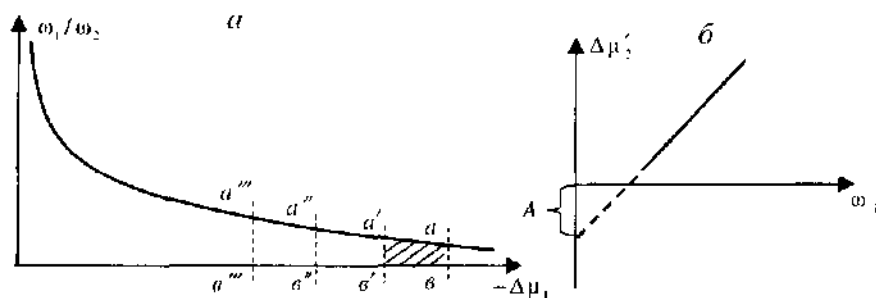
$$(\Delta\mu_2)^{ya} = - \int_{x_2^*}^{x_1^*} d(\Delta\mu_1) \quad (11.41)$$

В уравнении (11.41)  $\Delta\mu_1$  отнесено к 1 молью низкомолекулярного компонента, а  $\Delta\mu_2$  – к молью основного звена цепи полимера.

Интегрирование следует производить при определенных пределах. Верхним пределом является значение  $\Delta\mu_1$  при данной, каждый раз другой, концентрации раствора, а нижним пределом – значение  $\Delta\mu_1 = -\infty$ , отвечающее  $\omega_2 = 1$ , т. е. чистому полимеру. Следовательно:

$$\Delta\mu_2^{ya} = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1(\omega_2)} \frac{\omega_1}{\omega_2} d(\Delta\mu_1)^{ya} \quad (11.42)$$

Точное нахождение такого несобственного интеграла невозможно. Поэтому используют методы приближенного интегрирования и несобственный интеграл заменяют аналогичным ему собственным интегралом. В качестве нижнего предела берут конечное значение  $\Delta\mu_1'$ , отвечающее  $\omega_2$ , близкой к единице, но не равной ей. Рассчитывают площади под кривой, ограниченные ординатами, соответствующими  $\Delta\mu_1$  при  $\omega_2'$  и  $\Delta\mu_1$  при различных значениях  $\omega_2$ , например площадь, ограниченную ординатами  $ab$  и  $a'b'$  или  $ab$  и  $a''b''$  и т. д. (рис. 11.5, а). Рассчитанные по площади значения  $\Delta\mu_2'$  меньше истинных, так как часть площади справа от  $ab$  не учтена. Для получения истинных значений  $\Delta\mu_2$  строят график зависимости  $\Delta\mu_2' = f(\omega_1)$ , который в области концентраций, близких к  $\omega_2 = 1$ : прямолинеен (рис. 11.5, б).


 Рис. 11.5. График для расчета  $\Delta\mu_2$  (а) и поправки  $A$  (б).

При экстраполяции прямой к  $\omega_2 \rightarrow 1$  получаем отрезок  $A$ . Однако при  $\omega_2 = 1$   $\Delta\mu_2 = 0$ . Следовательно, истинные значения  $\Delta\mu_2$  отличаются от  $\Delta\mu_2'$  на величину отрезка  $A$ :

$$\Delta\mu_2 = \Delta\mu_2' + A \quad (11.43)$$

Зная  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$ , можно рассчитать среднюю свободную энергию смешения, отнесенную к 1 г раствора:

$$\Delta g^M = \omega_1 \Delta\mu_1^{1/2} + \omega_2 \Delta\mu_2^{1/2} \quad (11.44)$$

Типичный график зависимости величин  $\Delta\mu_1$ ,  $\Delta\mu_2$  и  $\Delta g^M$  от состава для случая неограниченного и ограниченного смешения полимера с растворителем приведен на рис. 11.6. В согласии с законами термодинамики [1-4],  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$  изменяются от значений, равных нулю, до минус бесконечности. При этом обе кривые в точках начала координат образуют с осью абсцисс конечные углы. Величина  $\Delta g^M$  изменяется с концентрацией по экстремальной кривой, минимум которой смещен в сторону больших концентраций полимера. Кривые для  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$  пересекаются в минимуме кривой для  $\Delta g^M$ . Чем больше абсолютное значение  $\Delta g^M$ , тем более хороший растворитель.

Итак, *хорошие растворители* – это жидкости, смешение которых с полимером сопровождается большими изменениями химических потенциалов компонентов и свободной энергии всей системы, большими значениями осмотического давления и давления набухания, положительными значениями вторых вириальных коэффициентов. *Плохие растворители* – это жидкости, при смешении которых с полимером наблюдаются небольшие изменения химических потенциалов компонентов и свободной энергии системы, малые осмотические давления и давления набухания и отрицательные значения вторых вириальных коэффициентов.

Оценкой качества растворителя может также служить положение критической температуры растворения по шкале температур. Чем ниже



ВКТР и чем выше НКТР, тем больше область гомогенного смешения, тем лучше растворитель для данного полимера (см. гл. 10).

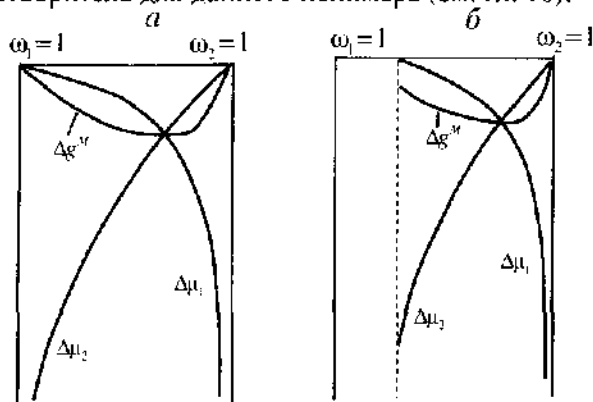


Рис. 11.6. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения  $\Delta g^M$  и величин  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$  для неограниченного (а) и ограниченного (б) смешения полимеров.

## 11.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ [4]

Термодинамическое сродство растворителя к полимеру тесно связано с термодинамической устойчивостью образованной ими бинарной системы. С точки зрения термодинамики системы или части систем (фазы) делятся на устойчивые, неустойчивые и метастабильные.

*Устойчивой* называется фаза, устойчивая по отношению ко всем фазам, отличающимся от нее по своим свойствам на конечную или бесконечно малую величину.

*Неустойчивой*, или *лабильной*, называется фаза, неустойчивая по отношению ко всем бесконечно мало отличающимся от нее фазам. Поэтому она исчезает и возникает новая более устойчивая фаза.

*Метастабильной* называется фаза, устойчивая по отношению ко всем бесконечно мало отличающимся от нее фазам, кроме, по крайней мере, одной фазы, по отношению к которой она неустойчива. Метастабильная фаза неопределенно долго остается в равновесии, и новая фаза в ней не появляется. Если в нее внести зародыши новой, более устойчивой фазы, может произойти переход в эту фазу. Так ведут себя переохлажденные жидкости. Стеклообразные тела, будучи метастабильными, неограниченно долго сохраняются в этом состоянии.

Различают термическую, механическую устойчивость и устойчивость по отношению к диффузии.

*Термическая устойчивость* — это устойчивость системы по отношению к тепловым возмущениям; термическое равновесие при этом

отвечает равенству температур во всех участках системы. *Механическая устойчивость* – это устойчивость по отношению к механическим возмущениям; механическое равновесие отвечает равенству давлений во всех участках системы.

Для бинарных систем основным видом устойчивости является устойчивость по отношению к диффузии, т. е. к появлению неоднородности по составу. Математическим критерием этого вида устойчивости являются неравенства:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} > 0, \text{ или } \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} < 0, \text{ или } \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} > 0 \quad (11.45)$$

В устойчивой бинарной системе диффузия компонента может происходить, если его химический потенциал  $\mu_1 < \mu_1^0$ , и она прекращается, когда  $\mu_1 = \mu_1^0$ . Следовательно, по мере увеличения мольной доли данного компонента в растворе его химический потенциал может только возрасть до величины  $\mu_1^0$ , т. е. производная  $d\mu_1/dx_1$  существенно положительна, а производная  $d\mu_2/dx_2$  – отрицательна (см. рис. 11.6).

Неравенство  $\partial^2 g / \partial x_2^2 > 0$  имеет простой геометрический смысл. Если при  $P, T = \text{const}$  откладывать  $\Delta g^M$  как функцию  $x_2$ , то вторая производная по составу может быть положительной в том случае, если кривая зависимости  $\Delta g^M = f(x_2)$  обращена выпуклостью вниз (кривая 1, рис. 11.7, а). При этом  $\Delta g^M < 0$ . Если  $\Delta g^M > 0$  и кривая обращена выпуклостью вверх, то система при всех составах неустойчива (кривая 2). Если на кривой имеется участок  $MN$ , выпуклый кверху (кривая 3), то в этой области составов система неустойчива и распадается на две фазы, состав которых отвечает точкам  $A$  и  $B$ .

Если такие кривые построить для различных температур, то геометрическим местом точек  $A$  и  $B$  является кривая 1 на рис. 11.7, б, называемая *бинодалью*. Это кривая взаимного смешения, подробно рассмотренная в гл. 10. Геометрическим местом точек  $M$  и  $N$  является кривая 2

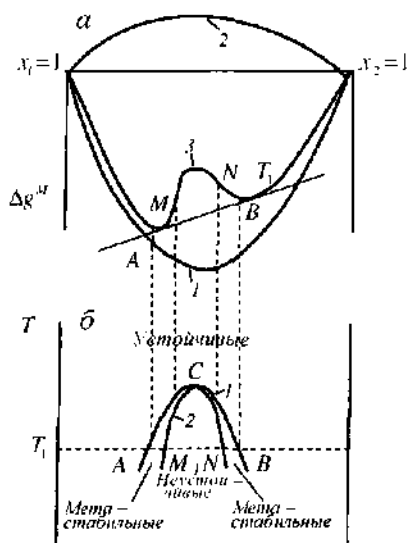


Рис. 11.7. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения (а) и фазовое равновесие (б) ( $ACB$  – бинодаль;  $MN$  – спинодаль).

на рис. 11.7,б, называемая *спинодалью*. Бинодаль отделяет область устойчивых состояний от метастабильных, каждая ее точка отвечает неравенству  $\partial^2 g / \partial x_2^2 > 0$ ; спинодаль отделяет область метастабильных состояний от неустойчивых. Спинодаль – это граница абсолютной неустойчивости системы. Уравнением спинодали является равенство  $\partial^2 g / \partial x_2^2 = 0$ .

Эти положения существенны с двух точек зрения. Во-первых, из них следует, что термодинамически устойчивая система и система, находящаяся в состоянии равновесия, это не одно и то же. В термодинамически устойчивой системе наблюдаются изменения химических потенциалов компонентов и свободной энергии, отвечающие неравенствам (11.45). Это хорошо видно из рис. 11.6, а, на котором представлены изменения этих параметров для случая неограниченного растворения полимеров. В состоянии равновесия изменения этих параметров равны нулю ( $\Delta G = 0$ ;  $\Delta \mu_i = 0$ ).

Во-вторых, полимеры и полимерные системы часто находятся в метастабильных состояниях, т. е. их равновесию отвечают состояния с более низким уровнем величины  $G$ . Но, как справедливо указывают Пригожин и Дефей [4], «... мы считаем устойчивым и собственно устойчивые, и метастабильные фазы, так как эти фазы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от неустойчивых фаз». Поэтому правы Френкель и Ельяшевич [10], указывая, что состояния относительного равновесия можно считать равновесными состояниями, если параметры системы в этих состояниях остаются неизменными достаточно долго по сравнению со временем эксперимента. Это дает возможность применять термодинамические соотношения к метастабильным системам.

Итак, термодинамическое сродство между компонентами и термодинамическая устойчивость системы оцениваются одним и тем же параметром  $\Delta G$ . Чем больше отрицательное значение  $\Delta G$ , тем больше сродство между компонентами, тем больше термодинамическая устойчивость системы. В свою очередь величина  $\Delta G$  связана известным термодинамическим уравнением с энтальпией и энтропией смешения:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.46)$$

### 11.3. ЭНТАЛЬПИЯ, ИЛИ ТЕПЛОТА СМЕШЕНИЯ

Энтальпия, или теплота смешения – это разность между энтальпией раствора и суммой энтальпии компонентов

$$\Delta H^M = H_{p-r} - \sum H_i^0 n_i \quad (11.47)$$

Она равна *интегральной теплоте растворения*, т. е. теплоте растворения данного количества одного компонента в определенном объеме

ме другого при постоянных давлении и температуре ( $Q_p = \Delta H^A$ ). Интегральную теплоту растворения относят к единице количества (массы) растворенного вещества или к единице количества (массы) раствора и выражают в джоулях (или в калориях).

Если теплота выделяется, растворение называется *экзотермическим*, если поглощается — *эндотермическим*. Атермическим называется процесс растворения, при котором тепловой эффект равен нулю.

Если теплота выделяется, энтальпия уменьшается ( $\Delta H < 0$ ), если теплота поглощается, энтальпия увеличивается ( $\Delta H > 0$ ). Если  $Q_p = 0$ , то  $\Delta H = 0$ .

*Интегральной теплотой разбавления* называется теплота, которая выделяется или поглощается при разбавлении раствора определенной концентрации большим количеством растворителя.

Поведение каждого компонента в растворе характеризуется парциальной энтальпией  $\bar{H}_i$ , равной приращению энтальпии раствора заданной концентрации при добавлении бесконечно малого количества какого-то 1-го компонента при постоянных  $P$  и  $T$  и постоянном числе молей остальных компонентов:

$$\bar{H}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (11.48)$$

Разность между этой величиной и энтальпией 1 моля чистого компонента называется *парциальной энтальпией смешения* ( $\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_i^0$ ). Она связана с дифференциальными теплотами. *Дифференциальной теплотой растворения* или *разбавления* называется теплота, которая выделяется или поглощается при добавлении бесконечно малого числа молей компонента  $i$  к раствору определенной концентрации, отнесенная к 1 молю этого компонента:

$$\frac{q_1}{dn_1} = \Delta \bar{H}_1, \quad \frac{q_2}{dn_2} = \Delta \bar{H}_2 \quad (11.49)$$

Если теплота выделяется,  $\Delta \bar{H}_i < 0$ , если поглощается,  $\Delta \bar{H}_i > 0$ ; если  $q_i = 0$ , то  $\Delta \bar{H}_i = 0$ .

Интегральные и дифференциальные теплоты могут быть измерены непосредственно в калориметре или рассчитаны.

При измерении интегральных теплот растворения ампулу с точной навеской полимера разбивают в калориметрической ячейке, содержащей растворитель; при определении дифференциальных теплот в калориметрической ячейке находится раствор полимера заданной концентрации, к которому добавляют очень небольшие количества полимера или растворителя.

Калориметрические измерения теплот растворения полимеров весьма сложны, так как в единицу времени выделяется или погло-

щается очень малое количество тепла. Подобные измерения требуют точных приборов и искусства экспериментатора. Применять большие навески полимеров практически невозможно, так как, во-первых, значительно увеличивается вязкость образующихся растворов, что затрудняет их перемешивание, а, во-вторых, очень возрастает продолжительность тепловой реакции. Поэтому в большинстве исследований определяют интегральную теплоту образования растворов, в которых массовая доля полимера не превышает 0,1. Их значения приведены в табл. 11.2.

Однако для растворов полимеров можно получить значения интегральных теплот растворения и во всей области концентраций по методу, предложенному Тагер и Домбек [21].

Интегральные теплоты растворения в области разбавленных растворов определяют обычным способом (разбивают ампулу с навеской полимера в растворителе), а в области концентрированных растворов теплоты растворения рассчитывают по закону Гесса. Для этого точно взвешенную навеску полимера ( $m_2$ ) помещают в атмосферу паров низкомолекулярной жидкости для поглощения определенного количества пара ( $m_1$ ). При этом образуется раствор I с массовой долей полимера  $\omega_2 = m_2 / (m_1 + m_2)$ . Его образование сопровождается тепловым эффектом  $Q_1$ . Можно приготовить растворы с массовой долей полимера от  $\omega_2 = 1$  до  $\omega_2 \approx 0,5$ .

Для равномерного распределения компонентов растворы выдерживают в запаянной ампуле в течение 4–5 сут, а затем ампулу с предварительно приготовленным концентрированным раствором I разбивают в ячейке калориметра, содержащей большое количество того же растворителя. При этом происходит образование раствора II, сопровождающееся выделением или поглощением *интегральной теплоты разбавления*  $q$ . Очевидно, что раствор II может быть получен при непосредственном растворении в калориметре того же количества полимера  $m_2$  в большом количестве растворителя. Сказанное может быть выражено следующими термохимическими уравнениями:

$$\begin{aligned} m_2 + m_1 &= \text{раствор I} + Q_1 \\ \text{раствор I} + \text{растворитель} &= \text{раствор II} + q \\ m_2 + \text{растворитель} &= \text{раствор II} + Q \end{aligned}$$

Согласно закону Гесса,

$$Q_1 + q = Q$$

откуда

$$Q_1 = Q - q \quad (11.50)$$

Следовательно, для вычисления интегральной теплоты растворения, выделяющейся (или поглощающейся) при образовании концентрированного раствора, необходимо определить интегральную теплоту растворения этого же полимера в большом количестве растворителя и вычесть интегральную теплоту разбавления.

**Таблица 11.2. Интегральные теплоты растворения и набухания некоторых полимеров при 25 °С**

| Полимер             | Молекулярная масса   | Растворитель                      | ΔH, Дж/г               | Литерат. источник |
|---------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|
| Полиизобутилен      | 30 000               | n-Пентан                          | -3,61                  | [13]              |
|                     |                      | n-Гексан                          | -2,56                  | [13]              |
|                     |                      | n-Гептан                          | -2,71                  | [13]              |
|                     |                      | n-Октан                           | -1,22                  | [13]              |
|                     |                      | n-Тетрадекан                      | 0.                     | [13]              |
| Натуральный каучук  |                      | Бензол                            | 5,71                   | [14]              |
|                     |                      | Бензин                            | 0,42                   | [14]              |
|                     |                      | Хлороформ                         | -12,6                  | [14]              |
| Поливинилацетат     | 93 000               | Этилацетат                        | 0                      | [15]              |
|                     | 93 000               | Ацетон                            | -0,46                  | [11]              |
| Поливиниловый спирт | 17 000               | Этиловый спирт                    | 9,66                   | [11]              |
|                     | 17 000               | Вода                              | -8,53                  | [11]              |
| Полистирол          | 142 000              | Этилбензол                        | -15,96                 | [11]              |
|                     | 142 000              | Бензол                            | -16,8                  | [11]              |
|                     | 20 000               | »                                 | -15,5                  | [16]              |
|                     | 142 000              | Толуол                            | -18,14                 | [11]              |
|                     | 20 000               | »                                 | -16,76                 | [16]              |
|                     | 142 000              | Ксилол                            | -14,79                 | [11]              |
|                     | 20 000               |                                   | -13,44                 | [16]              |
|                     | 142 000              | Метилэтилкетон                    | -16,63                 | [11]              |
|                     | 20 000               | »                                 | -15,33                 | [16]              |
|                     | 142 000              | Ацетон                            | -9,87                  | [11]              |
|                     | 20 000               | »                                 | -10,54                 | [16]              |
|                     | 142 000              | Этилацетат                        | -12,68                 | [16]              |
|                     | 20 000               | »                                 | -11,0                  | [16]              |
| Полиметилметакрилат | 3,06·10 <sup>6</sup> | Метилизобутират                   | 0                      | [11, 17]          |
|                     | 3,06·10 <sup>6</sup> | Дихлорэтан                        | -50,4                  | [11, 17]          |
| Целлюлоза           | —                    | Вода                              | -42,0                  | [18]              |
|                     | —                    | Четвертичные аммониевые основания | -147                   | [19]              |
| Нитрат целлюлозы    | —                    | Ацетон                            | от -75,60<br>до -80,64 | [18, 20, 21]      |

Чем больше разбавлен предварительно приготовленный *раствор 1* (чем меньше в нем массовая доля полимера), тем меньше величина  $\bar{\omega}_2$ , которая при значении  $\omega_2 \approx 0,6$  становится равной нулю, следовательно,  $Q_1 = Q$ .

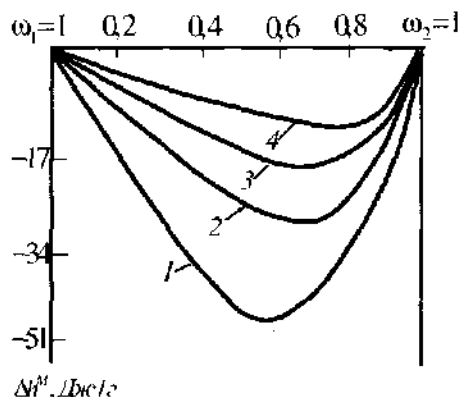


Рис. 11.8. Концентрационная зависимость средней энтальпии смешения: 1 – нитрат целлюлозы – ацетон; 2 – полиметилметакрилат – дихлорэтан; 3 – трифенил целлюлозы – хлороформ; 4 – полистирол – бензол.

В согласии с представленными выше термохимическими уравнениями,  $Q_1$  – это теплота, отнесенная к 1 г полимера. Если эту величину умножить на массу растворенного полимера  $m_2$  и поделить на сумму масс полимера и растворителя, содержащихся в растворе, то получим значение теплоты растворения, отнесенной к 1 г раствора. Она равна *средней энтальпии смешения*  $\Delta h^M$ :

$$\Delta h^M = \frac{\Delta H^M}{m_1 + m_2} = Q_1 \frac{m_2}{m_1 + m_2} = Q_1 \omega_2 \quad (11.51)$$

На рис. 11.8 представлены кривые зависимости рассчитанных таким образом средних удельных энтальпий смешения от массовой доли компонентов для растворов некоторых полимеров. Они имеют вид, аналогичный кривым для смесей низкомолекулярных жидкостей, только их максимумы и минимумы смещены в сторону больших концентраций полимера. Из табл. 11.2 и рис. 11.8 следует, что полимеры могут растворяться экзо-, эндо- и атермически, причем с выделением тепла растворяются даже неполярные полимеры в неполярных растворителях.

Энтальпию смешения можно рассчитать из температурного коэффициента свободной энергии смешения по уравнению Гиббса–Гельмгольца, которое можно записать и для парциальных величин:

$$\left( \frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (11.52)$$

$$\left( \frac{\partial \frac{\Delta \mu_1}{T}}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta \bar{H}_1}{T^2} \quad (11.53)$$

Для расчета следует измерить величины  $\Delta G$  или  $\Delta \mu_1$  при нескольких температурах и построить график зависимости  $\Delta G/T$  или  $\Delta \mu_1/T$  от  $1/T$ . Если эта зависимость криволинейна, то энтальпию смешения рассчитывают по формуле:

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} = \Delta H \quad (11.54)$$

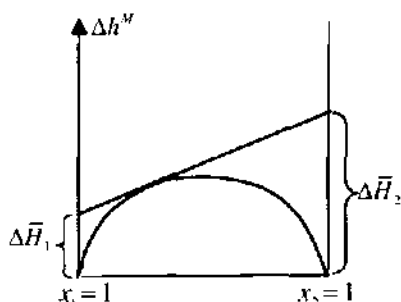


Рис. 11.9. Расчет парциальных энтальпий смешения.

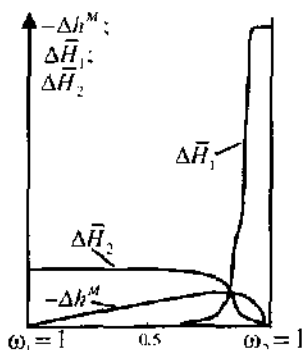


Рис. 11.10. Концентрационная зависимость средней и парциальных энтальпий смешения для системы полистирол – бензол.

В этом случае энтальпия смешения зависит от температуры и ее нельзя принимать постоянной, как это иногда делают, упрощая метод и интегрируя уравнения (11.52) и (11.53) в предположении независимости  $\Delta H$  от температуры. В этом случае получают уравнение:

$$\Delta \bar{H}_i = \frac{T_1 \Delta \mu_i(T_2) - T_2 \Delta \mu_i(T_1)}{T_1 - T_2} \quad (11.55)$$

где  $\Delta \mu_1$  и  $\Delta \mu_2$  – химические потенциалы компонентов, измеренные при двух температурах –  $T_1$  и  $T_2$ .

Рассчитанные по этому уравнению величины во многих случаях не совпадают с непосредственно измеренными.



По кривым, приведенным на рис. 11.9, пользуясь методом пересечения отрезков [2, 3], можно рассчитать парциальные энтальпии смешения. Для этого следует провести касательные к различным точкам кривой. Отрезки, отсекаемые ими на осях ординат, равны соответственно  $\Delta \bar{H}_1$  и  $\Delta \bar{H}_2$ . Парциальные энтальпии также зависят от состава раствора. Типичный график этой зависимости представлен на рис. 11.10. В широкой области концентраций парциальная энтальпия смешения для растворителя практически равна нулю и возрастает, начиная примерно с массовой доли полимера в растворе  $\omega_2 = 0,5$ . В этой же области концентраций по мере разбавления увеличивается парциальная энтальпия для полимера и достигает постоянного значения. Кривые пересекаются в максимуме кривой зависимости  $\Delta h^M = f(\omega_2)$ .

#### 11.4. ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ [22—25]

Объем раствора полимера  $V$  экспериментально можно измерить с помощью дилатометра или рассчитать на основании экспериментально измеренных значений плотности. Он обычно не равен значению объема, аддитивно вычисленному из данных по объемам компонентов. Для мольных объемов аддитивное значение получают по уравнению:

$$V_{\text{адд}} = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (11.56)$$

Для удельных объемов – по уравнению:

$$V_{\text{уд}}^{\text{ад}} = \omega_1 V_{1,\text{уд}} + \omega_2 V_{2,\text{уд}} \quad (11.57)$$

Разность между  $V$  и  $V_{\text{адд}}$  называется *объемом смешения*:

$$\Delta V^M = V_{\text{р-ра}} - \sum V_i^0 n_i \quad (11.58)$$

При образовании идеального раствора  $\Delta V^M = 0$ , поэтому избыточный объем равен объему смешения ( $V^E = \Delta V^M$ ).

Изменение объема при смешении связано с изменением средних расстояний между молекулами, или с изменением свободного объема (см. п. 4.4) и обусловлено тремя причинами:

- различием в энергии когезии компонентов;
- различием в размерах молекул смешиваемых компонентов;
- различием в их форме.

Последние два фактора называются геометрическими. Общее изменение объема равно сумме изменений, вызванных взаимодействием и геометрическими факторами:

$$\Delta V_{\text{смеш}}^M = \Delta V_{\text{взаим}}^M + \Delta V_{\text{геом}}^M \quad (11.59)$$

Знак  $\Delta V_{\text{взаим}}^M$  зависит от соотношения энергии когезии разнородных и однородных молекул. Если разнородные молекулы взаимодейст-

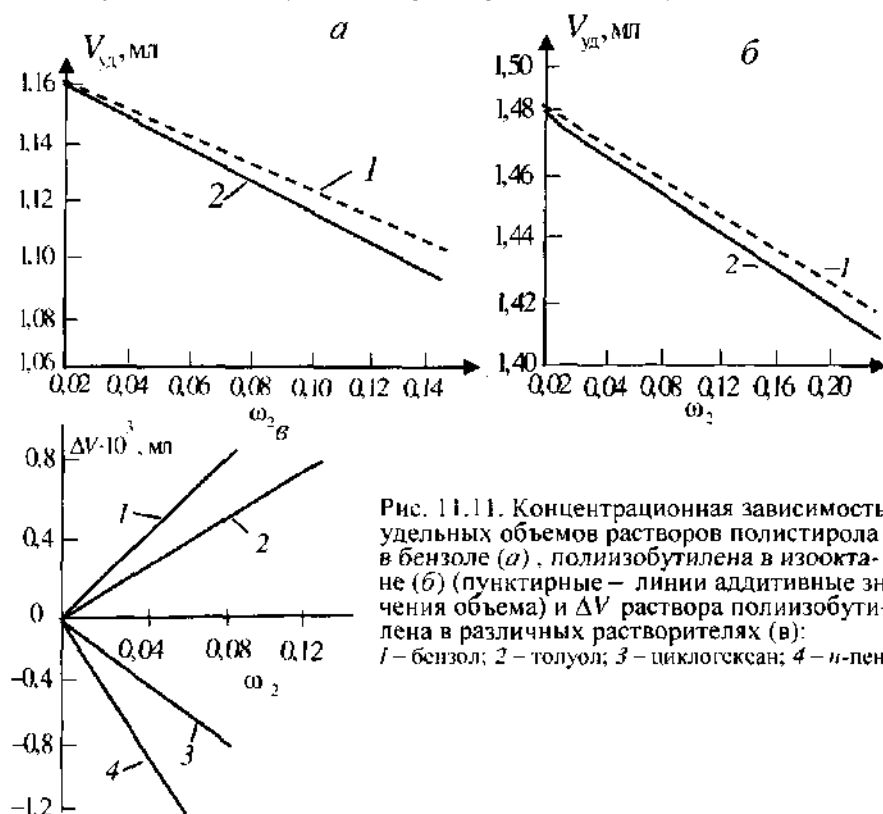


Рис. 11.11. Концентрационная зависимость удельных объемов растворов полистирола в бензоле (а), полиизобутилена в изооктане (б) (пунктирные — линии аддитивные значения объема) и  $\Delta V$  раствора полиизобутилена в различных растворителях (в): 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — циклогексан; 4 — *n*-пентан.

вуют сильнее однородных, то они в растворе стремятся сблизиться, — это приводит к сжатию. Наоборот, если разнородные молекулы взаимодействуют друг с другом слабее однородных, они в растворе раздвигаются, — это приводит к расширению.

Для растворов полимеров большое значение имеет геометрический фактор. Свободный объем полимера меньше свободного объема низкомолекулярной жидкости. Попадая в общий раствор, полимер как бы стремится расширяться, а растворитель — сжаться. Все зависит от того, насколько сбалансированы эти эффекты. Если стремление к сжатию сильнее, чем к расширению, то при растворении наблюдается сжатие. Если больше выражено стремление к расширению, то  $\Delta V_{\text{взаим}}^M > 0$ .

В чистом виде роль геометрического фактора может проявиться при растворении полимера в его низкомолекулярном аналоге, или гид-

рированном мономере, когда энергии контактов полимер–полимер и полимер–растворитель практически одинаковы. В этих случаях преобладает фактор сжатия растворителя, и общее изменение объема отрицательное. Так, при смешении полиизобутилена с изооктаном и полистирола с этилбензолом удельный объем раствора меньше аддитивного значения (рис. 11.11, *а* и *б*), следовательно, наблюдается сжатие. Но при различной химической природе полимера и растворителя начинает играть роль разница в их энергиях когезий. Тогда все зависит от соотношения  $\Delta V_{\text{взаим}}^M$  и  $\Delta V_{\text{свободн}}^M$  и один и тот же полимер в различных жидкостях может растворяться со сжатием или расширением (рис. 11.11, *в*) [23].

Таким образом, изменение объема при растворении полимеров вызвано многими факторами, которые накладываются друг на друга. Но опыт показывает, что растворение полимера без изменения объема – это редкое исключение. Поэтому можно с уверенностью сказать, что свободный объем раствора полимера не складывается аддитивно из свободных объемов компонентов, как это предполагается в ряде теорий. Несмотря на сравнительно малые значения величин  $(\Delta V)_P$ , они оказывают влияние на значения всех других термодинамических параметров.

### 11.5. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ

Внутренняя энергия смешения  $\Delta U^M$  представляет собой разность между внутренней энергией раствора и суммой внутренних энергий компонентов:

$$\Delta U^M = U_{\text{р-ра}} - \sum U_i^0 n_i \quad (11.60)$$

Она равна теплоте растворения, измеренной при постоянном объеме ( $\Delta U^M = Q_V$ ). Однако теплоты растворения, как правило, измеряют при постоянном давлении, т. е. определяют  $(\Delta H^M)_P$ , которое связано с величиной  $\Delta U^M$  уравнением:

$$(\Delta H^M)_P = (\Delta U^M)_P + P (\Delta V^M)_P \quad (11.61)$$

Поскольку  $(\Delta V^M)_P$  мало, то вторым членом пренебрегают и считают, что

$$(\Delta H^M)_P = (\Delta U^M)_P \quad (11.62)$$

Однако, как справедливо замечает Роулинсон [26], более существенны термодинамические параметры, измеренные при постоянном объеме, в частности  $(\Delta U^M)_V$ , так как они входят в теоретические уравнения;  $(\Delta U)_V$  связана с энтальпией смешения термодинамическим уравнением:

$$(\Delta H^M)_p = (\Delta U^M)_v + T \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_v (\Delta V^M)_p \quad (11.63)$$

где  $(\Delta V^M)_p$  – объем смешения, измеренный при постоянном давлении;  $\left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_v$  – термический коэффициент давления  $\gamma$ , равный соотношению термического коэффициента расширения и коэффициента изотермической сжимаемости, т. е.  $\gamma = \alpha_p / \beta_T$ .

Для жидкостей и жидких растворов, в том числе и для растворов полимеров [26, 27],  $\gamma$  составляет примерно 1,0–1,4 МПа/°С, так как он отражает изменение с температурой внутреннего давления, которое само очень велико [26]. Поэтому произведение  $(\Delta V)_p$  на 1,0 и на 300 (комнатная температура в К) составляет примерно 300 МПа. Следовательно, второй член вносит большой вклад в величину теплоты растворения  $(\Delta H^M)_p$ , которая может сильно отличаться от теплоты растворения, измеренной при постоянном объеме [26]. Параметры  $(\Delta H^M)_p$  и  $(\Delta U^M)_v$  могут отличаться и по знаку.

Внутренняя энергия  $U$  является важным термодинамическим параметром, включающим кинетическую и потенциальную энергии системы. Последняя является совокупностью энергий взаимодействия всех элементов системы: молекул друг с другом, атомов внутри молекулы, электронов с ядром и друг с другом и т. д. При растворении, происходящем при постоянных объеме и температуре, энергии всех взаимодействий кроме межмолекулярных не претерпевают существенных изменений. Последнее изменяется, так как контакты растворитель–растворитель и полимер–полимер заменяются контактами полимер–растворитель.

Допустим, что энергия 1 моля связей молекул растворителя  $E_{11}$ , энергия одного моля связей звеньев цепи полимера  $E_{22}$  и энергия моля связей между звеньями цепи и растворителем  $E_{12}$ . При смешении 1 моля звеньев полимера с 1 молем растворителя для разрыва контактов затрачивается энергия  $(E_{22} + E_{11})$  и выделяется при образовании новых контактов энергия  $2E_{12}$ . Тогда общее изменение внутренней энергии  $(\Delta U^M)_v$  должно быть пропорционально алгебраической сумме этих величин:

$$-(\Delta U^M)_v \sim k[-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}] \quad (11.64)$$

Если по абсолютной величине

$$|E_{11} + E_{22}| = |2E_{12}|, \quad \text{то } (\Delta U^M)_v = 0 \quad (11.65a)$$

$$|E_{11} + E_{22}| < |2E_{12}|, \quad \text{то } (\Delta U^M)_v < 0 \quad (11.65b)$$

$$|E_{11} + E_{22}| > |2E_{12}|, \quad \text{то } (\Delta U^M)_v > 0 \quad (11.65b)$$

Следовательно, при равенстве энергий когезии полимера и растворителя (система полимер–гидрированный мономер) внутренняя

энергия может не изменяться, но поскольку это сопровождается сжатием, то  $\Delta H < 0$  – при растворении выделяется тепло. Это наблюдается, например, при растворении полиизобутилена и полистирола в их гидрированных мономерах. Отсюда видно, что экзотермическое растворение далеко не всегда является следствием преимущественно энергетического взаимодействия между полимером и растворителем. Оно может быть следствием изменения объема, а также результатом преимущественных контактов полимер–полимер, если при растворении происходит кристаллизация полимера.

Экспериментальное измерение  $(\Delta U)_V$  сложно, ее рассчитывают по уравнению (11.63), для чего необходимо знать  $(\Delta V^M)_p$  и  $\gamma$  раствора. Поэтому в последние годы большое внимание уделяется измерению этих параметров. Для ряда систем была показана возможность аддитивного расчета  $\gamma$  раствора на основании  $\gamma_2$  полимера и  $\gamma_1$  растворителя

$$\gamma = \gamma_1 \phi_1 + \gamma_2 \phi_2$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – объемные доли компонентов.

## 11.6. ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ

Энтропия – это термодинамическая функция, отражающая геометрию системы, т. е. взаимное расположение молекул, или структуру вещества. Она связана с числом способов расположения молекул, или термодинамической вероятностью системы  $W$ , уравнением Больцмана:

$$S = k \ln W \quad (11.66)$$

При смешении компонентов расположение молекул меняется, и это неизбежно приводит к изменению энтропии. Разность между энтропией раствора и суммой энтропии компонентов называется *энтропией смешения*:

$$\Delta S^M = S_{\text{р-ра}} - \sum S_i^u n_i \quad (11.67)$$

Гиббс показал, что при смешении двух идеальных газов происходит возрастание энтропии, которое для 1 моля смеси равно:

$$\Delta S^M = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (11.68)$$

Величина  $\Delta S^M$ , рассчитанная по уравнению (11.68), называется *идеальной энтропией смешения* (расчет ее приведен в гл. 12).

Парциальные идеальные энтропии смешения могут быть получены дифференцированием уравнения (11.68):

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_1^M &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_1} = -R \ln x_1 \\ \Delta \bar{S}_2^M &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln x_2 \end{aligned} \quad (11.69)$$

Для растворения полимеров, так же как и для смешения низкомолекулярных жидкостей, уравнения (11.67)–(11.69) неприменимы: энтропию смешения рассчитывают на основании экспериментально определенных значений  $\Delta G^M$  и  $\Delta H^M$ :

$$\Delta S^M = \frac{\Delta H^M - \Delta G^M}{T} \quad (11.70)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \frac{\Delta \bar{H}_i - \Delta \mu_i}{T} \quad (11.71)$$

Полученные таким образом значения энтропии смешения могут быть больше и меньше идеальных значений. Это зависит от того, происходит ли при растворении упорядочение или разупорядочение в расположении молекул. Энтропия смешения, обязанная только перестановкам молекул, называется *комбинаториальной энтропией смешения*  $S_{\text{комб}}$ . Она всегда положительна, так как в растворе число способов расположения молекул больше, чем в индивидуальных компонентах, поскольку добавляются перестановки из разнородных молекул ( $\Delta S_{\text{комб}} > 0$ ).

В реальных растворах, однако, беспорядочное расположение молекул невозможно. В результате взаимодействия между молекулами всегда имеются какие-то преимущественные расположения, т. е. либо раствор оказывается более упорядоченным, чем сами компоненты, либо, наоборот, при растворении наблюдается разупорядочение в расположении молекул. В первом случае энтропия при растворении уменьшается, во втором возрастает.

Вклад энтропии, обязанный энергии взаимодействия, называется *некомбинаториальной энтропией смешения*  $\Delta S_{\text{некомб}}$ . Из сказанного выше понятно, что  $\Delta S_{\text{некомб}}$  может иметь разные знаки. Общая энтропия смешения является суммой обоих вкладов

$$\Delta S^M = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}} \quad (11.72)$$

и зависит от их соотношения. Поэтому она может быть также положительной или отрицательной.

## 11.7. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА ПОЛИМЕРА К РАСТВОРИТЕЛЮ С ТЕМПЕРАТУРОЙ. КРИТЕРИИ ВКТР И НКТР

Термодинамическое сродство растворителя к полимеру изменяется с температурой, и это предопределяет тип критической температуры растворения. Схематически это показано на рис. 11.12. Если с понижением температуры уменьшаются положительные значения второго вириального коэффициента  $A_2$  и отрицательные значения  $\Delta G^M$ , т. е. растворитель становится хуже, то можно предсказать, что система рас-

слюится при охлаждении, т. е. наблюдается ВКТР (рис. 11.12, а). Если положительные значения  $A_2$  и отрицательные значения  $\Delta G^M$  уменьшаются при повышении температуры, то система должна расслоиться при нагревании, т. е. она обладает НКТР (рис. 11.12, б). Если в области более низких температур наблюдается убывание  $A_2$  и  $|\Delta G^M|$ , а в области более высоких температур эти параметры с температурой возрастают, то система должна иметь диаграмму состояния в виде замкнутого контура (рис. 11.12, в). И, наконец, если  $A_2$  и  $|\Delta G^M|$  изменяются с температурой так, как показано на рис. 11.12, г, система обладает диаграммой состояния с НКТР > ВКТР. Проиллюстрируем это конкретными примерами.

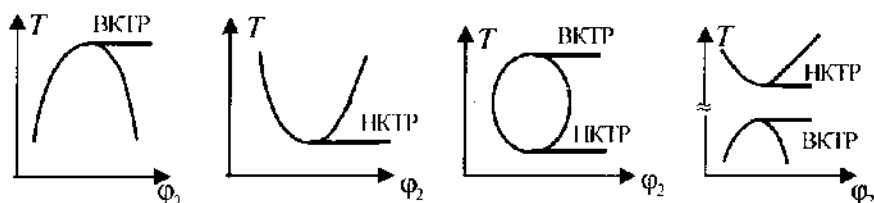


Рис. 11.12. Изменение второго вириального коэффициента  $A_2$  и  $\Delta G^M$  с температурой и тип критической температуры растворения.

Действительно, второй вириальный коэффициент  $A_2$  раствора полистирола в циклогексане с понижением температуры уменьшается (рис. 11.13), поэтому система обладает ВКТР, лежащей в температурной области, близкой к исследованной;  $A_2$  раствора полиизобутилена в пентане и других алканах уменьшается с повышением температуры, эти системы обладают НКТР;  $A_2$  растворов полиизобутилена в дибутиловом эфире изменяется по кривой с максимумом, система обладает ВКТР и НКТР [28]. В широкой области температур свободная энергия смешения систем полистирол–циклогексан, полиизобутилен–бензол с повышением температуры также меняется экстремально и, как следствие этого, система расслаивается и при охлаждении, и при нагревании.

Ухудшение взаимной растворимости компонентов означает возрастание положительных отклонений от идеальности, т. е. возрастание положительных значений избыточной свободной энергии. Если сродство ухудшается при нагревании, то  $\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p > 0$ , если при охлажде-

нии, то  $\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p < 0$ . Таким образом, независимо от типа КТР при расслаивании система характеризуется положительными отклонениями от идеальности, причем в максимуме кривой  $G^E \approx RT/2$  [26].

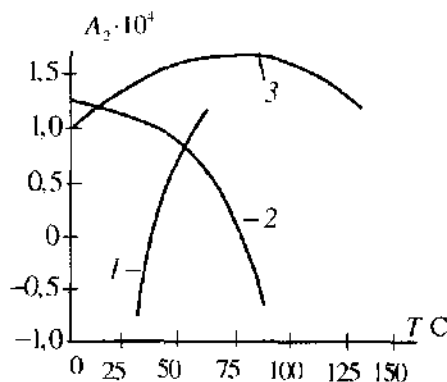


Рис. 11.13. Изменение второго вириального коэффициента с температурой: 1 — полистирол — циклогексан; 2 — полиизобутилен — *n*-пентан; 3 — полиизобутилен — дибутиловый эфир.

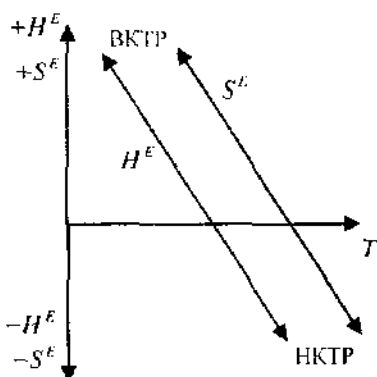


Рис. 11.14. Изменение избыточных энтальпий и энтропий с температурой и тип критической температуры растворения.

Известно, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (11.73)$$

Эти соотношения можно записать и для избытка термодинамических функций:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p = -S^E \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \frac{G^E}{T}}{\partial T}\right)_p = -\frac{H^E}{T^2} \quad (11.74)$$

где  $S^E$  и  $H^E$  — избыток энтропии и энтальпии смешения (см. п. 11.1.1).

Отсюда следует, что:

- ВКТР может быть при условии  $S^E > 0$  и  $H^E > 0$ , т. е. при эндотермическом смешении и возрастании энтропии;
- НКТР может наблюдаться при условии  $S^E < 0$  и  $H^E < 0$ , т. е. при экзотермическом смешении и уменьшении энтропии.

Указанные термодинамические критерии ВКТР и НКТР соблюдаются для растворов полимеров в широкой области температур, примыкающей к температурам фазового разделения. Поэтому в некоторых случаях по знаку  $H^E$  и  $S^E$  можно предсказать тип критической температуры растворения. Однако для систем, обладающих ВКТР и НКТР, при определенной температуре знаки  $H^E$  и  $S^E$  меняются. Схематически это представлено на рис. 11.14.



Отрицательный избыток энтальпии смешения и положительный избыток энтропии смешения благоприятствует растворению, так как при этом член  $\Delta G^M$  в уравнении  $\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$  становится более отрицательным. Поэтому наиболее существенными условиями являются: для нижней критической температуры  $S^E < 0$  и для верхней критической температуры  $H^E > 0$ .

На основании сказанного выше следует, что самопроизвольное растворение полимера возможно в трех случаях:

$$1. \Delta H < 0; \Delta S > 0 \quad (11.75a)$$

$$2. \Delta H < 0; \Delta S < 0 \text{ при условии } |\Delta H| > |T\Delta S| \quad (11.75б)$$

$$3. \Delta H > 0; \Delta S > 0 \text{ при условии } |T\Delta S| > |\Delta H| \quad (11.75в)$$

### 11.8. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Термодинамические параметры растворения зависят от строения цепи полимера, ее гибкости, плотности упаковки цепей, молекулярной массы полимера, его физического и фазового состояния.

**Гибкость цепи.** Гибкоцепные полимеры, как правило, мало полярны и растворяются в неполярных или мало полярных жидкостях. При этом, как следует из табл. 11.2, энтальпии смешения могут иметь различные знаки, но они всегда по величине небольшие. Следовательно, энтальпия смешения не может благоприятствовать растворению гибкоцепных полимеров. Однако при наличии гибких цепей появляется возможность обмена местами между их звеньями и молекулами растворителя, что приводит к большим положительным значениям комбинаториальной энтропии смешения, которая в сотни раз может превышать идеальную энтропию смешения [30]. Концентрационная зависимость парциальных энтропий смешения представлена для гибкоцепных полимеров кривой 1 на рис. 11.15. При стремлении  $\phi_2 \rightarrow 1$  величина  $\Delta \bar{S}_1$  согласно законам термодинамики, всегда стремится к бесконечности [2]. Энтропийный фактор благоприятствует растворению гибкоцепных полимеров, которые, как правило, неограниченно смешиваются с жидкостями, близкими к ним по полярности [32].

По мере увеличения жесткости цепи комбинаториальная энтропия смешения уменьшается (см. рис. 11.15) и может стать равной идеальной энтропии смешения. Поэтому жесткоцепные полимеры могут растворяться только в том случае, если  $\Delta H < 0$ , т. е. экзотермически. Однако, если энергия взаимодействия полимера с растворителем очень велика, то возможна ориентация молекул растворителя возле макромолекул. Это приводит к отрицательным значениям некомбинаториальной энтропии смешения и в ряде случаев к отрицательному значению общей энтропии смешения. Если по абсолютной величине  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ ,

то  $\Delta G > 0$ , и растворение прекращается. Поэтому жесткоцепные полимеры часто набухают ограниченно.

**Плотность упаковки макромолекул.** Влияние плотности упаковки макромолекул на термодинамические параметры растворения наиболее отчетливо проявляется для системы полимер-гидрированный мономер, молекулы которого являются аналогами звена полимера. Казалось бы, что такая система должна быть атермической ( $\Delta H = 0$ ). Однако это далеко не всегда так [11, 15]. Например, поли-изобутилен растворяется в низших алканах с небольшим выделением тепла. Отрицательные значения  $\Delta H$  обусловлены отрицательными значениями объемов смещения, т. е. сжатием, которое всегда наблюдается при смешении полимеров со своими гидрированными мономерами вследствие разницы в их свободных объемах (см. п. 4.4). Поэтому даже при нулевом изменении внутренней энергии ( $\Delta U = 0$ ) растворение происходит с выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ).

Более существенное сжатие наблюдается при растворении полимеров с рыхло упакованными макромолекулами, например полистирола (см. рис. 11.11), и это приводит к большим отрицательным значениям энтальпии смешения при их растворении в гидрированных мономерах и других жидкостях. Наоборот, при очень плотной упаковке макромолекул, например у поливинилового спирта, наблюдаются положительные значения теплот набухания в гидрированном мономере – этаноле. Таким образом, исследование теплот растворения и набухания полимеров в их гидрированных мономерах дает информацию о плотности упаковки макромолекул. Любые изменения в плотности упаковки полимера отражаются на значениях теплот растворения, которые являются очень чувствительными к структуре полимера параметрами.

Рыхло упакованные полимеры на первой стадии поглощения растворителя ведут себя аналогично микропористым сорбентам (см. п. 18.5). При этом наблюдается уменьшение парциальной энтропии поглощающегося растворителя. Концентрационная зависимость величин

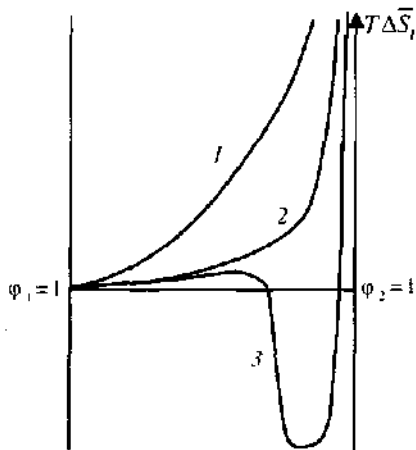


Рис. 11.15. Изменение парциальной энтропии с составом для растворов гибкоцепных (1), жесткоцепных (2) и рыхло упакованных (3) полимеров.

$T\Delta\bar{S}_1$  выражается кривой  $\beta$  на рис. 11.15. Уменьшение энтропии не благоприятствует растворению таких полимеров, которое происходит только при  $\Delta H < 0$ .

**Молекулярная масса полимера.** Согласно принципу конгруэнтности Бренстеда положительный тепловой эффект смешения углеводородов друг с другом возрастает с увеличением разницы в размерах молекул смешиваемых компонентов [26]. Поэтому можно было бы

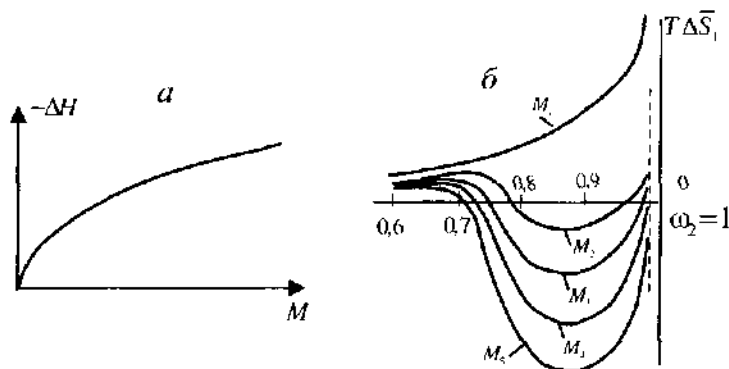


Рис. 11.16. Влияние молекулярной массы полимера на теплоту (а) и энтропию (б) смешения ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$ ).

ожидать огромных эндотермических эффектов при растворении полимерных углеводородов в алканах, чего, однако, не наблюдается. По-видимому, этот принцип справедлив до определенных значений молекулярной массы, начиная с которой становится существенным вклад в энтальпию смешения изменения объема, что приводит к отрицательным значениям теплот растворения даже полиизобутилена в низших алканах. Ароматические высокомолекулярные углеводороды, полиметилметакрилат, эфиры целлюлозы [35, 36] растворяются, как правило, экзотермически, причем отрицательные значения  $\Delta H$  возрастают с увеличением молекулярной массы полимера (рис. 11.16, а). Одновременно возрастают отрицательные значения энтропии смешения, что схематически представлено на рис. 11.16, б. Член  $T\Delta S^M$  возрастает в большей степени, чем  $\Delta H^M$ , в результате чего  $\Delta G^M$  становится менее отрицательной величиной, т. е. термодинамика предсказывает снижение растворимости полимера с ростом его молекулярной массы.

### 11.8.1. Термодинамика растворения и фазовое состояние полимеров

Растворение кристаллических полимеров отличается от смешения жидкостей тем, что исходные компоненты находятся в различных

фазовых состояниях, и при растворении происходит фазовое превращение одного из них, т. е. плавление. На разрушение кристаллической решетки всегда затрачивается тепло, равное теплоте плавления, и растворенное вещество переходит в состояние переохлажденной жидкости. Поэтому парциальную теплоту растворения кристаллического тела  $\Delta\bar{H}_2$  обычно представляют в виде суммы двух величин – теплоты плавления  $\Delta H_2^{\text{пл}}$  и парциальной теплоты смешения переохлажденной жидкости с растворителем  $\Delta H_2^M$ :

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_2^{\text{пл}} + \Delta H_2^M \quad (11.76)$$

Средняя энтальпия растворения в расчете на 1 моль раствора в соответствии с этим равна:

$$\Delta h_{\text{раств}} = x_2 \Delta H_2^{\text{пл}} + \Delta H^M \quad (11.77)$$

Первые члены уравнений (11.76) и (11.77) всегда положительные, а вторые могут иметь разные знаки. В зависимости от соотношений  $\Delta H_2^{\text{пл}}$  и  $\Delta H^M$  кристаллические тела, в том числе кристаллические полимеры, могут растворяться с поглощением или выделением тепла.

Изменение энтропии при растворении кристаллических полимеров также складывается из энтропии плавления и энтропии смешения переохлажденной жидкости. Первый член всегда положителен, так как в расплаве число способов расположения молекул значительно больше, чем в кристаллической решетке. Это способствует увеличению отрицательной величины  $\Delta G^M$  и, следовательно, самопроизвольному растворению кристаллических полимеров, которое иногда происходит только при нагревании, когда член  $T\Delta S^M$  становится достаточно большим.

Если определять теплоты растворения кристаллического полимера и его же аморфной модификации в одной и той же жидкости, то член  $\Delta H^M$  будет одинаков, и тогда по разности между их парциальными теплотами растворения можно определить теплоту плавления или кристаллизации. Таким способом были определены теплоты кристаллизации натурального каучука, полиуретанов и других кристаллических полимеров.

Если нас интересует теплота взаимодействия кристаллического полимера с различными жидкостями, т. е. величина  $\Delta H^M$ , то из экспериментально определенной парциальной теплоты растворения следует вычесть теплоту плавления полимера, определенную независимым методом.

Кристаллизация некоторых полимеров происходит только в присутствии растворителя [33], который способствует возрастанию подвижности звеньев цепи, что кинетически облегчает процесс упорядочения макромолекул. Кроме того, кристаллизации способствует некоторое сходство между структурой растворителя и полимера. В таких случаях

набухание сопровождается выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ), которое является следствием выделения теплоты кристаллизации. В результате этого энтропия системы также уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

Кристаллизация полимера в растворе может наблюдаться и в тех случаях, когда термодинамическое сродство растворителя ухудшается с изменением температуры, например при охлаждении. Поэтому при кристаллическом разделении фаз (см. п. 10.2.2) в области температур, предшествующих распаду системы на две фазы, растворение полимера сопровождается выделением тепла, причиной которого является образование кристаллических зародышей.

Таким образом, экзотермическое смешение может быть следствием не только преимущественного образования контактов полимер-растворитель, но и контактов полимер-полимер.

**Растворение стеклообразных полимеров.** По аналогии с кристаллическими полимерами Енкель [34] предложил *теплоту растворения стеклообразных полимеров* также рассматривать в виде суммы двух членов

$$\Delta h_2 = x_2 \Delta H_2^{\text{нсп}} + \Delta H^{\text{м}} \quad (11.78)$$

первый из которых  $\Delta H_2^{\text{нсп}}$  представляет собою разность между теплотами растворения неравновесно упакованного и равновесного стеклообразного полимера. Она равна теплоте растворения полимера в его гидрированном мономере, которая выделяется только вследствие неравновесной упаковки первого\*. Второй член уравнения  $\Delta H^{\text{м}}$  представляет собою теплоту смешения равновесного полимера с растворителем. Исходя из этих соображений, теплоту смешения стеклообразного полимера с любыми другими жидкостями рассчитывают, вычитая из экспериментально определенной теплоты растворения значение теплоты растворения этого же полимера в его гидрированном мономере (например, полистирола в этилбензоле). При этом для системы полистирол-циклогексан получают положительные значения энтальпий смешения, что коррелирует с наличием в этой системе ВКТР.

### 11.8.2. Термодинамика набухания сетчатых полимеров

Пространственно-сшитые полимеры часто синтезируют в присутствии различных низкомолекулярных жидкостей, а в виде готовых изделий они часто работают в различных жидких средах. Поэтому важно уметь оценить термодинамическое сродство этих жидкостей к сетчатому полимеру.

\* Величину  $\Delta H_2^{\text{нсп}}$  он назвал теплотой стеклования, что не совсем удачно, так как стеклование не является фазовым переходом и поэтому не сопровождается тепловым эффектом.

В отличие от набухания линейных полимеров, набухание сшитых полимеров сопровождается высокоэластической деформацией, проявляющейся в распрямлении отрезков цепей между узлами сетки [37]. Это уменьшает вероятность произвольного расположения звеньев, т. е. уменьшает энтропию. Поскольку в классической теории высокоэластичности принимается  $\Delta H_{эл} = 0$ , то свободная энергия высокоэластической деформации  $\Delta G_{эл}$  — величина положительная. Следовательно, изменение свободной энергии при набухании сетчатых полимеров можно представить в виде двух членов:

$$-\Delta G_{\text{общ}} = -\Delta G_{\text{наб}}^M + \Delta G_{эл} \quad (11.79)$$

При этом положительное значение  $\Delta G_{эл}$  уменьшает отрицательное значение  $\Delta G_{\text{общ}}$ .

Пространственно-сшитые полимеры принципиально нерастворимы. Поэтому такие параметры, как осмотическое давление или второй вириальный коэффициент, для них измерить невозможно. Следовательно, основными методами оценки термодинамического сродства растворителя к сетчатому полимеру являются методы измерения давления пара над набухшим студнем и давления набухания.

Давление набухания определяют в специальных приборах в условиях всестороннего сжатия, проводя опыт так, что возрастающее давление при набухании непрерывно компенсируют внешним давлением [38]. Процесс в целом очень трудоемкий, поэтому имеется небольшое число работ по давлению набухания, и многие исследователи рассчитывают его по уравнению

$$\pi_{\text{наб}} = -\frac{1}{\bar{V}_1} RT \ln(p_1 / p_1^0) \quad (11.80)$$

где  $\bar{V}_1$  — парциальный объем низкомолекулярной жидкости;  $p_1$  — давление пара жидкости над набухшим полимером;  $p_1^0$  — давление насыщенных паров жидкости при той же температуре.

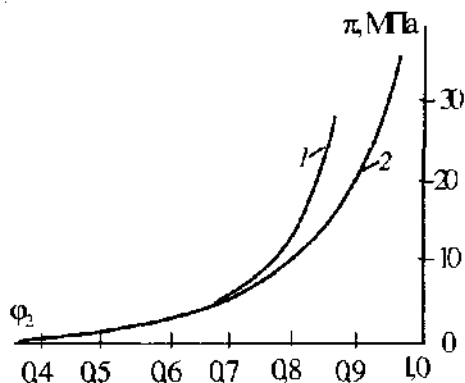


Рис. 11.17. Зависимость давления набухания  $\pi$  от объемной доли полимера в набухом в гексане вулканизате натурального каучука: 1 — непосредственно измеренное давление; 2 — рассчитанное по уравнению (11.80).

На рис. 11.17 представлена концентрационная зависимость давления набухания [39], измеренного в условиях всестороннего сжатия и рассчитанного по уравнению (11.80). В области не очень больших значений давления набухания эти значения совпадают, в области больших значений — непосредственно измеренное давление набухания больше рассчитанного.

Полученные значения давления набухания можно подставить в уравнение  $\Delta\mu_1 = -\pi_{\text{наб}} \bar{V}_1$ , рассчитать  $\Delta\mu_2$  и свободную энергию смешения так, как это показано в п. 11.1.5. При этом свободная энергия  $\Delta G_b$ , определенная на основании данных по непосредственно измеренному давлению набухания, более отрицательна, чем  $\Delta G_{11}$ , рассчитанная из данных по измерению давления пара растворителя над студнем. Это объясняется тем, что при определении давления пара над набухшим образцом последний находится в свободном состоянии, и высокоэластическая деформация может проявляться. В условиях всестороннего сжатия она не проявляется. В первом случае мы измеряем  $\Delta G_{\text{общ}}$ , во втором — только  $\Delta G^M$  смешения. Разность между  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_{11}$  равна работе высокоэластической деформации [39].

Из рис. 11.18 следует, что давление набухания очень сильно изменяется с концентрацией студня, достигая очень больших значений при малых содержаниях низкомолекулярной жидкости. В зависимости от природы растворителя оно может отличаться во много раз, т. е. это очень чувствительный параметр качества растворителя по отношению к сетчатому полимеру.

### 11.8.3. Оценка гибкости цепи полимера

С помощью результатов по снижению давления пара над растворами полимеров в ряде случаев можно оценить величину термодинамического сегмента цепи. Для этого следует приравнять относитель-

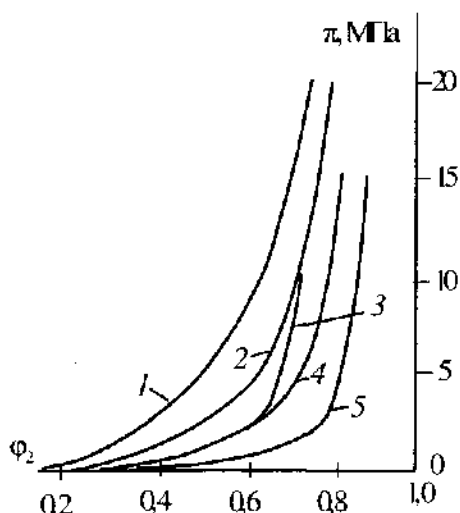


Рис. 11.18. Зависимость давления набухания при 25°C от объемной доли полимера в набухшем вулканизате натурального каучука: 1—декалин; 2—*n*-гексан; 3—гептан; 4—декан; 5—гексадекан.

ное давление пара кажущейся мольной доле, связанной с кажущейся молекулярной массой уравнением:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = x_1^* = \frac{m_1 M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2^*} \quad (11.81)$$

где  $p_1$  — давление пара над раствором;  $p_1^0$  — давление пара над чистым растворителем;  $m_1$  и  $m_2$  — навески растворителя и полимера;  $M_1$  — молекулярная масса растворителя;  $M_2^*$  — кажущаяся молекулярная масса полимера — величина, эквивалентная молекулярной массе вещества, которое образовало бы с данным растворителем идеальный раствор.

Таким образом,  $M_2^*$  — это молекулярная масса вещества, аналогичного по строению данному полимеру, образующего с данным растворителем идеальный раствор. Значение  $M_2^*$  зависит от концентрации раствора. Экстраполируя кривую зависимости  $M_2^*$  от концентрации к чистому полимеру, получаем значение молекулярной массы, которое, например, для полиизобутилена равно 1000 [32], для полиуретанов, полученных на основе полиэфиров и диизоцианатов — порядка 400–600. Такие значения соответствуют примерно 20 повторяющимся звеньям, что согласуется с другими данными для термодинамического сегмента этих полимеров, обладающих большой равновесной гибкостью цепи (см. гл. 14).

Все изложенное выше свидетельствует о том, что с изменением концентрации раствора или температуры происходит непрерывное изменение всех термодинамических параметров растворения, что отражает изменения в межмолекулярном взаимодействии и структуре раствора. Фазовое разделение раствора происходит не спонтанно, а подготавливается задолго до его наступления и является результатом структурных изменений, происходящих в гомогенных растворах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Пер. с англ. Под ред. В. К. Семенченко. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
2. Льюис Г., Рендалл М. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. П. А. Ребиндера. Л., ГОНТИ, 1936. 532 с.
3. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 3-е. М., «Химия», 1975. 583 с.
4. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск. «Наука», 1966. 509 с.
5. Гуггенгейм Э. А. Современная термодинамика. Пер. с англ. Под ред. С. А. Щукарева. Л.—М., Госхимиздат, 1941. 188 с.
6. Posnjak E. Koll. Chem. Beih., 1912, Bd. 3, № 7, S. 417–440.
7. Outer P., Carr C. J., Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 6, p. 830.
8. Krigbaum W. R., Flory P. J. J. Am. Chem. Soc. 1953, v. 75, № 8, p. 1775–1784.



9. Matsumoto M., Ohyanagi J. J. Polymer Sci., 1960, v. 46, № 148, p. 441–454.
10. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г.М. Бартенева и Ю.В. Зеленева. Л., «Химия», 1972, с. 229–240.
11. Тагер А.А. Дис. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1956.
12. Гальперин Д.И., Мосеев Л.И. Коллоид. ж., 1957, т. 19, № 2, с. 167–171.
13. Delmas G., Patterson D., Somsynsky T. J. Polymer Sci., 1962, v 57, № 165, p. 79–98.
14. Hock L., Schmidt H. Rubb. Chem. Technol., 1934, v. 7, № 3, p. 462–480.
15. Тагер А.А., Каргин В.А. Коллоид. ж., 1952, т. 14, № 5, с. 367–371.
16. Hellfritz H. Makromol. Chem., 1951, Bd. 7, S. 191.
17. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Дорошина В.К. ЖФХ, 1959, т. 33, № 2, с. 335–341.
18. Hermans P.H. Contribution to the Physics of Cellulose Fibres. Amsterdam, 1946, 300 p.
19. Михайлов Н.В., Файнберг Э.З. ДАН СССР, 1956, т. 109, № 6, с. 1160–1162.
20. Липатов С.М., Преображенская С.А. ЖОХ, 1934, т. 4, № 1, с. 59–72.
21. Тагер А.А., Домбек Ж.С. Коллоид. ж., 1953, т. 15, № 1, с. 69–80.
22. Тагер А.А., Смирнова А., Сысueva Н. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1958, т. 1, № 1, с. 135–138.
23. Bianchi U., Guntbert G. «Polymer», 1966, v. 7, № 4, p. 151–156.
24. Kershaw R.W., Malcolm G.N. Trans. Farad. Soc., 1968, v. 64, № 542, p. 323–336.
25. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 9, с. 1991–1999.
26. Rowlinson J.S. Liquids and Liquid Mixtures. London, Butterworths Scient. Publ., 1959, 360 p.
27. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина, И.А. Тютурского. М., «Мир», 1967, 398 с.
28. Delmas G., Patterson D. «Polymer», 1966, v. 7, № 10, p. 513–524.
29. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, № 1, с. 203–211.
30. Meyer K.H., Wolff E., Boissonas Ch.G. Helv. chim. acta, 1940, v. 23, p. 430–435.
31. Katz J.R. Koll. Chem. Beih., 1917, № 9, S. 116–130.
32. Тагер А.А., Каргин В.А. Коллоид. ж., 1948, т. 10, с. 455–458; 1952, т. 14, № 5, с. 367–371.
33. Френкель С.Я. Дополнение в кн. Ф.Х. Джейла: Полимерные монокристаллы. Пер. с англ. Под ред. С.Я. Френкеля. Л., «Химия», 1968, с. 496–500.
34. Jenckel E., Gorke K. Z. Elektrochem., 1956, Bd. 60, S. 579.
35. Тагер А.А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 1, с. 21–27; Тагер А.А., Кривокорытова Р.В., Ходоров П.М. ДАН СССР, 1955, т. 100, № 4, с. 741–743; Гатовская Т.В., Каргин В.А., Тагер А.А., ЖФХ, 1955, т. 29, № 5, с. 883–888.
36. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1977, т. 19, № 10, с. 2367–2374.
37. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, Cornell. Univ. Press, 1953, 672 p.
38. Сурдутович Л.И., Тагер А.А., Овчинникова Г.П. и др. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 2, с. 324–330.
39. Тагер А.А., Сурдутович Л.И., Чалых А.Е., Цилипоткина М.В. ДАН СССР, 1973, т. 213, № 4, с. 895–898.

## ГЛАВА 12

# ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

### 12.1. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОДЕЛЯХ РАСТВОРОВ

При теоретических расчетах термодинамических свойств жидкостей и жидких растворов обычно интересуются так называемыми *конфигурационными* свойствами, т. е. свойствами, зависящими только от межмолекулярного взаимодействия. Внутренние движения в молекулах и атомах при этом во внимание не принимаются. Так, конфигурационная, или межмолекулярная энергия  $U_{\text{конф}}$  — это разность между энергией жидкости и энергией того же вещества, находящегося при той же температуре в состоянии идеального газа.

Конфигурационная энтропия — это энтропия, обусловленная только расположением молекул (речь идет о молекулярных растворах). Конфигурационная энтропия делится на комбинаториальную и некомбинаториальную (см. п. 11.6). В соответствии с этим конфигурационная свободная энергия делится на комбинаториальную и некомбинаториальную, связанную только с некомбинаториальной энтропией:

$$\Delta G_{\text{некомб}} = \Delta H - T \Delta S_{\text{некомб}} \quad (12.1)$$

Если  $\Delta S_{\text{некомб}} = 0$ , то  $\Delta G_{\text{некомб}} = \Delta H$ .

Для вывода теоретических уравнений, связывающих термодинамические параметры с молекулярными константами, необходимо исходить из какой-либо модели раствора. Наиболее простой является модель идеального раствора, т. е. раствора, образованного веществами, молекулы которых идентичны по своему химическому строению и размерам.

**Идеальный раствор.** При образовании идеального раствора, вследствие равенства энергии взаимодействия между всеми молекулами, теплота растворения равна нулю. Поэтому распределение молекул обусловлено только тепловым движением, и для энтропии смешения можно воспользоваться уравнением, выведенным Гиббсом для смесей идеальных газов. Вывод этого уравнения основан на предположении о хаотическом расположении молекул. Энтропия смешения в этом случае равна разности энтропии смеси и суммы энтропии компонентов, т. е. для бинарного идеального раствора

$$\Delta S^M = S_{\text{р-ра}} - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k (\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (12.2)$$

где  $W$ ,  $W_1^0$ ,  $W_2^0$  — число способов расположения молекул в смеси и в чистых компонентах.

Число способов расположения молекул, или *термодинамическая вероятность* системы, состоящей из  $N_1$  молекул I сорта, равно числу их перестановок, т. е.  $N_1!$ . Число способов расположения  $N_2$  молекул II сорта равно  $N_2!$ . Число возможных способов расположения молекул в смеси равно  $(N_1 + N_2)!$ . Следовательно,

$$\Delta S^M = k \ln (N_1 + N_2)! - k (\ln N_1! + \ln N_2!)$$

или

$$\Delta S^M = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (12.3)$$

Согласно формуле Стирлинга, справедливой для больших значений  $N$ ,  $\ln N! = N \ln N - N$ . Поэтому

$$\Delta S^M = k [(N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - N_1 - N_2 - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2]$$

откуда

$$\Delta S^M = -k \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)$$

где  $\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x_1$ ,  $\frac{N_2}{N_1 + N_2} = x_2$  ( $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли компонентов).

Тогда

$$\Delta S^M = -k (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2). \quad (12.4)$$

Разделив и умножив правую часть уравнения (12.4) на число Авогадро, получим:

$$\Delta S^M = -k N_A \left( \frac{N_1}{N_A} \ln x_1 + \frac{N_2}{N_A} \ln x_2 \right)$$

где  $k N_A = R$ , а отношения  $N_1/N_A$  и  $N_2/N_A$  равны числам молей компонентов  $n_1$  и  $n_2$ .

Таким образом, энтропия смешения двух идеальных газов, или *идеальная энтропия смешения*

$$\Delta S^M = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (12.5)$$

Для 1 моля идеальной смеси  $n_1 = x_1$  и  $n_2 = x_2$ . Следовательно

$$\Delta S^M = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (12.6)$$

Уравнение (12.6) используют для расчета энтропии смешения при образовании идеального раствора двух жидкостей. В этом случае  $S^E = 0$ .

Модель идеального раствора не отвечает реальным растворам. Поэтому для расчета термодинамических функций этих растворов принимают более сложные модели. Рассмотрим кратко некоторые из них.

**Регулярный раствор [1].** Регулярным раствором Гильдебранд назвал раствор, при образовании которого  $\Delta H \neq 0$ , а распределение молекул смешиваемых компонентов такое же, как и в идеальном растворе, т. е. совершенно беспорядочное. Это означает, что энтропия смешения равна идеальной энтропии смешения ( $\Delta S^M = \Delta S_{\text{ид}}; S^E = 0$ ).

Он предположил, что в бинарном растворе молекулы  $X_1$  и  $X_2$  компонентов первого и второго сорта могут образовывать пары  $X_1X_1$ ,  $X_2X_2$  и  $X_1X_2$  с энергией взаимодействия каждой пары  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  и  $E_{12}$  и что энергия взаимодействия молекул в жидкости пропорциональна энергии испарения жидкости.

Можно показать, что если молекулы смешиваемых компонентов близки по размерам, то изменение внутренней энергии компонента при образовании 1 моля регулярного раствора равно:

$$\Delta \bar{U}_1 = \bar{U}_1 - U_1^0 = [(\Delta E_1^0)^{1/2} - (\Delta E_2^0)^{1/2}]^2 x_2^2 \quad (12.7)$$

где  $\bar{U}_1$  — парциальная мольная внутренняя энергия первого компонента в растворе;  $U_1^0$  — мольная внутренняя энергия первого компонента до смешения;  $x_2$  — мольная доля второго компонента;  $\Delta E_1^0$  и  $\Delta E_2^0$  — энергии испарения 1 моля первого и второго компонентов.

Для растворов, в которых молекулы компонентов различаются размерами, выражение для изменения внутренней энергии первого компонента имеет вид:

$$\bar{U}_1 - U_1^0 = \bar{V}_1 \phi_2^2 \left[ \left( \frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (12.8)$$

где  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  — парциальные мольные объемы компонентов;  $\phi_2$  — объемная доля второго компонента.

Отношение  $\Delta E_1^0 / \bar{V}_1$  называется плотностью энергии молекулярного притяжения, или *плотностью энергии когезии* данного компонента, а величина  $(\Delta E_1^0 / \bar{V}_1)^{1/2}$  — *параметром растворимости* (она обозначается буквой  $\delta$ ).

Квадрат величины, стоящей в квадратных скобках и характеризующей взаимодействие между молекулами, обозначают буквой  $B$ :

$$B = \left[ \left( \frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (12.9)$$

В этой теории, как и во многих других теориях растворов, изменением объема смешения пренебрегают. Поэтому для первого компонента

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta \bar{U}_1 = B \bar{V}_1 \phi_2^2 \quad (12.10)$$

и для второго компонента

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta \bar{U}_2 = V \bar{V}_2 \varphi_2^2 \quad (12.11)$$

Разность химических потенциалов компонента выражается уравнением:

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i = RT \ln x_i + \bar{V}_i \varphi_i^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (12.12)$$

Все приведенные уравнения доступны для экспериментальной проверки, так как энергия испарения легко может быть определена. Однако сама теория регулярных растворов построена на неправильных допущениях о независимости расположения молекул в растворе от теплового эффекта растворения, что невозможно, так как хаотическое распределение молекул может быть только при нулевом тепловом эффекте растворения. Выделение или поглощение тепла всегда влечет за собой преимущественные группировки молекул в растворе, что исключает хаотическое распределение. При наличии теплового эффекта энтропия смешения должна отличаться от идеальной. Поэтому теория регулярных растворов имеет ограниченное применение и справедлива только для слабополярных и неполярных молекул, обладающих сферической симметрией.

**Решеточные модели растворов.** В 30-х годах большинство теорий растворов основывалось на представлении о квазикристаллическом строении жидкостей и жидких растворов. В этих теориях, получивших название решеточных теорий или теорий свободного объема, делались следующие допущения:

- 1) раствор имеет квазикристаллическую решетку с координационным числом  $Z$ ;
- 2) каждая молекула занимает одно место в решетке, и, следовательно, молекулы компонентов должны быть примерно одинакового размера и формы;
- 3) взаимодействуют только молекулы, являющиеся ближайшими соседями;
- 4) молекулы движутся относительно своего положения равновесия в ячейке решетки, и их движение не изменяется при смешении.

Из этих допущений следует очень важный вывод: изменение объема при смешении равно нулю, и влиянием этого изменения на теплоту и энтропию смешения можно пренебречь.

Одной из решеточных теорий является теория строго регулярных растворов Гуггенгейма [2]. Как отмечал Гильдебранд [3], понятия «строго регулярный» и «регулярный» растворы, несмотря на сходство названий, прямо противоположны. В модели регулярного раствора предполагается полный беспорядок в расположении молекул, в модели строго регулярного раствора – полный порядок.

В теории строго регулярных растворов важнейшим параметром, характеризующим систему количественно, является так называемая *энергия взаимобмена*, которая равна алгебраической сумме энергий контактов пар 1–2, 1–1 и 2–2:

$$\Delta\omega = \omega_{12} - (\omega_{11} + \omega_{22})/2 \quad (12.13)$$

Если энергия взаимобмена равна нулю, система является атермической, если она не равна нулю – неатермической.

В атермической смеси при одинаковом размере молекул обоих компонентов энтропия смешения должна быть равна идеальной энтропии.

Если атермическая смесь образована компонентами, молекулы которых сильно различаются размерами (растворы полимеров), то энтропия смешения не равна идеальному значению.

## 12.2. ТЕОРИЯ ФЛОРИ–ХАГГИНСА [4–7]

### 12.2.1. Энтропия смешения при получении атермического раствора

Растворы высокомолекулярных соединений в зависимости от химического строения молекул полимера и растворителя могут быть, так же как и растворы низкомолекулярных веществ, разделены на классы, в которых ориентация молекул не существенна и в которых молекулярная ориентация играет важную роль. Очевидно, что более простые системы – это системы первого класса, из которых простейшей является атермическая система. Поэтому первые теоретические расчеты, произведенные независимо друг от друга Флори и Хаггинсом, были сделаны для атермического смешения полимера с низкомолекулярной жидкостью.

Оба автора исходили из квазикристаллической модели раствора, схематически представленной на рис. 12.1 и 12.2. Белые шары изображают молекулы растворителя, черные шары – звенья цепи полимера, связанные химическими связями, или молекулы гидрированных мономеров, между которыми химические связи отсутствуют. Предполагается, что молекулы растворителя могут обмениваться местами с молекулами гидрированного мономера и со звеньями цепи полимера. Последнее возможно только в том случае, если цепи обладают способностью изгибаться. Обмен местами разнородных молекул приводит к увеличению числа способов их расположения (термодинамической вероятности), а следовательно, к возрастанию энтропии. Величина энтропии смешения, очевидно, должна зависеть от наличия или отсутствия связей между звеньями, а также от концентрации раствора.

При небольших концентрациях растворителя (начальная стадия растворения или набухания) число способов расположения белых шаров в обоих случаях одинаково, так как белые шары могут занять какое угодно положение, обмениваясь местами с черными шарами. При бо-

лее высоких концентрациях растворителя число способов расположения белых шаров в системе больше в том случае, когда черные шары не связаны между собой, поскольку химические связи между звеньями ограничивают возможность обмена (см. рис. 12.2). Такое качественное рассмотрение раствора, данное Мейером [7], было положено в основу теоретических расчетов Флори и Хаггинса.

При расчете были сделаны следующие допущения:

1) все молекулы полимера гибкие и обладают одинаковыми размерами \*;

2) квазикристаллическая решетка состоит из  $n_0$  ячеек, в каждой из которых находится одна молекула растворителя или один отрезок цепи, способный обмениваться местами с молекулами растворителя; при этом  $\Delta H = 0$ ;

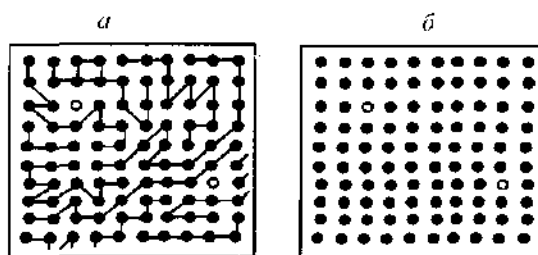


Рис. 12.1. Модель квазикристаллической решетки при малых концентрациях растворителя:

$a$  — черные шары связаны в цепи;  $b$  — свободные черные шары.

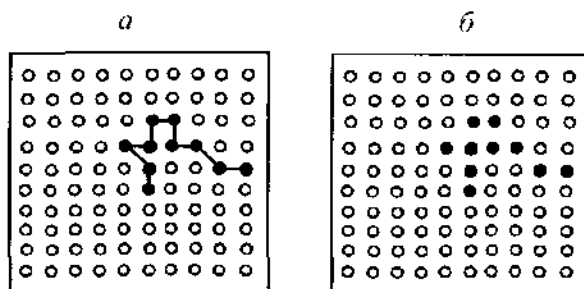


Рис. 12.2. Модель квазикристаллической решетки при больших концентрациях растворителя:

$a$  — черные шары связаны в цепи;  $b$  — свободные черные шары.

3) в системе имеется  $n$  молекул растворителя и  $N$  цепей, причем каждая цепь состоит из  $r$  отрезков; следовательно,  $n_0 = rN + n$ ;

4) координационное число решетки  $Z$ ; если какой-то отрезок цепи расположен в определенной ячейке, то  $Z$  показывает число соседних ячеек, в которых может расположиться последующий отрезок цепи

\* В последующих работах Флори показал, что этот расчет справедлив и для полимолекулярного полимера.

Метод подсчета числа возможных конформаций, которые может принять цепь, состоит в заполнении решетки путем последовательного введения в нее отрезков цепи полимера.

Если допустить, что в решетке уже имеется  $N$  цепей полимера или эквивалентное число молекул растворителя, то это будет означать, что осталось  $n_0 - rN$  свободных ячеек, и, следовательно, первый отрезок  $(N+1)$ -ой цепи может быть расположен  $(n_0 - rN)$  способами. Если бы решетка была пустая, то второй отрезок при закрепленном первом отрезке мог бы расположиться  $Z$  способами. Так как часть ячеек занята, то это число должно быть уменьшено во столько раз, во сколько раз число незанятых ячеек меньше общего числа ячеек, т. е. число способов расположения второго отрезка равно:

$$\frac{Z(n_0 - rN)}{n_0} \quad (12.14)$$

Число возможных способов расположения третьего отрезка цепи:

$$\frac{(Z-1)(n_0 - rN)}{n_0} \quad (12.15)$$

Число возможных расположений каждого последующего отрезка принимают равным вычисленному по уравнению (12.15). Тогда число возможных конформаций ( $v_{N+1}$ ), которые может упринять одна цепь, состоящая из  $r$  отрезков, равно:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} \frac{(n_0 - rN)Z(n_0 - rN)(Z-1)^{r-2}(n_0 - rN)^{r-2}}{n_0 n_0^{r-2}} \quad (12.16)$$

Множитель  $1/2$  вводится в уравнение (12.16) потому, что цепь имеет два конца, каждый из которых может быть первым отрезком, помещенным в решетку. Вследствие этого рассчитанное без множителя  $1/2$  число возможных конформаций, принимаемых цепью, оказывается в два раза больше действительного.

После упрощений выражение (12.16) принимает вид:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} (Z-1)^{r-1} (n_0 - rN)^r n_0^{1-r} \quad (12.17)$$

Термодинамическая вероятность  $W$  раствора может быть подсчитана как произведение числа способов расположения всех  $N$  цепей и всех молекул растворителя. При этом значение имеют только перестановки молекул растворителя и цепей полимера друг с другом. Перестановки между цепями полимера или между молекулами растворителя не дают новых способов расположения. Поэтому произведение должно быть уменьшено в  $N!$  раз, где  $N!$  — число перестановок из однородных молекул. Таким образом,



$$W = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N v_i \quad (12.18)$$

Подставив в уравнение (12.18) значение  $v_N$ , соответствующее уравнению (12.17), применив формулу Стирлинга и сделав ряд преобразований, получим выражение:

$$W = \left( \frac{Z-1}{e} \right)^{(r-1)N} \left( \frac{1}{2} \right)^N \frac{(n+rN)^{n+N}}{n^n (rN)^N} \quad (12.19)$$

Согласно уравнению Больцмана, после логарифмирования уравнения (12.19) получаем:

$$S = k \ln W = -k \left( n \ln \frac{n}{n+rN} + N \ln \frac{Nr}{n+rN} \right) + k(r-1)N[\ln(Z-1)-1] - kN \ln 2 \quad (12.20)$$

Выражение (12.20) представляет собой энтропию раствора —  $S_{\text{р-ра}}$ . Энтропия смешения равна:

$$\Delta S^M = S_{\text{р-ра}} - (S_{\text{полимер}} + S_{\text{растворитель}}) \quad (12.21)$$

Предположим, что исходные компоненты находятся в идеальном кристаллическом состоянии, т. е.  $S_{\text{полимер}} \approx 0$  и  $S_{\text{растворитель}} \approx 0$ . Тогда энтропия смешения  $\Delta S^M$  будет равна энтропии раствора  $S_{\text{р-ра}}$ . Если исходные компоненты находятся не в кристаллическом, а в жидком состоянии, необходимо рассчитать энтропию перехода из кристаллического в жидкое состояние, так называемую энтропию дезориентации полимера  $\Delta S^*$ .

Энтропия дезориентации — это разность между энтропией вещества в аморфном и кристаллическом состояниях. Последняя равна нулю, энтропия же аморфного вещества подсчитывается по уравнению (12.20) в предположении, что в решетке присутствуют либо только цепи полимера ( $n = 0$ ), либо только молекулы растворителя ( $N = 0$ ). При этих условиях

$$\Delta S^* = k(r-1)N[\ln(Z-1)-1] - kN \ln 2 \quad (12.22)$$

Энтропия смешения полимера с растворителем равна:

$$\Delta S^M = S - \Delta S^*$$

Вычитая из уравнения (12.20) уравнение (12.22), получаем:

$$\Delta S^M = -k \left( n \ln \frac{n}{n+rN} + N \ln \frac{Nr}{n+rN} \right) \quad (12.23)$$

Отношения  $\frac{n}{n+rN}$  и  $\frac{Nr}{n+rN}$  были авторами приравнены объемным долям растворителя и полимера; обозначая их соответственно  $\phi_1$  и  $\phi_2$ , можно уравнение (12.23) переписать так:

$$\Delta S^M = -k(n \ln \varphi_1 + N \ln \varphi_2) = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (12.24)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — число молей компонентов.

Уравнение (12.24) отличается от уравнения (12.6) тем, что в него входят объемные, а не молярные доли компонентов.

Из уравнения (12.23) можно найти значения парциальных энтропий смешения компонентов:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\partial \Delta S}{\partial n} = -R \ln(1 - \varphi_2) - R(1 - 1/r)\varphi_2 \quad (12.25)$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{\partial \Delta S}{\partial N} = -R \ln(1 - \varphi_1) + R(r - 1)\varphi_1, \quad (12.26)$$

### 12.2.2 Изменение свободной энергии при растворении полимеров

Расчет Флори и Хаггинса сделан для атермического смешения ( $\Delta H = 0$ ). В соответствии с этим изменение свободной энергии раствора выражается уравнением:

$$\Delta G^M = -T\Delta S^M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (12.27)$$

Для неатермических смесей расчет  $\Delta \mu_i$  производили по уравнению  $\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T\Delta \bar{S}_i$ , подставляя в него значение  $\Delta \bar{S}_i$  из уравнений (12.25) и (12.26), и значения  $\Delta \bar{H}_i$  из уравнений (12.10) и (12.11). При этом получаются следующие уравнения:

$$\Delta \mu_1 = RT \ln(1 - \varphi_2) + RT(1 - 1/r)\varphi_2 + B\bar{V}_1\varphi_2^2 \quad (12.28)$$

$$\Delta \mu_2 = RT \ln(1 - \varphi_1) - RT(r - 1)\varphi_1 + B\bar{V}_2\varphi_1^2 \quad (12.29)$$

Параметр  $B$  имеет то же значение, что и в уравнении (12.9), т. е. это — параметр энергетического взаимодействия компонентов. Хаггинс вывел уравнения для активностей компонентов:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - \bar{V}_1/\bar{V}_2)\varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (12.30)$$

$$\ln a_2 = \ln \varphi_2 + (1 - \bar{V}_2/\bar{V}_1)\varphi_1 + \chi_2\varphi_1^2 \quad (12.31)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — активности растворителя и полимера;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли растворителя и полимера;  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  — парциальные объемы растворителя и полимера в растворе;  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — эмпирические константы, учитывающие теплоту смешения и отклонения от полного беспорядка.

Покажем, что уравнения (12.28) и (12.29) тождественны уравнениям (12.30) и (12.31). Поскольку молекула полимера состоит из  $r$  отрезков, объем каждого из которых в теории принимается равным объему

одной молекулы растворителя, то объем 1 моля полимера в  $r$  раз больше объема 1 моля растворителя, т. е.  $\bar{V}_2 = \bar{V}_1 r$ . Следовательно,

$$1/r = \bar{V}_1 / \bar{V}_2 \quad (12.32)$$

Подставив уравнение (12.32) в уравнение (12.28) и полагая, что  $\Delta\mu_1/RT = \ln a_1$ , получим уравнение (12.30). Отсюда логически следует, что эмпирическая константа  $\chi_1$  связана с величиной  $B$ , т. е. с разностью параметров растворимости компонентов уравнением:

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1}{RT} \quad (12.33)$$

Для полимера очень большой молекулярной массы величина  $\bar{V}_1/\bar{V}_2$  мала и ею можно пренебречь. Поэтому уравнение (12.30) принимает более простой вид:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (12.34)$$

Параметр  $\chi_1$  играет большую роль в теории растворов полимеров и обычно рассматривается как параметр взаимодействия между полимером и растворителем (параметр Флори-Хаггинса). Он связан с энергией взаимообмена (см. п. 12.1) уравнением:

$$\chi_1 = (Z \Delta\omega r)/(RT) \quad (12.35)$$

Из уравнений (12.33) и (12.35) следует, что  $\chi_1$  — это безразмерный параметр, равный отношению энергии взаимодействия полимера с молекулами растворителя к кинетической энергии  $kT$ , который не должен зависеть от концентрации раствора. Это параметр эмпирический, и ниже приведены способы его определения.

**Определение параметра  $\chi_1$  по относительному давлению пара над раствором.** Уравнение (12.34) может быть предоставлено в виде:

$$\ln(p_1/p_1^0) = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (12.36)$$

где  $p_1/p_1^0$  — относительное давление пара растворителя.

Измеряя величины  $p_1/p_1^0$  в широкой области концентраций и строя зависимость величины

$$\frac{2,303 \lg \frac{p_1}{p_1^0(1-\varphi_2)}}{\varphi_2} - 1$$

от объемной доли полимера  $\varphi_2$ , получаем прямую линию, тангенс угла наклона которой равен значению  $\chi_1$ .

**Определение  $\chi_1$  по осмотическому давлению раствора.** Подставляя в уравнение  $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1$  значение  $\ln a_1$  из уравнения (12.30),

можно получить теоретическое уравнение для осмотического давления растворов полимеров:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln \varphi_1 - \frac{RT}{V_1} (1 - \bar{V}_1/\bar{V}_2) \varphi_2 - \frac{RT}{V_1} \chi_1 \varphi_2^2 \quad (12.37)$$

После некоторых преобразований и замены объемной доли на концентрацию, выраженную в г/мл ( $c = \varphi_2 d_2$ ), получаем уравнение:

$$\frac{\pi}{c} - \frac{RT d_1 c^2}{3 M_1 d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) c \quad (12.38)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – плотности растворителя и полимера;  $M_1$  и  $M_2$  – их молекулярные массы.

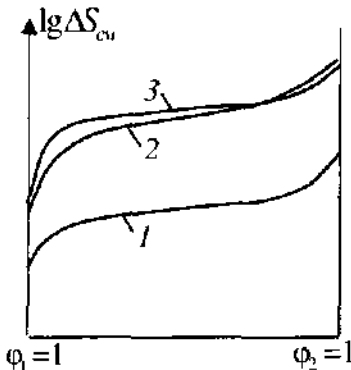


Рис. 12.3. Зависимость энтропии смешения от состава раствора для системы натуральный каучук – бензол: 1 – идеальная энтропия смешения; 2 – истинная энтропия смешения; 3 – энтропия смешения, вычисленная по уравнению (12.24).

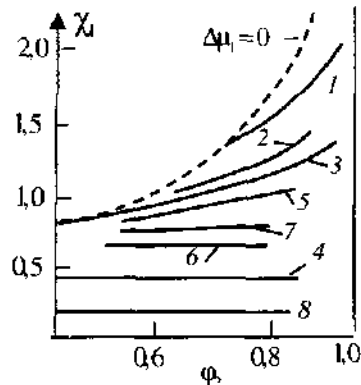


Рис. 12.4. Зависимость параметра  $\chi_1$  от объемной доли полимера в растворе: 1 – натуральный каучук – ацетон; 2 – натуральный каучук – метилэтилкетон; 3 – натуральный каучук – этилацетат; 4 – натуральный каучук – бензол; 5 – полистирол – ацетон; 6 – полистирол – *n*-пропанолацетат; 7 – полиизобутилен – бензол; 8 – полиизобутилен – хлороформ.

Второй член левой части уравнения при небольших концентрациях является малой величиной, которой можно пренебречь. Тогда уравнение (12.38) переходит в уравнение (11.32), выражаемое графически

прямой линией. Тангенс угла наклона этой прямой равен  $\frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right)$ .

Отсюда следует важное соотношение, связывающее параметр  $\chi_1$  со вторым вириальным коэффициентом:

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (12.39)$$

Из сопоставления уравнения (12.39) с (11.33) следует, что:

$$\begin{aligned} &\text{для идеального растворителя } A_2 = 0; \chi_1 = 1/2 \\ &\text{для хороших растворителей } A_2 > 0; \chi_1 < 1/2 \\ &\text{для плохих растворителей } A_2 < 0; \chi_1 > 1/2 \end{aligned} \quad (12.40)$$

Таким образом,  $\chi_1$  — это мера термодинамического сродства растворителя к полимеру, или мера качества растворителя. Чем меньше  $\chi_1$ , тем лучше в термодинамическом смысле растворитель. Для очень плохих растворителей  $\chi_1$  может превышать единицу, для очень хороших растворителей  $\chi_1$  может быть величиной отрицательной.

Вскоре после опубликования первых работ Флори и Хаггинса основные их положения были блестяще подтверждены работами Джи и Трилора, исследовавших систему натуральный каучук–бензол [8]. На

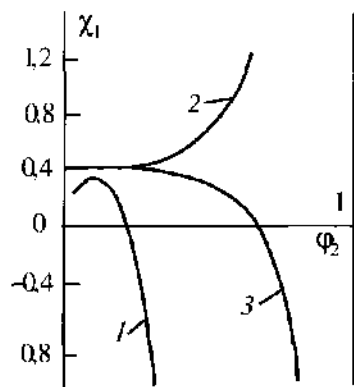


Рис. 12.5. Зависимость параметра  $\chi_1$  от объемной доли полимера:  
1 — раствор нитрата целлюлозы в ацетоне; 2 — раствор непористого полимера; 3 — раствор пористого полимера.

рис. 12.3 представлены их данные, из которых следует, что рассчитанные значения энтропии смешения по уравнению (12.24) удовлетворительно совпадают с опытными. Параметр  $\chi_1$  для этой системы, как и для других систем неполярный полимер–неполярный растворитель, действительно, не зависит от концентрации (рис. 12.4). Однако для других систем не наблюдается такого совпадения теории и опыта [6, 9].

Как видно из рис. 12.4 [9], по мере увеличения разницы в полярности компонентов наблюдается все большая зависимость  $\chi_1$

от концентрации. В большинстве случаев  $\chi_1$  является возрастающей функцией концентрации раствора. Но для растворов ряда полимеров, например нитрата или ацетата целлюлозы, Мур [10] наблюдал уменьшение  $\chi_1$  с концентрацией раствора, причем кривая переходит в отрицательную область (кривая 1 на рис. 12.5). Это связано с микропористой структурой этих полимеров и с процессом адсорбции, происходящим в микропорах (см. гл. 18). Специально проведенными опытами было установлено, что для растворов непористого и пористого полистирола концентрационная зависимость  $\chi_1$  выражается по-разному

(кривые 2 и 3 на рис. 12.5). При экстраполяции таких кривых получается одно и то же значение, не зависящее от концентрации раствора [11].

Кроме того, из сопоставления уравнений (12.33) и (12.39) следует двойственный характер параметра  $\chi_1$ . С одной стороны,  $\chi_1$  связан с плотностью энергии когезии, т. е. с внутренней энергией взаимодействия, с другой стороны – со вторым вириальным коэффициентом, который является мерой термодинамического сродства и, следовательно, зависит не только от внутренней энергии, но и от энтропии смешения. Эта двойственность возникла потому, что в теории учитывается только энтропия смешения, обусловленная перестановками молекул, т. е. комбинаториальная энтропия смешения (см. п. 11.7). В то же время при наличии теплового эффекта возникает некомбинаториальная энтропия смешения, для учета которой Флори впоследствии ввел понятие *остаточного химического потенциала*  $\Delta\mu_1^R$ , который включает энтальпию смешения и некомбинаториальную энтропию смешения:

$$\Delta\mu_1^R = \Delta\bar{H}_1 - T \Delta\bar{S}_{1, \text{некомб}}. \quad (12.41)$$

Этот параметр отличается от  $\Delta\mu_1$  членом  $T \Delta\bar{S}_{1, \text{комб}}$ , который согласно уравнению (12.25), при больших значениях  $r$  равен  $RT[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2]$ . Следовательно,

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^R - T \Delta\bar{S}_{1, \text{комб}} \quad (12.42)$$

и уравнение (12.34) может быть записано в виде:

$$\frac{\Delta\mu_1^R - T \Delta\bar{S}_{1, \text{комб}}}{RT} = -\frac{T \Delta\bar{S}_{1, \text{комб}}}{RT} + \chi_1 \phi_2^2 \quad (12.43)$$

Откуда

$$\chi_1 = \frac{\Delta\mu_1^R}{RT\phi_2^2} = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\phi_2^2} - \frac{\Delta\bar{S}_{1, \text{некомб}}}{R\phi_2^2} \quad (12.44)$$

Первый член уравнения (12.44), зависящий только от энтальпии смешения, обозначается  $\chi_H$ , а второй член, обусловленный некомбинаториальной энтропией смешения, –  $\chi_S$ :

$$\chi_H = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\phi_2^2}, \quad \chi_S = -\frac{\Delta\bar{S}_{1, \text{некомб}}}{R\phi_2^2} \quad (12.45)$$

Общее значение  $\chi_1$  равно их сумме:

$$\chi_1 = \chi_H + \chi_S \quad (12.46)$$

Такое рассмотрение вопроса отчетливо показывает, что величина  $\chi_1$ , рассчитанная из данных по вторым вириальным коэффициентам или по понижению давления пара, является действительно термодинамическим параметром взаимодействия, а величина  $\chi_H$ , рассчитанная по уравнению (12.33) на основании разности параметров растворимости компонентов, представляет только его часть, не отражающую термодинамического сродства. Именно поэтому при одинаковой разности  $\delta_1 - \delta_2$  часто полимер в одном растворителе растворяется, а в другом — не растворяется. Кроме параметров растворимости  $\delta$  следует учитывать энтропию смешения, как комбинаториальную, так и некомбинаториальную.

### 12.2.3. Фазовое равновесие в растворах полимеров

Если раствор расслаивается на две жидкие фазы, то в критической точке соблюдаются условия:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right)_c = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \varphi_2^2} \right)_c = 0 \quad (12.47)$$

Продифференцировав уравнение

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2$$

и приравняв полученные результаты нулю, получим два уравнения:

$$1 - \varphi_{2,c} - \left(1 - \frac{1}{r}\right) - 2\chi_{1,c} \varphi_{2,c} = 0 \quad (12.48)$$

$$\frac{1}{(1 - \varphi_{2,c})^2} - 2\chi_{1,c} = 0 \quad (12.49)$$

где  $\varphi_{2,c}$  и  $\chi_{1,c}$  — критические значения концентрации и параметра взаимодействия.

Отсюда:

$$\varphi_{2,c} = \frac{1}{1 + r^{1/2}} \quad (12.50)$$

$$\chi_{1,c} = \frac{(1 + r^{1/2})^2}{2r} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{r^{1/2}} + \frac{1}{2} \quad (12.51)$$

Из уравнений (12.50) и (12.51) следует, что при очень больших значениях  $r$ , т. е. при очень большой молекулярной массе полимера,  $\varphi_{2,c}$  стремится к нулю, а  $\chi_{1,c} = 1/2$ . Следовательно, теория предсказывает, что критическая концентрация при расслаивании полимерных растворов на две фазы должна быть мала, и поэтому кривая фазового равновесия смещена в область больших разбавлений. Согласно уравнению (12.51), в критической точке раствор должен вести себя как идеальный.

что не является правильным, так как при приближении к критической точке всегда возрастают положительные отклонения от идеальности, и расслаивание происходит при положительных значениях избыточной свободной энергии (см. п. 11.7).

#### 12.2.4. Теория разбавленных растворов полимеров [6, 12]

Для очень разбавленных растворов уравнения могут быть упрощены. Так, если в уравнении (12.25) член  $\ln(1 - \varphi_2)$  разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами ряда, получим:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left( -\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2^3}{r} \right) \quad (12.52)$$

При больших значениях  $r$  последним членом этого уравнения можно пренебречь, тогда

$$\Delta \bar{S}_1 = R \frac{\varphi_2^2}{2} \quad (12.53)$$

Поскольку парциальная энтропия смешения в разных растворителях различна, то Флори ввел множитель  $\psi_1$ , учитывающий влияние природы растворителя на энтропию смешения. При этом получается уравнение:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \psi_1 \varphi_2^2 \quad (12.54)$$

Предположив, что

$$\Delta \bar{H}_1 = RT k_1 \varphi_2^2$$

для очень разбавленного раствора он получил уравнение:

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 = RT(k_1 - \psi_1) \varphi_2^2 \quad (12.55)$$

Если в уравнение  $\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1$  подставить значения  $\Delta \bar{H}_1 = RT \chi_{11} \varphi_2^2$  и  $\Delta \bar{S}_1 = R \varphi_2^2 / 2$ , то получим

$$\Delta \mu_1 = RT \left( \chi_{11} - \frac{1}{2} \right) \varphi_2^2 \quad (12.56)$$

откуда

$$\chi_{11} - 1/2 = k_1 - \psi_1 \quad (12.57)$$

Если ввести параметр  $\theta$ , определяемый соотношением

$$\theta = k_1 T / \psi_1 \quad (12.58)$$

то уравнение (12.55) примет вид:

$$\Delta \mu_1 = -RT \psi_1 (1 - \theta / T) \varphi_2^2 \quad (12.59)$$

Из уравнений (12.58) и (12.59) следует, что  $\theta$  имеет размерность температуры. Эта температура называется  $\theta$ -температурой, или тем-



температурой Флори; ее физический смысл может быть показан следующим образом.

1. Для идеального раствора  $\Delta\mu_1 = RT \ln x_1$ . Если идеальный раствор очень разбавлен, то  $x_1 \rightarrow 1$ ,  $\ln x_1 \rightarrow 0$ , следовательно,  $\Delta\mu \rightarrow 0$ . Из уравнения (12.59) следует, что это возможно, когда  $\theta = T$ . Таким образом,  $\theta$ -температура – это температура, при которой в разбавленных растворах полимеров не наблюдается отклонения от идеальности.

2. В идеальных разбавленных растворах осмотическое давление  $\pi = cRT$  или  $\pi/c = RT$ . Следовательно, второй вириальный коэффициент равен нулю. Таким образом,  $\theta$ -температура – это та температура, при которой второй вириальный коэффициент обращается в нуль.

3. Из уравнений (12.57) и (12.58) можно получить уравнение, связывающее  $\theta$ -температуру с критическим значением  $\chi_{1, \text{крит}}$ :

$$\chi_{1, \text{крит}} = \frac{1}{2} - \psi_1(1 - \theta/T_{\text{крит}}) \quad (12.60)$$

Подставив в уравнение (12.60) значение  $\chi_{1, \text{крит}}$  из уравнения (12.51) получим:

$$\frac{(1 + \sqrt{r})^2}{2r} = \frac{1}{2} - \psi_1(1 - \theta/T_{\text{крит}}) \quad (12.61)$$

Отсюда

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{\psi_1} \left( \frac{1}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2r} \right) \quad (12.62)$$

Число сегментов в цепи  $r$  пропорционально молекулярной массе полимера  $M$ . Поэтому уравнение (12.62) можно упростить:

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{1}{\theta} + K \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (12.63)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения следует, что при  $M \rightarrow \infty$  ( $\frac{1}{\sqrt{M}} \rightarrow 0$ )  $\theta = T_{\text{крит}}$ . Таким обра-

зом,  $\theta$ -температура – это критическая температура растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы. Очевидно, выше этой температуры все члены данного полимергомологического ряда неограниченно смешиваются с данным растворителем.

Итак,  $\theta$ -температуру можно определить, измеряя второй вириальный коэффициент при различных температурах, экстраполируя полученную прямолинейную зависимость к  $A_2 = 0$ , или определяя критическую температуру смешения различных фракций полимера в каком-

либо растворителя, экстраполируя прямолинейную зависимость

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = f(1/\sqrt{M}) \text{ к } 1/\sqrt{M} = 0.$$

Из рис. 12.6 следует, что для систем с ВКТР зависимости  $A_2 = f(T)$  и  $1/T_{\text{крит}} = f(1/\sqrt{M})$  выражаются прямыми 1; для систем с НКТР эти зависимости выражаются прямыми 2. Следовательно, при экстраполяции прямых 2 получаем значение второй  $\theta$ -температуры, которая называется *температурой Роулинсона* [13]. Если система обладает ВКТР и НКТР, она должна иметь две  $\theta$ -температуры.

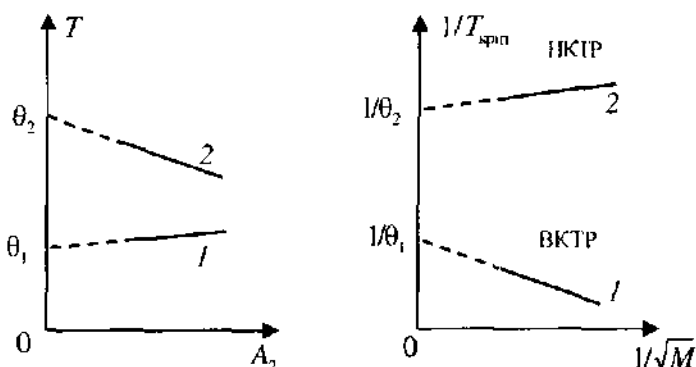


Рис. 12.6. Графическое определение  $\theta$ -температуры.

Значения  $\theta$ -температуры, полученные для одной и той же системы на основании данных температурной зависимости  $A_2$  и на основании данных по зависимости  $T_{\text{крит}}$  раствора от молекулярной массы полимера, не всегда совпадают.

Теория разбавленных растворов полимеров позволяет связать некоторые термодинамические характеристики раствора с размером клубков, которые образуются гибкими цепями. В очень разбавленных растворах, когда взаимодействие между полимерными цепями отсутствует, последние можно рассматривать как изолированные образования. Такая гибкая изолированная цепь стремится свернуться в клубок, размер которого может быть определен экспериментально и рассчитан теоретически.

Вычисление размера клубка сводится к подсчету среднеквадратичного расстояния между концами цепи по формулам, приведенным в гл. 2. Однако размеры клубков, вычисленные по данным светорассеяния (см. гл. 14), значительно больше, чем рассчитанные теоретически.

Расхождение теоретических и опытных данных объясняется тем, что при расчетах обычно пренебрегают внутримолекулярным взаимодействием дальнего порядка (см. п. 2.2), т. е. взаимодействием между

звеньями, расположенными далеко друг от друга по цепи, но сблизившимися в результате сворачивания цепи. Между звеньями свернутой цепи может возникнуть притяжение или отталкивание, в результате чего объем полимерного клубка изменится. Влияние взаимодействия дальнего порядка на объем молекулярного клубка получило название *объемного эффекта*. Учесть объемный эффект при теоретических расчетах – это значит исключить из рассмотрения ряд конформаций, главным образом наиболее свернутых, так как ни одна пара звеньев не может находиться одновременно в одном элементе объема. Этот эффект иногда называют *эффектом исключенного объема*. При учете объемного эффекта наиболее вероятное состояние соответствует клубку большего размера.

Влияние взаимодействия между группами, расположенными в цепи на больших расстояниях друг от друга, приводящее к увеличению размера клубка, эквивалентно линейному растяжению цепи при высокоэластической деформации. Можно принять, что клубок растянут в  $\alpha$  раз по сравнению с его размером, определенным в  $\theta$ -растворителе. Следовательно, истинный размер клубка будет

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \alpha \sqrt{\bar{h}_0^2} \quad (12.64)$$

Изменение свободной энергии Гиббса с увеличением степени растяжения, т. е. с увеличением  $\alpha$  при эластической деформации, согласно Флори, выражается уравнением:

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{эл}}}{\partial \alpha} = -3kT(\alpha - 1/\alpha) \quad (12.65)$$

В растворах на размер клубка кроме объемного эффекта влияет взаимодействие клубка с растворителем. Молекулы его проникают внутрь клубка, который, набухая, увеличивается. Изменение свободной энергии с размером клубка, вызванное набуханием, выражается уравнением:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = \frac{6C_M kT(k_1 - \psi_1)M^{1/2}}{\alpha^4} \quad (12.66)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $C_M$  – параметр, сложным образом зависящий от свойств системы;  $M$  – молекулярная масса полимера.

Общее изменение свободной энергии, сопровождающее увеличение размера клубка, равно:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = \frac{6C_M kT(k_1 - \psi_1)M^{1/2}}{\alpha^4} - 3kT(\alpha - \frac{1}{\alpha}) \quad (12.67)$$

При равновесии  $\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = 0$ , следовательно

$$\frac{2C_M(k_1 - \psi_1)M^{1/2}}{\alpha^3} = \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad (12.68)$$

или

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \frac{\theta}{T}) M^{1/2} \quad (12.69)$$

Из уравнения (12.69) следует, что размер реального клубка возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. На размер клубка даже в очень разбавленных растворах значительное влияние оказывает энтропия смешения (член  $\psi_1$ ). Из уравнения (12.69) вытекает также, что при температуре, равной  $\theta$ -температуре,  $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$ , т. е.  $\alpha = 1$ . Таким образом, для каждого разбавленного раствора полимера существует такая температура, при которой он ведет себя как идеальный, при этом множитель  $\alpha$  равен единице, т. е. внутримолекулярное дальноедействующее взаимодействие с растворителем не влияет на размеры макромолекул – клубок находится в «невозмущенном» состоянии. В идеальном растворе размеры цепей определяются только их гибкостью.

### 12.2.5. Статистическая теория набухания сетчатых полимеров [14]

При выводе теоретического уравнения для энтропии набухания эластических сеток Флори и Ренер исходили из уже упомянутого в п. 11.8.2 положения о том, что равновесное набухание сеток определяется двумя одновременно идущими процессами: взаимодействием полимера с растворителем, сопровождающимся возрастанием энтропии, и деформацией сетки, сопровождающейся уменьшением энтропии. При этом они учитывали только комбинаториальную энтропию смешения и предполагали, что она может быть выражена уравнением (12.25). В результате ими было получено уравнение:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \left[ \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left( \varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) \right] \quad (12.70)$$

Суммируя выражение  $T \Delta \bar{S}_1$  с членом  $\chi_1 \varphi_2^2$ , они получили уравнение для  $\Delta \mu_1$  низкомолекулярного компонента:

$$\Delta \mu_1 = RT \left[ \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left( \varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) \right] \quad (12.71)$$

где  $\varphi_2$  – объемная доля полимера в набухом образце;  $d_2$  – плотность полимера;  $\bar{V}_1$  – парциальный мольный объем растворителя;  $M_c$  – масса

1 моля отрезка цепи между узлами сетки;  $\chi_1$  — константа Хаггинса;  $f$  — функциональность сетки (для тетрагональной сетки  $f = 4$ ).

При равновесном набухании  $\Delta\mu_1 = 0$ . Следовательно

$$\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left( \varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) = 0 \quad (12.72)$$

В уравнении (12.72) и ниже  $\varphi_2$  — равновесная степень набухания, выраженная в объемной доле полимера в равновесно набухшем образце.

Уравнение (12.72) позволяет рассчитать  $\chi_1$  или  $M_c$ , экспериментально определив объемную долю полимера  $\varphi_2$  в равновесно набухшем образце. Однако при этом один из этих параметров должен быть определен каким-то другим независимым методом. Например,  $M_c$  можно определить из равновесного модуля набухших образцов (см. п. 13.3) и по уравнению (12.72) рассчитать  $\chi_1$ .

Большей частью  $\chi_1$  определяют на основании измерений давления пара жидкости, в которой происходит набухание, над набухшим сетчатым полимером (студнем). Заменяв  $\Delta\mu_1$  на  $RT \ln(p_1 / p_1^0)$ , получим уравнение (12.71) в виде:

$$\frac{\ln(p_1 / p_1^0) - \ln(1 - \varphi_2) - \varphi_2}{\varphi_2^2} = \chi_1 + \frac{d_2 \bar{V}_1 (\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2 / f)}{M_c \varphi_2^2} \quad (12.73)$$

Если отложить на оси ординат величину  $\frac{\ln(p_1 / p_1^0) - \ln(1 - \varphi_2) - \varphi_2}{\varphi_2^2}$ ,

а на оси абсцисс величину  $\frac{d_2 \bar{V}_1 (\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2 / f)}{\varphi_2^2}$ , то их зависимость

должна выразиться прямой линией, из наклона которой можно рассчитать величину  $M_c$ , а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, — величину  $\chi_1$ . Для многих систем эта зависимость, действительно, выражается прямой линией, но в ряде случаев этого не наблюдается. Тогда используют значения  $\chi_1$ , полученные для растворов линейных полимеров, по химическому строению близких к данным сетчатым полимерам. Это справедливо только для образцов с редкой сеткой. В области частых сеток  $\chi_1$  зависит от частоты сетки. Это предсказывает теория [15] и подтверждает опыт [16] (рис. 12.7).

Иногда для расчета  $M_c$  в уравнение (12.71) подставляют значения  $\chi_1$ , рассчитанные по уравнению (12.33), т. е. из данных по параметрам растворимости. При этом  $\delta_2$  сетчатых полимеров определяют из максимума кривой зависимости степени набухания от  $\delta_1$  растворителя, пользуясь методом Джи [17] (см. п. 10.1.2).

Возникает принципиальный вопрос о соответствии экспериментально определенной частоты сетки с заданной. Для ответа на этот вопрос надо

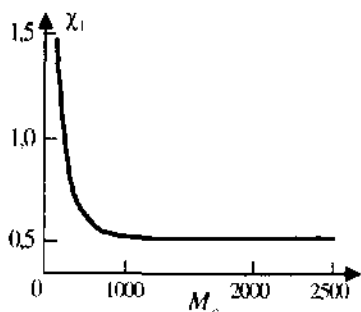


Рис. 12.7. Зависимость параметра  $\chi_1$  от частоты сетки полимера.

иметь образцы с очень регулярно расположенными поперечными связями, синтез которых довольно сложен. Поскольку модели с «регулярными сетками» отсутствуют, то, как справедливо замечает Флори, оценка частоты сетки полимеров относится к одной из нерешенных проблем современной физики полимеров [18].

Кроме того, в основу расчета положена модель сетки с поперечными связями между макромолекулами. В настоящее время, однако, показано, что поперечные связи могут возникать между более или менее крупными структурными образованиями

[19]. Следовательно,  $M_c$  — это не молекулярная масса реально существующего отрезка цепи, а некоторая эквивалентная величина, характеризующая частоту сетки.

#### 12.2.6. Достоинства и недостатки теории Флори–Хаггинса

Теоретические расчеты термодинамических функций, произведенные Флори и Хаггинсом, имеют большое значение не только для понимания процессов растворения высокомолекулярных соединений, но и для общей теории растворов. Один из крупнейших специалистов в области термодинамики Гугенгейм отмечал, что в теории растворов «мы сильно продвинулись вперед, главным образом благодаря работам, связанным с растворами высокомолекулярных соединений» [2]. Однако эта теория не может объяснить ряд новых фактов, и некоторые ее основные положения не подтверждаются опытом.

1. Теория показывает существование только верхней критической температуры растворения для растворов полимеров, но, как известно (см. п. 10.2.2), наряду с верхней существует нижняя критическая температура смешения. Следовательно, должны существовать и две  $\theta$ -температуры.

2. Теория предсказывает для растворения неполярных полимеров в неполярных растворителях только положительные энтальпии смешения; в действительности (см. п. 11.3) для ряда полимеров наблюдается экзотермическое смешение.

3. Параметр  $\chi_1$ , согласно этой теории, должен быть постоянной величиной, не зависящей от концентрации; в действительности он зависит от концентрации раствора в тем большей степени, чем полярнее системы (см. рис. 12.4).

Указанные факты эта теория растворов объяснить не может, так как в основу ряда ее выводов положены неточные допущения. Остановимся на некоторых из них.

1. Основная теоретическая формула для энтропии смешения выведена в предположении атермического смешения, а ее применяют для вычисления энтропии неатермических смесей. Если с известным приближением это справедливо для растворов с небольшими тепловыми эффектами, то для растворов, образование которых сопровождается значительным выделением или поглощением тепла, это неправильно. В последнем случае в растворе наблюдаются преимущественные расположения молекул (сольватация или ассоциация), т. е. определенная упорядоченность (см. гл. 15). В таких растворах, согласно Гугенгейму, основную роль играет молекулярная ориентация, сопровождающаяся уменьшением некомбинаториальной энтропии [2].

Например, в растворах нитрата целлюлозы в ацетоне молекулы растворителя располагаются упорядоченно по отношению к группам  $\text{ONO}_2$ , поэтому смешение ацетона с нитратом целлюлозы должно приводить к уменьшению энтропии ацетона. Как будет показано в гл. 15, в случае рыхло упакованных полимеров образуются ориентированные адсорбционные слои, вследствие чего энтропия смешения в концентрированных растворах намного меньше нуля.

В растворах полимеров с гибкими неполярными цепями наблюдается обратное явление. Молекулы бензола среди себе подобных молекул ориентированы сильнее, чем в фазе каучука; их проникновение в каучук сопровождается дезориентацией, что способствует дополнительному увеличению энтропии. Поэтому опытные значения  $\Delta \bar{S}_1$  в концентрированных растворах каучука выше рассчитанных по уравнениям Флори и Хаггинса. В теоретических работах Томпа [20] и Мюнстера [21] была сделана попытка учесть эффект взаимной ориентации молекул в растворах как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных веществ. Расчеты приводят к выражениям, согласно которым энтропия при смешении не возрастает, а уменьшается.

2. В основу теоретических уравнений было положено представление о гибких цепях, однако уравнения Флори и Хаггинса часто применяют к растворам полимеров любой степени гибкости. Очевидно, по мере уменьшения гибкости цепей различие между вычисленной величиной  $\Delta \bar{S}_1$  и опытным значением  $\Delta \bar{S}_{1,\text{оп}}$  увеличивается.

3. Можно показать, что величина  $n / (n + rN)$ , которую авторы приняли равной объемной доле полимера [уравнение (12.23)], является в действительности «долей мест» и совпадает с объемной долей только

при условии:

$$M_0/M = d_2/d_1 \quad (12.74)$$

где  $M$  и  $M_0$  – молекулярные массы растворителя и звена цепи полимера;  $d_1$  и  $d_2$  – плотности растворителя и полимера.

Соотношение (12.74) выполняется далеко не всегда.

4. Теории Флори и Хаггинса недостаточно точно описывают и область разбавленных растворов полимеров. Это связано с одним из ее постулатов о постоянстве концентрации сегментов в объеме набухшего макромолекулярного клубка. В действительности среднее расстояние между центрами полимерных клубков намного больше среднеквадратичного радиуса инерции.

Наиболее серьезным недостатком решеточной теории растворов является пренебрежение эффектом изменения объема при растворении. Постоянство объема при смешении компонентов – прямое следствие этой теории, так как одним из ее существенных допущений является отсутствие изменений движения молекул компонентов относительно положения равновесия в каждой ячейке решетки. Отсюда следует, что энтропия может возрастать только за счет обмена местами разнородных молекул. Таким образом, теория Флори – Хаггинса учитывает только комбинаториальную энтропию смешения.

Все указанные недостатки теории Флори–Хаггинса неоднократно отмечались самими авторами [22, 23].

Эта теория, как и другие теории растворов, основана на квазикристаллической модели, которая, как справедливо замечают Флори и сотр. [22], искусственно подавляет основное свойство жидкостей – нерегулярность во взаимном расположении молекул. Поэтому в настоящее время наблюдается отказ от квазикристаллической модели жидкости, и основным направлением в области теории растворов является использование принципа соответственных состояний.

### 12.3. ПРИНЦИП, ИЛИ ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

*Соответственным состоянием* веществ называется такое состояние, в котором их свойства выражены в так называемых *приведенных величинах*, под которыми понимают безразмерные величины, получающиеся делением параметра, оценивающего какое-то свойство, на параметр приведения, или нормирующий параметр. Закон соответственных состояний гласит, что зависимость между приведенными величинами выражается единой кривой для всего ряда рассматриваемых веществ.



Для реальных газов параметрами приведения служат критические параметры: приведенная температура  $\tau = T/T_{\text{крит}}$ ; приведенное давление  $\pi = P/P_{\text{крит}}$ ; приведенный объем  $\omega = V/V_{\text{крит}}$ . Закон состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса значительно лучше выполняется в приведенных величинах.

Питцер [24], а позднее Гугенгейм [25] показали, что закон соответственных состояний может быть с успехом применен к жидкостям со сферическими молекулами, для которых можно найти универсальное уравнение состояния  $\bar{P}, \bar{V}, \bar{T}$ , если давление, объем и температуру выразить в приведенном виде.

Впервые возможность применения закона соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами была показана Пригожиным и сотр. [26]. В приведенном виде можно получить любую молярную термодинамическую функцию таких веществ. Конфигурационная энергия, объем, конфигурационная энтропия и т. д. полимерной жидкости являются функциями температуры и числа атомов  $n$  в цепи [ $V(T, n)$ ;  $U(T, n)$ ;  $S(T, n)$  и т. д.]. Приведенная величина не должна зависеть от природы вещества и должна быть функцией только температуры. Для этого нормирующий параметр, или параметр приведения ( $v_0$ ,  $u_0$ ,  $s_0$  и т. д.) должен быть функцией только природы вещества, т. е. для гомологического ряда веществ должен зависеть только от  $n$ .

Приведение термодинамических величин может быть сделано различными путями. Так, одна из методик состоит в нанесении на график в логарифмическом масштабе экспериментальных данных по температурной зависимости какого-то параметра, например объема, для различных жидкостей и последующем смещении полученных кривых в направлении  $x$  и  $y$  до наложения на кривую жидкости, выбранной в качестве стандартной, или эталонной. Величина сдвига дает в этом случае не абсолютное значение параметра приведения, а отношение  $v_0/v_{0, \text{ст}}$  и  $T_0/T_{0, \text{ст}}$ . Таким путем было показано, что для всех  $n$ -алканов может быть получена единая кривая  $\bar{V}(\bar{T})$ .

Симха и Хавлик [28] показали, что на единую кривую ложатся все экспериментальные данные по температурной зависимости объемов для гомологических рядов алканов (от метана до полиэтилена), полистирола (от димера до полимера бесконечно большой молекулярной массы), полиэтиленоксидов, полидиметилсилоксанов, фторированных алканов разной степени полимеризации. Все эти исследования являются подтверждением приложимости принципа соответственных состояний к полимерным жидкостям. Симха и сотр. показали также, что принципу соответственных состояний подчиняется температурная зависимость объемов полимерных стекол.

## 12.4. ТЕОРИЯ ПРИГОЖИНА [26, 27, 29, 30]

Теория растворов Пригожина была первой теорией, учитывающей эффект изменения объема при растворении. Одним из основных положений этой теории является предположение о различии свободных объемов полимера и растворителя, очень близкое к идее, развиваемой в работах школы Каргина, о различной плотности упаковки молекул полимеров и их гидрированных мономеров (см. п. 11.9).

В первом варианте теории ее авторы использовали решеточную, или ячеистую модель, однако в отличие от авторов других теорий, жесткую решетку, неспособную к изменению объема, заменили решеткой из ячеек, объем которых может изменяться под влиянием давления, температуры и состава раствора.

В более поздних работах Пригожина не делается никаких предположений о решетке в растворах и показана возможность применения *принципа соответственных состояний* к жидкостям с цепными молекулами; при этом делаются определенные допущения о строении таких жидкостей.

### 12.4.1. Жидкости с цепными молекулами

Цепная молекула рассматривается как последовательность квазисферических жестких сегментов, которые могут различаться химическим составом или структурой. Для такой жидкости характерны два вида сил взаимодействия, резко различающихся энергиями и расстояниями – это валентные и межмолекулярные силы. Свойства жидкостей, зависящие только от валентных сил, т. е. определяемые внутренними степенями свободы, называются *внутренними* свойствами. Свойства жидкостей, зависящие от межмолекулярных сил, т. е. определяемые внешними степенями свободы, называются *внешними* свойствами. Внутренние степени свободы – это движения ядер и электронов, а также валентные и деформационные колебания химических связей.

Под внешними степенями свободы понимают поступательное и вращательное движение молекулы как целого, а также внутреннее вращение. Заторможенное внутреннее вращение может быть представлено как наложение крутильных колебаний на последовательность переходов между различными состояниями вращательных изомеров. Если первое движение можно отнести к внутреннему, то второе – это внешнее движение, на которое оказывает влияние плотность упаковки молекул, а следовательно, объем жидкости. Внутренние свойства жидкостей зависят от температуры, внешние – от температуры и объема.

В теории Пригожина учитываются только внешние свойства, и поэтому жидкость с цепными молекулами рассматривается как ансамбль квазисвободных сегментов, взаимодействующих между собой только

за счет ван-дер-ваальсовых сил. Однако между таким ансамблем и ансамблем свободных сферических молекул имеется различие. Существование химических связей между сегментами влияет на их поведение следующим образом.

1. Поверхность вокруг сегмента только частично свободна для межмолекулярных взаимодействий, остальная часть заблокирована соседними сегментами той же самой молекулы. Цепь, состоящую из  $n$  атомов, можно рассматривать как последовательность  $r$  квазисферических сегментов. Число внешних контактов  $q$  этих  $r$  сегментов значительно меньше числа внешних контактов независимых сферических сегментов;  $q$  и  $r$  близки по величине.

2. Каждый сегмент такой цепи имеет меньше трех степеней свободы, которые имела бы независимая сферическая молекула. Если число внешних степеней свободы цепной молекулы  $3c$ , то  $c$  — это число эквивалентных сферических молекул.

Предполагается, что все внешние контакты между сегментами характеризуются потенциалом одного и того же вида, например потенциалом Ленарда-Джонса:

$$\varphi(R) = 4\epsilon^* \left[ \left( \frac{\sigma^*}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma^*}{R} \right)^6 \right] \quad (12.75)$$

где  $\epsilon^*$  — энергия контакта при  $0^\circ\text{K}$ ;  $\sigma^*$  — расстояние, на котором этот контакт осуществляется (диаметр сферы действия);  $R$  — расстояние между молекулами;  $\varphi(R)$  — энергия межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, жидкость с цепными молекулами может быть охарактеризована двумя параметрами  $\epsilon^*$  и  $\sigma^*$  каждого сегмента и тремя безразмерными параметрами  $q$ ,  $r$ ,  $c$ , которые имеют смысл эффективного числа сегментов.

Когезионная энергия мономерной жидкости, приходящаяся на молекулу, пропорциональна величине  $Z\epsilon^*$ , а полимерной жидкости —  $qZe^*$ , где  $Z$  — координационное число жидкости и  $qe^*$  — энергия внешних контактов  $r$  сегментов.

Если имеется  $N$  цепных молекул, то когезионная энергия жидкости равна  $NqZe^*$ ; ее объем равен  $Nr\sigma^*$ , а ее энтропия —  $Nck$ , где  $k$  — постоянная Больцмана.

Величины

$$u_0 = q\epsilon^*; \quad v_0 = r\sigma^{*3} \quad \text{и} \quad s_0 = ck \quad (12.76)$$

называются молекулярными единицами, которые являются нормирующими параметрами.

В теории Пригожина приведенные величины выражаются следующими уравнениями:

$$\text{приведенная энергия} \quad \tilde{U} = \frac{U}{Nu_0} = \frac{U}{Nq\varepsilon^*} \quad (12.77)$$

$$\text{приведенный объем} \quad \tilde{V} = \frac{V}{Nv_0} = \frac{V}{Nr\sigma^{*3}} \quad (12.78)$$

$$\text{приведенная энтропия} \quad \tilde{S} = \frac{S}{Ns_0} = \frac{S}{Nck} \quad (12.79)$$

$$\text{приведенное давление} \quad \tilde{P} = - \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{S}} = \frac{Pv_0}{u_0} \quad (12.80)$$

$$\text{приведенная температура} \quad T^* = \left( \frac{\partial U^*}{\partial S^*} \right)_{V^*} = \frac{Ts_0}{u_0} \quad (12.81)$$

$$\text{приведенная теплоемкость} \quad \tilde{C}_p(\tilde{T}) = \frac{C_p(T, n)}{Ns_0} \quad (12.82)$$

Приведенная температура, по существу, является отношением кинетической энергии вещества, зависящей от числа степеней свободы, к его энергии когезии, т. е. она зависит от так называемого структурного фактора  $c/q$ :

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_0} = \frac{3ckT}{qZ\varepsilon^*} = \frac{c}{q} \cdot \frac{kT}{Z\varepsilon^*} \quad (12.83)$$

#### 12.4.2. Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами

Теория Пригожина предсказывает, что молярные конфигурационные (см. п. 12.1) термодинамические величины для смесей жидкостей с цепными молекулами также подчиняются закону соответственных состояний. Наиболее простой является молекулярная смесь, образованная компонентами, молекулы которых — члены одного гомологического ряда, т. е. различаются только своими размерами, а величины  $\sigma^*$  и  $\varepsilon^*$  у них одинаковы. Примером может служить смешение аморфного жидкого полимера с его низкомолекулярным аналогом или с его гидрированным мономером. Для таких систем нормирующие параметры являются аддитивными величинами соответствующих нормирующих параметров чистых компонентов, т. е.

$$\langle v_0 \rangle = x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2} \quad (12.84)$$

$$\langle u_0 \rangle = x_1 u_{0,1} + x_2 u_{0,2} \text{ и т. д.} \quad (12.85)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — молярные доли компонентов.

Подобно этому:

$$\langle q \rangle = x_1 q_1 + x_2 q_2 \quad (12.86)$$

$$\langle c \rangle = x_1 c_1 + x_2 c_2 \quad (12.87)$$

Отсюда, согласно уравнению (12.81), приведенная температура смеси

$$\begin{aligned} \langle \tilde{T} \rangle &= \frac{T}{\langle T_0 \rangle} = \left\langle \frac{c}{q} \right\rangle \frac{kT}{\varepsilon^*} = \frac{(x_1 c_1 + x_2 c_2) kT}{(x_1 q_1 + x_2 q_2) \varepsilon^*} = \\ &= \frac{x_1 c_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{kT}{\varepsilon^*} + \frac{x_2 c_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{RT}{\varepsilon^*} \end{aligned} \quad (12.88)$$

Если умножить и разделить каждое слагаемое на  $q_1$  и  $q_2$ , получим:

$$\langle \tilde{T} \rangle = X_1 \tilde{T}_1 + X_2 \tilde{T}_2 \quad (12.89)$$

Выражение

$$X_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (12.90)$$

представляет собой «долю поверхности», т. е. отношение числа внешних контактов молекул компонента 1 к числу всех внешних контактов в растворе. Эта доля должна быть очень близка к доле всех сегментов первого типа. Другими словами, можно ожидать, что при  $q \sim r$  величина  $X_1 = \phi_1$ . Следовательно, приведенная температура смеси

$$\langle \tilde{T} \rangle = \phi_1 \tilde{T}_1 + \phi_2 \tilde{T}_2 \quad (12.91)$$

где  $\tilde{T}_1$  и  $\tilde{T}_2$  — приведенные температуры чистых компонентов;  $\phi_1$  и  $\phi_2$  — их объемные доли в растворе.

Исходя из изложенного выше, можно рассчитать величины объема, энергии, энтропии смешения и соответствующие избыточные термодинамические функции. Так, объем смешения  $\Delta V^M = V_{p-pa} - x_1 V_1 - x_2 V_2$ . Подставляя приведенные величины, получаем:

$$\Delta V^M = \langle v_0 \rangle V^* \{ \langle \tilde{T} \rangle \} - [x_1 v_{0,1} V^*(T_1^*) + x_2 v_{0,2} V^*(T_2^*)] \quad (12.92)$$

Полагая, что

$$\frac{x_1 v_{0,1}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{x_1 v_{0,1}}{x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2}} \quad \text{и} \quad \frac{x_2 v_{0,2}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{x_2 v_{0,2}}{x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2}}$$

равны объемным долям  $\phi_1$  и  $\phi_2$ , получаем:

$$\Delta V^M = \langle v_0 \rangle \{ V^*(\langle \tilde{T} \rangle) - [\phi_1 V^*(T_1^*) + \phi_2 V^*(T_2^*)] \} \quad (12.93)$$

На рис. 12.8 представлены кривые зависимости приведенного объема от приведенной температуры для гомологического ряда веществ и показаны приведенные объемы при  $\tilde{T}_1$  и  $\tilde{T}_2$  для низкомолекулярного гомолога (растворителя) и высокомолекулярного гомолога (полимера).

Точка  $B$  обозначает приведенный объем смеси, а точка  $A$  – аддитивную сумму приведенных объемов компонентов. Из рисунка видно, что разность  $\Delta V^M$  должна быть отрицательной в соответствии с экспериментом (см. рис. 11.11).

По аналогии с  $\Delta V^M$  можно рассчитать энергию смешения:

$$\Delta U^M = U_{\text{р-ра}} - x_1 U_1 - x_2 U_2 = \langle u_0 \rangle \{ U^* (\langle T^* \rangle) - [\varphi_1 U_1^*(T_1^*) + \varphi_2 U_2^*(T_2^*)] \} \quad (12.94)$$

Различные модели жидкого состояния и опытные данные для  $n$ -алканов показывают, что кривая для  $U^*(T^*)$  также имеет вогнутую форму, по крайней мере при повышенных температурах, и, следовательно,  $\Delta U^M$  также отрицательно.

Таким образом, теория Пригожина предсказывает, что при растворении полимеров, даже если отсутствуют различия в химическом строении компонентов (полимер – гидрированный мономер), значения  $\Delta V^M$  и  $\Delta U^M$  отличны от нуля. Это обусловлено только различием в длинах цепей и в термических коэффициентах расширения компонентов.

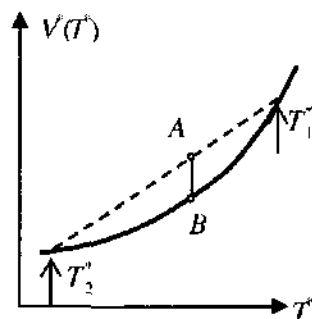


Рис. 12.8. Зависимость приведенного объема от приведенной температуры для жидких полимеромологов.

Вклад в термодинамические функции смешения, обусловленный только различием в размерах молекул смешиваемых компонентов, в теории Пригожина называется *структурным эффектом*; последний зависит от структурного фактора  $c/q$ .

Отрицательные значения  $\Delta V^M$  обуславливают отрицательный вклад в энтропию смешения  $\Delta S^M$ , который в случае растворения жидких аморфных полимеров в их низкомолекулярных аналогах более существенен, чем отрицательная величина  $\Delta U^M$ . Поэтому некомбинаториальный вклад свободной энергии смешения положителен ( $G^E > 0$ ), что является причиной фазового расслоения при высоких температурах.

Теория растворов Пригожина применительно к растворам полимеров была развита Паттерсоном [29], который теоретически вывел уравнение для температурной зависимости параметра  $\chi_1$ :

$$\chi_1 = \frac{U_1}{RT} \gamma + \frac{\tilde{T}_2 / \tilde{T}_1}{2R} C_p \quad (12.95)$$

где  $\tilde{T}_1$  и  $\tilde{T}_2$  – приведенные температуры растворителя и полимера, а их отношение связано со структурным фактором и характеризует разницу в свободных объемах компонентов;  $C_p$  – конфигурационная теплоем-

кость растворителя, возрастающая с повышением температуры и стремящаяся к бесконечности при приближении температуры к критической температуре растворителя (перехода его из жидкости в пар);  $U_1$  – энергия испарения растворителя;  $\gamma$  – коэффициент, учитывающий разницу в энергиях когезии полимера и растворителя и размерах их сегментов.

Первый член уравнения (12.95) является убывающей функцией температуры, второй – возрастающей. При более низких температурах основной вклад в величину  $\chi_1$  вносит первый член, при более высоких температурах – второй. Поэтому в области более низких температур  $\chi_1$  с повышением температуры уменьшается, а в области более высоких температур – возрастает.

Таким образом, теория предсказывает существование ВКТР и НКТР, а также наличие двух  $\theta$ -температур, что показано экспериментально [31, 32]. Теория объясняет сжатие при растворении полимеров и ряд других закономерностей. Однако основная трудность расчетов по Пригожину состоит в выборе параметров приведения. Такие параметры, как эффективное число сегментов, или эффективное число степеней свободы определить очень трудно. Поэтому крупным шагом вперед является новая теория Флори, развиваемая им совместно с сотрудниками [22, 33, 35].

## 12.5. НОВАЯ ТЕОРИЯ ФЛОРИ

В основе новой теории лежат все предпосылки теории Пригожина, а параметры приведения связаны с характеристиками компонентов, которые в ряде случаев табулированы или могут быть определены экспериментально. Это – термический коэффициент объемного расширения  $\alpha$ , коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_T$  и термический коэффициент внутреннего давления  $\gamma$ .

Основным параметром приведения является собственный объем сегмента  $v^*$ , или собственный объем цепной молекулы  $V^* = rv^*$  ( $r$  – число сегментов в молекуле).

Объем 1 г полимера  $V$ , состоящего из  $N$  молекул, как указывалось (см. п. 4.4), можно представить в виде суммы собственного объема молекул и свободного объема  $V_E$ . Если мы разделим  $V$  на число сегментов  $Nr$ , то получим объем сегмента вместе со свободным объемом, приходящимся на сегмент:

$$v = V/Nr \quad (12.96)$$

Отношение  $v$  к  $v^*$  есть приведенный объем:

$$\tilde{v} = v/v^* \quad \text{или} \quad \tilde{V} = V/V^* = M/\alpha V^* \quad (12.97)$$

Приведенный объем входит в уравнение состояния, выведенное авторами на основании несколько видоизмененной функции Тонкса:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3}-1} - \frac{1}{\tilde{v}T} \quad (12.98)$$

где  $\tilde{P}$  и  $\tilde{T}$  – приведенные давление и температура.

При  $P = 0$ , что близко  $P = 1$  (атмосферное давление), уравнение (12.98) принимает более простой вид:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/3}-1}{\tilde{v}^{1/3}}. \quad (12.99)$$

При дифференцировании уравнения (12.99) по температуре возникает производная, которая связана с производной объема вещества по температуре, т. е. с коэффициентом  $\alpha$ . Отсюда выводится основное уравнение:

$$\tilde{v}^{1/3}-1 = \frac{\alpha T}{3(1+\alpha T)} \quad (12.100)$$

Приведенное давление связано с коэффициентом изотермической сжимаемости вещества  $\beta_T$  или с термическим коэффициентом давления  $\gamma \equiv \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_v$ :

$$\frac{\tilde{P} \left( \frac{d\tilde{v}}{dP} \right)_T}{\tilde{P}v} = -\beta_T, \quad \frac{\tilde{T}P}{T\tilde{P}} \left( -\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{v}} = \gamma \quad (12.101)$$

Таким образом, зная  $\alpha$  вещества, по уравнению (12.100) рассчитывают  $v$ , затем по уравнению (12.97) –  $v^*$ , по уравнению (12.99) –  $\tilde{T}$  и по одному из уравнений (12.101) –  $\tilde{P}$ .

Для очень многих алканов и некоторых полимеров все эти параметры рассчитаны и табулированы.

Основная задача, которую ставят авторы, – это расчет термодинамических параметров на основании свойств компонентов. При этом состав раствора выражается не объемной долей, что не совсем правильно (см. п. 12.2.6), а вводится два понятия: доля сегментов  $\Phi_i$  и доля мест  $\theta_i$ , которые рассчитываются по уравнениям:

$$\Phi_2 = \frac{N_2 V_2^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*} = \frac{m_2 v_{2,ya}^*}{m_1 v_{1,ya}^* + m_2 v_{2,ya}^*} \quad (12.102)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \frac{S_2 r_1 N_1}{S_1 r_1 N_1 + S_2 r_2 N_2} = \frac{(S_2 / S_1) \Phi_2}{\Phi_1 + (S_2 / S_1) \Phi_2} \quad (12.103)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – число молекул обоих сортов;  $V_1^*$  и  $V_2^*$  – их собственные молярные объемы;  $m_1$  и  $m_2$  – массы компонентов;  $v_{1,ya}^*$  и  $v_{2,ya}^*$  – их приведен-



ные удельные объемы;  $r_1$  и  $r_2$  – число сегментов в молекулах каждого из компонентов;  $S_2/S_1$  – отношение поверхностей смешиваемых молекул.

Наиболее просто рассчитать объемы смешения. Для этого рассчитывают аддитивное значение приведенного объема раствора по уравнению

$$\tilde{v}^0 = \Phi_1 \tilde{v}_1 + \Phi_2 \tilde{v}_2 \quad (12.104)$$

а приведенный избыточный объем  $\tilde{v}^E$  и объем смешения  $\Delta V$  по уравнениям:

$$\tilde{v}^E = \tilde{v} - \tilde{v}^0, \quad \tilde{v}^E / \tilde{v}^0 = \Delta V / V_0 \quad (12.105)$$

Сложнее обстоит дело с расчетами других параметров смешения, для которых вводятся дополнительные величины.

1)  $\Delta\eta$  – это алгебраическая сумма энергий контактов между однородными и разнородными сегментами молекул смешиваемых компонентов:

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} + \eta_{12} \quad (12.106)$$

2) Параметр взаимодействия

$$X_{12} = S_1 \frac{\Delta\eta}{2v^{1/2}}; \quad Y_{12} = \left( \frac{S_2}{S_1} \right)^2 X_{12} / P_1 \quad (12.107)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_1^R = \bar{H}_1 - H_1^0 = P_1^* V_1^* \left[ (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + \frac{\alpha T}{\tilde{v}} \cdot \frac{\tilde{T}_1 - \tilde{T}}{\tilde{T}} \right] + \\ + (V_1^* X_{12}) / \tilde{v} (1 + \alpha T) \theta_2^2 \end{aligned} \quad (12.108)$$

$$\begin{aligned} T \Delta \bar{S}_1^R = -P_1^* V_1^* \left\{ 3 \tilde{T}_1 \ln[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1)] - \frac{\alpha T}{\tilde{v}} \cdot \frac{\tilde{T}_1 - \tilde{T}}{\tilde{T}} \right\} + \\ + \alpha T (V_1^* X_{12} / \tilde{v}) \theta_2^2 \end{aligned} \quad (12.109)$$

$$\begin{aligned} (\mu_1 - \mu_1^0)^R = P_1^* V_1^* \left\{ 3 \tilde{T}_1 \ln[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{v}^{1/3} - 1)] + \right. \\ \left. + (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) \right\} + \frac{(V_1^* X_{12})}{\tilde{v}} \theta_2^2 \end{aligned} \quad (12.110)$$

Отношение  $S_2/S_1$  рассчитывают, исходя из размеров молекул. При этом молекула алканов, например, моделируется цилиндром, имеющим средний радиус 2,49 Å и длину  $P^* = 1,19n + 1,32$  {где  $n$  – число атомов С в молекуле}. Эти размеры соответствуют кристаллографическим радиусам и собственному объему  $V^*$  молекул  $n$ -алканов. Цепь полиизобутилена также рассматривается как цилиндр, имеющий кристаллографическую повторяющуюся длину 18,6 Å на 8 единиц или 2,325 Å на единицу и радиус, равный 3,48 Å.

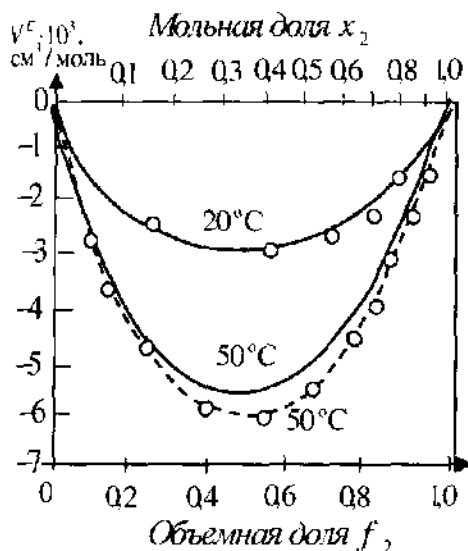


Рис. 12.9. Концентрационная зависимость избыточных объемов для растворов углеводородов [сплошные кривые — рассчитаны по уравнениям (12.104) и (12.105), пунктирные — проведены через экспериментальные точки].

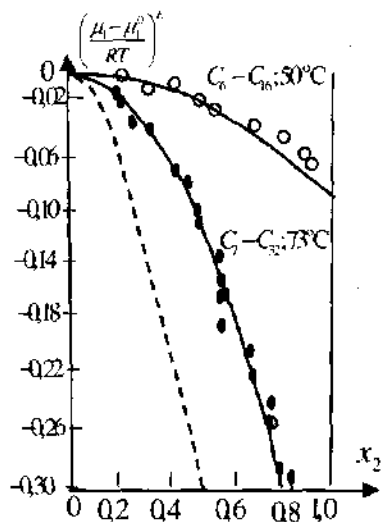


Рис. 12.10. Зависимость избыточного химического потенциала для растворов углеводородов от мольной доли более высокомолекулярного компонента [сплошные линии — рассчитаны по уравнению (12.110). Точки — экспериментальные данные; пунктирные линии — расчет по решеточной теории Флори — Хаггинса].

Наиболее сложно, как всегда, обстоит дело с расчетом параметра взаимодействия  $X_{12}$ , который и в этой теории является эмпирическим параметром, определяемым из опытных данных по интегральной теплоте растворения полимера в большом количестве растворителя.

Значения рассчитанных по уравнениям параметров находятся в удовлетворительном согласии с опытом. Так, из рис. 12.9 следует, что при 20°C теория и опыт хорошо совпадают, и небольшие отклонения наблюдаются при 50°C. Теория правильно предсказывает знак изменения объема для растворов полимеров.

На рис. 12.10 представлена концентрационная зависимость величин, рассчитанных по уравнению (12.110), и по теории Флори-Хаггинса. Видно, что теория, основанная на решеточной модели раствора, не совпадает с экспериментом, который удовлетворительно описывается новой теорией Флори.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильдебранд Д. Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ. Под ред. М.И. Темкина. М., ГОНТИ, 1938. 166 с.
2. Guggenheim E.A. Disc. Farad. Soc., 1953, № 15, p. 24–28.
3. Huldebrand I.H. Disc. Farad. Soc., 1953, № 15, p. 9–24.
4. Flory P.J. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 660; 1942, v. 10, p. 51.
5. Huggins M.L. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 440; J. Phys. Chem., 1942, v. 46, № 1, p. 1.
6. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. Cornell Univ. Press, 1953, 672 p.
7. Meyer K.H. Helv. chim. acta, 1940, v. 23, p. 1063–1070.
8. Gee G., Treloar L.R.G. Trans. Farad. Soc., 1942, v. 38, № 251, p. 147–162; № 254, p. 276–292.
9. Booth C. e. a., «Polymer», 1964, v. 5, № 7, p. 355–362.
10. Мур В. В кн.: Целлюлоза и ее производные. Пер. с англ. Под ред. З.А. Роговина. Т. I. М., «Мир», 1974, с. 412–494.
11. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Решетько Д.А. Высокомол. соед., 1975, А, т. 17, № 11, с. 2566–2570.
12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. Пер. с англ. Под ред. В.А. Каргина, И.А. Турского. М., «Мир», 1967. 398 с; Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г.Л. Слонимского. М., «Химия», 1965. 277 с.
13. Gorgon M., Chermin H.A., K  ningsveld K. «Macromolecules», 1969, v. 2, p. 207–220.
14. Flory P., Renher J. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 521–530.
15. Dusek K. J. Polymer Sci., 1967, С, № 16, p. 1289–1292; Dusek K., Seidl J., Malynsky J. Coll. Czech. Chem. Comm., 1967, v. 32, № 8, p. 2766–2778.
16. Тагер А.А., Дульцева Л.Д. Высокомол. соед., 1976, А, т. 18, № 4, с. 853–862.
17. Джи Д. В кн.: Химия больших молекул. Пер. с англ. Под ред. Б.А. Догадкина и А.Г. Пасынского. Т. I. М., Издательство, 1948, с. 137–202.
18. Flory P. In: Unsolved Problems in Polymer Science. Washington, 1962, p. 142–144; «Химия и технология полимеров», 1965, № 7, с. 93–95.
19. Каргин В.А., Берестнева З.Я., Калашникова В.Т., «Успехи химии», 1967, т. 36, № 2, с. 203–216.
20. Tompa H. Polymer Solutions. London, Butterworths Scient. Publ., 1956. 325 p.
21. Münster A. Z. Elektrochem., 1952, Bd. 56, S. 525; Trans. Farad. Soc., 1953, v. 49, № 361, p. 1–9.
22. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 17, p. 3507–3520.
23. Huggins M.L. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 17, p. 3535–3540.
24. Pitzer K.S. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, № 8, p. 538–590.
25. Guggenheim E.A. J. Chem. Phys., 1945, v. 13, p. 253.
26. Prigogine J., Trappeniers N., Mathod V. Disc. Farad. Soc., 1953, № 15, p. 93–107

27. *Hijmans J.* «Physica», 1961, Bd. 27, № 1, S. 433–447.
28. *Simha R., Havlik A.I.* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 2, p. 197–204;  
*Nanda V.S., Simha R.* J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 12, p. 3870–3878;  
*Simha R., Boyer R.F.* J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 5, p. 1003–1007;  
*Nanda V.S., Simha R., Somcynsky T.* J. Polymer Sci., 1966, C, № 12, p. 277–295.
29. *Bhattacharyya S.N., Patterson D., Somcynsky T.* «Physica», 1964, Bd. 30, № 7, S. 1276–1292.
30. *Патерсон Д.Д., Тасер А.А.* Высокомогл. соед., 1969, А, т. 11, № 8, с. 1817–1825.
31. *Patterson D., Delmas G.* Trans. Farad. Soc., 1969, v. 65, № 555, p. 708–724
32. *Delmas G., Patterson D.* «Polymer», 1966, v. 7, № 10, p. 513–524.
33. *Eichinger B.E., Flory P.J.* Trans. Farad. Soc., 1968, v. 64, № 548, p. 2035–2066.
34. *Flory P.J., Ellenson J.L., Eichinger B.E.* «Macromolecules», 1968, v. 1, № 3, p. 279–287.
35. *Flory P.J., Hocker H.* Trans. Farad. Soc., 1971, v. 67, № 584, p. 2258–2281.

## ГЛАВА 13

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Студни и концентрированные растворы полимеров в общем случае представляют собою вязкоупругие системы, и основными параметрами, характеризующими их свойства, являются вязкость и модуль сдвига.

Вязкость раствора полимера, так же как расплава, может быть функцией напряжения и скорости сдвига, она всегда зависит от молекулярной массы полимера и температуры. Но, кроме этого, вязкость раствора зависит от его концентрации и природы растворителя, его термодинамического сродства к полимеру, т. е.  $\eta_{\text{р-ра}} = f(\sigma_1, \dot{\gamma}, M, T, c, \text{ качество растворителя})$ .

Простейшее предположение состоит в том, что коэффициент вязкости раствора аддитивно складывается из коэффициентов вязкости компонентов, т. е.

$$\eta = x_1\eta_1 + x_2\eta_2 \quad (13.1)$$

где  $\eta$ ,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — коэффициенты вязкости раствора и компонентов;  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли компонентов в растворе.

Опыт, однако, показывает, что даже в идеальных растворах низкомолекулярных веществ соотношение (13.1) не оправдывается. Зависимость вязкости раствора двух низкомолекулярных жидкостей от состава обычно выражается не прямой, а кривой линией. В некоторых системах при определенных соотношениях компонентов вязкость раствора может быть больше вязкости наиболее вязкого компонента и меньше вязкости наименее вязкого компонента.

При растворении полимера происходит смешение двух компонентов, резко различающихся коэффициентами вязкости. Так, вязкость полимера с высокой молекулярной массой равна  $10^{10}$ – $10^{13}$  Па·с, а вязкость низкомолекулярного компонента около 0,001 Па·с. Поэтому при добавлении к растворителю полимера вязкость системы повышается, а при добавлении к полимеру низкомолекулярной жидкости — понижается, и при изменении концентрации вязкость раствора меняется на 13–15 десятичных порядков.

Механизмы течения разбавленных и концентрированных растворов полимеров отличаются, поэтому рассмотрим их отдельно.

## 13.1. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

### 13.1.1. Абсолютная, относительная, приведенная и характеристическая вязкость

*Разбавленными растворами* обычно считают растворы таких концентраций, при которых молекулы растворенного вещества практически друг с другом не взаимодействуют. Принимая во внимание огромный размер макромолекул полимера, ясно, что эта концентрация должна быть очень мала, и она тем меньше, чем больше молекулярная масса полимера.

Коэффициент вязкости таких растворов определяют в капиллярных вискозиметрах. Объем шарика  $V$ , в котором содержится раствор, длина капилляра  $L$  и радиус капилляра  $R$  должны быть точно измерены. Коэффициент вязкости  $\eta$  жидкости или раствора рассчитывают по уравнению Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8LV} \tau \quad (13.2)$$

где  $\Delta P$  – разность давлений на концах капилляра;  $\tau$  – время истечения, определяемое в опыте.

Если жидкость вытекает из капилляра под действием собственного веса, то

$$\Delta P = gHd \quad (13.3)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $H$  – разность уровней жидкости в коленях прибора;  $d$  – плотность жидкости.

Подставляя значение  $\Delta P$  из уравнения (13.3) в уравнение (13.2), получим:

$$\eta = \frac{\pi g H d R^4}{8LV} \tau \quad (13.4)$$

По мере истечения жидкости вес столба ее изменяется, т. е. величина  $H$  является переменной. Поэтому для получения точных данных применяют специально сконструированные вискозиметры, в которых уровень жидкости в капиллярах поддерживается постоянным. При подстановке всех величин в уравнение (13.4) получают *абсолютное значение коэффициента вязкости* жидкости или раствора.

Если измерения проводят в одном и том же вискозиметре, величины  $V$ ,  $L$  и  $R$  остаются постоянными; при этом высота столба жидкости также должна быть постоянной. Тогда

$$\eta = Kd\tau \quad (13.5)$$

Величина

$$K = (\pi g H R^4) / (8LV) \quad (13.6)$$

называется *постоянной вискозиметра* и рассчитывается по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \eta_0 / d_0 \tau_0 \quad (13.7)$$

где  $\eta_0$ ,  $d_0$  и  $\tau_0$  — коэффициент вязкости, плотность и время истечения калибровочной жидкости.

При исследовании разбавленных растворов полимеров часто пользуются не абсолютным значением коэффициента вязкости, а так называемой *относительной вязкостью* раствора, т. е. отношением вязкости раствора к вязкости чистого растворителя

$$\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{р-р}} / \eta_{\text{р-тель}} \quad (13.8)$$

Для определения относительной вязкости измеряют время истечения раствора и растворителя в одном и том же вискозиметре, считая, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя равны ( $d = d_0$ ). Тогда

$$\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0 \quad (13.9)$$

Определения времени истечения раствора  $\tau$  и растворителя  $\tau_0$  проводят при строго фиксированной температуре, так как вязкость зависит от температуры (см. гл. 8). При этом следует помнить, что закон Пуазейля справедлив только при ламинарном потоке, для поддержания которого должно соблюдаться определенное соотношение между вязкостью жидкости, радиусом капилляра и скоростью истечения. Рекомендуется подбирать вискозиметры с такими капиллярами, чтобы время истечения в них чистого растворителя составляло не менее 80–120 с.

При определении вязкости следует учитывать, что равновесие в растворах полимеров достигается очень медленно. Растворы можно приготавливать или хранить при температурах, отличных от тех, при которых измеряется вязкость. При изменении температуры структура раствора изменяется, а следовательно, изменяется вязкость, что проявляется в разных временах истечения. Чтобы получить точные значения вязкости, необходимо выдерживать растворы при заданной температуре в термостате в течение некоторого определенного времени, требуемого для установления равновесия в растворе. Истинные значения вязкости — это значения, не изменяющиеся во времени.

Вязкость даже разбавленных растворов полимеров может зависеть от приложенного напряжения сдвига или градиента скорости. Следовательно, разбавленные растворы полимеров могут вести себя как неньютоновские жидкости. При этом в большинстве случаев удается получить полную кривую течения (рис. 13.1), т. е. значения наибольшей, эффективной и наименьшей ньютоновской вязкости. Для характеристики разбавленных растворов полимеров необходимо располагать значениями наибольшей ньютоновской вязкости. Поэтому, если верхний участок

кривой течения получить не удастся (кривая 2 на рис. 13.1), то экстраполируют кривые зависимостей  $\lg \eta = f(\dot{\gamma})$  или  $\lg \eta = f(\sigma_T)$  к нулевой скорости или к нулевому напряжению сдвига.

*Удельной вязкостью* раствора называется приращение вязкости (вызванное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{р-р} - \eta_{р-те.л.}}{\eta_{р-те.л.}} \quad (13.10)$$

*Приведенная вязкость* — это отношение удельной вязкости к концентрации:

$$\eta_{прп} = \eta_{уд} / c \quad (13.11)$$

С увеличением концентрации относительная, удельная и приведенная вязкости даже разбавленных растворов возрастают.

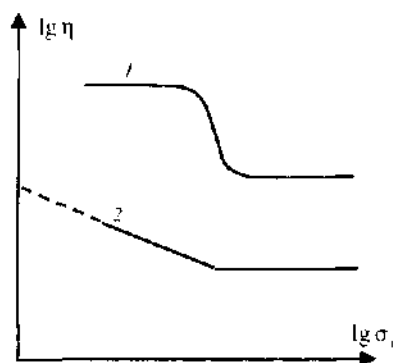


Рис. 13.1. Полная (1) и неполная (2) кривые течения разбавленных растворов.

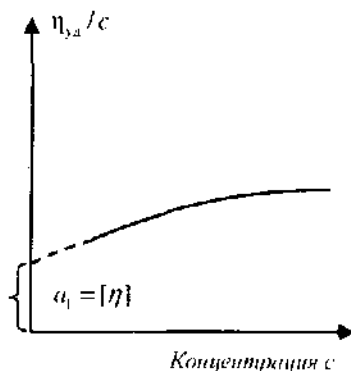


Рис. 13.2. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации.

Изменение приведенной вязкости в зависимости от концентрации в разбавленных растворах ( $c < 1$  г/100 мл) выражается прямой линией (рис. 13.2), описываемой уравнением:

$$\eta_{уд} / c = a_1 + a_2 c \quad (13.12)$$

где  $a_1$  — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат;  $a_2$  — тангенс угла наклона прямой.

Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, является предельным значением приведенной вязкости. Эта величина не зависит от концентрации раствора и она получила название *характеристической вязкости*  $[\eta]$ :



$$[\eta] = \left( \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right) \quad (13.13)$$

Подставляя выражение (13.13) в уравнение (13.12), получаем:

$$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + a_2 c \quad (13.14)$$

Концентрацию разбавленных растворов выражают в г/100 мл (г/дл). Поскольку  $\eta_{\text{уд}}$  — величина безразмерная, то в согласии с уравнением (13.13) характеристическая вязкость имеет размерность, обратную концентрации, и выражается в мл/г или дл/г.

### 13.1.2. Механизм течения разбавленных растворов

По имеющимся представлениям [1,2], в разбавленном растворе длинная гибкая макромолекула сворачивается в клубок. Существуют две противоположные точки зрения на поведение таких клубков при течении.

Согласно первой точке зрения, клубок рассматривается как образование, через которое свободно проникают молекулы растворителя. Это означает, что движение среды не зависит от движения сегментов или что каждый сегмент испытывает такое трение в окружающей среде, как если бы других сегментов не было.

Вторая точка зрения сводится к тому, что макромолекула, свернутая в клубок, удерживает внутри себя определенное количество растворителя и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной массы растворителя сферическую частицу с эффективным радиусом  $R_c$  (радиус сферы набухшего клубка).

Такие макромолекулярные клубки могут двигаться относительно молекул растворителя поступательно. Это движение может быть хаотическим (броуновское движение), направленным (диффузия) или движением в центробежном поле (седиментация). В ламинарном потоке при определенном градиенте скорости различные части макромолекулы передвигаются с различной скоростью в зависимости от того, расположены ли они в зоне быстрого или в зоне сравнительно медленного течения. В результате этого макромолекула подвергается воздействию пары сил, которая заставляет ее вращаться в потоке.

При вращении макромолекул в потоке и их передвижении происходит трение сегментов макромолекул о молекулы растворителя, что макроскопически проявляется в увеличении вязкости раствора по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Увеличение вязкости, вызванное вращением отдельных макромолекул, оценивается характеристической вязкостью  $[\eta]$ . Снижение вязкости с увеличением напряжения или градиента скорости объясняется разворачиванием молекуляр-

ных клубков и их взаимной ориентацией в потоке, которая нарушается тепловым движением. Поэтому степень ориентации зависит от соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения или градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньше роль теплового движения, тем больше ориентация и тем меньше вязкость. Когда макромолекулы полностью ориентированы, вязкость раствора перестает меняться с напряжением сдвига, т. е. наблюдается течение с наименьшей ньютоновской вязкостью.

### 13.1.3. Влияние молекулярной массы полимера на приведенную и характеристическую вязкость

На рис. 13.3 представлены типичные зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов полимеров, являющихся членами одного полимергомологического ряда.

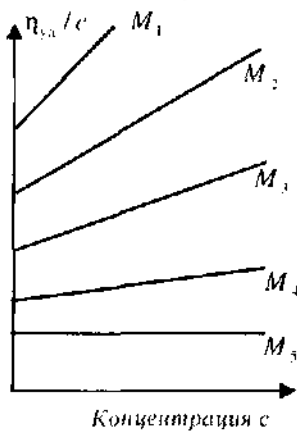


Рис. 13.3. Зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов от концентрации полимеров различной молекулярной массы ( $M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5$ ).

Видно, что с увеличением молекулярной массы возрастает величина  $[\eta]$  и наклон прямой.

Зависимость  $[\eta]$  от молекулярной массы полимера обычно выражают эмпирическим уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = KM^a \quad (13.15)$$

где  $K$  и  $a$  – постоянные, определение которых описано в гл. 14;  $a$  составляет 0,6–0,8 и зависит от гибкости цепи полимера и его взаимодействия с растворителем.

Уравнение (13.15) впоследствии было выведено теоретически. Так, можно предположить, что движутся непроницаемые для растворителя

клубки и воспользоваться уравнением Эйнштейна, выведенным им для движения сферических частиц, не взаимодействующих с растворителем:

$$\eta_{sp} = 2,5\phi \quad (13.16)$$

где  $\phi$  – объемная доля сферических частиц. Тогда удельная вязкость раствора

$$\eta_{sp} = 2,5\phi = 2,5 \frac{v}{V} = 2,5 \frac{4\pi n R_s^3 / 3}{V} \quad (13.17)$$

где  $v$  – объем сферических частиц;  $V$  – объем раствора;  $R_s$  – эффективный радиус сферы;  $n$  – число сферических частиц.

Если разделить число сферических частиц на число Авогадро  $N_A$ , то получится число молей полимера. Таким образом,

$$n / N_A = m_2 / M \quad \text{или} \quad n = m_2 N_A / M$$

Отсюда

$$\eta_{sp} = 2,5 \frac{m_2 N_A}{MV} \cdot \frac{4}{3} \pi R_c^3 \quad (13.18)$$

где  $M$  – масса 1 моля полимера.

Отношение  $m_2 / V$  выражает концентрацию полимера в растворе (в г/мл). Поэтому

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 2,5 \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R_c^3 \quad (13.19)$$

При экстраполяции к нулевой концентрации получаем:

$$[\eta] = \left( \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \approx \frac{R_c^3}{M} \quad (13.20)$$

Если считать, что эффективный радиус клубка пропорционален  $\sqrt{M}$ , то

$$[\eta] = \frac{(\sqrt{M})^3}{M} \approx \sqrt{M} \quad (13.21)$$

Таким образом, для клубков, обтекаемых растворителем, согласно теории, характеристическая вязкость пропорциональна  $\sqrt{M}$ , а для клубков, через которые молекулы растворителя проникают свободно, она пропорциональна  $M$  в первой степени. В действительности  $\alpha$  меняется от 0,6 до 1.

Расхождение теории с опытом объясняется объемным эффектом (см. п. 12.2.4), т. е. тем, что реальный клубок в  $\alpha$  раз больше идеального. Отсюда

$$[\eta] = K \alpha^3 M^{1/2} \quad (13.22)$$

В идеальном растворителе при  $\alpha = 1$  характеристическая вязкость определяется по уравнению:

$$[\eta] = K M^{1/2} \quad (13.23)$$

Тангенс угла наклона прямой зависимости  $\eta_{sp}/c = f(c)$  пропорционален квадрату характеристической вязкости. Следовательно,

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (13.24)$$

где  $k'$  – постоянная, зависящая от взаимодействия полимера с растворителем.

Уравнение (13.24), называемое уравнением Хаггинса, является частным случаем более общего уравнения

$$\eta_{sp}/c = [\eta] (1 + k' c [\eta] + k_2 c^2 [\eta]^2 + \dots) \quad (13.25)$$

которое при малых значениях  $c$  переходит в уравнение (13.24). Постоянная  $k'$  называется *вискозиметрической константой Хаггинса*.

### 13.1.4. Влияние качества растворителя на характеристическую вязкость и константу Хаггинса

Характеристическая вязкость зависит от качества растворителя, т. е. от его термодинамического сродства к полимеру. Впервые на это было обращено внимание Элфри и Марком [3]. Впоследствии эти представления были развиты. Макромолекулярный клубок в различных растворителях набухает по-разному. Чем лучше качество растворителя, тем он больше набухает, тем больше его размеры, тем больше гидродинамическое сопротивление потоку он оказывает, тем больше  $[\eta]$ . Поэтому обычно размеры молекул изучают в  $\theta$ -растворителях (см. гл. 12), когда они не возмущены растворителем и оцениваются величиной среднеквадратичного расстояния  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ . Флори [4] вывел зависимость между этой величиной и характеристической вязкостью раствора:

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \quad (13.26)$$

где  $M$  — молекулярная масса полимера;  $\Phi_0$  — универсальная вискозиметрическая постоянная для всех полимеров; в зависимости от того, в каких единицах выражена  $[\eta]$  (мл/г или дл/г),  $\Phi_0$  соответственно равна  $2,84 \cdot 10^{23}$  или  $2,84 \cdot 10^{21}$ .

Размер клубка в неидеальном растворителе в  $\alpha$  раз больше, чем в  $\theta$ -растворителе. Поэтому для неидеальных растворителей

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha^3 \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \quad (13.27)$$

Опыт показывает, что для гибкоцепных полимеров наблюдается корреляция между значениями  $[\eta]$ , измеренными для одного и того же полимера в различных растворителях, и значениями вторых вириальных коэффициентов: чем больше  $A_2$ , тем больше  $[\eta]$ . Менее хорошая корреляция наблюдается для полимеров с повышенной жесткостью цепи [5]. Но поскольку  $[\eta]$  значительно проще экспериментально определить, чем  $A_2$ , то качество растворителя часто оценивают величиной  $[\eta]$ , и полагают, что чем больше  $[\eta]$ , тем лучше качество растворителя.

Кригбаум [6] предложил полуэмпирическое уравнение, связывающее второй вириальный коэффициент  $A_2$  с  $[\eta]$ :

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,50 A_2 M \quad (13.28)$$

где  $[\eta]_0$  — характеристическая вязкость, измеренная в  $\theta$ -растворителе.

Из уравнения видно, что чем больше  $A_2$ , тем больше  $[\eta]$ . Более широкое распространение получило уравнение Стокмайера–Фиксмана [7], справедливое для гибкоцепных полимеров:

$$[\eta] = K_0 M^{1/2} + 0,51 \Phi_0 B M \quad (13.29)$$

где  $K_0$  – постоянная, которая определяется в  $\theta$ -растворителе;  $M$  – молекулярная масса полимера;  $\Phi_0$  – универсальная вискозиметрическая постоянная;  $B$  – величина, связанная с параметром взаимодействия  $\chi_1$  уравнением

$$B = v_{2d}^2(1 - 2\chi_1)/\bar{V}_1 N_A$$

где  $v_{2d}$  – удельный объем полимера;  $\bar{V}_1$  – парциальный мольный объем растворителя;  $N_A$  – число Авогадро.

Уравнение (13.29) может быть записано в форме:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_0 + 0.51\Phi_0 B \sqrt{M} \quad (13.30)$$

Если построить графически зависимость  $[\eta]/\sqrt{M}$  от  $\sqrt{M}$ , то получим прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $K_0$ , из наклона которой можно определить величину  $B$ , а затем  $\chi_1$ . Таким образом, параметр взаимодействия полимера с растворителем можно определить из измерения характеристической вязкости.

Величина вискозиметрической константы  $k'$  тоже зависит от природы растворителя. Однако корреляция между  $A_2$  и  $k'$  установлена только для гибкоцепных полимеров. В этом случае, чем больше  $A_2$ , т. е. чем лучше растворитель, тем меньше  $k'$ . Для полимеров с повышенной жесткостью цепи, например для целлюлозы и ее эфиров, корреляция между  $k'$  и параметрами термодинамического сродства отсутствует [8].

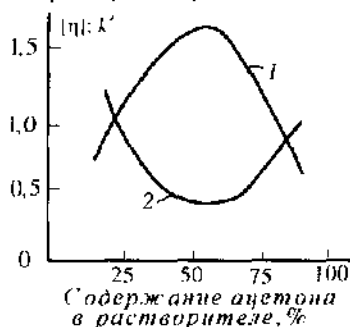


Рис. 13.4. Зависимость характеристической вязкости (1) и вискозиметрической константы  $k'$  (2) фракции полистирола от состава бинарной смеси растворителей (ацетон – метилциклогексан).

Часто ухудшение качества растворителя достигается не подбором индивидуальных жидкостей, а добавлением к хорошему растворителю плохого. Чем больше содержание плохого растворителя в бинарной смеси жидкостей, тем хуже растворитель, тем более сжат должен быть клубок, тем меньше  $[\eta]$ . Действительно, для ряда систем было обнаружено непрерывное уменьшение  $[\eta]$  по мере добавления к хорошему плохого растворителя. Но для многих систем наблюдается экстремальная зависимость  $[\eta]$  и  $k'$  от количества добавленного осадителя. Впервые это было показано Палитом, Коломбо и Марком [9], данные которых представлены на рис. 13.4. С увеличением количества до-

бавленного нерастворителя  $[\eta]$  изменяется по кривой с максимумом, а  $k'$  — по кривой с минимумом. Это происходит потому, что первые порции добавленного осадителя улучшают качество растворяющей смеси, которое при дальнейшем добавлении его ухудшается.

В последние годы экстремальная зависимость  $[\eta]$  от состава бинарной смеси жидкостей была обнаружена для многих систем [10–16], причем наблюдаются кривые с максимумом или с минимумом. Аддитивное значение характеристической вязкости рассчитывается по уравнению:

$$[\eta]_{\text{адд}} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2 \quad (13.31)$$

где  $[\eta]_1$  и  $[\eta]_2$  — характеристические вязкости, измеренные в растворах полимера в индивидуальных жидкостях;  $\varphi_1$  и  $\varphi$  — объемные доли этих жидкостей в бинарной смеси.

Разность между измеренными значениями и аддитивными  $\Delta[\eta]$  может быть положительной и отрицательной.

Такой характер изменения  $[\eta]$  связан с двумя факторами: с взаимодействием жидкостей друг с другом и с преимущественной или избирательной адсорбцией одной из них на полимере.

Этот вопрос был рассмотрен в работах [10, 14]. При этом авторы исходили из простой модели трехкомпонентной системы, в которой избирательная адсорбция исключена. Для такой модели справедливо уравнение Скотта:

$$\chi = x_1 \chi_{13} + x_2 \chi_{23} - x_1 x_2 \chi_{12} \quad (13.32)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — мольные доли жидкостей в смеси;  $\chi$  — параметр взаимодействия полимера со всей растворяющей смесью;  $\chi_{13}$  — параметр взаимодействия полимера с жидкостью 1;  $\chi_{23}$  — параметр взаимодействия полимера с жидкостью 2;  $\chi_{12}$  — параметр взаимодействия жидкостей друг с другом, связанный с избыточной свободной энергией  $G^E$ .

Чем хуже взаимодействуют жидкости друг с другом, т. е. чем больше положительные отклонения от идеальности (см. гл. 11), тем больше параметр  $G^E$ . Если жидкости плохо взаимодействуют друг с другом, они хорошо взаимодействуют с полимером, клубок в такой смеси набухает лучше, и  $[\eta] > [\eta]_{\text{адд}}$ . Наоборот, если жидкости хорошо взаимодействуют друг с другом, т. е. наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности ( $G^E < 0$  и  $\chi_{12} < 0$ ), то их смесь плохо взаимодействует с полимером, клубок набухает слабо,  $[\eta] < [\eta]_{\text{адд}}$ .

Таким образом, теория предсказывает, что знаки  $\chi$  и разности  $\Delta[\eta]$  совпадают, что подтверждается экспериментом. Однако, как указывают сами авторы, это совпадение только качественное. Значения  $\Delta[\eta]$ , рассчитанные теоретически, могут в сотни раз отличаться от экспериментальных. Это означает, что нельзя пренебрегать избирательной

адсорбцией, которая может играть очень большую роль. Например, метанол является очень плохим растворителем ацетата целлюлозы. Однако, если добавить небольшое количество метанола к раствору АЦ в ацетоне, то величина  $A_2$  возрастает. Это объясняется адсорбцией молекул метанола на группах ОН полимера и сопровождается возрастанием  $[\eta]$ . Дальнейшее добавление метанола приводит к ухудшению качества растворителя.  $[\eta]$  уменьшается.

### 13.1.5. Влияние температуры на характеристическую вязкость

Характеристическая вязкость может возрастать с температурой и уменьшаться. Это находится в прямой связи с температурным коэффициентом термодинамического сродства растворителя к полимеру, в частности с температурным коэффициентом второго вириального коэффициента, что схематически показано на рис. 13.5. Если термодинамическое сродство улучшается при повышении температуры ( $A_2$  возрастает), то клубок разбухает больше, и  $[\eta]$  с повышением температуры увеличивается. Это характерно для систем с ВКТР (см. гл. 10). Если  $A_2$  с повышением температуры уменьшается, то клубок разбухает меньше,  $[\eta]$  с повышением температуры уменьшается, что наблюдается у систем с НКТР. Если  $A_2$  с температурой изменяется экстремально, т. е. система обладает ВКТР и НКТР, то клубок сжимается и при повышении и при понижении температуры —  $[\eta]$  изменяется с температурой экстремально.

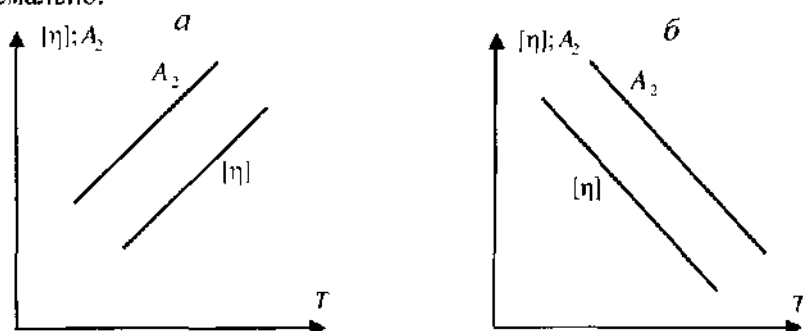


Рис. 13.5. Температурная зависимость  $[\eta]$  и  $A_2$  для системы с ВКТР (а) и с НКТР (б).

## 13.2. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Концентрированными принято называть растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. В растворах полимеров это взаимодействие приводит к резкому увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Ферри [17]

предлагает называть концентрированными такие растворы полимеров, относительная вязкость которых составляет величину, по крайней мере, порядка 100. Нижний предел концентрации полимера в них может колебаться от доли процента для длинных жестких цепей до 10% для гибких полимеров низкой молекулярной массы; верхним пределом является неразбавленный полимер. Концентрированные растворы условно подразделяют на умеренно концентрированные и высококонцентрированные. Последние включают растворы, объемная доля полимера в которых составляет примерно 0,3 и более. Сюда же относятся пластифицированные системы.

Интерес к реологическим свойствам концентрированных растворов полимеров прежде всего связан с задачами, стоящими в области технологии переработки полимеров, многие из которых перерабатываются через растворы. Но изучение вязкоупругих свойств растворов полимеров высокой концентрации может дать также ценную информацию об их структуре, которую представляют в виде пространственной флуктуационной сетки, образованной более или менее плотно упакованными агрегатами, или ассоциатами макромолекул, внутри которой распределены молекулы растворителя. Основными элементами структуры такой сетки являются свободный объем\*, т. е. объем, не занятый массой полимера и растворителя, и плотность и упорядоченность агрегатов, из которых построена сетка\*\*.

При деформировании происходят два процесса: разрушение флуктуационной сетки и агрегатов и разворачивание макромолекулярных клубков, обуславливающее высокоэластическую деформацию. Если энергия приложенного механического поля соизмерима с энергией теплового движения или скорость деформирования мала, то изменения в структуре также малы, и они восстанавливаются тепловым движением. Поэтому структура раствора до и после течения практически одинакова. В этом смысле обычно говорят, что наибольшая ньютоновская вязкость  $\eta_{\text{нб}}$ , измеренная при малых  $\sigma_t$  и  $\dot{\gamma}$ , отражает течение раствора с неизменной структурой. Чем структура прочнее и упорядоченнее, тем больше  $\eta_{\text{нб}}$ . Поэтому очень важно знать, как влияют на  $\eta_{\text{нб}}$  различные факторы.

### 13.2.1. Наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов

**Влияние концентрации.** Вязкость растворов гибкоцепных полимеров, находящихся в условиях опыта в высокоэластическом состоянии, можно измерить во всей области концентрации: от чистого раство-

\* Поэтому концентрацию раствора правильнее выражать в объемных долях.

\*\* Подробнее о структуре растворов см. гл. 15.



рителя до чистого полимера (рис. 13.6 и 13.7). Это впервые было показано в работах [18–22]. Вязкость растворов стеклообразных полимеров в области очень высоких концентраций резко возрастает с концентрацией вследствие приближения системы полимер–растворитель к стеклообразному состоянию. Поэтому удается провести измерения только до объемной доли полимера  $\varphi_2$ , примерно равной 0,8. При достаточно высоких концентрациях вязкость полимерного раствора пропорциональна  $\varphi_2^5$  и даже  $\varphi_2^{11}$  и  $\varphi_2^{17}$ . Очень резко возрастает и относительная вязкость раствора. Поэтому уравнение (13.24) неприменимо даже к умеренно концентрированным растворам полимеров, концентрационная зависимость вязкости которых описывается уравнением Мартина:

$$\eta_{\text{вл}} / c = [\eta] \exp (K_M [\eta] c) \quad (13.33)$$

где  $c$  — концентрация;  $K_M$  — постоянная Мартина. Однако и это уравнение справедливо только до концентраций порядка 10–20%.

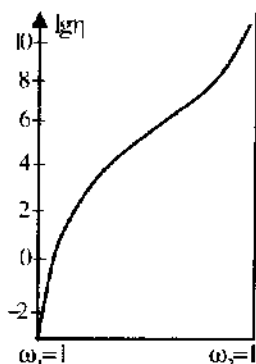


Рис. 13.6. Зависимость логарифма вязкости от состава для раствора полиизобутилен–толуол (при 20°C).

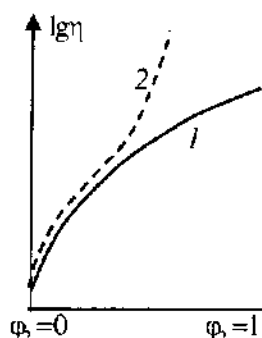


Рис. 13.7. Концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов эластичных полимеров (1) и растворов стеклообразных полимеров (2).

Поведение растворов полимеров в широкой области концентраций было рассмотрено с позиций различных теорий, которые условно можно разделить на две группы: теории, основанные на представлении о существовании в растворе во всей области концентраций молекулярных клубков, ведущих себя как самостоятельные единицы (подход с позиций разбавленных растворов) [23, 24], и теории, основанные на представлении о флуктуационной сетке и свободном объеме (подход со стороны расплавов).

Уравнения, основанные на представлениях первого типа, оправдываются только для растворов гибкоцепных полимеров при сравнительно низких концентрациях. Уравнения, основанные на представлении о свободном объеме, лучше описывают концентрационную зависимость вязкости растворов полимеров. Ниже приведены два из них.

Первое уравнение предложено Фуджита и Кисимото [25]:

$$-\frac{1}{\ln \alpha_i} = f(T, \varphi_i^*) + \frac{f(T, \varphi_i^*)}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{(\varphi_i - \varphi_i^*)} \quad (13.34)$$

Здесь

$$\alpha_i = \frac{\eta(T, \varphi_i)(1 - \varphi_i^*)}{\eta(T, \varphi_i^*)(1 - \varphi_i)} \quad (13.35)$$

где  $\eta(T, \varphi_i)$  и  $\eta(T, \varphi_i^*)$  – коэффициенты вязкости растворов с объемной долей растворителя  $\varphi_i$  и  $\varphi_i^*$  при температуре  $T$  (второй раствор выбран в качестве стандартного);  $f(T, \varphi_i^*)$  – относительный свободный объем раствора стандартной концентрации;  $\beta'(T)$  – функция взаимодействия растворителя с полимером.

Из уравнения (13.34) следует, что зависимость  $\frac{1}{\ln \alpha_i} - f\left(\frac{1}{\varphi_i - \varphi_i^*}\right)$

должна выражаться прямой линией, по наклону которой можно определить величину  $\beta'(T)$ , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, – значение  $f(T, \varphi_i^*)$ . За стандартное состояние можно принять раствор любой концентрации или чистый полимер ( $\varphi_i^* = 0$ ).

Уравнение (13.35) было проверено для многих систем полимер–растворитель и было показано хорошее совпадение с опытом, в особенности для растворов, в которых  $\varphi_2 < 0,5$ .

Второе уравнение, связывающее вязкость раствора полимера с концентрацией, выведено Бикки и Келли [26], которые использовали уравнения для свободного объема полимера  $V_{f_2}$  и растворителя  $V_{f_1}$ , приведенное в п. 6.3.2:

$$f_2 = V_{f_2} / V = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c) \quad (13.36)$$

$$f_1 = V_{f_1} / V = 0,025 + \alpha_s (T - T'_c)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – доли свободного объема растворителя и полимера; 0,025 – относительный свободный объем вещества при температуре стеклования;  $4,8 \cdot 10^{-4}$  – термический коэффициент расширения полимера,  $1/^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_s$  – термический коэффициент расширения растворителя, который для жидкостей имеет порядок  $10^{-3}$ ,  $1/^\circ\text{C}$ ;  $T_c - T'_c$  – температуры стеклования полимера и растворителя.

Предполагая аддитивность свободных объемов, авторы получили уравнение:

$$\ln \eta/B = 4 \ln d_2 \{ \varphi_2 [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c) + \\ + (1 - \varphi_2) [0,025 + \alpha_s (T - T'_c)] \} \quad (13.37)$$

где  $d_2$  – плотность или массовая концентрация полимера в растворе;  $\phi_2$  – объемная доля полимера в растворе;  $\eta$  – вязкость раствора;  $B$  – параметр, зависящий от молекулярной массы полимера.

Это уравнение было проверено для ряда систем и было установлено, что лучшее совпадение теории с опытом наблюдается при температурах выше температуры стеклования растворенного полимера. Для растворов полистирола при комнатных температурах и для раствора полиметилметакрилата при 60°C наблюдаются расхождения теории с опытом. Это связано с неправильным допущением об аддитивности свободных объемов, которое тем менее справедливо, чем больше сжатие при смешении полимера с низкомолекулярной жидкостью (см. п. 11.4).

**Влияние молекулярной массы полимера [27–29].** Зависимость логарифма вязкости концентрированных растворов полимеров от логарифма степени полимеризации  $P$  выражается так же, как и для самих полимеров, двумя пересекающимися прямыми (см. гл. 8). Тангенс угла наклона при  $P > P_{кр}$  во всех случаях равен 3.4 (рис. 13.8).

Согласно теоретическим предсказаниям Бикки, при уменьшении концентрации раствора точки пересечения прямых смещаются в область больших значений  $P_{кр}$ . Однако произведение критической степени полимеризации на концентрацию раствора  $P_{кр}c$  остается примерно постоянным. Оно зависит от природы растворенного полимера: чем жестче цепь полимера, тем меньше значение  $P_{кр}c$ . Так, для растворов ПИБ оно равно 180, для растворов поливинилового спирта – 80. С ростом температуры произведение незначительно увеличивается. Критическая степень полимеризации  $P_{кр}$  – это степень полимеризации, при которой в растворе начинает образовываться флуктуационная сетка (см. гл. 8). Из данных рис. 13.8 и постоянства значений произведения  $P_{кр}c$  следует, что флуктуационная сетка образуется при меньших концентрациях, чем больше молекулярная масса полимера.

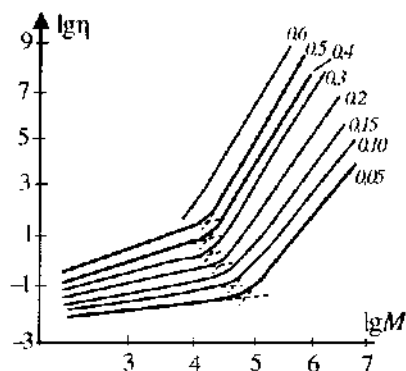


Рис. 13.8. Зависимость логарифма вязкости растворов полиизобутилена от логарифма молекулярной массы (цифры у кривых – концентрации раствора в об. долях).

**Влияние качества растворителя [20–22, 30–33].** Вязкость раствора полимера определяется не только объемной долей полимера, но и природой растворителя. При этом сказывается вязкость последнего и его термодинамическое сродство к полимеру, т. е. его качество (см. п. 11.1). Если два растворителя, близких по качеству к данному полимеру, отличаются по вязкости, то вязкость раствора в более вязком растворителе всегда больше, чем в менее вязком. Но это различие сравнительно невелико, а различие в качестве растворителя может привести к потрясающему различию в вязкости раствора. При этом качество растворителя проявляется в тем большей степени, чем жестче цепь и больше межцепное взаимодействие. Это наглядно видно на рис. 13.9, где представлено изменение относительной вязкости растворов полимеров в хороших растворителях при добавлении увеличивающихся количеств плохих растворителей [30].

Вязкость растворов очень гибкоцепного полимера – полидиметилсилоксана (ПДМС) практически во всей области концентраций с ухудшением качества растворителя снижается, т. е. наблюдается такая же закономерность, что и для характеристической вязкости. Вязкость растворов полиизобутилена (ПИБ) и полистирола (ПС) снижается с добавлением плохого растворителя только при концентрации растворов  $\varphi_2 < 0,15$ . Вязкость более концентрированных растворов ПИБ от качества растворителя не зависит, что согласуется с данными работ [20–22, 33], а вязкость растворов полистирола с ухудшением качества растворителя возрастает в тем большей степени, чем выше концентрация раствора. Вязкость раствора более жесткоцепного и полярного полимера – ацетага целлюлозы – возрастает с ухудшением качества растворителя практически во всей области концентраций, начиная с очень больших разбавлений.

Снижение вязкости с ухудшением качества растворителя объясняют сжатием макромолекулярных клубков (см. п. 13.1.4). Но повышение вязкости с ухудшением качества растворителя этим объяснить нельзя. Это объясняется влиянием растворителя на степень разрушения надмолекулярных структур самих полимеров. Очевидно, чем лучше в термодинамическом смысле растворитель, тем больше он способен разрыхлить имеющиеся в полимере надмолекулярные структуры, и поэтому флуктуационная сетка в растворе не очень плотная (более рыхлая). Плохой растворитель может проникать только между некоторыми менее прочными структурными областями полимера, а более прочные области остаются неразрушенными. Поэтому флуктуационная сетка раствора оказывается более плотной, и это приводит к повышенным значениям вязкости.

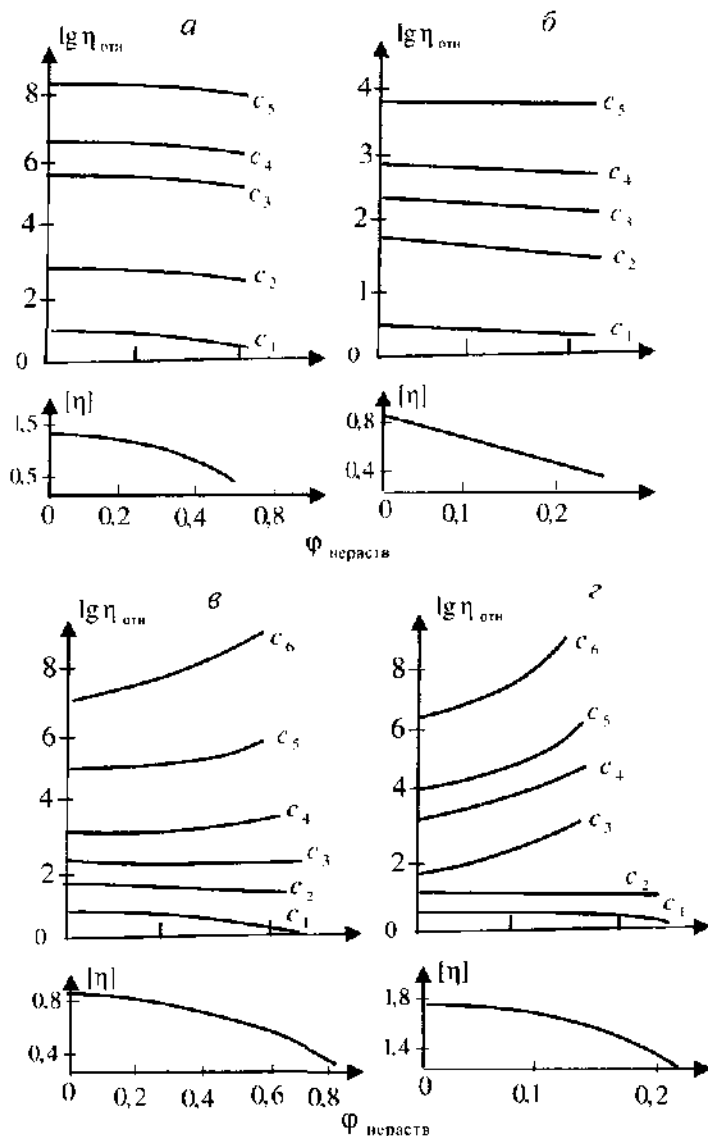


Рис. 13.9. Зависимость  $\lg \eta_{\text{отн}}$  и  $[\eta]$  растворов полимеров от объемной доли нерастворителя (или плохого растворителя) в растворяющей смеси ( $c_1 < c_2 < c_3 < c_4 < c_5 < c_6$ ):  
 а – полидиметилсилоксан (ПДМС); б – полиизобутилен (ПИБ); в – полистирол (ПС);  
 г – ацетат целлюлозы (АЦ).

Таким образом, ухудшение качества растворителя может оказывать влияние на конформацию макромолекул и на степень их агрегирования. Первое приводит к снижению вязкости, второе – к ее повышению. Если эти эффекты скомпенсированы, то вязкость раствора полимера может не зависеть от качества растворителя. Этот случай, по-видимому, наблюдается для концентрированных растворов ПИБ, вязкость которых не зависит от качества растворителя.

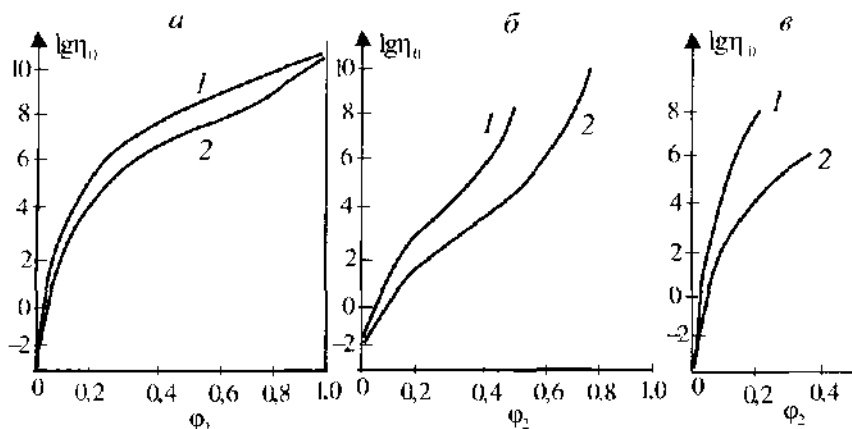


Рис. 13.10. Зависимость  $\lg \eta_0$  от объемной доли полимера для растворов ПИБ (*a*), ПС (*б*) и АЦ (*в*) в плохих (1) и хороших (2) растворителях.

Эти данные отчетливо показывают, что закономерности, наблюдающиеся для разбавленных растворов, следует переносить на концентрированные с большой осторожностью. Это совершенно недопустимо, когда мы имеем дело с растворами умеренно жестких или жесткоцепных полимеров. В этом случае закономерности, наблюдаемые для разбавленных и концентрированных растворов, прямо противоположны, а именно: характеристическая вязкость с ухудшением качества растворителя снижается, а относительная вязкость концентрированных и даже умеренно концентрированных растворов повышается. Поэтому вязкость концентрированных растворов таких полимеров в плохих растворителях всегда больше, чем в хороших, различие между ними может достигать трех-четыре десятичных порядков [20–22]. Так, вязкость эквиконцентрированных растворов ПС в плохом растворителе – декалине – больше, чем в хорошем, в 100–1000 раз, а вязкость растворов АЦ в плохом растворителе больше, чем в хорошем, в 10 000 раз! (рис. 13.10). Отсюда следует, что даже очень малые добавки хороших растворителей к растворам полимеров в плохих растворителях могут снизить вязкость в десятки раз.

Введение малых добавок некоторых веществ в расплавы полимеров также может привести к резкому снижению вязкости. Это наблюдали Патов с сопр. [34] при добавлении ряда ароматических веществ к расплаву полиэтилена. Каргин и Андрианова показали возможность снижения вязкости расплава полипропилена в 30–40 раз при введении малых добавок некоторых олигомеров [35].

Наоборот, добавки малых количеств плохих растворителей к полимерам могут привести к образованию системы, обладающей вязкостью, превышающей вязкость самого полимера. Это наблюдается при добавлении к расплаву полиэтилена очень небольших количеств хлорированного парафина и олигомерного поливинилхлорида, а также при добавлении микроколичеств олигоэфиракрилов к каучуку СКИ-3 [36]. Эти явления тесно связаны с межструктурной пластификацией.

Таким образом, используя растворители и пластификаторы, имеющие различное термодинамическое сродство к полимерам, мы можем направленно регулировать вязкость, а следовательно, и структуру растворов и пластифицированных систем.

**Влияние температуры.** Абсолютные значения ньютоновской вязкости растворов полимеров с повышением температуры уменьшаются, т. е. наблюдается та же картина, что и у низкомолекулярных жидкостей, что обычно связывают с изменением структуры жидкости, происходящим под влиянием теплового движения [37].

В отличие от чистых жидкостей в растворах действуют два фактора: увеличение интенсивности теплового движения и изменение качества растворителя с температурой. Первый фактор всегда должен приводить к снижению вязкости растворов с повышением температуры, а качество растворителя с температурой изменяется по-разному (см. гл. 10).

Улучшение качества растворителя с повышением температуры способствует разрушению структуры раствора и, следовательно, действует в том же направлении, что и тепловое движение. Поэтому вязкость с повышением температуры достаточно резко уменьшается. Это наблюдается для растворов полимеров в плохих при комнатных температурах растворителях, которые становятся более хорошими при нагревании (кривая 2, рис. 13.11). Если качество растворителя с повышением температуры ухудшается, то при нагревании, наоборот, структура не разрушается, а возникает, и это ослабляет действие теплового движения.

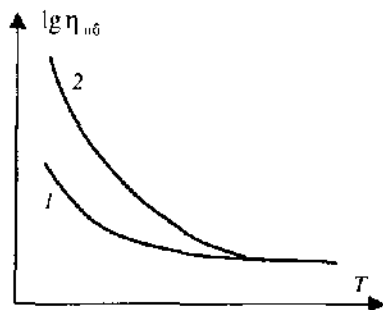


Рис. 13.11. Зависимость  $\eta_{\text{об}}$  от температуры для растворов полимеров в хороших (1) и плохих (2) растворителях.

Поэтому во втором случае вязкость раствора должна с температурой меняться менее резко, чем в первом, что и наблюдается (кривая 1, рис. 13.11). Если, например, при комнатной температуре вязкость раствора полимера в плохом растворителе была во много раз больше, чем в хорошем, то при повышенной температуре эти же растворы могут обладать одинаковой вязкостью, т. е. при повышении температуры разница в вязкости растворов в плохих и хороших растворителях нивелируется.

Таким образом, рассматривая влияние температуры на вязкость концентрированных растворов полимеров, следует помнить, что она зависит от изменения качества растворителя с температурой. В определенных областях температур, характерных для каждого полимера [обычно это область температур, близких к высокотемпературной бинадали (см. гл. 10)], интенсивное структурообразование раствора может привести к повышению вязкости с возрастанием температуры.

Температурная зависимость вязкости выражается уравнением Френкеля–Эйринга [38]

$$\eta = Ae^{\Delta G_a/RT} \quad (13.38)$$

где  $\Delta G_a$  – свободная энергия активации процесса вязкого течения.

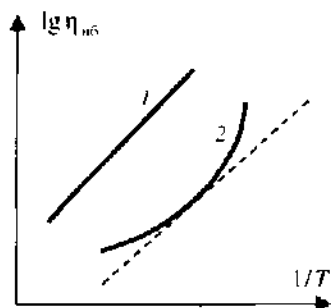


Рис. 13.12. Зависимость логарифма  $\eta_{вс}$  от обратной температуры в узком (1) и широком (2) интервале температур.

Расчет активационных параметров затрудняется неопределенностью предэкспоненциального члена. Но он значительно упрощается, если исходить из концепции, предложенной Кобеко [37] о том, что величина, стоящая в показателе степени такого рода уравнений, имеет смысл энергии активации процесса, если предэкспоненциальный член имеет физический смысл. Рассмотрим физический смысл  $A$  в уравнении (13.38). Очевидно,  $A$  имеет размерность вязкости, так как член  $e^{\Delta G_a/RT}$  – безразмерный. Это – вязкость вещества при

очень высоких температурах, когда  $e^{\Delta G_a/RT} \rightarrow 1$ . При повышении температуры и приближении к  $T_{кип}$  вязкость всех жидкостей стремится к значению  $10^{-1}$  Па·с. Выше  $T_{кип}$  жидкость превращается в газ, но вязкость газов при высоких температурах также стремится к величине порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$  Па·с. К этому же значению стремится вязкость плазмы. Следовательно, это значение характерно для любых веществ, и ему соответствует время релаксации  $\tau = 10^{-12} - 10^{-13}$  с. Это – вязкость, отвечающая тепловому колебанию атомов.



Исходя из всего изложенного, следует согласиться с мнением Кобко, что предэкспоненциальный множитель в уравнении (13.38) должен быть для всех веществ одинаковым и не должен зависеть от природы вещества.

Если принять  $A = 10^{-4}$  Па·с, то расчет активационных параметров упрощается. Уравнение (13.38) принимает вид:

$$\Delta G_{\text{в}} = 2,303RT \lg \frac{\eta}{10^{-4}} \quad (13.39)$$

$$\lg \eta = \lg 10^{-4} - \frac{\Delta S_{\text{в}}}{2,303R} + \frac{\Delta H_{\text{в}}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13.40)$$

По уравнению (13.39) можно рассчитать величину  $\Delta G_{\text{в}}$ , зная вязкость раствора, а из графически построенной зависимости логарифма вязкости от обратной температуры – теплоту активации, и по их разности – энтропию активации вязкого течения [39].

Параметры активации течения очень чувствительны к структуре раствора: теплота активации течения дает информацию о прочности структуры, а энтропия активации – об ее упорядоченности. Так, для растворов неполярных или малополярных полимеров, например полиизобутилена и других гибкоцепных полимеров, в широком диапазоне температур характерна прямолинейная зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$  (кривая 1, рис. 13.12). Это означает, что величины  $\Delta H_{\text{в}}$  и  $\Delta S_{\text{в}}$  в изучен-

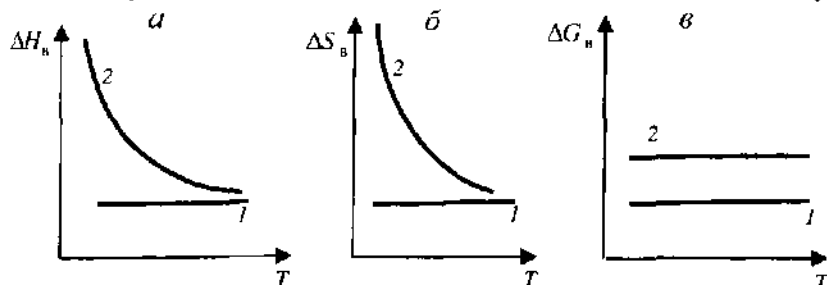


Рис. 13.13. Зависимость теплоты (а), энтропии (б) и свободной энергии (в) активации вязкого течения от температуры:

1 – мало структурированные системы; 2 – сильно структурированные системы.

ном диапазоне температур от температуры не зависят. При этом их значения очень невелики (прямые 1, рис. 13.13, а и б), что свидетельствует о малой прочности и разупорядоченности структуры.

Для растворов полярных полимеров, например ацетата целлюлозы той же концентрации, график зависимости  $\lg \eta = f(1/T)$  криволинеен (кривая 2, рис. 13.12). В этом случае  $\Delta H_{\text{в}}$  рассчитывают из наклона касательных, проведенных к каждой точке кривой. Величины  $\Delta H_{\text{в}}$  и  $\Delta S_{\text{в}}$  являются функцией температуры (кривые 2, рис. 13.13, а и б). При бо-

лее низких температурах  $\Delta H_B$  и  $\Delta S_B$  достигают значений 188,5–290,5 кДж/моль, что свидетельствует об упорядоченной прочной структуре раствора, которая при нагревании разрушается, что сопровождается резким уменьшением  $\Delta H_B$  и  $\Delta S_B$ . При этом наблюдается эффект компенсации  $\Delta H_B$  и  $\Delta S_B$ , обнаруженный Хиншельвудом для химических реакций [38]. Поэтому свободная энергия активации становится относительно небольшой величиной и не зависит от температуры (рис. 13.13, в).

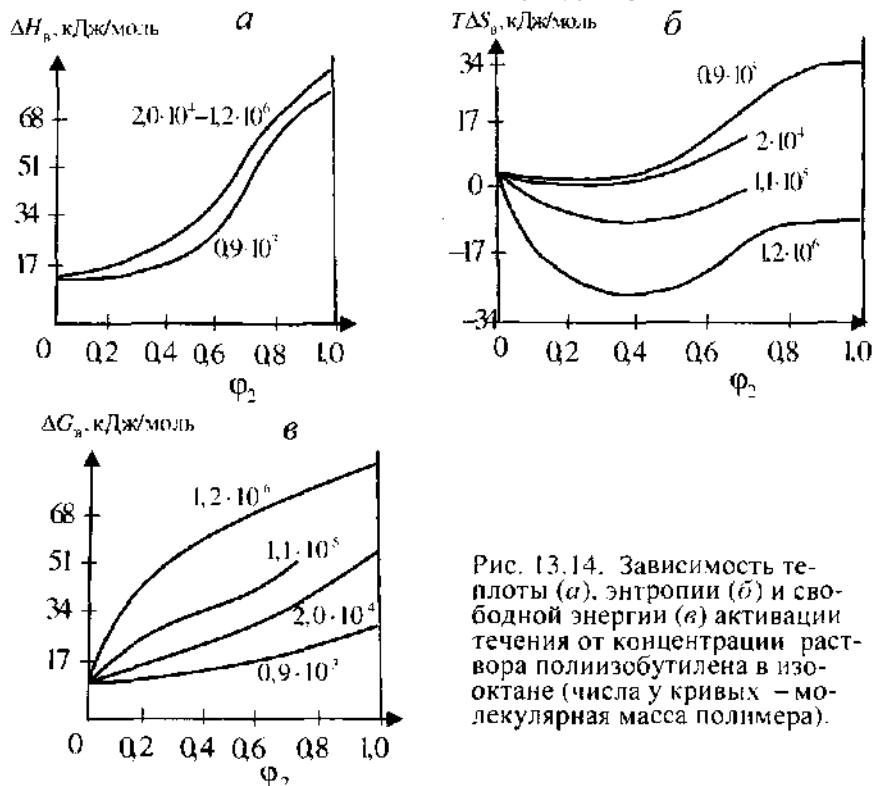


Рис. 13.14. Зависимость теплоты (а), энтропии (б) и свободной энергии (в) активации течения от концентрации раствора полиизобутилена в изооктане (числа у кривых — молекулярная масса полимера).

Рассмотрим влияние молекулярной массы растворенного полимера на параметры активации течения. На рис. 13.14 представлены такие данные для растворов полиизобутилена разной молекулярной массы в изооктане. С увеличением  $M$  величина  $\Delta H_B$  раствора незначительно возрастает, а при  $M > 2 \cdot 10^4$  она перестает зависеть от  $M$ , что хорошо известно и для расплавов (см. гл. 8). Величина энтропии активации непрерывно возрастает с увеличением  $M$ , и это является причиной непрерывного возрастания  $\Delta G_B$ , а следовательно, и самой вязкости [39].

Такое рассмотрение позволяет понять, почему, несмотря на постоянство  $\Delta H_B$ , с ростом молекулярной массы полимера вязкость изме-

няется на многие десятичные порядки. Это обусловлено изменением энтропии активации.

Как видно на рис. 13.14, б, энтропия активации может иметь разные знаки, что отражает механизм процесса течения. Так, если превалирует процесс разрушения структуры раствора, то при каждом акте течения система становится менее упорядоченной, поэтому значение энтропии активации положительно. Если превалирует процесс разворачивания и ориентации макромолекул, что характерно, например, для течения высокомолекулярного ПИБ, то система становится при течении более упорядоченной, и энтропия активации отрицательна. С понижением молекулярной массы полимера уменьшается степень свернутости его молекул (см. гл. 2), и ориентационный эффект проявляется меньше: величина  $\Delta S_B$  становится менее отрицательной и меняет знак.

Концентрационная зависимость  $\Delta H_B$  имеет различный вид для растворов полимеров в хороших и плохих растворителях. Так, для растворов в хороших растворителях  $\Delta H_B$  монотонно возрастает с концентрацией (см. рис. 13.14, а). На кривых зависимости  $\Delta H_B = f(c)$  растворов полимеров в плохих растворителях в области малых концентраций наблюдается минимум [40–41]. Это объясняется тем, что с повышением температуры термодинамическое качество плохого растворителя улучшается, и молекулярные клубки разбухают больше. Это способствует увеличению вязкости и ослабляет действие теплового движения, способствующего ее понижению. Поэтому вязкость очень разбавленных растворов с повышением температуры уменьшается менее резко, чем вязкость чистого растворителя, и  $\Delta H_B$  с повышением концентрации уменьшается. Начиная с некоторого значения  $\varphi_2$ , при котором клубки ассоциируют, этот эффект перестает играть роль, и  $\Delta H_B$  возрастает. Экстремальный характер изменения  $\Delta H_B$  с концентрацией показан теоретически [24].

Влияние на вязкость концентрированных растворов полимеров температуры, природы растворителя, напряжения сдвига и концентрации взаимно компенсируется, т. е. наблюдается суперпозиция всех этих эффектов. Варьируя указанные параметры, можно получить одно и то же значение вязкости раствора полимера. Это используют на практике при приготовлении, например, прядильных растворов.

### 13.2.2. Аномалия вязкости [42–45]

При больших напряжениях и скоростях сдвига структурные изменения, происходящие в концентрированных растворах полимеров, очень велики и не восстанавливаются под действием теплового движения. Поэтому вязкость раствора сильно изменяется и является функцией напряжения и скорости сдвига, т. е. наблюдается аномалия вязкости (см. гл. 8).

Изменения, происходящие в структуре раствора, выражаются в разрушении имеющейся сетки и в возникновении новых структурных образований, обусловленных распрямлением макромолекул и их взаимной ориентацией. В зависимости от соотношения этих процессов вязкость раствора с увеличением напряжения сдвига может уменьшаться, увеличиваться и оставаться неизменной. Это зависит от концентрации раствора, температуры, качества растворителя, природы цепи полимера, молекулярно-массового распределения, режима деформирования.

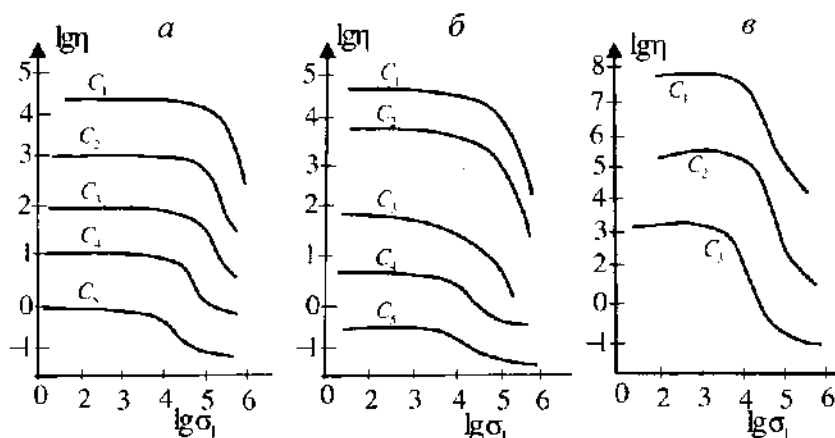


Рис. 13.15. Кривые течения растворов полиизобутилена (а), полистирола в хорошем растворителе (б) и ацетата целлюлозы (в) при различных концентрациях ( $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ ).

В сдвиговом режиме деформирования большей частью наблюдается уменьшение вязкости раствора с увеличением напряжения сдвига, что представлено на рис. 13.15. Для разбавленных растворов всех полимеров наблюдаются полные кривые течения. Эффективная вязкость в этом случае объясняется ориентацией макромолекул в потоке, и достигнутые значения наименьшей ньютоновской вязкости связывают с предельно ориентированными цепями (см. п. 13.1.2).

Вид кривых течения более концентрированных растворов полимеров зависит от природы цепи. Так, на кривых течения растворов гибкоцепных полимеров по мере возрастания концентрации третий участок вырождается, и наблюдается только точка перегиба, которая затем также исчезает, и остаются, так же, как и для расплавов, только два участка (см. рис. 13.15. а). Причины, по которым не достигается состояние системы с  $\eta = \eta_{\text{нм}}$ , изложены в гл. 8. Для растворов полимеров с умеренно жесткими цепями, например для растворов ацетатов и нитратов целлюлозы, полные кривые течения наблюдаются во всей области концентраций (рис. 13.15. в).

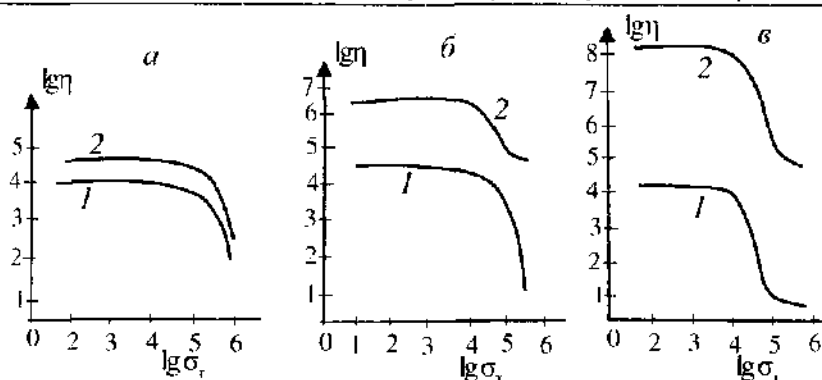


Рис. 13.16. Кривые течения концентрированных растворов полиизобутилена (*а*), полистирола (*б*) и ацетата целлюлозы (*в*) в хорошем (1) и плохом (2) растворителях.

Температура и качество растворителя не оказывают влияния на вид кривых течения концентрированных растворов этих полимеров. Так, растворы гибкоцепных полимеров в любых растворителях при всех температурах характеризуются неполными кривыми течения (рис. 13.16, *а* и 13.17, *а*). Растворы жесткоцепных полимеров в любых растворителях при всех температурах характеризуются полными кривыми течения (рис. 13.16, *б* и 13.17, *б*).

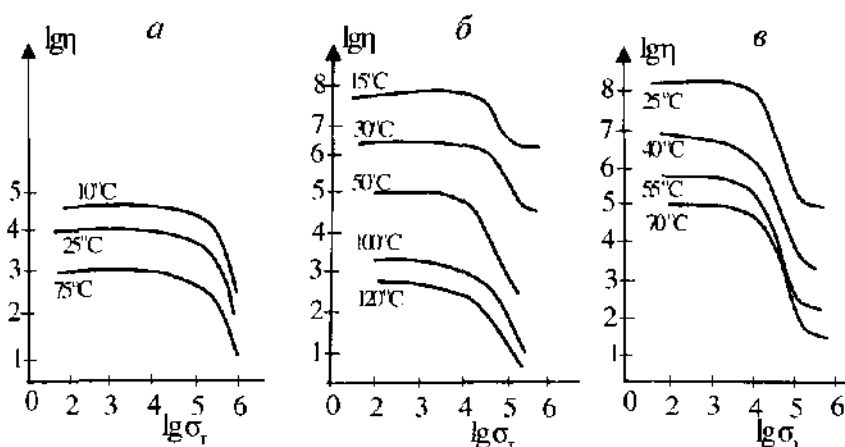


Рис. 13.17. Кривые течения растворов полиизобутилена (*а*), полистирола в плохом растворителе – декалине (*б*) и ацетата целлюлозы (*в*) при разных температурах.

Снижение вязкости является результатом одновременно происходящих процессов разрушения структуры и ориентации макромолекул. Но часть структур, более прочных, по-видимому, остается

неразрушенной. Их перемещению соответствует третий участок кривой с наименьшей ньютоновской вязкостью. Прочные агрегаты в растворах АЦ в плохих растворителях сохраняются вплоть до бесконечного разбавления, что проявляется в повышенных значениях молекулярной массы.

Имеются и промежуточные случаи, когда вид кривой течения зависит от качества растворителя и температуры (см. рис. 13.16, в и 13.17, в). Так, для растворов ПС в хороших растворителях, разрушающих все структуры полимера, наблюдаются неполные кривые течения: растворы ПС в плохих растворителях характеризуются полными кривыми, третий участок которых исчезает при нагревании или добавлении хорошего растворителя.

Разрушение каких-то более прочных структурных образований имеет место и при нагревании самого ПС в области 50°C. Это явление получило название *β-превращения* [46].

Аномалия вязкости концентрированных растворов полимеров, так же как и расплавов (см. гл. 8), выражена тем сильнее, чем шире молекулярно-массовое распределение. Растворы мономолекулярных гибкоцепных полимеров в широком интервале концентраций ведут себя как ньютоновские жидкости [47].

### 13.2.3. Инвариантные методы приведения

Из сказанного выше следует, что в настоящее время не существует теории вязкости растворов полимеров, удовлетворительно описывающей их поведение. Поэтому делается попытка нахождения инвариантных методов описания вязкости в приведенных величинах. Метод приведения был использован Бикки [27] и Симха [48] применительно к ньютоновскому течению растворов. В качестве нормирующего параметра первоначально была взята характеристическая вязкость, в дальнейшем Симха с сотр. был предложен эмпирический параметр  $\gamma$ , являющийся фактором сдвига различных кривых до их совмещения. Это дало возможность получить единые кривые для вязкости растворов полимеров одного полимергомологического ряда. Но при этом не удалось совместить кривые концентрационной зависимости вязкости растворов в различных растворителях.

Такое совмещение оказалось возможным, если представить экспериментальные данные в координатах  $\eta_{\text{уд}} / c[\eta] - K_M \cdot c[\eta]$ , где  $K_M$  – константа уравнения Мартина (см. п. 13.2.1). При этом концентрационная зависимость вязкости каждого полимера в различных растворителях выражается единой кривой (рис. 13.18), по которой можно рассчитать вязкость раствора любой концентрации в любом растворителе [49].

В этом методе использованы два параметра приведения:  $[\eta]$  и  $K_M$ . Первый из них учитывает влияние растворителя на размер молекулярного клубка, т. е. на конформацию, второй – на степень агрегирования.

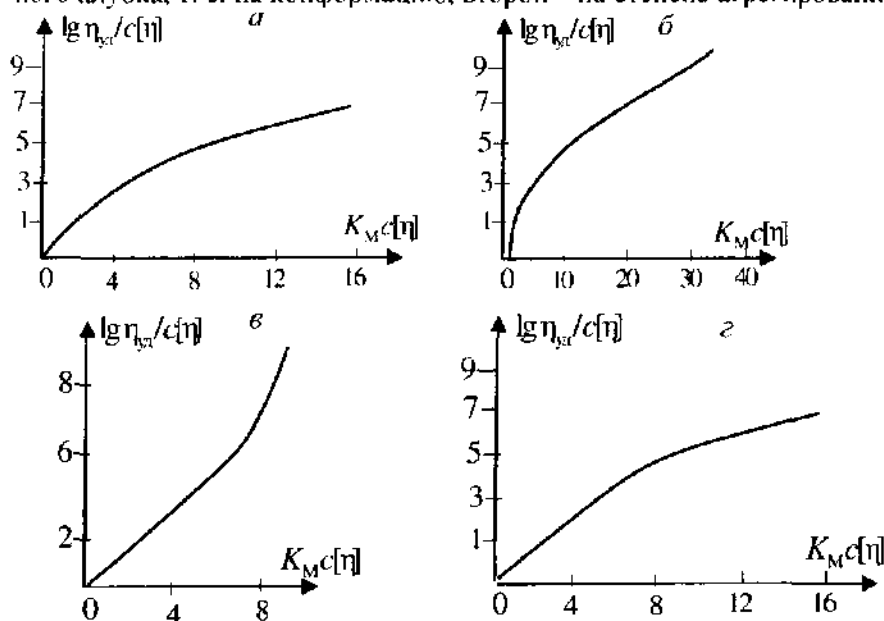


Рис. 13.18. Вязкость растворов ПДМС (а), ПИБ (б), ПС (в) и АЦ (г) в приведенных координатах в различных растворителях.

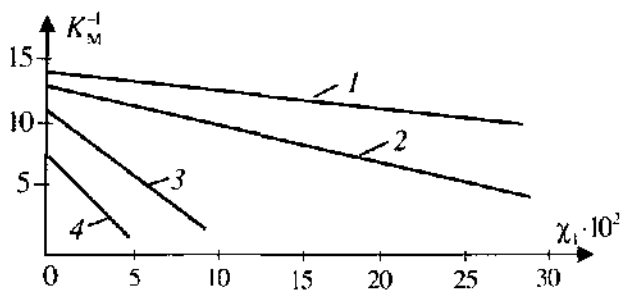


Рис. 13.19. Зависимость величины, обратной константе Мартина, от параметра взаимодействия Флори – Хаггинса:

1 – ПДМС; 2 – ПИБ; 3 – ПС; 4 – АЦ.

В свою очередь  $K_M$  зависит от качества растворителя, что отчетливо видно на рис. 13.19. По мере возрастания параметра взаимодействия  $\chi_1$  (см. гл. 12), т. е. ухудшения качества растворителя,  $1/K_M$  уменьшается, а  $K_M$  возрастает. Это означает, что вязкость растворов полимеров с концентрацией возрастает тем больше, чем хуже в термодинамическом смысле

растворитель. Наклон прямых  $1/K_M = f(\chi_1)$  зависит от межцепного взаимодействия: для мало полярных полимеров он невелик и увеличивается с ростом полярности. Следовательно, качество растворителя на вязкости концентрированных растворов сказывается тем сильнее, чем больше межцепное взаимодействие и жестче цепь.

#### 13.2.4. Эластичность растворов полимеров [50]

Эластические свойства растворов полимеров зависят от природы цепи и качества растворителя в меньшей степени, чем вязкость. Так, для растворов гибкоцепного полимера ПИБ и для раствора ПС качество растворителя не оказывает влияния на величину сдвигового модуля эластичности. Для растворов более полярных полимеров – полиметилметакрилата и АЦ в плохих растворителях модуль эластичности больше, чем для растворов в хороших растворителях. Но различие в значениях модулей значительно меньше, чем в значениях вязкости. Следовательно, модуль эластичности менее чувствителен, чем вязкость, к качеству растворителя. Это связано с тем, что вязкость концентрированных растворов полимеров в основном определяется плотностью флуктуационной сетки и межцепным взаимодействием, а высокоэластическая деформация – гибкостью цепи полимера, и то, и другое зависит от качества растворителя (см. п. 11.1), но, по-видимому, качество растворителя значительно сильнее сказывается на частоте сетки, чем на гибкости цепи, в особенности, если речь идет о полимерах с большой гибкостью. Для умеренно жестких полимеров гибкость цепи в большей степени зависит от качества растворителя, что оказывает влияние на модуль эластичности. Последний очень резко изменяется в зависимости от качества растворителя для студней желатины, макромолекулы которой обладают большей жесткостью.

### 13.3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ [51–54]

Переход раствор–студень, т. е. процесс застудневания, характеризуется резким возрастанием вязкости во времени. Это обусловлено постепенным образованием более прочных поперечных связей, не разрушающихся под действием теплового движения и малых напряжений сдвига. Однако студни I и II типа (см. п. 10.4) различаются реологическим поведением.

*Студни I типа* – это системы с химическими поперечными связями, не способные к течению. Они могут течь только при приложении очень больших напряжений, разрушающих эти связи, т. е. разрушающих всю систему. В этом случае перемещаются отрезки разрушенной структуры, т. е. наблюдается так называемое *химическое течение*. При небольших нормальных и касательных напряжениях студни I типа способны к



очень большим обратимым высокоэластическим деформациям, которые зависят от частоты сетки и степени набухания. По мере увеличения степени набухания степень растяжения студня уменьшается, при этом уменьшается коэффициент  $C_2$  в уравнении Муни–Ривлина (см. п. 5.4.2). Поэтому для студней этого типа оказывается справедливым уравнение:

$$\sigma = \frac{dRT}{M_c} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (13.41)$$

где  $\lambda$  — относительная деформация растяжения;  $M_c$  — молекулярная масса отрезков между узлами сетки. Согласно уравнению, зависимость между напряжением и величиной  $(\lambda - 1/\lambda^2)$  должна выражаться прямой линией, из тангенса угла наклона которой, т. е. из величины модуля упругости, можно рассчитать  $M_c$ . При очень небольших деформациях студня наблюдается пропорциональность между  $\sigma$  и  $\lambda$ .

Изучение зависимости напряжения и деформации студня широко используется как метод оценки степени сшивания пространственно-сшитых полимеров, которые исследуют в набухшем состоянии. Определенные таким способом модуль упругости и напряжение возрастают прямо пропорционально абсолютной температуре.

Студни II типа — это системы с достаточно прочными межмолекулярными связями нефлуктуационной природы. В отличие от растворов полимеров при малых напряжениях сдвига они не обнаруживают заметного течения. Отсутствие текучести долгое время считали основным признаком любых студней, что неправильно. Студни II типа способны течь, но это происходит обычно при каком-то

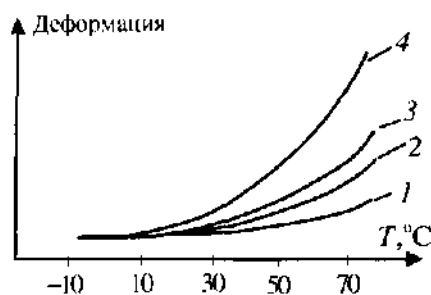


Рис. 13.20. Зависимость деформации сжатия от температуры для студней желатины (цифры у кривых — логарифм частоты воздействия силы).

определенном значении напряжения сдвига, ниже которого студни ведут себя как твердые упругие тела, а выше — как текущие жидкости. Это напряжение сдвига получило название *предельного напряжения (предел текучести)*. Полагали, что оно связано с прочностью межмолекулярных связей, которые необходимо разрушить. Однако, как было показано в гл. 7, не существует предела прочности тел, а разрушение тела — это процесс, происходящий во

времени. То же самое наблюдается и для студней II типа. Так, Трапезников считает, что необратимые деформации в студнях могут развиваться при любом напряжении в зависимости от того, сколько времени в нагруженном состоянии находится студень.

Кривые течения низкоконцентрированных студней желатины имеют вид, аналогичный виду кривых течения концентрированных растворов жесткоцепных полимеров (см. рис. 13.16, б), т. е. обладают тремя участками, отвечающими ньютоновскому и неньютоновскому течению. При этом вязкость очень сильно возрастает при ухудшении качества растворителя.

Понижение вязкости студня под влиянием приложенного напряжения обусловлено разрушением его структуры, которое в ряде случаев носит обратимый характер, т. е. после снятия напряжения система снова застудневает. Такие студни обладают *миксотропными* свойствами (см. гл. 8). В ряде случаев наблюдается обратное явление, когда под влиянием приложенного напряжения сдвига вязкость системы возрастает и происходит ее застудневание. После снятия напряжения происходит обратимое плавление студня. Такая система обладает *антимиксотропными* свойствами. Это наблюдается для систем полиметакриловая кислота–вода, полиметилметакрилат–диметилформамид и др. и является следствием упорядочения структуры, происходящем под действием механического поля.

Студни II типа благодаря наличию пространственной сетки нефлуктуационной природы обладают способностью к очень большим обратимым высокоэластическим деформациям, которые имеют релаксационный характер, т. е. деформация зависит от частоты и температуры (рис. 13.20). Впервые это было показано Каргиным, Зубовым и Журкиной. Высокоэластическая деформация студней II типа имеет энергетическую природу, т. е. связана с межмолекулярным взаимодействием. Поэтому модуль сдвига таких студней с повышением температуры не возрастает, а уменьшается. При этом он изменяется с качеством растворителя значительно больше, чем модуль сдвига концентрированных растворов полимеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В.Н., Эскан В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964. 719 с.
2. Птицын О.В. Усп. физ. наук, 1959, т. 69, № 3, с. 371–417.
3. Alfrey T., Bartovios A., Mark H. J. Am. Chem. Soc, 1942, v. 64, № 7, p. 1557–1560; 1943, v. 65, № 12, p. 2319–2323.
4. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.
5. Moore W.R. J. Polymer Sci., 1951, v. 7, p. 175–189.
6. Krigbaum W.R. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 116, p. 213–221.
7. Stockmayer W.H., Fixman M. J. Polymer Sci., 1963, C, № 1, p. 137–141.
8. Howard P., Parikh R.S. J. Polymer Sci., 1966, A-1, v. 4, № 2, p. 407–418; 1968, A-1, v. 6, № 3, p. 537–546; 1970, C, № 30, p. 17–25; Bohdanecky M. Coll. Czech. Chem. Comm., 1969, v. 34, № 7, p. 2065–2073.

9. Palit S.R., Colombo G., Mark H. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, p. 295–304.
10. Noel R., Paperson D., Somcynsky T. J. Polymer Sci., 1960, v. 42, № 140, p. 561–570.
11. Шахпаронов М.И., Закурдаева Н.П., Подгорецкий Е.К. Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, № 6, с. 1212–1220.
12. Dondos A., Benoit H. J. Polymer Sci., 1969, B, v. 7, № 5, p. 335–341.
13. Dondos, Rempp, Benoit. Symposium on Macromolecular Chemistry, Toronto, 1968, A-1-13.
14. Dondos A., Patterson D. J. Polymer Sci., 1969, A-2, v. 7, № 1, p. 209–217.
15. Береза С.В., Бекмуров Е.А., Рафиков С.Р. Высокомол. соед., 1969, А, т. 11, № 8, с. 1681–1688.
16. Волынский А.Л. и др. Высокомол. соед., 1970, Б, т. 12, № 3, с. 202–204.
17. Ферри Дж. Вязко-упругие свойства полимеров. Пер. с англ. М., Издательский лит., 1963, 535 с.
18. Иванова-Чумакова Л.В., Ребиндер П.А. Коллоид, ж., 1956, т. 18, № 4, с. 429–437.
19. Ferry J.D. et al. J. Coll. Sci., 1951, v. 6, p. 377–388; Ferry J.D., Grandine L.D., Udy D.C. J. Coll. Sci., 1953, v. 8, p. 529–539; Landel F., Berge J.M., Ferry J.D. J. Coll. Sci., 1957, v. 12, p. 400–411.
20. Тагер А.А., Древаль В.Е. ДАН СССР, 1962, т. 145, № 1, с. 136–139; Тагер А.А., Древаль В.Е., Хасина Ф. Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 432–439.
21. Тагер А.А., Древаль В.Е. «Успехи химии», 1967, т. 36, № 5, с. 888–910.
22. Древаль В.Е. Дис., М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1974.
23. Фриш Т.Л., Симха Р.В. В кн.: Реология. Под ред. Ф. Эйринга. Пер с англ. М., Издательский лит., 1962, 824 с.
24. Будтов В.П., Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, № 4, с. 765–771; № 12, с. 2681–2686; 1970, А, т. 12, № 6, с. 1355–1362.
25. Fujita H., Kishimoto A. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 118, p. 547–567; J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 2, p. 393–398.
26. Kelley F.N., Bueche F.J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 549–556.
27. Bueche F.J. Physical Properties of Polymers. N. Y.–L., Interscience Publishers, 1962, 354 p.
28. Porter P.S., Johnson J.F. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 379–391; «Polymer», 1962, v. 3, № 1, p. 11–16.
29. Тагер А.А., Древаль В.Е., Троянова Н.Г. ДАН СССР, 1963, т. 151, № 1, с. 140–143.
30. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 6, с. 1381–1389.
31. Tager A.A., Rheol. Acta, 1974, Bd. 13, S. 323–332.
32. Berry G.C., Fox T.G. Adv. Polymer Sci., 1968, v. 5, p. 261.
33. Gandi K.S., Williams M.C. J. Polymer Sci., 1971, C, № 135, p. 211–234.
34. Натов М.А., Джагарова Е. Хр. Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1841–1845; Натов М.А., Пеева Л.Б. Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1846–1851.
35. Андрианова Г.П., Куркин В.А. ДАН СССР, 1968, т. 183, № 3, с. 387–390.
36. Берни А.А., Межиковский С.М. Коллоид, ж., 1976, т. 38, № 3, с. 537–539.
37. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.–Л., изд-во АН СССР, 1952, 437 с.
38. Елестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. Под ред. А.А. Баландина и Н.Д. Соколова, М., Издательский лит., 1948, 583 с.

39. Тагер А.А., Ботвинник Г.О. Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, № 6, с. 1284–1288.
40. Okada R., Tanigawa H. J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, № 12, p. 4294–4296.
41. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1972, Б, т. 14, № 3, с. 231–235.
42. Пшелецкая В.К., Геллер Б.Э. Хим. волокна, 1961, № 2, с. 15–18.
43. Тагер А. А. и др., Высокомол. соед., 1968, А, т. 10, № 9, с. 2044–2057.
44. Tager A.A. et al. J. Polymer Sci. 1968, C, № 23, p. 181–192.
45. Tager A.A., Dreval V.E. Rheol. Acta, 1970, Bd. 9, № 4, S. 517–524.
46. Wunderlich B., Badily D.M. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 1, p. 103–104.
47. Vinogradov G.V. et al. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 11, p. 1231–1249.
48. Simha R., Zakin J. L. J. Coll. Sci., 1962, v. 17, № 3, p. 270–287; Utracki L. Simha R. J. Polymer Sci. 1963, A, v. 1, № 4, p. 1089–1098; Simha R., Utracki L. J. Polymer Sci., 1967, A-2, v. № 5, p. 853–874; Simha R., Chun F.S. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 2, p. 256–267.
49. Древал В.Е. и др. Механ. полимер., 1972, № 6, с. 1110–1117; Древал В.Е., Ботвинник Г.О., Малкин А.Я. Механ. полимер., 1972, № 6, с. 1110–1117.
50. Древал В.Е. и др. Механ. полимер., 1973, № 4, с. 729–736; Europ. Polymer. J., 1973, v. 9, № 1, p. 85–89.
51. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М., «Химия», 1974, 255 с.
52. Рагозина Л.З., Слотимский Г.Л. «Успехи химии», 1974, т. 43, № 6, с. 1102–1135.
53. Трапезников А.А. ДАН СССР. 1958, т. 120, с. 84–86.
54. Зубов П.Н., Журкина З.Н., Каргин В.А. Коллоид. ж., 1947, т. 9, с. 109–112.

## ГЛАВА 14

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ, РАЗМЕРА, ФОРМЫ И ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Из изложенного в предыдущих главах следует, что свойства полимеров зависят от молекулярной массы, которую определяют различными методами.

Наиболее распространенные термодинамические методы определения молекулярной массы веществ – *криоскопия* и *эбулиоскопия* – основаны на том, что для разбавленных растворов разность температур замерзания или кипения раствора и растворителя пропорциональна концентрации, которую обычно выражают числом молей  $n$  вещества, растворенного в 1000 г растворителя вещества. Например, понижение температуры замерзания

$$\Delta T_z = E_z n \quad (14.1)$$

где  $E_z$  – криоскопическая постоянная, т. е. понижение температуры замерзания растворителя при растворении в 1000 г его 1 моля любого вещества.

При исследовании низкомолекулярных веществ обычно применяют растворы концентрации около 0,1 г/100 мл растворителя, что при  $M \approx 100$  соответствует числу молей  $n \approx 0,01$ . При значении криоскопической постоянной  $E_z = 5$  величина  $\Delta T_z = 0,05^\circ\text{C}$ . Такую разность температур сравнительно легко измерить обычными способами. При той же концентрации раствора и значении молекулярной массы растворенного вещества  $M = 10^6$  величина  $n = 10^{-6}$ . Следовательно,  $\Delta T_z = 5 \cdot 10^{-6}$ . Существующие методы не позволяют уловить такие незначительные изменения температуры.

Криоскопическим методом можно определить молекулярную массу до 15 000. Методом прецизионной эбулиоскопии удастся определить молекулярную массу до 30 000 [1].

Ниже рассмотрены применяемые на практике методы определения молекулярной массы и размера макромолекул полимеров в разбавленных растворах.

#### 14.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ [1–4]

##### 14.1.1. Метод осмометрии

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации для разбавленных растворов полимеров, выражаемая уравнением (11.32), графически представлена на рис. 14.1. В соответствии с

уравнением отрезок ординаты, отсекаемой прямой, равен приведенному осмотическому давлению при бесконечном разбавлении:

$$RTA_1 = \lim_{c \rightarrow 0} (\pi/c) \quad (14.2)$$

Если предположить, что при бесконечном разбавлении справедливы законы идеальных растворов, то можно записать:

$$\pi = cRT \quad (14.3)$$

где  $c = n/V$  — концентрация раствора ( $n$  — число молей полимера,  $V$  — объем раствора).

Так как  $n = m/M$  (где  $m$  — масса полимера, а  $M$  — его молекулярная масса), то величина  $\pi$  равна:

$$\pi = mRT / VM \quad (14.4)$$

Отношение  $m/V$  — концентрация полимера. Отсюда

$$RTA_1 = \lim_{c \rightarrow 0} (\pi/c) = RT/M \quad (14.5)$$

т. е.

$$A_1 = 1/M \quad (14.6)$$

Для определения молекулярной массы полимера следует измерить осмотическое давление растворов нескольких концентраций в специальных приборах — *осмометрах*. Принцип действия осмометров заключается в том, что растворитель, отделенный от раствора полупроницаемой мембраной, проникает через нее в раствор до тех пор, пока уровень последнего в капилляре не перестанет изменяться.

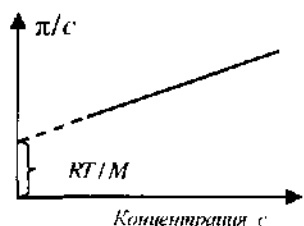


Рис. 14.1. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации.

При этом вес гидростатического столба раствора равен осмотическому давлению. Однако поднятие жидкости в капилляре может происходить также под действием капиллярных сил. Для учета последних рядом с капилляром

осмометра помещают капилляр такого же радиуса, опущенного в растворитель. Разность уровней в капилляре осмометра и в контрольном капилляре является мерой осмотического давления. Обычно пользуются двумя методами — статическим и динамическим.

*Статический метод* заключается в том, что измеряется равновесная разность уровней в осмометре. *Динамический метод* основан на изменении скорости проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления.

Осмометры, предназначенные для измерения осмотического давления статическим методом, очень просты по устройству, и в этом заключается их преимущество перед осмометрами других типов. Однако

все они имеют общий недостаток – длительность установления равновесия. В процессе установления равновесия может произойти увеличение концентрации раствора вблизи мембраны вследствие адсорбции полимера, что не учитывается и приводит к ошибкам в определении молекулярной массы. Этот недостаток, однако, не является принципиальным и может быть устранен при правильном изготовлении и хранении мембран.

Статический метод обычно не рекомендуется для определения молекулярной массы полимеров, которые могут структурироваться.

Основным достоинством динамического метода является быстрота измерений.

Надежность осмометрических измерений в значительной мере определяется правильным выбором мембран, проницаемых для растворителя и непроницаемых для растворенного вещества. Во-первых, мембрана не должна сильно набухать в растворителе, во-вторых, она должна быть достаточно тонкопористой для того, чтобы свободно пропускать молекулы растворителя.

В настоящее время для изготовления мембран применяется целлофан и соответствующим образом обработанные пленки из денитрованного нитрата целлюлозы. Применение необработанного целлофана сопряжено с большими трудностями, связанными с очень малым радиусом пор и, следовательно, с весьма длительным временем установления равновесия. Обработка целлофана раствором аммиака или другими реагентами очень незначительно увеличивает размер пор. Поэтому целлофан обычно применяется для измерения молекулярной массы очень низкомолекулярных полимеров. Вполне удовлетворительным качеством обладают мембраны из денитрованного нитрата целлюлозы.

При определении молекулярной массы осмометрическим методом полимер должен быть тщательно очищен от примесей. Это обычно достигается его переосаждением. Из очищенного 1%-ного раствора разбавлением получают растворы различной концентрации, например 0,5; 0,25 и 0,075%.

Для вычисления молекулярной массы полимера полученные значения осмотического давления растворов делят на соответствующие значения концентраций, и найденные таким образом величины *приведенного осмотического давления* наносят на график зависимости  $\pi/c$  от  $c$ . Прямую  $\pi/c = f(c)$  экстраполируют к нулевой концентрации, и величину отрезка, отсеченного ею на оси ординат, подставляют в уравнение (14.6). Тогда

$$M = \frac{1}{A_1} = \frac{RT}{(\pi/c)_{c \rightarrow 0}} \quad (14.7)$$

Метод определения молекулярной массы по данным измерения осмотического давления является одним из наиболее точных. Однако вследствие его трудоемкости он не может быть применен на практике для быстрого определения  $M$ . Осмометрическим методом можно измерять молекулярные массы от  $10^4$  до  $10^6$ .

### 14.1.2. Метод светорассеяния

Как известно, среды бывают прозрачными и мутными. Мутность среды объясняется рассеянием света. Если интенсивность падающего света равна  $I_0$ , а при прохождении света через среду толщиной  $x$  интенсивность пучка вследствие рассеяния уменьшается до значения  $I$  (поглощение света средой исключается), то мутность среды  $\tau$  определяется уравнением:

$$I/I_0 = e^{-\tau x} \quad (14.8)$$

Следовательно, мутность характеризует долю первичного пучка света, рассеянного во всех направлениях при прохождении его через какую-либо среду толщиной 1 см.

Рассеивающая способность вещества характеризуется коэффициентом рассеяния  $R$ , определяемым соотношением:

$$R = \frac{I}{I_0} \cdot \frac{r^2}{v} \quad (14.9)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего света;  $r$  – расстояние от рассеивающего объема до наблюдателя;  $v$  – рассеивающий объем.

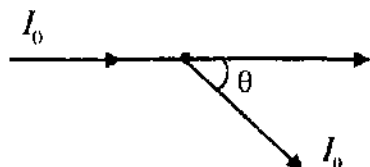


Рис. 14.2. Угол рассеяния света.

Угол, под которым свет рассеивается, называется *углом рассеяния света*  $\theta$  (рис. 14.2). Коэффициент рассеяния в зависимости от величины угла принято записывать:  $R_\theta$ ,  $R_{90}$  и т. д.

Для малых по сравнению с длиной волны падающего света частиц мутность связана с коэффициентом рассеяния света уравнением:

$$\tau = \frac{16}{3} \pi R_{90} \quad (14.10)$$

где  $R_{90}$  – коэффициент светорассеяния под углом  $90^\circ$ .

Первоначально предполагали, что среда рассеивает свет вследствие того, что в ней имеются частицы определенного размера (коллоидные частицы). Среда, лишенная таких частиц, называли оптически пустыми. В настоящее время хорошо известно, что оптически пустых сред не существует. Любая самая чистая жидкость (и даже газы) способна рассеивать свет. Светорассеяние обусловлено флуктуациями плотностей и



концентраций (если это раствор). Эти флуктуации, «рои» молекул, или ассоциаты, являются центрами рассеяния света.

Общая интенсивность рассеянного света является суммой интенсивностей, обусловленных флуктуациями плотности и флуктуациями концентрации:

$$I_{\text{общ}} = I' + I'' \quad (14.11)$$

В соответствии с этим

$$R_{\theta} = R'_{\theta} + R''_{\theta}$$

Отсюда

$$I''_{\theta} = I_{\theta} - I'_{\theta} \quad R''_{\theta} = R_{\theta} - R'_{\theta}$$

Эти величины называются избыточной интенсивностью светорассеяния и избыточным коэффициентом светорассеяния соответственно.

На основании представлений Смолуховского о флуктуации плотностей и концентраций Эйнштейн создал теорию рассеяния света жидкостями и растворами, согласно которой интенсивность рассеянного света  $I''$ , вызванного флуктуациями концентраций, для неполяризованного луча выражается уравнением:

$$I'' = I_0 \frac{2\pi^2 v V_1^0 c(n_0)^2}{N_A r^2 \lambda^4 \frac{d \ln f}{dc}} \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (14.12)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $v$  – рассеивающий объем;  $V_1^0$  – молярный объем растворителя;  $c$  – концентрация раствора;  $n_0$  – показатель преломления растворителя;  $\frac{\partial n}{\partial c}$  – изменение показателя преломления с концентрацией;  $N_A$  – число Авогадро;  $r$  – расстояние от рассеивающего объема до наблюдателя;  $\lambda$  – длина волны падающего света в вакууме;  $f$  – летучесть растворителя.

Подставив в уравнение (14.12) значение  $R$  из уравнения (14.9), для избыточного рассеяния  $R''_{90}$  под углом  $90^\circ$ , получим:

$$R''_{90} = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda^4} \cdot \frac{V_1^0 c(n_0)^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{\frac{\partial \ln f}{\partial c}} \quad (14.13)$$

В 1944 г. теория Эйнштейна была применена Дебаем к разбавленным растворам полимеров. При очень больших разбавлениях ( $c < 0.5$  г/100 мл) образование ассоциатов маловероятно, поэтому предполагается, что рассеивающими центрами являются молекулярные клубки, которые представляют собой свернутые гибкие макромолекулы (см. гл. 2).

Если размер клубка не превышает  $400\text{\AA}$ , т. е. составляет  $0.05\lambda$ – $0.1\lambda$ , теория Эйнштейна применима полностью и можно воспользоваться уравнением (14.13). Выразив летучесть через осмотическое давление (см. гл. 11)

$$\frac{\partial \ln f}{\partial c} = -\frac{V_t^0}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dc}$$

и представив величину  $\pi$  рядом с вириальными коэффициентами  $A_1$  и  $A_2$

$$\pi / RT = A_1 c + A_2 c^2$$

получим выражение:

$$R_{90}'' = \frac{2\pi^2 (n_0)^2 (dn/dc)^2 c}{N_A \lambda^4 \left( \frac{1}{M} + 2A_2 c \right)} \quad (14.14)$$

где  $A_2$  – второй вириальный коэффициент;  $M$  – молекулярная масса полимера;  $\pi$  – число Пифагора.

Отсюда можно получить уравнения:

$$Kc / R_{90}'' = 1/M + 2A_2 c \quad (14.15)$$

$$Hc / \tau = 1/M + 2A_2 c \quad (14.16)$$

где

$$K = \frac{2\pi^2 (n_0)^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (14.17)$$

$$H = \frac{32\pi^2 (n_0)^2 (dn/dc)^2}{3N_A \lambda^4} \quad (14.18)$$

Согласно уравнениям (14.15) и (14.16), зависимость  $Kc / R_{90}''$  или

$Hc / \tau$  от  $c$  выражается прямыми линиями, из наклона которых можно рассчитать второй вириальный коэффициент. Отрезок, отсекаемый этими прямыми на оси ординат, равен  $1/M$ .

Таким образом, для определения молекулярной массы полимера этим методом необходимо с помощью рефрактометра или интерферометра определить коэффициент преломления растворителя и его изменение с концентрацией  $dn/dc$  (инкремент показателя преломления) и с помощью нефелометра – избыточное светорассеяние  $R_{90}''$ .

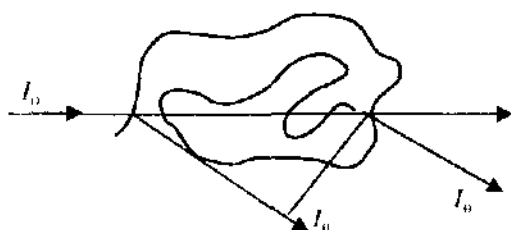


Рис. 14.3. Рассеяние света большими частицами.

Уравнения (14.15) и (14.16) справедливы для определения молекулярной массы сравнительно низкомолекулярных полимеров. При больших значениях молекулярной массы размер клубка значительно больше  $0,05\lambda - 0,1\lambda$ . Поэтому удаленные друг от друга участки частицы рассеивают свет с некоторой разностью фаз, тем большей, чем больше угол  $\theta$  (рис. 14.3). В результате возникающей внутренней интерференции интенсивность светорассеяния уменьшается для всех углов, кроме  $\theta = 0$ . Это учитывается либо введением в уравнение поправки на внутреннюю интерференцию (метод Дебая), либо экстраполяцией полученных величин к углу  $\theta = 0$  (метод Зимма).

**Метод Дебая.** Дебай дал решение для фактора внутренней интерференции  $P(\theta)$  для рассеивающих частиц различной формы. Для сфер:

$$P(\theta) = \left[ \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x) \right]^2 \quad (14.19)$$

где  $x = \frac{\pi}{\lambda} 2 \sin \frac{\theta}{2} L$  ( $L$  — радиус сферы).

Для палочек:

$$P(\theta) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\sin \theta}{\theta} d\theta - \left( \frac{\sin x}{x} \right)^2 \quad (14.20)$$

где  $x = \left( 2\pi \frac{L}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2}$  ( $L$  — длина палочки).

Для гауссовых клубков:

$$P(\theta) = \frac{2}{y} (e^{-y} - 1 + y) \quad (14.21)$$

где

$$y = \frac{2\pi^2 \bar{h}^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

( $\bar{h}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи).

Поскольку в разбавленных растворах макромолекулы в большинстве случаев принимают форму клубка, то чаще пользуются формулой (14.21).

Для расчета величины  $P(\theta)$  измеряют интенсивность рассеяния света под двумя углами, дополнительными друг другу и симметричными относительно  $90^\circ$  (обычно под углами  $45^\circ$  и  $135^\circ$ ). Их отношение равно отношению поправок и называется *коэффициентом асимметрии*:

$$Z = R_{45}^* / R_{135}^* = P_{45} / P_{135} \quad (14.22)$$

Величина  $Z$  зависит от концентрации раствора. Чтобы получить значение  $Z$ , независимое от концентрации, величину  $1 / (Z - 1)$  экстра-

полируют на бесконечное разбавление и получают *характеристическое значение*  $[Z]$ . Зная  $[Z]$ , по существующим таблицам находят значение  $P(\theta)$ . Тогда уравнение (14.15) принимает вид:

$$\frac{Kc}{R''_{90}} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad (14.23)$$

Таким образом, для определения молекулярной массы полимера измеряют:

- 1) избыточное светорассеяние растворов нескольких концентраций в области концентраций  $c < 1\text{г}/100\text{ мл}$  под тремя углами;
- 2) инкремент показателя преломления.

После этих измерений строят график в координатах  $Kc/R''_{90} - c$ . Согласно уравнению (14.23), получают прямую, которую экстраполируют на нулевую концентрацию. Из отсекаемого ею на оси ординат отрезка рассчитывают  $M$ , а из угла наклона – второй вириальный коэффициент  $A_2$  (рис. 14.4).

**Метод Зимма.** Согласно этому методу, производят двойную экстраполяцию: на нулевую концентрацию и на нулевое значение угла  $\theta$ .

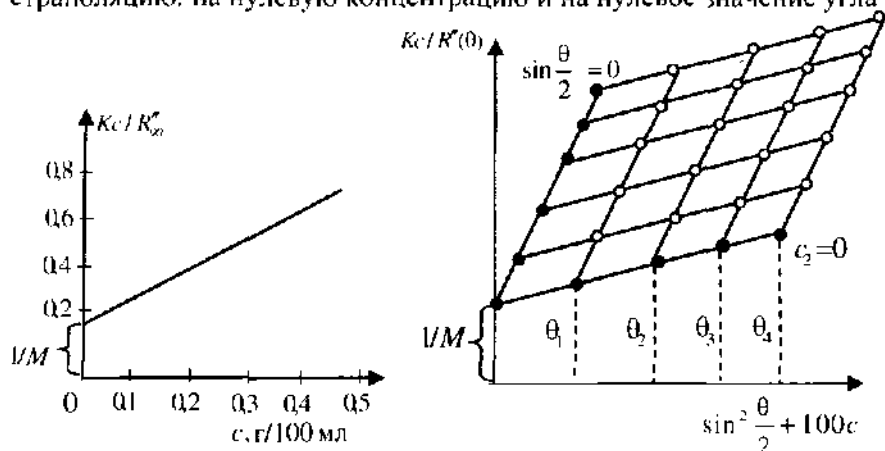


Рис. 14.4. Зависимость  $Kc_2/R''_{90}$  от концентрации раствора.

Рис. 14.5. Диаграмма Зимма.

Измеряют  $R''_{\theta}$  для растворов нескольких концентраций при разных углах в интервале углов обычно от  $30$  до  $150^\circ$  и строят график зависимости  $Kc/R''_{\theta}$  от концентрации для разных углов  $\theta$ . При этом значение всех концентраций умножают на какую-то постоянную величину, например на  $1000-5000$ , для того, чтобы величина  $Kc_{\text{макс}}$  имела порядок нескольких единиц.

Зависимость  $Kc/R''_{\theta} = f(c)$  выражается параллельными линиями (более крутые линии на рис. 14.5). Все они экстраполируются к нулевой концентрации. Более пологие прямые представляют график зави-

симости  $Kc/R_0''$  от  $\sin^2(\theta/2)$  при различных заданных концентрациях. Каждая прямая экстраполируется на нулевой угол. Крайняя левая прямая представляет собой совокупность точек, отвечающих  $\sin(\theta/2) = 0$ , а нижняя прямая отвечает нулевой концентрации для всех углов. Обе линии ( $\theta = 0$  и  $c = 0$ ) пересекаются на ординате в одной точке, соответствующей  $1/M$ .

Этот метод является более точным и позволяет рассчитывать молекулярную массу полимера без учета формы его макромолекул в растворе.

### 14.1.3. Метод вискозиметрии

Впервые на связь вязкости разбавленных растворов полимеров с их молекулярной массой обратил внимание Штаудингер, установивший эмпирическую зависимость:

$$\eta_{уд} = KMc \quad (14.24)$$

где  $\eta_{уд}$  — удельная вязкость раствора;  $K$  — постоянная;  $M$  — молекулярная масса растворенного полимера;  $c$  — концентрация полимера в растворе.

Для вычисления молекулярной массы по уравнению (14.24) необходимо определить удельную вязкость раствора заданной концентрации  $c$  и постоянную  $K$ . В своей работе Штаудингер применял растворы концентрации приблизительно 0,25 г/100 мл; постоянная  $K$  вычислялась по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда, определенной криоскопическим методом:

$$K = \eta_{уд} / M_{кр}c \quad (14.25)$$

Очевидно, правильность такого определения коэффициента  $K$  основана на предположении о независимости его от молекулярной массы в пределах полимергомологического ряда.

Однако уравнение (14.24) оказалось неточным. Во-первых, коэффициент  $K$  не является постоянной величиной, а зависит от молекулярной массы полимера. Во-вторых, уравнение Штаудингера неправильно отражает концентрационную зависимость удельной вязкости. Согласно этому уравнению,  $\eta_{уд}/c = KM$ , т. е. приведенная вязкость не зависит от концентрации. Однако опытные данные показывают, что зависимость  $\eta_{уд}/c = f(c)$  графически изображается прямой линией с определенным углом наклона (см. п. 13.1.1).

По-видимому, правильнее связывать с молекулярной массой полимера не удельную вязкость, а величину вязкости, не зависящую от концентрации раствора, т. е. характеристическую вязкость. Поэтому широкое распространение получило эмпирическое уравнение Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = KM^a \quad (14.26)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость раствора;  $M$  – молекулярная масса растворенного полимера;  $K$  и  $a$  – постоянные, характеризующие систему полимер–растворитель.

Характеристическую вязкость определяют по величине относительной вязкости разбавленных растворов полимеров (см. п. 13.1.1). Затем рассчитывают удельные и приведенные вязкости и строят график зависимости  $\eta_{sp}/c = f(c)$ . Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации находят значение  $[\eta]$ . Определение  $K$  и  $a$  проводят следующим образом. Сначала получают несколько фракций одного и того же полимера и осмометрическим методом или методом светорассеяния определяют их молекулярные массы ( $M'$ ,  $M''$ ,  $M'''$  и т. д.). Затем для этих же фракций находят описанным выше способом значения характеристической вязкости  $[\eta]'$ ,  $[\eta]''$ ,  $[\eta]'''$  и т. д.

Логарифмируя уравнение (14.26), получаем:

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M \quad (14.27)$$

Следовательно, зависимость  $\lg[\eta] = f(\lg M)$  выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $a$  (рис. 14.6). Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\lg K$ . Таким образом, величины  $K$  и  $a$  можно определить графическим путем. Значения  $K$  и  $a$  для многих систем полимер–растворитель приведены в таблицах [1, 2]. Необходимо помнить, что для определения вязкости следует применять тот же растворитель, для которого найдены значения постоянных  $K$  и  $a$ .

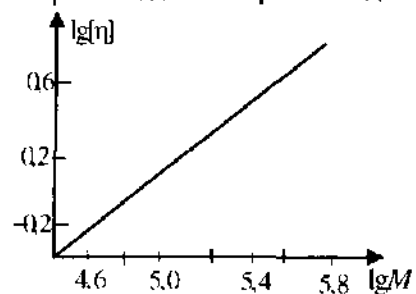


Рис. 14.6. Зависимость  $\lg[\eta] = f(\lg M)$  для раствора.

Метод определения молекулярной массы путем измерения вязкости растворов очень удобен благодаря неслучайности применяемого оборудования. Этот метод может быть использован в любой заводской и цеховой лаборатории, однако получаемые абсолютные значения молекулярной массы полимера не всегда достаточно точны. Это объясняется тем, что вязкость разбавленного раствора определяется размером молекул, а размер

молекул и молекулярная масса – это не одно и то же. При одной и той же молекулярной массе молекула может быть линейной и разветвленной, т. е. она может иметь неодинаковые размер и форму, что отражается на значении характеристической вязкости. Если постоянные  $K$  и  $a$  были определены для полимера менее разветвленного, а затем они используются при исследовании более разветвленного полимера того же химического состава или наоборот, то значения молекулярной массы,

вычисленные по уравнению (14.26), могут быть неверными. Поэтому вискозиметрический метод может быть рекомендован для определения не абсолютного значения молекулярной массы, а ее изменения в различных процессах (при полимеризации, деструкции и т.д.).

#### 14.1.4. Метод диффузии

*Диффузия* – это самопроизвольное выравнивание концентрации вещества, происходящее под влиянием теплового движения молекул или более крупных частиц. Скорость диффузии, или количество диффундирующего вещества в единицу времени  $dQ/dt$  зависит от градиента концентрации, т. е. от изменения концентрации с расстоянием  $-\frac{dc}{dx}$ . Эта зависимость выражается первым законом Фика:

$$\frac{dQ}{dt} = -D \frac{dc}{dx} S \quad (14.28)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения, через которое вещество диффундирует.

Коэффициент пропорциональности  $D$  называется *коэффициентом диффузии*. Если  $S = 1$ ,  $t = 1$  и  $\frac{dc}{dx} = 1$ , то  $D = Q$ . Это значит, что коэффициент диффузии численно равен количеству вещества, продиффундировавшего через единицу площади поперечного сечения за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

Диффузия непосредственно связана с подвижностью молекул, следовательно, ее скорость должна зависеть от их размеров. На это впервые было обращено внимание Борщовым. Количественная связь между коэффициентом диффузии  $D$  и размером диффундирующей частицы теоретически была получена Эйнштейном:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad (14.29)$$

где  $\eta$  – коэффициент вязкости среды, в которой происходит диффузия;  $r$  – радиус диффундирующей частицы;  $N_A$  – число Авогадро.

Уравнение (14.29) справедливо и для диффундирующих коллоидных частиц, и для молекул. Если молекула имеет шарообразную форму, то ее объем  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ . Умножив эту величину на плотность  $d$ , получаем массу молекулы, а при умножении на число Авогадро  $N_A$  – массу 1 моля, т. е.

$$\frac{4}{3}\pi r^3 N_A d = M$$

Откуда

$$r^3 = \frac{3M}{4\pi N_A d} \quad (14.30)$$

Подставив значение  $r$  из уравнения (14.29) в уравнение (14.30) и решив его в отношении  $M$ , получим выражение для молекулярной массы шарообразной молекулы:

$$M = \frac{R^3 T^3 d}{162 \pi^2 \eta^3 N_A^2 D^3} \quad (14.31)$$

Если молекула нешарообразна, то вводится поправка, учитывающая отношение коэффициентов диффузии шарообразной и нешарообразной частиц, движущихся с одинаковыми скоростями. Это отношение равно отношению сил внутреннего трения:

$$D_{\text{шар}} / D_{\text{нш}} = f_{\text{ш}} / f_{\text{нш}} \quad (14.32)$$

Отношение  $f_{\text{ш}} / f_{\text{нш}}$  называется *фактором дисимметрии*. Оно рассчитывается для частиц различной формы.

Все существующие уравнения несправедливы для диффузии макромолекул, и в настоящее время не существует уравнения, связывающего коэффициент поступательной диффузии макромолекул с их молекулярной массой. Поэтому молекулярную массу рассчитывают по эмпирическим соотношениям, которые устанавливаются следующим образом. Определяют коэффициент поступательной диффузии макромолекул, используя, как обычно, второй закон Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (14.33)$$

Методы определения коэффициента диффузии основаны на измерении скорости размывания границы между раствором исследуемого полимера и растворителем. Распределение концентрации и градиента концентрации  $dc/dx$  около границы при различных временах наблюдения выражается кривыми, приведенными на рис. 14.7, а и б. Распределение  $dc/dx$  имеет вид гауссовой кривой с максимумом на границе между раствором и растворителем ( $x = 0$ ). Оно описывается уравнением Винера, полученным интегрированием уравнения (14.33) при определенных допущениях:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (14.34)$$

где  $c_0$  — концентрация раствора, г/см<sup>3</sup>;  $t$  — время от начала диффузии, с;  $x$  — расстояние рассматриваемого градиента от границы.

Для регистрации экспериментальных результатов обычно пользуются оптическими методами, например определяют коэффициент



преломления  $n$  раствора и его градиент  $dn/dx$  вдоль направления диффузии.

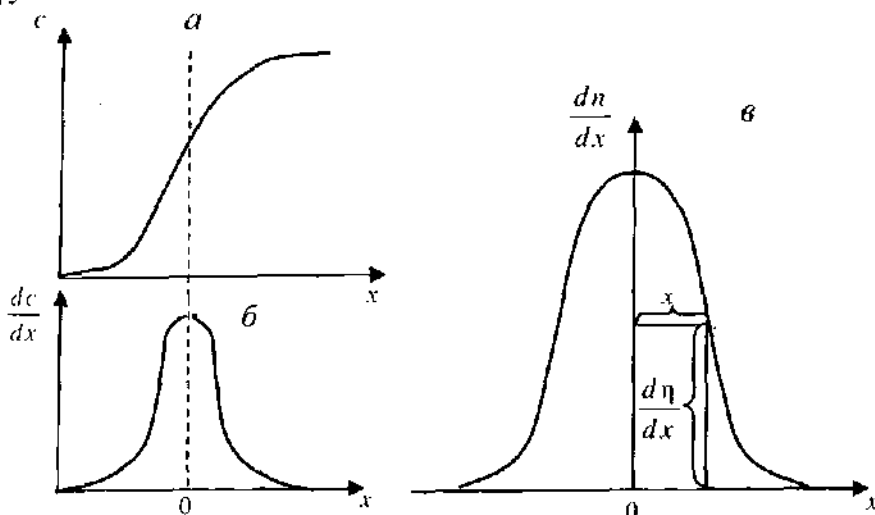


Рис. 14.7. Кривые распределения концентрации (а), градиента концентрации (б) и градиента показателя преломления (в).

Для концентраций, при которых производятся измерения ( $\approx 0,5$  г/мл), градиент показателя преломления прямо пропорционален градиенту концентрации

$$\frac{dn}{dx} = k \frac{dc}{dx} \quad (14.35)$$

где  $k$  – константа.

После интегрирования уравнения (14.35) в пределах от  $n_0$  до  $n_1$  (где  $n_0$  и  $n_1$  – показатели преломления растворителя и раствора) получаем:

$$c_0 = k(n_1 - n_0) \quad (14.36)$$

Тогда уравнение (14.34) принимает вид:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (14.37)$$

В этом случае распределение градиента коэффициента преломления также выражается гауссовой кривой (рис. 14.7, в).

Наиболее простой метод расчета – это *метод максимальной ординаты*, которая, очевидно, отвечает  $x = 0$ . При этом член  $-x^2/4Dt$  в уравнении (14.37) обращается в нуль и уравнение упрощается:

$$\left(\frac{dn}{dx}\right)_{\text{макс}} = \frac{n_1 - n_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (14.38)$$

Площадь под кривой можно определить по уравнению

$$A = \int \left( \frac{dn}{dx} \right) dx = \int_{n_0}^{n_1} dn = n_1 - n_0 \quad (14.39)$$

Следовательно

$$\left( \frac{dn}{dx} \right)_{\text{макс}} = \frac{A}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (14.40)$$

или

$$D = \frac{A^2}{4\pi t (dn/dx)_{\text{макс}}^2} \quad (14.41)$$

Величина  $D$ , полученная таким способом, оказывается зависимой от концентрации. Поэтому изучают концентрационную зависимость  $D$ , и при экстраполяции на нулевую концентрацию получают значение  $D_0$ . Поляризационный диффузиометр Цветкова позволяет проводить измерения для растворов с концентрацией несколько тысячных процентов. При этом даже для полимеров очень большой молекулярной массы ограничиваются измерением при одной

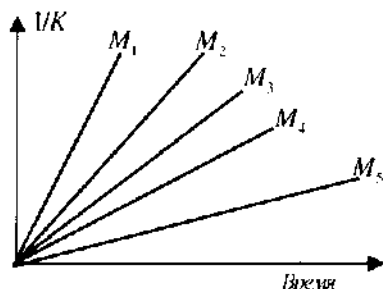


Рис. 14.8. Зависимость  $1/K$  от времени для различных фракций полимера ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$ ).

концентрации. При этом даже для полимеров очень большой молекулярной массы ограничиваются измерением при одной

концентрации.

Если обозначить  $\frac{A^2}{4\pi (dn/dx)_{\text{макс}}^2}$  через  $1/K$ , то уравнение (14.41)

принимает вид:

$$1/K = D_0 t \quad (14.42)$$

Следовательно, зависимость  $1/K$  от  $t$  выражается прямой, проходящей через начало координат. Тангенс угла ее наклона равен коэффициенту диффузии. Типичный график такой зависимости для фракций полимеров разных молекулярных масс представлен на рис. 14.8.

Опыт показывает, что для очень многих гибкоцепных полимеров в широком интервале  $M$  зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы может быть выражена уравнением:

$$D_0 = K_D M^{-b} \quad (14.43)$$

где  $K_D$  и  $b$  — постоянные для данной системы полимер–растворитель.

### 14.1.5. Метод ультрацентрифугирования

Известно, что по скорости оседания частиц можно определить их размеры. Оседающая частица находится под влиянием двух сил – силы гравитационного поля и сопротивления среды, т. е. силы внутреннего трения. Если оседающая частица имеет шарообразную форму, сила внутреннего трения, согласно закону Стокса, равна  $6\pi\eta r u$ . Если обе силы равны друг другу, частица оседает с постоянной скоростью:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(d_p - d_0)g = 6\pi\eta r u \quad (14.44)$$

где  $r$  – радиус частицы;  $d_p$  – плотность частицы;  $d_0$  – плотность среды;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\eta$  – вязкость среды;  $u$  – скорость оседания частицы.

Очень небольшие частицы оседают с малыми скоростями. Например, для частицы радиусом  $r = 10^{-7}$  мм и  $d_p = 2.5$  г/см<sup>3</sup> время оседания, т. е. величина, обратная скорости оседания, составляет примерно 100 лет.

В 1912 г. Думанский предложил использовать центробежное поле для ускорения процесса оседания, а в 1923 г. Сведбергом была сконструирована ультрацентрифуга, представляющая собой аппарат, в котором создается ускорение, превышающее ускорение гравитационного поля в сотни тысяч раз.

Оседание молекул в центробежном поле происходит в направлении, перпендикулярном оси вращения. Молекула, имеющая объем  $v$ , под действием центробежной силы постепенно оседает. В процессе оседания расстояние ее от оси вращения ( $x$ ) все время изменяется. Движущая центробежная сила равна произведению массы частицы на ускорение центробежного поля  $\omega^2 x$ , где  $\omega$  – угловая скорость вращения. Сила сопротивления выражается законом Стокса. Для шарообразных частиц

$$v(d_p - d_0)\omega^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad (14.45)$$

или

$$v d_p \left(1 - \frac{d_0}{d_p}\right) \omega^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

где  $r$  – радиус оседающей шарообразной молекулы;  $dx/dt$  – скорость оседания.

Если оседают макромолекулы, то  $v d_p N_A = M$  и  $\bar{v}_2 \cong \frac{1}{d_p}$  (парциальный удельный объем полимера в растворе). Тогда

$$M (1 - \bar{v}_2 d_0) \omega^2 x = 6\pi\eta r N_A \frac{dx}{dt} \quad (14.46)$$

Из уравнения (14.29) следует, что

$$6\pi\eta r N_A = \frac{RT}{D}$$

Поэтому

$$M(1 - \bar{v}_2 d_0) \omega^2 x = \frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (14.47)$$

Откуда

$$M = \frac{RT}{D(1 - \bar{v}_2 d_0)} \cdot \frac{dx/dt}{\omega^2 x} \quad (14.48)$$

Отношение  $\frac{dx/dt}{\omega^2 x}$  называется *коэффициентом седиментации* и обозначается буквой  $S$ . Его значение, так же как коэффициента диффузии,

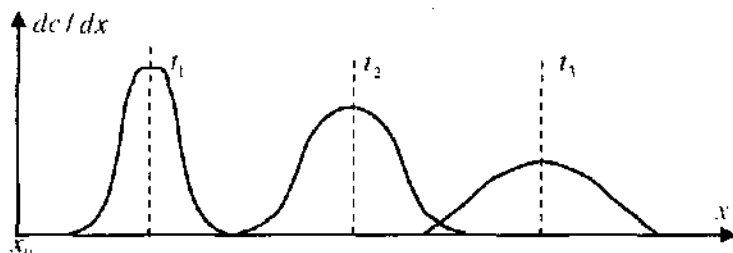


Рис. 14.9. Изменение градиента концентрации в процессе центрифугирования.

зависит от концентрации. Поэтому и то, и другое необходимо экстраполировать на бесконечное разбавление. Значение  $S$ , экстраполированное на бесконечное разбавление, называется *константой седиментации*  $S_0$ . Тогда окончательное уравнение принимает вид:

$$M = \frac{RTS_0}{D_0(1 - \bar{v}_2 d_0)} \quad (14.49)$$

Согласно уравнению (14.49), для вычисления молекулярной массы полимера необходимо знать коэффициент диффузии и постоянную седиментации.

Коэффициент диффузии определяется так, как это было показано выше. Постоянная седиментации определяется при помощи ультрацентрифуги. Для этой цели через кювету с раствором полимера, помещенную в ультрацентрифугу, пропускают пучок света, который падает на фотопластинку, находящуюся за кюветой. При вращении кюветы по мере осаждения вещества граница раздела между раствором и растворителем постепенно перемещается, и свет поглощается по высоте кюветы в различной степени. На фотопластинке получаются полосы разной степени почернения. Фотометрируя снимки, сделанные

через определенные промежутки времени, можно получить так называемую седиментационную кривую, т. е. кривую распределения градиента концентрации вдоль высоты кюветы при разных временах. Для мономолекулярного полимера эти кривые имеют вид, представленный на рис. 14.9. Поскольку

$$S = \frac{dx/dt}{\omega^2 x} = \frac{d \ln x}{\omega^2 dt} \quad (14.50)$$

то зависимость  $\ln x$  от  $t$  должна выражаться прямой, по углу наклона которой можно рассчитать коэффициент седиментации  $S$  (рис. 14.10). Величину  $x$  определяют из положения максимума кривой седиментации.

Для исключения концентрационных эффектов необходимо экстраполировать величины  $S$  на бесконечное разбавление. В области достаточно больших разбавлений  $S$  меняется с концентрацией по закону

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + Kc) \quad (14.51)$$

Следовательно, для вычисления константы седиментации  $S_0$  строят график  $1/S = f(c)$ .

Если известны значения  $S_0$  и  $D_0$ , то молекулярную массу полимера рассчитывают по уравнению (14.49).

Имеющиеся экспериментальные данные, согласующиеся с теорией, свидетельствуют о том, что зависимость  $S_0$  от молекулярной массы гибкоцепного полимера может быть описана уравнением

$$S_0 = K_s M^{1-b} \quad (14.52)$$

где  $K_s$  — константа для данной пары полимер–растворитель;  $b$  — тот же параметр, что в уравнении (14.43).

Для некоторых систем полимер–растворитель значения  $K_s$  и  $b$  приведены в литературе. Эти уравнения могут быть использованы для расчета молекулярной массы полимера по найденным значениям постоянной седиментации  $S_0$ .

Метод седиментации в ультрацентрифуге является абсолютным методом измерения молекулярной массы полимера, так как в нем не делается никаких предположений о конформациях макромолекул.

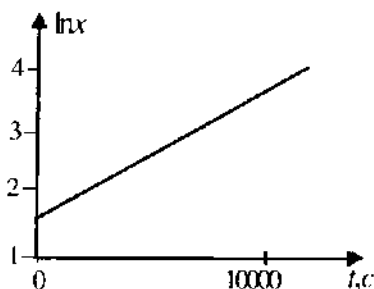


Рис. 14.10. График зависимости  $\ln x = f(t)$ .

## 14.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. КРИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Сложность определения молекулярной массы полимеров обусловлена их полимолекулярностью, так как в каждом образце находятся молекулы различных размеров. Поэтому молекулярная масса, определенная любым методом, представляет собой среднюю величину, которая, однако, при измерении различными методами принимает разные числовые значения. Ниже приводится пример расчета средних значений молекулярных масс.

Допустим, что мы имеем:

$N_1$  молекул с молекулярной массой  $M_1$ ,

$N_2$  молекул с молекулярной массой  $M_2$ ,

$N_3$  молекул с молекулярной массой  $M_3$ .

Обычно вычисляют среднеарифметическое, или среднечисловое значение молекулярной массы  $\bar{M}_n$ , и среднемассовое значение  $\bar{M}_w$ . Для подсчета среднечислового значения молекулярной массы каждое значение молекулярной массы следует умножить на число молекул, имеющих эту молекулярную массу, и полученные произведения сложить, т. е. получить сумму молекулярных масс всех молекул, и затем разделить эту сумму на общее число молекул:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (14.53)$$

Для расчета среднемассового значения  $\bar{M}_w$  необходимо знать долю данной молекулярной массы в общей молекулярной массе. Общая молекулярная масса составляет  $\sum N_i M_i$ , следовательно, доля каждой молекулярной массы  $x_i$  равна:

$$x_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (14.54)$$

Если значение каждой молекулярной массы умножить на ее долю в общей молекулярной массе и сложить эти произведения, то полученное значение молекулярной массы называется среднемассовым:

$$\bar{M}_w = M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots$$

или

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + \frac{M_2 N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \frac{M_3 N_3 M_3}{\sum N_i M_i} + \dots$$

или

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (14.55)$$

Рассмотрим теперь расчет средних значений  $\bar{M}$  на конкретных примерах. Допустим, что имеется 100 молекул полимера с  $M = 10^3$ , 200 молекул с  $M = 10^4$  и 200 молекул с  $M = 10^5$ . Тогда

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5}{100 + 200 + 200} = \frac{10^5 (1 + 20 + 200)}{500} \approx \\ &\approx 4,4 \cdot 10^4 = 44000 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 200 \cdot 10^{10}}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5} = \\ &= \frac{10^8 (1 + 200 + 20000)}{10^5 (1 + 20 + 200)} = \frac{10^3 \cdot 20201}{221} \approx 91000 \end{aligned}$$

Из приведенного примера видно, что среднечисловое значение молекулярной массы для полимолекулярного полимера не совпадает со среднемассовым, причем  $\bar{M}_w$  всегда больше  $\bar{M}_n$ .

Для мономолекулярных систем  $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ ; отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  служит мерой полимолекулярности. Величина  $\bar{M}_w$  очень чувствительна к присутствию молекул более высокой молекулярной массы, а значение  $\bar{M}_n$  — зависит от наличия молекул более низкой молекулярной массы.

При определении молекулярной массы нефракционированного полимолекулярного образца полимера разными методами получаются разные числовые значения  $\bar{M}$ .

Осмометрический метод дает среднечисловое значение  $\bar{M}_n$ , что связано с зависимостью осмотического давления от концентрации, т. е. от числа молекул. Метод светорассеяния дает среднемассовое значение. Близкими к среднемассовому являются значения  $\bar{M}$ , определенные методами ультрацентрифугирования и диффузии. При измерении характеристической вязкости получается так называемая *средневязко-*

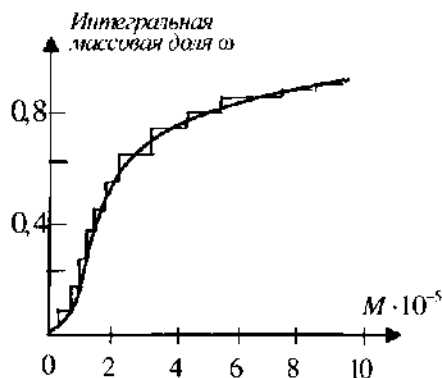


Рис. 14.11. Интегральная кривая распределения полимера по молекулярным массам.

стинная или средняя вискозиметрическая молекулярная масса, которая может быть подсчитана по уравнению:

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (14.56)$$

где  $\alpha$  — показатель степени в уравнений  $[\eta] = KM^\alpha$

Практически  $\bar{M}_v$  отклоняется от  $\bar{M}_w$  не более чем на 20%; при  $\alpha = 1$  значение  $\bar{M}_v = \bar{M}_w$ .

Таким образом, при определении  $M$  нефракционированных образцов разными методами получают принципиально отличные друг от друга средние значения. Молекулярные массы образцов с широким молекулярно-массовым распределением могут отличаться более чем в два раза. Только для мономолекулярных полимеров значения молекулярных масс, определенные разными методами, могут совпадать.

Если разделять полимер на фракции и определить  $M$  каждой фракции и ее массу, можно построить так называемую *интегральную кривую распределения* по молекулярным массам. Для этого на оси абсцисс откладывают значения  $M$  фракций, а на оси ординат — интегральные массовые доли фракции, т. е. доли всех фракций, имеющих молекулярную массу до любого заданного значения (рис. 14.11).

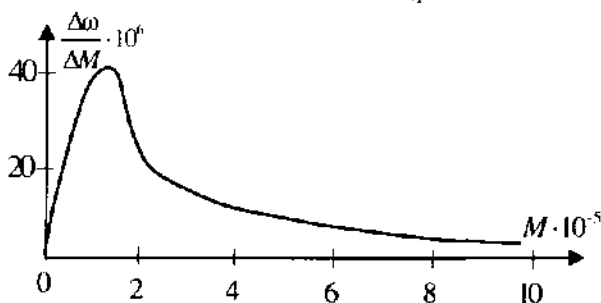


Рис. 14.12. Дифференциальная кривая распределения полимеров по молекулярным массам.

Дифференцированием интегральной кривой можно получить *дифференциальную кривую распределения*. Для этого на интегральную кривую наносят точки через определенные интервалы  $M$  и измеряют разности ординат между двумя соседними точками. Каждое значение разности следует разделить на величину интервала  $\Delta M$ . Затем полученные значения  $\Delta\omega/\Delta M$  откладывают в зависимости от среднего значения  $M$  в каждом интервале (рис. 14.12). Основными характеристиками дифференциальной кривой является положение пика и ширина кривой. Чем шире кривая, тем шире молекулярно-массовое распределение.



Кривую молекулярно-массового распределения полимера можно получить непосредственно из данных по седиментации в ультрацентрифуге. Если полимер полимолекулярен, то каждая фракция оседает со своей собственной скоростью, и граница раздела очень размыта. Седиментационная кривая значительно шире, чем для мономолекулярного полимера, и с помощью ряда уравнений можно рассчитать кривые распределения.

### 14.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ [1-5]

Размеры макромолекул, как указывалось (см. п. 2.3) принято оценивать среднеквадратичным расстоянием между концами, которое можно определить на основании данных по светорассеянию разбавленных растворов или их вязкости.

**Метод светорассеяния.** Величина  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  связана сложным уравнением с характеристической асимметрией  $[z]$  (см. п. 14.1.2). Решение этого уравнения было дано Доти и Шейнером. В таблицах, составленных ими, приведены значения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  для разных величин  $[z]$ . Пользуясь этими таблицами, экспериментатор строит рабочий график зависимости  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  от  $[z]$ , по которому на основании определенного им из опыта значения  $[z]$  находит соответствующее значение  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ . Зная эту величину, для макромолекул, которые ведут себя как гауссовы клубки, можно рассчитать радиус инерции:

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2 \quad (14.57)$$

Метод Зимма позволяет рассчитать  $\bar{R}^2$  непосредственно из диаграммы, приведенной на рис. 14.5. Для этого определяют тангенс начального наклона кривой  $(Kc/R_0'')_{c=0}$  и подставляют его значение  $S_0$  в уравнение

$$\frac{S_0}{A_1} = \frac{1}{3} \bar{R}^2 \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \quad (14.58)$$

где  $\lambda$  — длина волны света в среде;  $A_1 = 1/M$ .

Для гауссовых клубков по этим же данным можно рассчитать  $\bar{h}^2$  по уравнению:

$$\frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} = \frac{1}{8\pi^2} \cdot \frac{S_0}{A_1} \quad (14.59)$$

Определенный таким образом размер клубка зависит от качества растворителя: чем лучше в термодинамическом смысле растворитель, т. е. чем лучше его качество (см. гл. 11), тем больше клубок разбухает, тем больше  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ . Для получения сведений о размерах клуб-

ка, не возмущенного растворителем, измерения проводят в  $\theta$ -растворителе (см. гл. 12), и полученные значения обозначают  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  и  $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ .

**Вискозиметрически** величину  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  определяют по уравнению

$$[\eta] = \Phi_0 (\bar{h}_0^2)^{3/2} / M \quad (14.60)$$

которое было рассмотрено при обсуждении влияния качества растворителя на характеристическую вязкость (см. п. 13.1.4).

Следует заметить, что величины  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ , рассчитанные по уравнению (14.60) и определенные из данных по светорассеянию для одного и того же полимера в одном растворителе, не всегда совпадают. Кроме того, может наблюдаться несовпадение данных по размерам макромолекул, полученных при изучении свойств разбавленных растворов в различных  $\theta$ -растворителях [1].

Действительно, для одного полимера с помощью методов, описанных в гл. 12, можно подобрать несколько  $\theta$ -растворителей, для которых  $A_2 = 0$ . Согласно теории, в растворах во всех  $\theta$ -растворителях клубок должен иметь невозмущенные размеры, т. е. показатель в уравнении Марка, Хаувинка, Куна должен быть равен 0,5 (см. гл. 12). Эти два условия не всегда, однако, выполняются, в особенности, когда в качестве  $\theta$ -растворителя берут бинарную смесь жидкостей. Это объясняется избирательной сорбцией клубками макромолекул растворителя, который имеет большое сродство к полимеру. Например, клубок полистирола из смеси бензол-метанол избирательно поглощает бензол. Поэтому концентрация растворителя вне и внутри клубка может быть разной. Вне клубка растворитель может вести себя как идеальный, т. е.  $A_2 = 0$ , а внутри клубка растворитель не является идеальным. Поэтому клубок не находится в невозмущенном состоянии, т. е.  $a \neq 0,5$ .

Определение размеров макромолекул позволяет вычислить среднюю плотность полимера в клубке. Так, для фракции поли-2-винилнафталина с  $\bar{M}_w = 2,4 \cdot 10^5$  величина  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  составляет 400 Å и средняя плотность равна 0,017 г/см<sup>3</sup>. Поскольку парциальный удельный объем этого полимера в растворе  $\bar{v}_{2,ст} = 0,88$ , то сегменты полимерной цепи занимают лишь 1,5% объема клубка, остальной объем занимают молекулы растворителя [5]. Следовательно, объем набухшего клубка значительно больше суммы объемов всех его сегментов. Когда мы говорим о размере макромолекулы в растворе, то подразумевается размер «эффективной» сферы, в которую входит не только полимер, но и растворитель.

## 14.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

### 14.4.1. Явление двойного лучепреломления

Двойное лучепреломление – это явление, наблюдаемое при прохождении пучка света через оптически анизотропную среду\*. При этом происходит разложение падающего луча света на два луча, распространяющихся с разными скоростями и поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Двойное лучепреломление наблюдается при прохождении света через одноосные кристаллы, т. е. кристаллы с одной оптической осью, представляющей собой направление, в котором двойное лучепреломление отсутствует. К таким кристаллам относятся, например, кристаллы исландского шпата. Во всех остальных направлениях наблюдается разложение пучка света. Если световой пучок направлен перпендикулярно поверхности кристалла, то один из лучей продвигается без преломления, как в изотропной среде, а другой отклоняется в сторону. Первый луч называется обыкновенным, второй – необыкновенным, так как он не подчиняется обычным законам преломления. Если световой пучок направлен наклонно к грани кристалла исландского шпата, то пучок также распадается, и оба слагающих луча преломляются. При этом один луч (обыкновенный) подчиняется законам преломления, и его коэффициент преломления при любом угле падения равен 1,65 (для монохроматического натриевого света). Второй луч – необыкновенный, и его коэффициент преломления зависит от угла падения.

Двойное лучепреломление определяют по разности показателей преломления необыкновенного ( $n_e$ ) и обыкновенного ( $n_o$ ) лучей света:

$$\Delta n = n_e - n_o$$

В некоторых случаях, например в кристаллах исландского шпата, двойное лучепреломление непосредственно обнаруживается по пространственному расхождению пучков обыкновенного и необыкновенного лучей. Если пространственное расхождение пучков незаметно, то двойное лучепреломление можно обнаружить по различным поляризационным и цветовым явлениям.

Оптическая анизотропия среды может быть обусловлена анизотропией составляющих ее частиц (атомов или молекул) и характером их взаимного расположения. Так, молекула водорода оптически анизотропна, но в результате беспорядочного расположения молекул газообразный водород ведет себя как оптически изотропная среда. В большинстве случаев оптическая анизотропия тел является результатом

\* Оптической анизотропией называется явление распространения света в разных направлениях с разными скоростями.

усреднения, обусловленного хаотическим расположением составляющих их молекул. Однако под влиянием внешних воздействий возможна перегруппировка анизотропных элементов, приводящая к макроскопическому проявлению оптической анизотропии. Поэтому у многих тел, в частности у полимеров, при деформации можно наблюдать явление двойного лучепреломления.

Так, аморфные полимеры в отсутствии внешних воздействий оптически изотропны и не проявляют двойного лучепреломления. При деформировании во внешнем механическом поле они становятся оптически анизотропны и обнаруживают двойное лучепреломление. При одноосном растяжении (или сжатии) образец приобретает симметрию одноосного кристалла, оптическая ось которого совпадает с направлением нормального напряжения. Возникающее двойное лучепреломление является функцией растягивающего напряжения  $\sigma_n$  или относительной деформации  $\lambda$ :

$$\Delta n = \varepsilon \sigma_n \quad \Delta n = \gamma \lambda \quad . \quad (14.61)$$

Коэффициенты  $\varepsilon$  и  $\gamma$  называются коэффициентами оптической чувствительности по напряжению и деформации, а само явление возникновения двойного лучепреломления при деформировании полимера называется фотоупругостью или фотоэластическим эффектом.

#### 14.4.2. Двойное лучепреломление в растворах

Двойное лучепреломление в растворах полимеров проявляется только в тех случаях, когда последние подвергаются действию механического поля, например действию сдвиговых напряжений в ламинарном потоке. Это явление, получившее название *динамооптического эффекта Максвелла*, первоначально наблюдалось для жестких несимметричных коллоидных частиц или частиц суспензии. Приборы, в которых производятся измерения, называются *динамооптиметрами*.

Исследуемая текучая система помещается в зазор между двумя коаксиальными цилиндрами, один из которых подвижен, а другой вращается. В зазоре создается ламинарный поток. Вектор скорости направлен по касательной к потоку, вектор градиента скорости  $\dot{\gamma}$ , (или  $g$ ) – радиально (рис. 14.13).

Если жесткие частицы имеют сферическую форму, то двойное лучепреломление при течении не наблюдается. Но если частицы имеют асимметричную форму, то они ориентируются своими длинными осями в направлении потока. Направление ориентации должно было бы совпадать с вектором скорости, но ориентация всегда нарушается тепловым движением. Поэтому направление преимущественной ориентации частиц составляет с направлением потока некоторый угол  $\phi_m$ , называемый *углом ориентации*, или *углом гашения* (см. рис. 14.13).

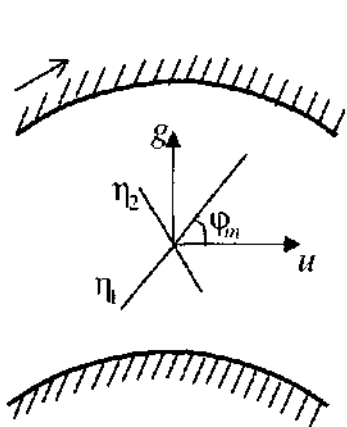


Рис. 14.13. Векторы скорости поступательного движения частиц и градиента скорости при динамооптических измерениях.

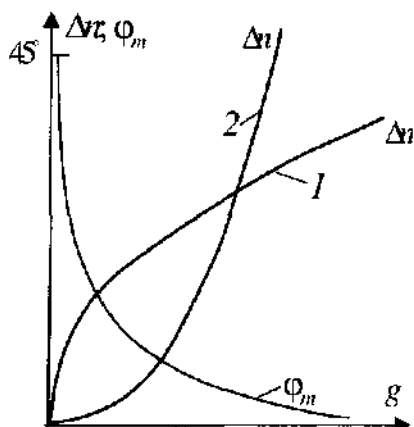


Рис. 14.14. Зависимость двойного лучепреломления и угла гашения от градиента скорости для жестких (1) и гибких (2) макромолекул.

Возникающее при ориентации жестких частиц двойное лучепреломление вызвано двумя причинами: собственной оптической анизотропией частиц, обусловленной различными показателями преломления самой частицы в разных направлениях, и анизотропией формы, которая проявляется в тех случаях, когда средний показатель преломления несферической частицы отличается от показателя преломления окружающей среды.

Двойным лучепреломлением в потоке обладают концентрированные и разбавленные растворы полимеров. Для концентрированных растворов это было детально изучено Филипповым одновременно с исследованием их реологических свойств. Двойное лучепреломление в потоке разбавленных растворов полимеров изучено Цветковым, Фрисман и др.

Длинные цепные макромолекулы, находящиеся в разбавленном растворе в более или менее свернутой форме, в ламинарном потоке не только ориентируются, но и деформируются. Из экспериментальных данных следует, что при больших напряжениях сдвига эффект Максвелла в растворах полимеров в основном вызван деформацией макромолекул. При малых напряжениях сдвига он может быть следствием деформации и ориентации. Для выяснения причин, вызвавших двойное лучепреломление, следует рассмотреть зависимость  $\Delta n$  и  $\varphi_m$  от градиента скорости.

Зависимость  $\varphi_m = f(g)$  для цепных молекул качественно сходна с соответствующей зависимостью для жестких частиц: с возрастанием градиента скорости угол ориентации убывает от  $45^\circ$  до значений, близких к  $0^\circ$  (рис. 14.14). Зависимость  $\Delta n = f(g)$  для жестких частиц и гиб-

ких цепных молекул выглядит по-разному. Для жестких частиц, которые только ориентируются в потоке, кривые  $\Delta n = f(g)$  стремятся к насыщению (кривая 1 на рис. 14.14). Для растворов гибкоцепных полимеров при равенстве коэффициентов преломления полимера и растворителя при малых градиентах скорости эта зависимость прямолинейна, а при больших  $g$  выражается вогнутыми к оси ординат кривыми (кривая 2 на рис. 14.14). Подобная зависимость свидетельствует о деформируемости макромолекул в потоке, т. е. об их кинетической гибкости.

Величина  $\Delta n$  зависит не только от градиента скорости, но и от концентрации раствора и вязкости среды. Поэтому обычно экспериментальные данные, полученные при различных  $g$  и  $c$ , экстраполируют к нулевой концентрации и нулевому градиенту скорости и получают характеристическое значение двойного лучепреломления, или динамооптическую постоянную:

$$[\Delta n] = \left( \frac{\Delta n}{gc\eta} \right)_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \quad (14.62)$$

где  $\eta$  – вязкость среды;  $c$  – концентрация.

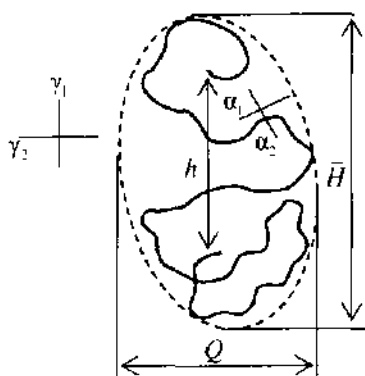


Рис. 14.15. Форма цепной молекулы, свернутой в статистический клубок.

Величина  $[\Delta n]$  определяется собственной анизотропией макромолекул и эффектом формы; при этом различают эффект макроформы и эффект микроформы.

*Собственная анизотропия* макромолекул характеризуется разностью главных поляризуемостей  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  (рис. 14.15). Она зависит от анизотропии сегментов и мономерных звеньев. Под *сегментной анизотропией* понимают разность поляризуемостей вдоль и поперек оси сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ). Мерой *оптической анизотропии мономерного звена* служит разность его поляризуемостей в параллельном и перпендику-

лярном направлениях к цепи ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ).

*Эффект макроформы* вызван асимметрией формы клубка, т. е. отклонением равновесной формы клубка от сферической. Поэтому  $\gamma_1 \neq \gamma_2$  и появляется оптическая анизотропия. Именно этот эффект отражает форму клубка и связан с так называемым *фактором формы*  $\bar{P} = \bar{H} / \bar{Q}$ , где  $\bar{H}$  и  $\bar{Q}$  – средние длина и поперечник клубка.

*Эффект микроформы* обусловлен анизотропным распределением сегментов внутри гауссова клубка.

Теория показывает, что характеристическое значение двойного лучепреломления раствора полимера является суммой трех эффектов: собственной анизотропии цепи  $[\Delta n]_c$ , эффекта макроформы  $[\Delta n]_f$  и эффекта микроформы  $[\Delta n]_k$ :

$$[\Delta n] = [\Delta n]_c + [\Delta n]_f + [\Delta n]_k \quad (14.63)$$

$$[\Delta n]_c = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta]_0 (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (14.64)$$

$$[\Delta n]_k = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2 [\eta]_0 M_0 S (L_2 - L_1)}{180\pi k T n_s^3 d} \quad (14.65)$$

Для любой эллипсоидальной гидродинамически непротекаемой макромолекулы независимо от того, является ли она гауссовой цепью или нет, анизотропия макроформы

$$[\Delta n]_f = \frac{(n_s^2 + 2)}{3} \cdot \frac{M}{120\pi d^2 k T} \cdot \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} [b_0 f_0 (L_2 - L_1)] \quad (14.66)$$

где  $[\eta]_0$  — характеристическая вязкость при  $g \rightarrow 0$ ;  $n_s$  и  $n_k$  — показатели преломления растворителя и полимера;  $d$  — плотность сухого полимера;  $M$  и  $M_0$  — молекулярная масса полимера и мономерного звена;  $S$  — число мономерных звеньев в статистическом сегменте;  $k$  — постоянная Больцмана;  $(L_2 - L_1)$ ,  $b_0$  и  $f_0$  — параметры, зависящие от фактора формы клубка  $P$ .

### Сегментная анизотропия

Из уравнений (14.64)–(14.66) следует, что при наличии эффектов макро- и микроформы, или одного из них, двойное лучепреломление растворов полимеров должно зависеть от показателя преломления растворителя, что экспериментально было подтверждено многими работами. Во всех случаях, согласно уравнениям (14.65) и (14.66), была получена параболическая зависимость  $\Delta n$  от  $n_s$  (рис. 14.16). Минимум параболы соответствует раствору, для которого эффект формы равен нулю. Получаемое при этом значение  $\Delta n$  определяется собственной анизотропией макромолекул полимера.

Таким образом, если двойное лучепреломление растворов полимеров измерять в растворителе, показатель преломления которого равен показателю преломления полимера, то эффекты макро- и микроформы отсутствуют, и из уравнения (14.64) можно рассчитать  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ . Для этого необходимо произвести экстраполяцию концентрационных зависимостей  $\Delta n$  и приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  на нулевую концентрацию, т. е. получить значения  $\Delta n$  и  $[\eta]_0$ .

Для растворов полимеров с гибкими цепями получил широкое распространение более простой метод, предложенный Петерлином.

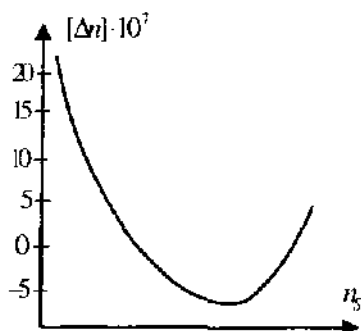


Рис. 14.16. Зависимость двойного лучепреломления от показателя преломления растворителя.

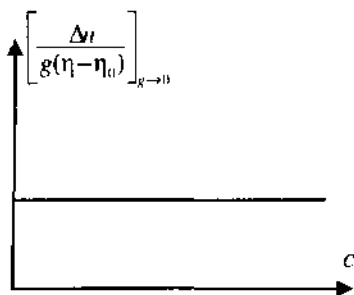


Рис. 14.17. Типичная зависимость  $\left[ \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0}$  от концентрации раствора.

По этому методу экспериментальные данные, полученные для растворов разных концентраций при  $g \rightarrow 0$ , откладывают в виде зависимости от концентрации величины *удельного двойного лучепреломления*

$\left[ \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0}$  (где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора и растворителя). Типич-

ный график такой зависимости приведен на рис. 14.17. Он представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс; из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, рассчитывают величину  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ .

### Эффект макроформы

Эффект макроформы может проявиться только в том случае, когда показатели преломления полимера и растворителя различаются. Характерной особенностью этого эффекта является его зависимость от молекулярной массы полимера, в то время как остальные два эффекта от  $M$  не зависят. Поэтому для расчета эффекта макроформы строят график зависимости экспериментально определенной величины  $[\Delta n]/[\eta]_0$  от  $M/[\eta]_0$  для ряда фракций одного полимера в определенном растворителе (рис. 14.18). Точки ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой равен  $[\Delta n]_f/M$ . Из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, можно определить сумму  $[\Delta n]_c$  и  $[\Delta n]_f$ . Зная  $[\Delta n]_f$ , по уравнению (14.66) рассчитывают величины  $b_0$ ,  $f_0$  и  $(L_2 - L_1)$ , а затем по соответствующим уравнениям – фактор формы  $P$ . Параметр  $P$  может изменяться в широких пределах – от  $P \approx 2$  для гауссовых клубков до  $P \approx 20$  для жестких палочкообразных молекул.



### Эффект микроформы

Как следует из рис. 14.18, прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный  $([\Delta n]_c + [\Delta n]_s)/[\eta]_0$ . Следовательно, если нам известны суммарное значение  $[\Delta n]$  и величина сегментной анизотропии  $[\Delta n]_c$ , которую определяют в отдельных опытах для растворов этого же полимера так, как это описано выше, то мы можем определить эффект микроформы  $[\Delta n]_s$ . Он

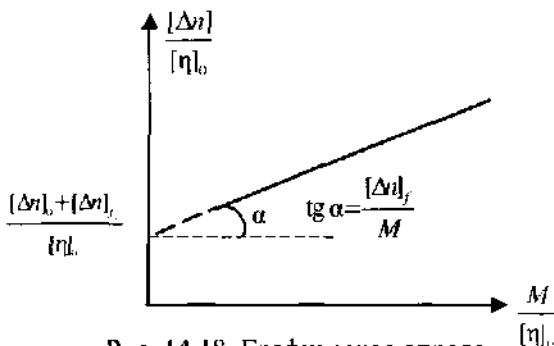


Рис. 14.18. Графическое определение эффекта макроформы.

также не зависит от молекулярной массы и для гибкоцепных полимеров очень мал. Поэтому им обычно пренебрегают. В противоположность этому для цепей с большой равновесной жесткостью этот эффект очень существен.

### 14.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ГИБКОСТИ (ЖЕСТКОСТИ) ЦЕПИ ПОЛИМЕРА

Равновесную гибкость цепи оценивают двумя параметрами:  $\sigma = (\bar{h}_\theta^2)^{1/2} / (\bar{h}_{св}^2)^{1/2}$  [где  $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$  и  $(\bar{h}_{св}^2)^{1/2}$  — среднеквадратичные расстояния между концами макромолекулы в  $\theta$ -растворителе и при свободном вращении] и термодинамическим сегментом Куна  $A$  (см. гл. 2).

Для вычисления  $\sigma$  экспериментально определяют размер макромолекулы в  $\theta$ -растворителе так, как это описано в п. 14.3, и относят его к теоретически рассчитанному значению  $(\bar{h}_{св}^2)^{1/2}$ . Зная  $\bar{h}_\theta^2$ , можно считать сегмент Куна по уравнению:

$$A = \bar{h}_\theta^2 / L \quad (14.67)$$

где  $L$  — контурная длина полностью распрямленной цепи.

Сегмент Куна рассчитывают также на основании данных по сегментной анизотропии ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), определенной методом двойного лучепреломления в потоке.

Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , как мы видели, не зависит от молекулярной массы полимера и является характеристикой микроструктуры цепи. Она связана с величиной анизотропии мономерного звена простым соотношением:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = s(a_{\parallel} - a_{\perp}) \quad (14.68)$$

где  $s$  — число звеньев в сегменте.

Из уравнения (14.68), зная  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  и  $s$ , можно определить анизотропию мономерного звена  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ . Однако обычно эту величину рассчитывают на основании известных данных по поляризуемости валентных связей. В зависимости от природы этих связей вдоль цепи и в боковых заместителях величина  $a_{\parallel}$  может быть больше или меньше  $a_{\perp}$ , поэтому их разность может быть положительной или отрицательной величиной (табл. 14.1). Так, введение в качестве заместителей ароматических колец или групп  $\text{ONO}_2$  приводит к отрицательным значениям  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ . Знак  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  определяет знак сегментной анизотропии, которая также может быть положительной или отрицательной.

Таблица 14.1. Анизотропия сегмента  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , мономерного звена  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  и жесткость макромолекул некоторых полимеров

| Полимер                   | Растворитель  | $(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}, \text{см}^3$ | $(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{25}, \text{см}^3$ | $s$ | $A, \text{\AA}$ |
|---------------------------|---------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----|-----------------|
| Полидиметилсилоксан       | Бензин        | +4,7                                                | 0,96                                                      | 4,9 | 14,0            |
| Полиэтилен                | Ксилол        | +50                                                 | +7,3                                                      | 7,0 | 20,8            |
| Полиизобутилен            | Бензол        | +50                                                 | +8,2                                                      | 6,0 | 18,3            |
| Полистирол (атактический) | Бромформ      | -145                                                | -18,0                                                     | 8,0 | 20,0            |
| Полиметилфенилсилоксан    | Бензин        | -66                                                 | -13,5                                                     | 4,9 | 14,0            |
| Этилцеллюлоза             | Тетрахлорэтан | 430                                                 | 21                                                        | 20  | 200             |
| Нитрат целлюлозы          | Циклогексанон | -300                                                | -18                                                       | 16  | 200             |

Зная  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  и  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ , по уравнению (14.68) можно рассчитать число звеньев в сегменте  $s$ , т. е. оценить жесткость цепи. Для жесткоцепных макромолекул, когда проявляется эффект микроформы, параметр  $s$  может быть рассчитан по уравнению (14.65).

Из таблицы следует, что сегментная анизотропия может меняться в очень широких пределах. Небольшие значения  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , как правило, характеризуют небольшую равновесную жесткость цепи. Величины  $s$  и  $A$  в этом случае невелики: для полимеров, обладающих равновесногибкими цепями,  $A$  составляет 14–20 Å.

Большое значение  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  может быть обусловлено либо большой величиной  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ , либо большим значением  $s$ , т. е. большой жестко-

стью цепи. Так, значение  $(a_{||} - a_{\perp})$  для этилцеллюлозы сравнительно невелико, а  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  — очень большая величина. Поэтому  $A = 200 \text{ \AA}$ . Такие значения  $A$  характерны для умеренно жестких полимеров, к которым относятся целлюлоза и ее эфиры. Как видно из табл. 2.1, существуют полимеры, равновесная жесткость которых значительно больше ( $A = 1000\text{--}2400$ ).

Равновесная жесткость цепи зависит от природы растворителя. Впервые в отчетливой форме это было показано Фрисман с сотр., которые изучали оптическую анизотропию растворов ряда полимеров в различных растворителях, обладающих одинаковым показателем преломления. Они обнаружили, тем не менее, разные величины и знаки сегментной анизотропии, т. е. разную жесткость [6]. В настоящее время показано, что величина сегмента Куна ряда полимеров может значительно изменяться в зависимости от взаимодействия с растворителем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964. 720 с.
2. Рификов С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., изд-во АН СССР, 1963. 335 с.
3. Методы исследования полимеров. Под ред. П. Аллена. Пер. с англ. Под ред. А.Н. Праведникова. М., Издательство, 1961. 335 с.
4. Шатенин А.И. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения полимеров. М.—Л., «Химия», 1964. 188 с.
5. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., «Наука», 1973. 350 с.
6. Фрисман Э.В., Дидиваян А.К. Высокомол. соедин., 1966, т. 8, № 8, с. 1359—1363.

# СТРУКТУРА РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные изделия часто формируют из растворов или студней, структура которых в значительной степени определяет структуру формируемого изделия (волокна, пленки, покрытия и т. д.). Поэтому изучение структуры раствора не менее важно, чем изучение структуры самого полимера.

К изучению структуры растворов полимеров следует подходить с тех же позиций, что и к структуре жидкостей и жидких растворов низкомолекулярных веществ (НМВ), когда основную информацию получают на основании малоуглового рентгеновского рассеяния, релеевского рассеяния света, измерений вязкости и диэлектрической релаксации, с помощью ядерного магнитного резонанса, термодинамических исследований, ИК-спектроскопии и т. д.

При использовании всех этих методов было показано, что при смешении двух жидкостей происходит изменение структуры каждой из них. Это особенно ярко проявляется в случае наиболее структурированной жидкости — воды, структура которой может упорядочиваться или разупорядочиваться, например при внесении в нее различных ионов. При этом изменяется трансляционное движение молекул воды и время релаксации  $\tau$  [1]. Аналогичные явления наблюдаются в водно-спиртовых растворах. При большом содержании воды в растворе сохраняется в основном структура последней, в которую сравнительно легко внедряются молекулы спирта. Введение молекул воды в спирт меняет его структуру, а в средних областях концентрации образуются структуры, состоящие из молекул обоих компонентов.

Изменение структуры компонентов происходит и в неводных растворах. При этом в зависимости от степени сродства между компонентами наблюдаются явления преимущественного взаимодействия между разнородными молекулами (сольватация) или однородными (ассоциация). И то, и другое приводит к изменению подвижности и времени релаксации. Таким образом, сольваты и ассоциаты — это элементы структуры раствора, так же как флуктуации концентрации, являющиеся их зародышами.

## 15.1. СОЛЬВАТАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

### 15.1.1. Методы определения толщины сольватного слоя

Сольватацию в растворах полимеров начали изучать очень давно, когда еще эти растворы считали лиофильными коллоидами. На основа-

нии изучения осмотического давления и вязкости разбавленных растворов полимеров исследователи пришли к выводу о существовании полимолекулярных сольватных слоев вокруг полимерных мицелл. По

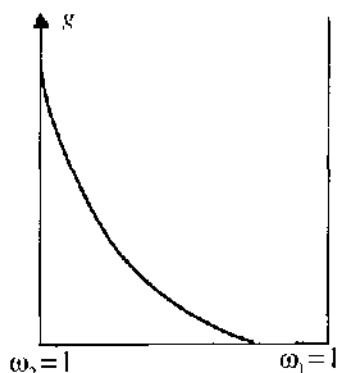


Рис. 15.1. Зависимость интегральных теплот разбавления от массовой доли растворителя в растворе, который добавляют.

расчетам некоторых авторов, количество растворителя, находящегося в сольватном слое, превышало общее его количество в системе. Такие абсурдные выводы связаны с тем, что примененные методы в принципе не могли дать ответа на вопрос о количестве прочно связанного растворителя с полимером.

Оценить количество связанного растворителя, т. е. растворителя, сольватирующего полимер, можно с помощью ряда методов, которые дают информацию либо о прочности связи, либо о подвижности молекул. Это — методы термохимии (измерение теплот растворения и теплоемкости), изучение сжимаемости и диэлектрической релаксации, ядерный магнитный резонанс и т. д.

**Определение теплот разбавления или сорбции.** Определение интегральной теплоты растворения (см. гл. 11) полимера в большом количестве растворителя не может дать ответа на вопрос о толщине сольватного слоя, так как неизвестно, скольким молекулам поглощенного растворителя отвечает измеренный тепловой эффект. Это можно сделать, определяя интегральные теплоты разбавления или теплоты сорбции.

Первый способ, впервые примененный Родевальдом [2] и широко использованный Думанским с сотр. [3], состоит в измерении интегральных теплот разбавления  $q$  предварительно приготовленных растворов полимеров, содержащих различные массовые доли  $\omega_1$  того же растворителя. По мере увеличения  $\omega_1$  в предварительно приготовленном растворе число непрореагировавших с ним функциональных групп полимера уменьшается. Поэтому интегральная теплота разбавления уменьшается до нуля (рис. 15.1).

Растворитель, взаимодействующий с полимером с выделением тепла, — это «связанный» растворитель, остальное количество поглощенного полимером растворителя взаимодействует с ним без теплового эффекта — это «свободный» растворитель.

Второй способ, предложенный Каргиным и Папковым [4], состоит в измерении сорбции на полимере растворителя из его растворов в жидкости, с которой этот полимер практически не взаимодействует, например сорбции нитратом целлюлозы (НЦ) ацетона из его смеси с пентаном. Предварительно устанавливают, что *n*-пентан практически не

сорбируется полимером и теплота смачивания очень мала ( $\approx 1,25$  Дж/кг). Снимают изотермы сорбции ацетона на НЦ и параллельно измеряют теплоту сорбции на НЦ ацетона из растворов тех же концентраций. Следовательно, известно, скольким молекулам поглощенного растворителя отвечает измеренный тепловой эффект. Было показано, что 1 г НЦ энергетически прочно связывает 0,473 г ацетона. Авторы предположили, что молекулы ацетона сорбируются группами  $\text{ONO}_2$  НЦ\*. Учитывая, что НЦ, использованная в работе, содержала 11,5%  $\text{N}_2$ , они показали, что на каждую группу  $\text{ONO}_2$  приходится 1 молекула ацетона. Следовательно, образуется мономолекулярный сольватный слой.

Метод сжимаемости растворов к полимерам был применен Пассинским [5]. Известно, что жидкости и жидкие растворы обладают сравнительно небольшой сжимаемостью, которая тем меньше, чем больше давление, под которым находится жидкость. В среднем для целого ряда жидкостей при давлении 1200 МПа коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_t$  составляет 6–7% коэффициента сжимаемости при атмосферном давлении.

Ионы и даже диполи создают электрические поля огромной напряженности, которые эквивалентны очень большим давлениям, рассчитываемым по уравнению

$$P_{\text{дип}} = \frac{\epsilon' - 4}{4\pi\epsilon'^2} \cdot \frac{\mu^2}{r^6} \quad (15.1)$$

где  $\mu$  – дипольный момент;  $\epsilon'$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $r$  – расстояние от диполя.

Из уравнения (15.1) следует, что  $P_{\text{дип}}$  резко убывает с увеличением  $r$ :

|                                    |      |      |      |     |
|------------------------------------|------|------|------|-----|
| $r, \text{\AA}$ .....              | 1    | 3    | 5    | 10  |
| $P_{\text{дип}}, \text{МПа}$ ..... | 7900 | 97,5 | 12,6 | 0,8 |

В непосредственной близости от диполя давление электрического поля очень велико, и поэтому слой жидкости, прилегающий к диполям, сильно сжат. Коэффициент сжимаемости  $\beta_t$  этого слоя должен быть значительно меньше  $\beta_0$  самой жидкости. По мере удаления от диполя давление поля уменьшается, и величина  $\beta_t$  должна возрастать. Вследствие большой крутизны кривой зависимости  $P = f(r)$  реальную сольватную сферу с изменяющимся коэффициентом сжимаемости приближенно можно заменить эффективным несжимаемым сольватным объемом, находящимся в непосредственной близости от диполя, и предположить, что вне этого объема коэффициент сжимаемости жидкости имеет нормальное значение  $\beta_0$ .

\* Это предположение не совсем правильно, так как молекулы ацетона могут поглощаться и группами ОН не полностью этерифицированной целлюлозы.

Если  $\alpha$  — доля растворителя, находящегося в несжимаемом сольватном слое, то  $(1 - \alpha)$  — доля остального растворителя («свободного»). Тогда  $\beta_r = \beta_0(1 - \alpha)$  и

$$\alpha = (1 - \beta_r/\beta_0) \quad (15.2)$$

Если в 100 г раствора содержится  $m$  г растворенного полимера и  $(100 - m)$  г растворителя, то количество несжимаемого растворителя выразится произведением  $(100 - m)(1 - \beta_r/\beta_0)$ . Отсюда количество растворителя (в г), связанного одним граммом растворенного вещества, составит:

$$h = \frac{(1 - \beta_r/\beta_0)(100 - m)}{m} \quad (15.3)$$

Величина  $h$ , экстраполированная на бесконечное разбавление и отнесенная к 1 молю вещества, была названа числом сольватации  $S$ . Для эфиров целлюлозы  $S$  немногим больше единицы; для систем, в которых между молекулами растворителя и группами полимера (ОН, СООН, СО и др.) возможно образование водородных связей,  $S = 2-4$ ; для растворов полибутадиена в  $\text{CCl}_4$   $S = 0$ .

**Метод диэлектрической релаксации (ДР)** для определения толщины сольватных слоев впервые был применен Маринеско [6], который исходил из простого предположения о том, что подвижности молекул связанного и свободного растворителя должны различаться. Если диполи растворителя прочно удерживаются в сольватном слое, они как бы закреплены и менее подвижны. Поэтому диэлектрическая проницаемость раствора меньше  $\epsilon'$  чистого растворителя.

Общая удельная поляризация 1 мл раствора  $P_{1,2,3}$  может быть представлена аддитивной суммой трех слагаемых:

$$P_{1,2,3} = p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3 \quad (15.4)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — число граммов свободного и связанного растворителя;  $n_3$  — число граммов полимера, содержащихся в 1 мл раствора;  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  — их удельные поляризации, которые рассчитывают по уравнению:

$$p = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (15.5)$$

где  $d$  — плотность компонента.

Поляризация 1 мл раствора составляет:

$$P_{1,2,3} = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \quad (15.6)$$

где  $\epsilon'$  — диэлектрическая проницаемость раствора.

Если общее количество растворителя, содержащегося в 1 мл раствора  $S = n_1 + n_2$ , то

$$p_1(S - n_2) + p_2n_2 + p_3n_3 = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \quad (15.7)$$

Отсюда число граммов растворителя, связанного 1 г полимера ( $h$ ) равно:

$$h = \frac{n_2}{n_3} = \frac{p_1S + p_2n_2 + \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2}}{n_3(p_1 - p_2)} \quad (15.8)$$

Измерения были произведены в области высоких частот для водных растворов белковых веществ (гемоглобина, желатины и др.). Для свободной воды принимали  $\epsilon' = 81$ , для связанной –  $\epsilon' = 2,2$  ( $\epsilon'$  льда) и для полимера значение  $\epsilon'$  в твердом состоянии. Было показано, что значения  $h$  лежат в пределах от 0,5 до 2,5 г на 1 г полимера.

Впоследствии метод ДР был использован для изучения времени релаксации низкомолекулярных веществ (НМВ) в растворах полимеров [7, 8], для чего полярные НМВ помещают в неполярную матрицу, в качестве которой используют стеклообразный полистирол (ПС). В области температур от  $-120$  до  $-130^\circ\text{C}$  он не обнаруживает диэлектрических потерь. Поэтому появление дипольной релаксации в этой области температур и примененных частот может быть связано только с движением молекул НМВ. В результате таких исследований было установлено, что по мере увеличения содержания полярного компонента в матрице ПС время релаксации  $\tau$  дипольной поляризации увеличивается, достигает максимального значения и далее уменьшается. Экстремальный характер изменения  $\tau$  обусловлен конкурирующим влиянием двух факторов – ориентацией и ассоциацией молекул НМВ, что приводит к увеличению  $\tau$ , и разрушением структуры полимера, что способствует увеличению подвижности молекул НМВ и уменьшению  $\tau$ . Эти данные показывают возможность движения молекул НМВ в матрице полимера даже при очень низких температурах.

Различная подвижность связанного и свободного растворителя была убедительно показана методом ядерного магнитного резонанса [9].

### 15.1.2. Представления о сольватации в растворах полимеров

На основании изложенных выше работ в конце 30-х годов сложились представления о сольватации в растворах полимеров, которые можно сформулировать следующим образом. Часть растворителя, имеющегося в растворе, прочно энергетически удерживается полимером, составляя сольватный слой, или «связанный» растворитель. Остальная часть растворителя удерживается полимером значительно слабее и составляет «свободный» растворитель. Следовательно, в полимерных растворах наблюдается то же самое явление, на которое обращал внимание еще Д.И. Менделеев, изучая водные растворы спирта и серной кислоты. Он показал, что не вся вода одинаково прочно удер-



живается растворенным веществом, вследствие чего часть воды очень легко выделяется из растворов серной кислоты при 100°C, а небольшая часть удерживается серной кислотой даже при 300°C. В растворах спирта в воде образуются прочные гидраты состава  $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ , а вода, не вошедшая в состав гидрата, непрочно связана со спиртом «Сила, действующая в растворах, следовательно, имеет разную напряженность» [10].

Количество связанного растворителя тем больше, чем больше полярность функциональных групп полимера и их способность к образованию водородных связей. Так, для растворов НЦ оно составляет 31–43% от массы раствора. Для водных растворов поливинилового спирта или белков (там, где возможно образование сильных водородных связей) в сольватном слое может находиться до 60% воды (на 44 г ПВС – 72 г  $H_2O$ ). Это означает, что, например, в 40%-ных растворах полярных полимеров весь присутствующий растворитель оказывается связанным, а свободного растворителя вообще не существует. Он может появиться только при дальнейшем разбавлении.

Связанный растворитель отличается по свойствам от свободного. Он находится в более ориентированном, упорядоченном, более сжатом состоянии, чем свободный растворитель, и его молекулы менее подвижны.

Об ориентации молекул растворителя в сольватном слое свидетельствуют отрицательные значения парциальной энтропии смешения  $\Delta S_1$  (см. гл. 12), показывающие, что число способов расположения молекул НМВ в концентрированных растворах многих полимеров меньше, чем в чистом НМВ.

Ориентация молекул НМВ наблюдается и в очень разбавленных полимерных растворах, что доказано с помощью метода двойного лучепреломления в потоке. Этот метод позволяет оценить собственную оптическую анизотропию сегмента, являющуюся разностью поляризуемостей его в направлении, параллельном и перпендикулярном цепи ( $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ ).

Собственная оптическая анизотропия сегментов была рассчитана для многих полимеров, и долгое время считали, что она зависит от химического строения цепи, природы боковых заместителей и не зависит от природы растворителя и температуры. Фрисман с сотр. [11] на примере растворов различных полимеров убедительно показали, что значение и знак сегментной анизотропии зависят от температуры и термодинамического взаимодействия полимера с растворителем. Полученные результаты они объяснили возникновением ориентационного порядка молекул растворителя в непосредственной близости к цепи полимера. Было показано, что даже очень незначительная степень ориентации мо-

лекул растворителя вызывает существенное изменение в сегментной анизотропии.

Таким образом, в растворе любой концентрации, вплоть до бесконечного разбавления, имеется ближняя сольватация, т. е. полимер оказывает влияние на структуру ближнего окружения.

В литературе иногда дебатруется вопрос о фазовом состоянии связанного и свободного растворителя. Этот вопрос следует решать, исходя из термодинамического и структурного понимания фазы, данного в гл. 4. При температурах выше температуры кристаллизации растворителя или пластификатора и выше температуры фазового разделения раствор или пластифицированная система являются однофазными. В таких системах, несмотря на различия в подвижности и упорядоченности молекул связанного и свободного растворителя, они не представляют собой отдельных фаз. Более того, между связанным и свободным растворителем нет четкой границы, так как существует ближняя и дальняя сольватация: молекулы растворителя под влиянием теплового движения даже при постоянной температуре могут переходить в сольватный слой и выходить из него. Поэтому правильнее говорить о средней степени сольватации.

В области температур и составов, в которой происходит жидкостное расслаивание системы или кристаллизация растворителя (пластификатора), система полимер-НМВ является двухфазной.

## **15.2. АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ**

Отдельные изолированные макромолекулы могут присутствовать только в очень разбавленных растворах. При увеличении концентрации в результате флуктуации концентрации и взаимодействия возникают «рои» макромолекул, или ассоциаты, а сам процесс возникновения таких структурных образований называется ассоциацией \*.

Ассоциация – это обратимый процесс, и в отличие от агрегатов ассоциаты являются статистическими флуктуационными образованиями, обратимо образующимися и распадающимися. Способность полимера к ассоциации, степень ассоциации и время жизни ассоциатов зависят от ряда факторов: химического строения полимера и наличия групп, способных к диполь-дипольному взаимодействию или к образованию водородных связей, а также доступности этих групп; стеререгулярности макромолекул; природы растворителя; концентрации полимера в растворе; молекулярной массы полимера; температуры. Влияние этих факторов взаимосвязано и взаимобусловлено.

---

\* В литературе иногда применяют термин «мультимеризация».

Обычно принято считать, что ассоциация происходит в результате взаимодействия полярных групп или групп, способных к образованию водородных связей. Это, действительно, имеет место, когда полярный полимер находится в неполярном растворителе. Полимеры, содержащие группы, способные к образованию водородных связей, могут ассоциировать и в полярных растворителях и даже в воде. Так, в водных растворах поливинилловый спирт, полиэтиленоксид, полипропиленоксид ассоциируют. Но ассоциация наблюдается и у полимеров, не имеющих полярных групп, если они находятся в среде полярных растворителей. В этом случае между макромолекулами при ассоциации действуют дисперсионные силы. Примером может служить ассоциация полиэтилена в  $\alpha$ -хлорнафталине, полипропилена в различных растворителях. Если полярные группы полимера экранированы алкильными радикалами и менее доступны для взаимодействия, то степень ассоциации уменьшается.

Большое влияние на степень ассоциации оказывает природа растворителя, его термодинамическое качество по отношению к данному полимеру. Более прочные и долго живущие ассоциаты образуются в присутствии термодинамически плохих растворителей, когда контакты полимер-полимер становятся более вероятными, чем контакты полимер-растворитель. Но ассоциация возможна и в среде хороших растворителей, т. е. когда второй вириальный коэффициент положителен. Влияние природы растворителя можно проиллюстрировать следующими примерами. Так, Кратохвил [52] показал, что степень ассоциации поливинилхлорида в тетрагидрофуране и циклогексаноне примерно 0%, в бутилацетате — 15–20%, в амилацетате — 40%, в дихлорбензоле — 50%. Элиас приводит значения констант ассоциации полипропилена в бензоле — 82000, в толуоле — 10600, в четыреххлористом углероде — 800 и в трихлорэтилене — 230 условных единиц [53]. Таким образом, по мере ухудшения качества растворителя степень ассоциации возрастает и в среде очень плохих растворителей образуются уже гетерофазные необратимые агрегаты.

С увеличением концентрации раствора и молекулярной массы полимера степень ассоциации возрастает. Чем больше молекулярная масса, тем меньше концентрация, при которой возникают ассоциаты.

Очень большое влияние на степень ассоциации оказывает температура. С изменением температуры и приближением ее к температурам фазового разделения, т. е. к бинодали или к кривой ликвидуса, степень ассоциации всегда возрастает. Это было спектроскопически показано для растворов полиоксипропилендиола в воде и *n*-гексане, расслаивающихся по жидкостному механизму [58].

При охлаждении растворов кристаллизующихся полимеров наблюдается превращение ассоциатов в более крупные частицы, пред-

ставляющие собой гетерогенные зародыши новой кристаллической фазы. Это было впервые обнаружено для растворов полиэтилена в ксилоле [54] и декалине [55]. Так, в работе [54] было обнаружено, что при нагревании кристаллической суспензии полностью закристаллизованного при 70°C полиэтилена до 98°C мутность исчезает, но полного растворения полимера не происходит вплоть до 105°C. Авторы высказали предположение, что в растворе остаются жизнеспособные нерастворенные частицы, являющиеся центрами кристаллизации при повторных охлаждениях. Поэтому скорость изотермической кристаллизации при 90°C растворов ПЭ зависит от температуры предварительного растворения  $T_s$ . Чем выше  $T_s$ , тем меньше скорость кристаллизации (она может изменяться в 10 раз). Эти гетерогенные частицы растут в растворе постепенно, поэтому при исследовании фазового равновесия растворов кристаллизующихся полимеров очень трудно получить равновесные кривые ликвидуса [56].

### **15.2.1. Методы изучения ассоциации в растворах полимеров**

Удобным методом обнаружения ассоциатов является метод определения молекулярной массы полимера. При наличии ассоциации часто наблюдаются очень высокие значения молекулярной массы, которые, по существу, отражают массу не молекулы, а ассоциата. Так, Моравец с сотр. показали, что молекулярная масса метилцеллюлозы в плохом растворителе может быть в 25 раз больше, чем в хорошем [12]. Аналогичные явления наблюдали и для каучуков [13]. Для изучения ассоциации применяют и другие методы.

**Электронная микроскопия.** Электронный микроскоп – это высоковакуумный прибор (см. гл. 3), в котором растворитель испаряется. Поэтому для изучения структуры растворов и студней полимеров применяют электронные микроскопы с замораживающим устройством или специальные способы препарирования объектов. Метод замораживания раствора был применен Рушером [14], который показал, что в очень разбавленных растворах некоторых полимеров (концентрация порядка  $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$ ) имеются отдельные макромолекулы, свернутые в шарики.

Однако при замораживании растворитель может кристаллизоваться, и это искажает результаты. Поэтому Каргиным с сотр. [15] было предложено применять стеклюющийся растворитель или растворитель с очень низкой критической температурой перехода жидкость–пар. В первом случае в качестве растворителя берется вещество с температурой стеклования выше комнатной, легко стеклющееся при охлаждении. Растворяют полимер в таком растворителе при повышенных температурах, а затем раствор резко охлаждают до температур ниже тем-

температуры стеклования растворителя. При этом получается однородное стекло, в котором заморожена структура исходного раствора полимера. Затем с этого стекла при помощи тонкой иглы делаются хрупкие сколы, поверхность которых исследуется методом реплик (см. гл. 3). В качестве стеклующихся растворителей были использованы канифоль, новолачные фенолоформальдегидные олигомеры и др.

Второй метод, разработанный впервые для препарирования биологических суспензий, предусматривает замену одного растворителя другим с более низкой критической температурой. Растворителем для исследуемых систем служили соединения с невысокой критической температурой, например пропан, этилен, аммиак и др. Растворитель конденсируется в капилляре, в который предварительно помещен полимер, и капилляр запаивается. Заполнение капилляра сжиженным растворителем проводят так, чтобы при последующем нагревании выше  $T_{\text{крит}}$  не происходило заметного увеличения объема системы. Запаянный стеклянный капилляр нагревают в специальной печи до температуры на 20–25°C выше критической температуры. При этом получается раствор полимера в газообразном растворителе. Затем конец капилляра отрезают и происходит «выстреливание» раствора полимера в газообразном растворителе на мишень, которой служит электронно-микроскопическая сетка с предварительно нанесенной подложкой.

С помощью этих методов было показано, что в растворах ряда полимеров с концентрацией 0,1–1% возникают ассоциаты, образованные из распрямленных цепей (рис. 15.2, см. вклейку). Однако и эти методы не лишены недостатков, так как при охлаждении, и в особенности вблизи критических температур самого растворителя, система полимер–НМВ может оказаться близкой к фазовому расслоению (см. гл. 10). Если это так, то наблюдаемая картина не отражает расположения макромолекул при обычных температурах. Кроме того, метод электронной микроскопии позволяет изучать растворы полимеров с концентрацией не более 3%. Более концентрированные растворы существующие электронные микроскопы не разрешают. Но студии полимеров в последние годы успешно изучаются с помощью специальных электронных микроскопов [16]. На рис. 15.3 (см. вклейку) приведена типичная микрофотография студии, на которой отчетливо видна пространственная сетка.

**Рассеяние видимого света (релеевское рассеяние)** было широко использовано для изучения структуры растворов НМВ Дебаем, Фабелинским, Шапароновым, Рождиной и др. На основании изучения интенсивности, деполаризации, а также спектрального состава рассеянного света получают информацию о размерах флуктуации, их анизотропии, о временах релаксации структур в растворах неэлектролитов и электролитов. В последние годы Ботерель и сотр. [17] детально исследо-

довали анизотропное рассеяние света жидкими углеводородами и их растворами, в которых была обнаружена взаимная ориентация (или корреляция) молекул.

Рассеяние света разбавленными растворами полимеров впервые было изучено Дебаем. Это положило начало развитию методов определения молекулярной массы полимеров и размеров макромолекул (см. гл. 14). Им же была развита теория критической опалесценции [18], которая позволяет оценить средние радиусы действия межмолекулярных сил в бинарных смесях низкомолекулярных жидкостей, а также в растворах полимеров. Дальнейшее развитие эта теория получила в работах Эскина и соотр. [19], Ври и Эскера [20].

Дебаем и Бикки впервые было изучено светорассеяние умеренно концентрированных растворов полистирола в бензоле [21]. Эти исследования были продолжены Бенуа [22], а также Тагер и Андреевой [23]. Зависимость избыточного релеевского рассеяния  $R''_{90}$  от концентрации для всех полимерных растворов, так же как для многих систем жидкость-жидкость [24], выражается экстремальными кривыми, типичный вид которых представлен на рис. 15.4. Для большинства растворов на кривых зависимости  $R''_{90} = f(\varphi_2)$  имеется более или менее размытый максимум; для растворов ПС в ароматических углеводородах максимум выражен резко.

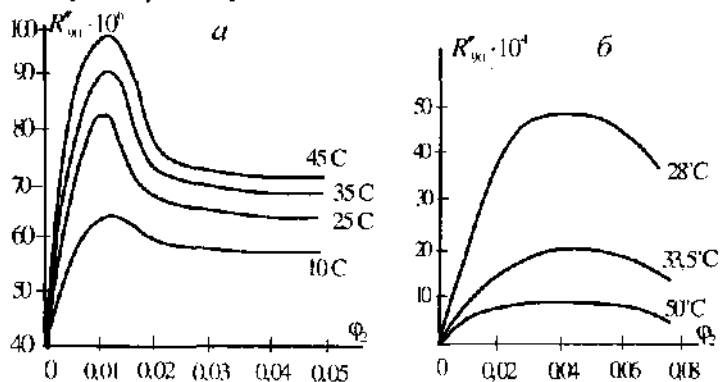


Рис. 15.4. Зависимость избыточного светорассеяния  $R''_{90}$  от объемной доли полимера в растворе:  
 а — ПС в хорошем растворителе — бензоле;  
 б — ПС в плохом растворителе — циклогексане.

Экстремальный характер концентрационной зависимости избыточного светорассеяния является следствием образования в определенной области составов наиболее крупных флуктуаций концентрации, размеры которых зависят от молекулярной массы полимера, температуры и качества растворителя.

Размер флуктуаций концентрации тем больше, чем хуже термодинамическое качество растворителя. Поэтому интенсивность светорассеяния раствора полистирола в плохом растворителе – циклогексане при комнатной температуре на два порядка больше, чем в хорошем растворителе – бензоле (см. рис. 15.4).

Если качество растворителя ухудшается при охлаждении, то  $R''_{90}$  растет при понижении температуры (ПС – циклогексан). В результате увеличения размера флуктуаций система расслаивается (ВКТР). Наоборот, если качество растворителя ухудшается при нагревании (ПС – бензол), то размеры флуктуаций увеличиваются при повышении температуры, в результате чего система расслаивается (НКТР).

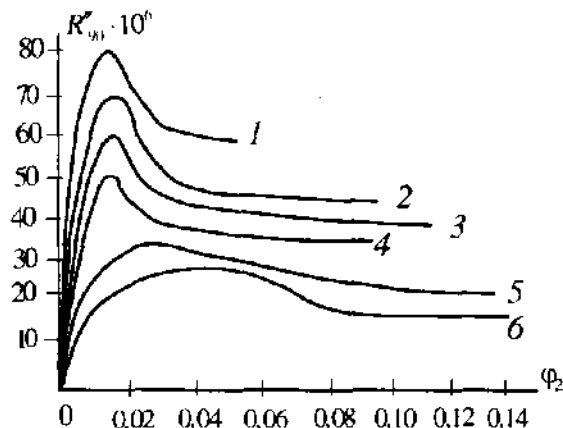


Рис. 15.5. Зависимость избыточного светорассеяния от объемной доли полимера – фракций ПС различной молекулярной массы в бензоле:

1 –  $M = 32 \cdot 10^5$ ; 2 –  $13 \cdot 10^5$ ; 3 –  $5 \cdot 10^5$ ; 4 –  $2,5 \cdot 10^5$ ; 5 –  $0,9 \cdot 10^5$ ; 6 –  $0,3 \cdot 10^5$ .

С увеличением молекулярной массы полимера максимум на кривых смещается в область меньших концентраций, и интенсивность избыточного светорассеяния возрастает (рис. 15.5). Это означает, что с увеличением молекулярной массы полимера уменьшается концентрация, при которой происходит структурообразование в растворе.

**Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами [25].** Рентгенографическим методом доказано наличие ближнего порядка для жидких металлов и их сплавов, для жидкостей с водородными связями и для жидких парафинов. Рентгеноструктурные исследования растворов полимеров проводят при очень малых углах. Основы метода были разработаны Дебаем, впоследствии метод был усовершенствован Кратким. На основании данных по угловой зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей определяют радиус инерции макромолекул. Этот метод был применен Чу [26] для изучения критической опалесценции растворов полимеров. Рентгеноструктурные исследования

концентрированных растворов полимеров весьма ограничены. Одной из немногих работ является работа Берри [27], который с помощью метода рассеяния рентгеновских лучей показал наличие ближнего порядка в концентрированных растворах жесткоцепного ароматического полимера. Он указывает, что с увеличением концентрации раствора наблюдается образование надмолекулярной структуры.

**Измерение вязкости.** Вязкость жидкостей тесно связана с их структурой. На это обращал внимание Кобеко [28]; взаимосвязь между вязкостью и структурой низкомолекулярных жидкостей отчетливо показана в работах Голика с соотр. [29]. Такая же взаимосвязь должна существовать и для растворов полимеров.

Имеются попытки связать характеристическую вязкость  $[\eta]$  со степенью ассоциации макромолекул. Однако выводы о возрастании или убывании степени ассоциации на основании значений  $[\eta]$  следует делать с большой осторожностью. Это связано с тем, что величина  $[\eta]$  зависит от геометрического расположения макромолекул в ассоциате. Так, если ассоциация происходит по типу «конец к концу» (рис. 15.6, а), то  $[\eta]$  возрастает, и она уменьшается при параллельном расположении макромолекул (рис. 15.6, б). При расположении частиц, подобном изображенному на рис. 15.6, в,  $[\eta]$  может не изменяться в процессе ассоциации [30]. Следовательно, величина  $[\eta]$  нечувствительна к ассоциации.

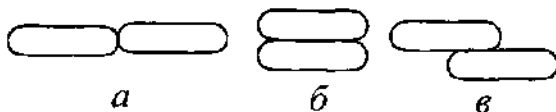


Рис. 15.6. Ассоциация удлиненных частиц:  
а — «конец к концу»; б — параллельное расположение частиц; в — промежуточный случай ассоциации.

Однако наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов очень чувствительна к изменению структуры растворов полимеров, что отчетливо было показано в работах Тагер и Древаля с соотр. и изложено в гл. 13. Повышение температуры или улучшение качества растворителя, способствуя разрушению структуры полимера, приводит к уменьшению вязкости системы. Чем ниже температура и чем хуже качество растворителя, тем более явно выражено структурообразование и тем больше вязкость. Структурно-чувствительными являются параметры активации вязкого течения (см. гл. 13).

Очень характерно изменение вязкости раствора в момент его расщепления, когда в однофазном растворе образуется новая фаза. Это происходит при приближении системы к бинадали как при изменении температуры, так и при изменении концентрации. Впервые это было показано при изучении температурной зависимости вязкости растворов низкомолекулярных жидкостей в области критических температур. Семенченко [31] и Дебай [32] обнаружили резкое возрастание вязкости с последующим спадом, т. е. на политерме вязкости наблюдается характерный «всплеск». Впоследствии такое же яв-



ление было обнаружено для растворов полимеров [33, 34] в области концентраций, отвечающих расслоению системы (рис. 15.7). Резкое повышение вязкости свидетельствует об интенсивно происходящих процессах структурообразования в растворе, а ее снижение – отвечает разделению системы на две фазы.

**Другие методы.** Недавно растворы ПС в бензоле были изучены с помощью метода магнито-оптического двойного лучепреломления [35]. На основании полученных результатов было сделано заключение о существовании в растворе оптически анизотропных диамагнитных агрегатов полимерных цепей.

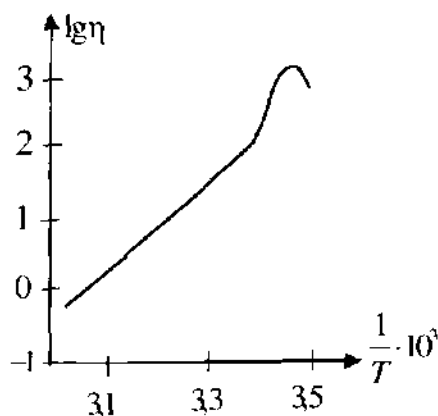


Рис. 15.7. Изменение вязкости растворов полимеров с температурой.

времена релаксации зависят от молекулярной массы полимера и составляют  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  с [37]. Для растворов гибких карбоцепных полимеров характерны времена релаксации  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  с и их независимость от молекулярной массы. Значения  $\tau$  отражают совместное кооперативное движение сегментов цепи и боковых групп. Диэлектрические потери, обусловленные этим типом движения, зависят от химической природы цепи полимера, ее стереорегулярности.

На времена релаксации растворов полимеров оказывает большое влияние вязкость растворителя и его термодинамическое качество. При прочих равных условиях время релаксации и разбавленных [37, 38], и концентрированных [39, 40] растворов полимеров в плохих растворителях больше, чем в хороших. Для разбавленных растворов это объясняется более плотной упаковкой молекулярных клубков, для концентрированных – это связано с образованием ассоциатов и более крупных надмолекулярных структур, размеры которых тем больше, чем хуже качество растворителя (см. гл. 13).

Большую информацию о подвижности структурных элементов дают методы диэлектрической релаксации, парамагнитного зонда [36], ядерного магнитного резонанса [9], с помощью которых можно оценить время релаксации (время корреляции), т. е. подвижность звеньев, молекулярных цепей и надмолекулярных структур. Диэлектрические потери, обусловленные движением макромолекулярных цепей как целого, наблюдаются в растворах жесткоцепных полимеров (полипептиды, полиалкилизотиоцианаты). В этом случае

### **15.3. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

Все, сказанное выше, несомненно, свидетельствует о том, что растворы полимеров, так же как и любые жидкие системы, не являются бесструктурными. В настоящее время сложились представления о структуре растворов полимеров, под которой понимают взаимное расположение молекул растворителя и полимера и конформации макромолекул. В очень разбавленных растворах могут находиться изолированные макромолекулы более или менее свернутой или спиральной конформации в той или иной степени набухшие в растворителе, молекулы которого ориентированы вблизи макромолекул.

В области больших концентраций, зависящих от молекулярной массы полимера, макромолекулы начинают соприкасаться друг с другом. Первоначально Бикки [40] предположил, что при этом они зацепляются друг за друга, образуя петли. Отсюда возникла концепция «зацеплений», широко используемая в различных теориях. Эта концепция близка к представлениям о перепутанных цепях в аморфных полимерах, которая признана неправильной. Ферри с сотр. [41] в серии работ экспериментально показали, что температурная зависимость вязкости и других реологических свойств растворов ряда полимеров противоречит модели Бикки. Ими были высказаны соображения об образовании в концентрированных растворах полимеров ассоциатов, простирающихся на сравнительно большие расстояния и возникающих не в результате геометрических переплетений, а в результате межмолекулярных лабильных контактов, легко смещающихся, что позволяет осуществляться течению. Фокс также считает, что молекулярные цепи не могут вести себя подобно веревкам, образующим петли, а при соприкосновении макромолекул должна иметь место обычная межмолекулярная ассоциация в результате контактов между макромолекулами [42]. Это близко к представлениям Лоджа о пространственных флуктуационных сетках, образующихся и разрушающихся под влиянием теплового движения [43].

Поскольку имеются экспериментальные доказательства существования ассоциатов даже в очень разбавленных растворах, то можно предположить, что флуктуационные сетки образуются не из макромолекул, а из предварительно возникших ассоциатов. Это находится в согласии с представлениями, развиваемыми Принсом с сотр. [44] для гелей, или студней полимеров. Они писали: «Аморфные полимерные сетки обычно рассматриваются как ансамбль беспорядочно связанных свернутых цепей. Реальная структура, однако, может быть значительно сложнее, и существование межмолекулярных взаимодействий может приводить к упорядочению сетки».

Плотность флуктуационной сетки зависит от качества растворителя. В среде растворителей плохого качества вероятность контактов полимер-полимер значительно больше, чем в среде хороших растворителей. Поэтому плотность ассоциатов и флуктуационной сетки в первом случае больше, чем во втором. Это приводит к значительно более высоким значениям светорассеяния и особенно вязкости растворов, которые всегда выше для растворов полимера в плохих растворителях, чем в хороших (см. гл. 13).

Вследствие флуктуационного характера сетки в растворе и ее непрерывного изменения под влиянием теплового движения ее трудно зафиксировать с помощью электронного микроскопа, что значительно проще сделать для студней, у которых сетка не имеет флуктуационной природы. Но если резко заморозить раствор и подвергнуть его лиофильной сушке (см. п. 18.3), то сетку можно зафиксировать. Таким путем Виноградов с сотр. [45] получили аэрогели и определили их удельную поверхность общепринятыми методами (см. гл. 18). Удельная поверхность аэрогеля, полученного из раствора ПС в хорошем растворителе, оказалась намного больше, чем образца, полученного из раствора в плохом растворителе.

Итак, при увеличении концентрации очень разбавленного раствора происходит переход от изолированных макромолекул к ассоциатам и к флуктуационной сетке, образование которой сопровождается резким возрастанием вязкости и уменьшением светорассеяния. По мере дальнейшего возрастания концентрации в результате увеличения числа контактов полимер-полимер сетка становится более плотной и упорядоченной, количество свободного растворителя уменьшается, весь растворитель становится связанным образовавшимися структурами полимера.

При добавлении растворителя к полимеру можно наблюдать все указанные этапы структурообразования в обратном порядке. При малом количестве растворителя происходит межструктурное и внутриструктурное набухание, одновременное разрушение структуры полимера и растворителя, образуется флуктуационная пространственная сетка, между элементами которой находятся тонкие, часто молекулярные сольватные слои растворителя, отличающиеся по своей структуре от чистого растворителя. По мере дальнейшего разбавления (если имеется неограниченное смешение) структура полимера продолжает разрушаться, освобождающиеся от межцепного взаимодействия группы полимерной цепи снова и снова взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя новые сольватные слои. Однако при любой степени разбавления одна функциональная группа полимера может удерживать не более 1–4 молекулы растворителя, т. е. 1 г полимера – около 0,5–2,5 г растворителя. Следовательно, например, в 0,1%-ном растворе на 0,1 г полимера приходится 0,05–0,25 г связанного растворителя, а весь остальной истинно растворенный растворитель является свободным.

Возникает естественный вопрос: что происходит при увеличении концентрации раствора с конформацией макромолекул? Очевидно, не может быть однозначного ответа на такой вопрос. Это зависит от природы полимера — от регулярности строения цепи, ее гибкости, способности полимера к кристаллизации.

Для кристаллизующихся полимеров, в кристаллах которых макромолекулы имеют спиральные или складчатые конформации (см. гл. 2 и 3), при увеличении концентрации полимера в растворе должен происходить переход клубок—спираль или клубок—складчатая конформация.

Очень гибкие макромолекулы эластомеров в блоке сохраняют конформацию гауссова клубка. Это было показано Флори, который проанализировал большой экспериментальный материал.

В последние годы для изучения конформации макромолекул в блоке применяют метод нейтронографии [46]. Для увеличения длины волны нейтронов их охлаждают с помощью жидких водорода или гелия. Их скорость при этом снижается, и длина волны  $\lambda$  возрастает примерно до  $10\text{\AA}$ . Будучи незаряженными частицами, нейтроны взаимодействуют главным образом с ядрами атомов, а не с электронами. При этом может происходить когерентное и некогерентное рассеивание нейтронов. Когерентное рассеивание значительно больше у дейтерия, а некогерентное — у водорода. Учитывая это, изучают растворы дейтерированного полистирола в недейтерированной матрице или, наоборот, растворяют недейтерированный полимер в дейтерированной матрице. Обычно готовят серию растворов дейтерированного полимера разной молекулярной массы, по возможности монодисперсных, и растворяют их в протонированном полимере, который служит разбавителем. Из зависимости интенсивности рассеяния света от молекулярной массы рассчитывают размеры макромолекул так же, как это делают в методе светорассеяния (см. гл. 14). Результаты изучения полистирола, например, этим методом показали, что макромолекулы в блоке имеют такую же конформацию, что и в  $\theta$ -растворителе, и описываются как гауссовы цепи.

Таким образом, при переходе от бесконечного разбавления к блоку конформация гибких макромолекул может изменяться или не изменяться, при этом степень порядка в их расположении возрастает.

Особенно большая упорядоченность должна наблюдаться в растворах жесткоцепных полимеров. Это было теоретически предсказано Флори еще в 1956 г. [47]. Он указывает, что беспорядочное расположение палочкообразных макромолекул, начиная с определенной концентрации раствора, вообще невозможно, и что при высоких концентрациях в растворе образуются анизотропные области, в которых оси частиц

преимущественно ориентированы. Теория предсказывает то же самое для полужестких цепей, моделируемых жесткими стержнями, соединенными гибкими связями. Растворы таких полимеров по предсказанию теории должны расслаиваться на две фазы, одна из которых должна быть изотропной, а другая анизотропной, аналогичной жидким кристаллам.

#### 15.4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ [49–51, 57]

Жидкокристаллическим называется такое состояние вещества, когда оно обладает структурой и свойствами, промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости. Такое состояние называют *мезоморфным* («мезос» – промежуточный). По анизотропии мезоморфные вещества близки к кристаллам, по подвижности (текучести) – к жидкостям.

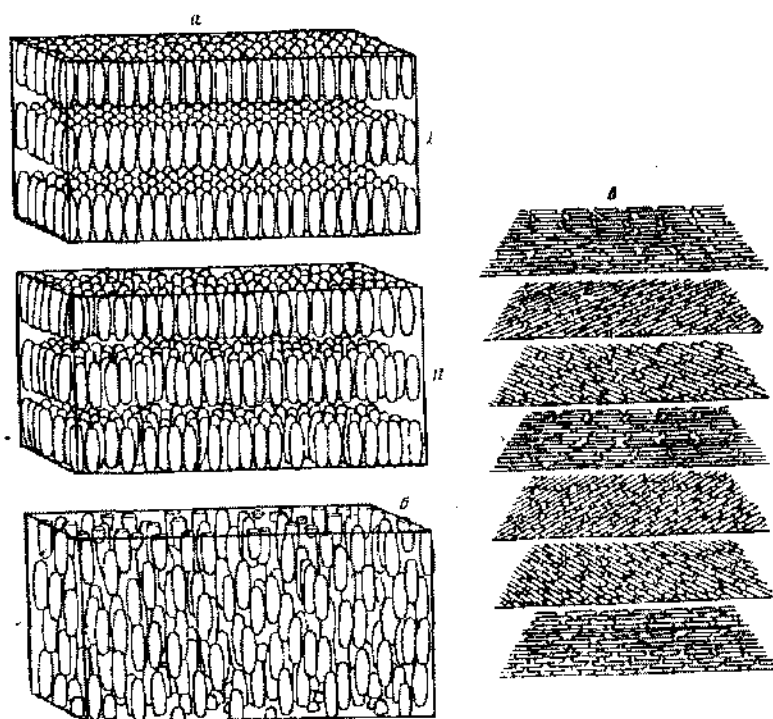


Рис. 15.8. Три типа жидких кристаллов:

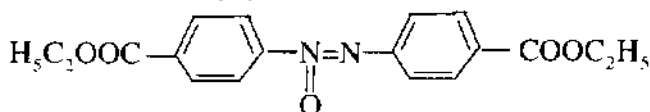
*a* – смектический с упорядоченным (I) и беспорядочным расположением молекул в слоях (II); *б* – нематический; *в* – холестерический.

В настоящее время известно около двухсот органических соединений, способных образовывать жидкие кристаллы. Обычно это

вещества, молекулы которых имеют удлиненную, а в некоторых случаях плоскую форму и содержат полярные группы.

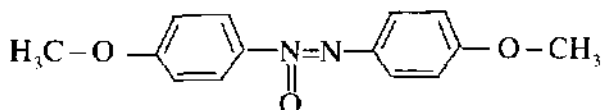
По признаку симметрии жидкие кристаллы делят на смектичские, нематические и холестерические.

**Смектичские жидкие кристаллы.** «Смегма» по-гречески означает мыло, следовательно, смектичское состояние – это состояние, свойственное многим мылам. По данным рентгеноструктурного анализа, смектичская фаза обладает сложным строением: в каждом слое оси молекул параллельны (рис. 15.8, *а*). При этом молекулы могут располагаться упорядоченно (рис. 15.8, *а, I*) или неупорядоченно (рис. 15.8, *а, II*). Классическим примером жидких кристаллов смектичского типа является этиловый эфир *n*-азоксибензойной кислоты



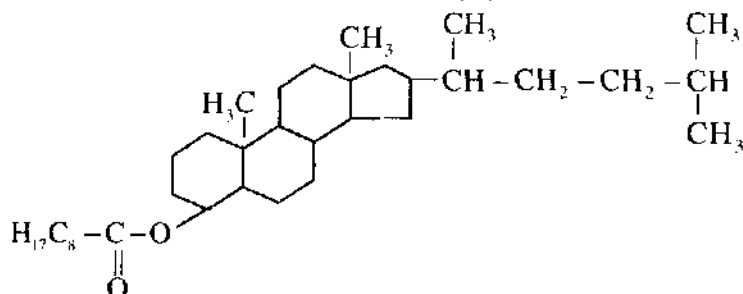
Твердые кристаллы этого эфира при 114°C плавятся и переходят в жидкие кристаллы смектичского типа, которые при 120°C превращаются в обычную изотропную жидкость.

**Нематические жидкие кристаллы.** «Нема» по-гречески означает нить. При рассмотрении таких веществ под микроскопом видны тонкие подвижные нити. В нематической фазе центры молекул распределены статистически, как в обычной жидкости, а оси молекул ориентированы параллельно друг другу (рис. 15.8, *б*). Жидкие кристаллы нематического типа образует, например, *n*-азоксианизол



Такие жидкие кристаллы существуют в области температур 116–136°C.

**Холестерические жидкие кристаллы** похожи на нематические, но в отличие от последних имеют винтообразную структуру. Жидкие кристаллы холестерического типа образуют эфиры холестерина:



Указанные типы мезофаз относятся к так называемым *термотропным жидким кристаллам*, образование которых осуществляется только при термическом воздействии на вещество (нагревание или охлаждение). Кроме этого существуют *лиомотропные* жидкие кристаллы, образующиеся при растворении ряда соединений в определенных растворителях.

Жидкокристаллическое состояние возможно и для высокомолекулярных веществ. Впервые это было обнаружено для многих белков, которые в организмах находятся в жидкокристаллическом состоянии. Впоследствии Флори предсказал возможность жидкокристаллического состояния для растворов жесткоцепных полимеров, и оно было обнаружено для растворов поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерфталамида. Вследствие большой жесткости цепей и сильного межмолекулярного взаимодействия такие полимеры очень плохо растворяются. Они растворяются в концентрированной серной кислоте или в диметилацетамиде в присутствии хлорида лития.

Для реализации жидкокристаллического состояния требуется выполнение следующих условий: молекулярная масса полимера должна достигнуть некоторого минимального значения; концентрация раствора должна также достигнуть определенного значения, при котором происходит разделение фаз; при этом более разбавленная фаза изотропна, более концентрированная фаза анизотропна и обладает жидкокристаллическим порядком. Такое разделение фаз сопровождается характерным изменением вязкости раствора,

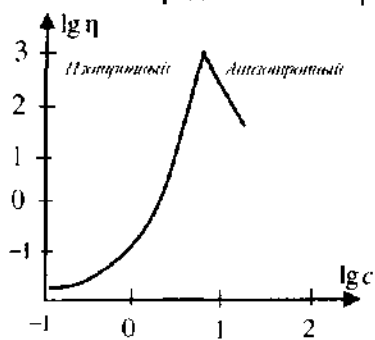


Рис. 15.9. Зависимость вязкости растворов поли-*n*-бензамида в диметилацетамиде (+3% LiCl) от концентрации.

впервые обнаруженным для подобных систем Папковым, Куличихиным и др. [50], а впоследствии Морганом с сотр. [51]. Из рис. 15.9 видно, что вязкость раствора с увеличением концентрации растет, достигает максимального значения и резко уменьшается в момент образования новой фазы. Эта зависимость аналогична представленной на рис. 15.7. «Всплеск» вязкости наблюдается всегда, когда жидкий раствор расслаивается на две фазы.

Морганом с сотр. показано, что в жидкокристаллическом состоянии в растворах могут находиться и другие ароматические полимеры, например полихлор-*n*-фенилен-2,6-нафталиндикарбоксиамид, поли-*n*-фенилен-2,5-пиридиндикарбоксиамид и др.

Жидкие кристаллы в растворах могут образовывать также полимеры, получающиеся из мономеров, находящихся в жидкокри-

сталлическом состоянии, например фенилметакриловые полиэфирные алкоксибензойных кислот, а также гребнеобразные полимеры, в боковых цепях которых содержатся длинные алифатические заместители, способные образовывать внутрицепную кристаллическую фазу.

Из полимеров, находящихся в растворах в жидкокристаллическом состоянии, в промышленности получают высокопрочные высокомолекулярные волокна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлова О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., изд-во АН СССР, 1957. 100 с.
2. Rodewald H. Z. Phys. Chem., 1897, v. 24, p. 208; 1900, v. 33, p. 593.
3. Думанский А.В., Меженский Я.Ф., Некряч Е.Ф. Коллоид. ж., 1947, т. 9, с. 355; 1955, т. 17, с. 168.
4. Каргин В.А., Папков С.П. ЖФХ, 1936, т. 7, № 4, с. 483-495.
5. Пасынский А.Г. ЖФХ, 1946, т. 20, с. 981; Коллоид. ж., 1949, т. 11, с. 67.
6. Marinesco. Koll. Z., 1932, Bd. 58, S. 285.
7. Davies M., Edwards A. Trans. Farad. Soc., 1967, v. 63, p. 2163; Davies M., Swain J. Trans. Farad. Soc., 1971, v. 67, p. 1637.
8. Борисова Т.И., Чирков В.М., Шевелев В.А. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 6, с. 1240-1247.
9. Маклаков А.И., Дериновский В.С. «Успехи химии», 1978, т. 47, № 2.
10. Менделеев Д.И. Основы химии. Изд. 10-е; Т. I. М.-Л., ГНТИ, 1931, 639 с.
11. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1359-1363; Frisman E.V., Dadivanjan A.K. J. Polymer Sci., 1967, C, № 16, p. 1001.
12. Morawetz H. J. Polymer Sci., 1954, v. 2, p. 133.
13. Поддубный И.Я. и др. ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 384.
14. Ruscher Ch. Paper to Intern. Symp. on Macromol. Chem. Prague, 1965, p. 359.
15. Каргин В.А., Факиров С.Х., Бакеев Н.Ф. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 885; Факиров С.Х. Дис. М., МГУ, 1966; Fakirov S., Kargin V.A., Bakeev N.F. Paper to Intern. Symp. on Macromol. Chem. Prague, 1965, p. 119.
16. Мальцева И.И., Слотимский Г.Л., Белавцева Е.М. Высокомол. соед., 1972, Б, т. 14, № 3, с. 204-206; Папков С.П. и др. Высокомол. соед., 1971, Б, т. 13, № 10, с. 720-722.
17. Botherel P. J. Coll. Interface Sci., 1968, v. 27, p. 529; Botherel P., Clement C. Maraval Compt. rend., 1967, v. 264, p. 258.
18. Debye P. Makromol. Chem., 1960, A, Bd. 35, S. 1-19.
19. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., «Наука», 1973. 352 с.
20. Vrij A., Esker M.W.J. van den. J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1972, v. 6, № 2, p. 513-525.
21. Debye P., Bueche A.M. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1423.
22. Benoit H., Picot C. Pure Appl. Chem., 1966, v. 12, p. 545.
23. Тагер А.А., Андреева В.М., Евсина Е.М. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1901-1906; Тагер А.А., Андреева В.М. J. Polymer Sci., 1967, C, № 16, p. 1145-1155; Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1968, А, т. 10, № 7, с. 1661-1671.
24. Роцина Г.П. «Современные проблемы физической химии». М., изд-во МГУ, 1970, № 5, с. 116-157.
25. Kratky O., Porod G. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1949, v. 68, p. 1106-1112.
26. Chu B. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 426.
27. Berry G.C. Disc. Farad. Soc., 1970, v. 49, p. 121.



28. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.—Л., изд-во АН СССР, 1952. 431 с.
29. Голик А.З. Укр. физ. ж., 1962, т. 7, с. 806; 1965, т. 10, с. 444.
30. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., «Наука», 1967. 398 с.
31. Семенченко В.К., Зорина Е.Д. ДАН СССР, 1950, т. 73, с. 331; 1951, т. 80, с. 903.
32. Debye P., Chu B., Woermann D. J. Polymer Sci., 1963, A, v. 1, p. 249.
33. Фрисман Э.В., Сюй Мао, Укр. физ. ж., 1962, т. 7, № 8, с. 915–921.
34. Тасер А.А., Древаль В.Е., Лабарова К.Г. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1593–1599.
35. Meeten G.H., «Polymer», 1974, v. 15, p. 187–188.
36. Александрова Т.А. и др. Высокомол. соед., 1976, Б, т. 18, № 5, с. 326–329.
37. Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П. Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, с. 73.
38. Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П. Коллоид. ж., 1973, т. 35, № 5, с. 957.
39. Бубнова Л.П., Бурштейн Л.Л., Штаркман Б.П. Высокомол. соед., 1974, А, т. 16, № 9, с. 2029–2035.
40. Bueche F. Physical Properties of Polymers. N. Y.—L., Interscience Publishers, 1962. 354 p.
41. Newlin T.E., Lovell S.E., Saunders P.R., Ferry J. D. J. Coll. Sci., 1962, v. 17, № 1, p. 10–25.
42. Fox T.G. In: Unsolved Problems in Polymer Science. Washington, 1962, p. 164–167.
43. Lodge A.S. Trans. Farad. Soc., 1956, v. 52, p. 120. Gonda J.H., Aartren J.J. van, Prins W.
44. Donkersoot M.C.A. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1967, v. 86, p. 321.
45. Виноградов Г.В., Тумкова Л.В. Высокомол. соед., 1969, А, т. 11, № 5, с. 951–961.
46. Kirste R.G., Kruse W.A., Schelten J. Makromol. Chem., 1973, Bd. 162, S. 299; Cotton Y.P. e. a. J. Polymer Sci., Polymer Simpos., 1973, № 42, p. 981–985.
47. Flory P.J. Proc. Roy. Soc., 1956, A, v. 234, p. 73–89.
48. Morgan P.W. Polymer Preprint, 1976, v. 17, № 1, p. 47–74.
49. Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. М., «Наука», 1966. 128 с; Stephen M.J., Straley J.P. Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, № 4, p. 617–704.
50. Панков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., «Химия», 1977. 240 с.
51. Шибанов В.П., Платэ Н.А. Высокомол. соед., 1977, А, т. 19, № 5, с. 923–972.
52. Kratochvil P. e. a. J. Polimer Sci., 1967, C, № 16(3), с. 1257–1267.
53. Elias N.G. In: Light Scattering from Polymer Solutions. Ed. by M.B. Huglin. London—N. Y., Academic Press, 1972, p. 397–415.
54. Blundell D.J., Keller A., Kovacs A.J. J. Polymer Sci., B, v. 4, p. 481–486.
55. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф., Факиров С.А., Волюнский А.Л. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 604–606.
56. Тасер А.А., Витков С.А., Андреева В.М., Тарасова Р.Н. Высокомол. соед., 1976, Б, т. 18, № 8, с. 592–595.
57. П. де Жен. Физика жидких кристаллов. М., «Мир», 1977. 400 с.
58. Тасер А.А. Высокомол. соед., 1972, А, т. 14, № 12, с. 2690–2707.
59. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Высокомол. соед., 1997 Б, т. 3, с. 1543–1556.
60. Abadal K., Dyre J., Hvihl S., Kramer O. Polymer Gels and Networks and Gels, 1993, v. 1, p. 5–17.
61. "Polymer Gels and Networks" ed. Y. Osada, A.R. Khokhlov. Marcel Dekker, Inc., 2002.

## ГЛАВА 16

### ПЛАСТИФИКАЦИЯ

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения и их химической модификацией, но и с созданием структур, обеспечивающих эти свойства. Одним из важных методов структурной модификации полимеров является *пластификация* – практический прием введения в полимеры различных жидкостей или твердых тел (*пластификаторов\**), улучшающих эластичность и морозостойкость материала, а также облегчающих их переработку. Физико-химическая сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости молекул и подвижности надмолекулярных структур, что и приводит к понижению температур стеклования и текучести, а также к изменению всех свойств материалов – прочности, диэлектрических потерь, хрупкости и т. д.

#### 16.1. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ И ТЕКУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Температуры стеклования и текучести пластифицированных систем определяют методами, описанными в гл. 6. Ниже приведены данные о влиянии пластификаторов на температуры стеклования и текучести полимеров, полученные dilatометрическим методом (рис. 16.1), на основании измерений деформации (рис. 16.2 и 16.3) и модуля упругости (рис. 16.4).

Температуры стеклования и текучести пластифицированных систем определяют методами, описанными в гл. 6. Ниже приведены данные о влиянии пластификаторов на температуры стеклования и текучести полимеров, полученные dilatометрическим методом (рис. 16.1), на основании измерений деформации (рис. 16.2 и 16.3) и модуля упругости (рис. 16.4).

Из приведенных данных следует, что по мере увеличения содержания пластификатора температура стеклования закономерно снижается. Это означает, что в присутствии пластификаторов материал сохраняет высокоэластические свойства при более низких температурах, чем непластифицированный полимер. При этом так же, как у самого

---

Поскольку в присутствии пластификаторов часто улучшаются эластические свойства полимерных материалов, их иногда называют *эластификаторами*. В резиновой промышленности, где эти вещества добавляют для повышения морозостойкости резины, их называют *антифризами* (предотвращающие замерзание). Если пластификаторы добавляют для снижения температуры текучести, т. е. для облегчения переработки полимеров, их часто называют *мягчителями*.

полимера, наблюдается частотная зависимость деформации и температуры стеклования. Чем больше частота, т. е. чем меньше время воздействия, тем выше температура стеклования пластифицированной системы.

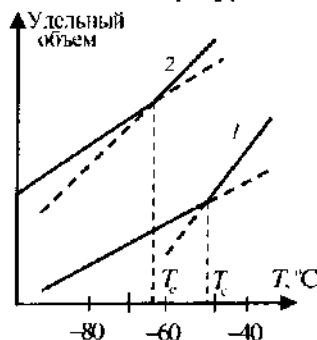


Рис. 16.1. Зависимость удельного объема от температуры для непластифицированного (1) и пластифицированного (2) натурального каучука [1].

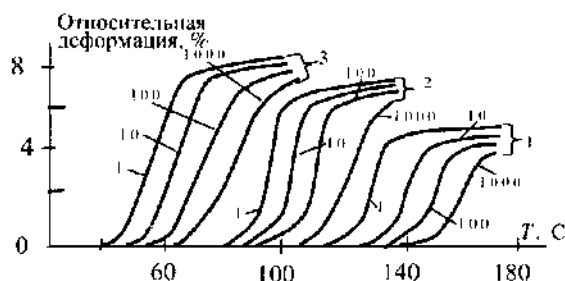


Рис. 16.2. Зависимость относительной деформации полиметилметакрилата от температуры (числа у кривых — частота деформации в Гц) [2]: 1 — непластифицированный образец; 2 — 10% пластификатора; 3 — 30% пластификатора.

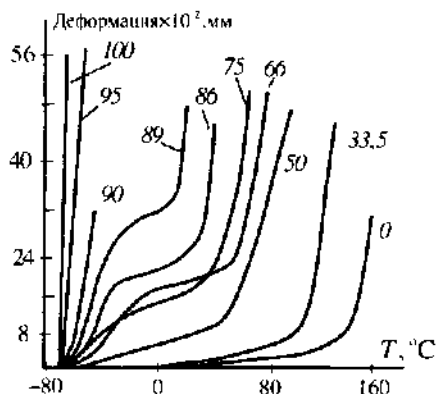


Рис. 16.3. Термомеханические кривые пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида (числа у кривых — содержание пластификатора в %) [3].

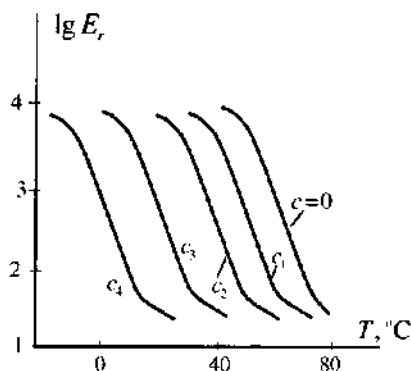


Рис. 16.4. Зависимость релаксационного модуля от температуры при разном содержании пластификатора ( $C_4 > C_1 > C_2 > C_1$ ) [4].

Из рис. 16.3 видно, что введение пластификатора вызывает также снижение температуры текучести, т. е. вся термомеханическая кривая смещается влево. Это понятно, так как вязкость полимера при введении в него менее вязкого компонента, как правило, понижается (см. гл. 13), и, следовательно, система способна течь при более низкой температуре.

Изменение  $T_g$  и  $T_f$  в зависимости от концентрации введенного пластификатора представлено на рис. 16.5. Из рисунка следует, что при небольшом содержании пластификатора температура стеклования снижается более резко, чем температура текучести, и разность  $T_f - T_g$  возрастает.

тает; при дальнейшем увеличении содержания пластификатора более резко снижается температура текучести, поэтому разность  $T_f - T_c$  уменьшается [6], т. е. сокращается область высокоэластического состояния.

В присутствии некоторых пластификаторов разность  $T_f - T_c$  сохраняется неизменной вплоть до определенной концентрации пластификатора, а затем также начинает уменьшаться. При определенном содержании введенного пластификатора разность  $T_f - T_c$  может стать равной нулю. Это означает, что  $T_f = T_c$ , т. е. пластифицированный образец ни при каких температурах не обладает высокой эластичностью. Температура его стеклования (она же  $T_g$ ) при этом может быть очень низкой, но выше этой температуры материал не эластичный, а текучий.

Отсюда следует, что в полимер следует вводить такое количество пластификатора, в присутствии которого не наблюдается уменьшения разности  $T_f - T_c$ . Обычно его концентрация составляет 20–30% от массы полимера.

Эффективность *пластифицирующего действия* количественно оценивается по разности между  $T_c$  пластифицированного и непластифицированного полимера —  $\Delta T_c$ . Чем больше эта разность, тем эффективнее пластификатор. Поскольку величина  $\Delta T_c$  зависит от количества введенного пластификатора (рис. 16.1–16.4), то эффективность пластификаторов следует сравнивать при одинаковом их содержании в полимере, правильнее всего — при одинаковых мольных или объемных долях компонентов,

Эффективность пластификатора тем больше, чем жестче цепь полимера. Так,  $T_c$  очень гибкоцепных полимеров лежит в области низких температур (см. гл. 6), и пластификаторы могут ее снизить всего на 10–20°C. Температура стеклования полярных полимеров, например нитрильных каучуков, под действием пластификаторов снижается на 30–40°C, и каучук становится более морозостойким.

Наиболее эффективное действие оказывают пластификаторы на полимеры с жесткими цепями. Как следует из табл. 16.1, в присутствии пластификаторов температура стеклования таких полимеров снижается на 100–120°C.

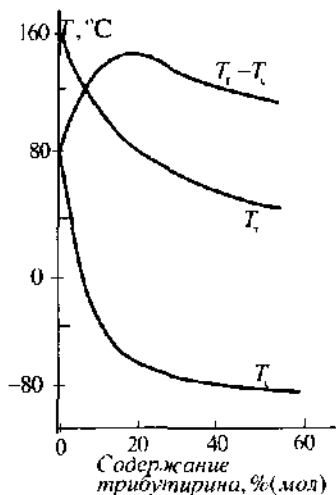


Рис. 16.5. Зависимость  $T_c$ ,  $T_f$  и  $(T_f - T_g)$  от состава для системы поливинилхлорид — трибутирин.

Таблица 16.1. Температуры стеклования некоторых пластифицированных полимеров [5]

| Полиметилметакрилат-дибутилфталат      |            | Поливинилхлорид-диоктилфталат          |            | Нитрат целлюлозы - дибутилфталат       |                 | Ацетат целлюлозы - диметилфталат       |                 |
|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|----------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|-----------------|
| концентрация пластификатора, % (масс.) | $T_g$ , °C | концентрация пластификатора, % (масс.) | $T_g$ , °C | концентрация пластификатора, % (масс.) | $T_g$ , °C      | концентрация пластификатора, % (масс.) | $T_g$ , °C      |
| 0                                      | 110        | 0                                      | 81         | 0                                      | Выше $T_{разл}$ | 0                                      | Выше $T_{разл}$ |
| 5                                      | 97         | 9.1                                    | 55         | 10                                     | 120             | 10                                     | 119             |
| 10                                     | 82         | 16.6                                   | 35         | 20                                     | 98              | 20                                     | 100             |
| 15                                     | 76         | 23                                     | 22         | 25                                     | 86              | 30                                     | 82              |
| 20                                     | 64         | 33.4                                   | -8         | 30                                     | 76              | -                                      | -               |
| 30                                     | 51         | 50                                     | -45        | 40                                     | 55              | -                                      | -               |

Введение пластификаторов в такие полимеры широко используют в промышленности для улучшения их эластических свойств. Классическим примером является пластифицированный поливинилхлорид, из которого изготовляют эластичные трубки или эластичную изоляционную обкладку для электрических проводов. При пластификации нитрата целлюлозы получают эластичный материал — целлулоид.

Введением пластификатора можно понизить  $T_g$  не только аморфных, но и кристаллических полимеров [7]. При этом снижается и температура текучести, которая определяет технологические и другие свойства полимеров, так как их очень часто перерабатывают в текучем состоянии. У ряда полимеров температура текучести очень близка к температуре разложения и даже превышает ее. Поэтому понижение температуры текучести с помощью пластификатора технологически очень выгодно.

Однако следует помнить, что температура стеклования является мерой теплостойкости пластических масс, которая в присутствии пластификатора ухудшается, т. е. материал размягчается при более низкой температуре и имеет суженный температурный интервал вынужденной эластичности. Поэтому, если полимерный материал в условиях эксплуатации должен находиться в твердом состоянии, следует избегать добавления пластификаторов или вводить их в очень ограниченных количествах. Таким образом, введение пластификатора, удобное технологу, может оказаться невыгодным для потребителя.

При изучении термомеханических свойств пластифицированных полимеров для получения правильных результатов большое значение имеет подготовка образцов. Обычно используют следующие способы:

1) предварительно взвешенный образец полимера набухает в парах растворителя; этот способ пригоден для летучих растворителей;

2) предварительно взвешенный образец полимера набухает в жидком пластификаторе; этот способ пригоден, если набухание протекает с измеримой скоростью и возможность растворения образца исключена;

3) предварительно точно отвешенные количества полимера и пластификатора механически смешивают при комнатной температуре и в специальных формах при повышенных температуре и давлении спрессовывают в таблетки; если полимер при повышенной температуре способен структурироваться, необходимо следить за тем, чтобы температура прессования была ниже температуры структурирования полимера.

В первых двух случаях концентрацию пластификатора в образце определяют по разности масс до и после набухания (массовые проценты пересчитывают на молярные и объемные). Для равномерного распределения пластификатора рекомендуется пластифицированные образцы нагревать в предварительно вакуумированных ампулах до 100–200°C (в зависимости от фазового состояния полимера и его способности к структурированию при нагревании).

## 16.2. СОВМЕСТИМОСТЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИМЕРАМИ

Пластификатор обычно вводят в полимер в жидком состоянии. Это, как правило, высококипящие, малолетучие жидкости. Пластификатор должен иметь высокую температуру кипения для того, чтобы в процессе переработки полимера и эксплуатации изделия он не испарялся. На практике в качестве пластификаторов широко применяются эфиры фталевой, себациновой, фосфорной и других кислот, ряд продуктов природного происхождения (каменноугольная смола, мазут, гудрон) и др. Можно применять и твердые вещества. Но их температура размягчения должна быть невысокой, чтобы в процессе переработки они расплавились или размягчались.

При проникновении жидкого пластификатора в фазу полимера может происходить молекулярное или коллоидное его диспергирование (см. гл. 10). Если пластификатор имеет сродство к полимеру, то происходит молекулярное диспергирование, т. е. самопроизвольно образуется истинный раствор пластификатора в полимере — полимер набухает в пластификаторе. Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, он самопроизвольно не проникает в полимер, т. е. набухания не происходит. Образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно неустойчивой и поэтому может расслаиваться. Расслаивание может происходить сразу же после смешения, но в большинстве случаев вследствие высокой вязкости системы расслаивание происходит медленно, иногда при хранении изделия, а иногда даже в процессе эксплуа-

тации. Внешне расслаивание проявляется, например, в выделении капелек пластификатора на поверхности изделия. Микроскопические капельки пластификатора, образующиеся в прозрачных изделиях, становятся центрами рассеяния света, и материал мутнеет.

При образовании истинного раствора пластификатора в полимере говорят об их *совместимости*. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, — это значит,

что он с ним совмещается. Коллоидное диспергирование означает отсутствие совместимости. Поскольку пластификатор вводят в количестве примерно 30% от массы полимера, то нет необходимости в неограниченном смешении пластификатора с полимером. Они могут смешиваться и ограниченно, т. е. полимер может только набухать в пластификаторе, но не растворяться. Однако количество введенного пластификатора должно соответствовать его истинной растворимости в полимере не только при температуре смешения, но и в широкой области температур, охватывающей температуры хранения и эксплуатации изделий. Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию насыщенно-

го раствора, т. е. *предел совместимости*, то весь избыток пластификатора как не совмещающийся выделится из системы в процессе переработки или при хранении и эксплуатации. Чтобы этого не произошло, при подборе пластификаторов следует руководствоваться теми же соображениями, что и при подборе растворителей, т. е. изучать диаграммы смешения полимера с пластификатором и термодинамическое сродство между ними. Методы исследования этих свойств описаны в гл. 10 и 11.

Типичная диаграмма смешения для системы полимер — пластификатор представлена на рис. 16.6 [8]. Из рисунка видно, что для всех изученных систем наблюдается верхняя критическая температура растворения (ВКТР), которая тем выше, чем больше размер алкильного радикала в молекуле эфира. Низшие фталаты совмещаются с полистиролом в очень широком диапазоне температур, высшие — в значительно более узком. Ниже 40°C система полистирол–дидецилфталат расслаивается при любом содержании полимера.

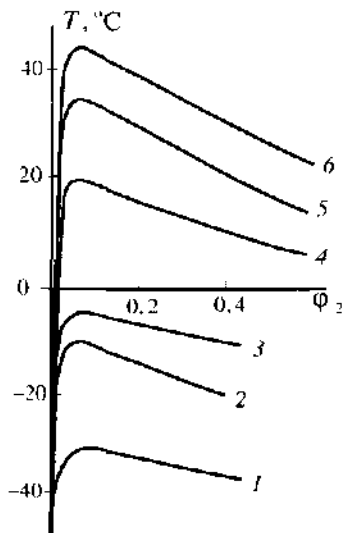


Рис. 16.6. Диаграммы состояния систем полистирол — фталаты: 1 — диметилфталат; 2 — дибутилфталат; 3 — диэкилфталат; 4 — диоктилфталат; 5 — динонилфталат; 6 — дидецилфталат.

Получение диаграмм смещения полимер–пластификатор является нелегкой экспериментальной задачей. Поэтому в ряде случаев определяют температуру фазового расслоения при какой-нибудь одной концентрации раствора, т. е. находят одну точку на кривой смещения [9]. Некоторые исследователи неправильно называют эту температуру критической температурой смещения. Критическая температура смещения – это температура, соответствующая максимуму или минимуму на кривой смещения. При большой крутизне кривых критическая температура смещения и фазовая температура расслоения при произвольной концентрации могут очень сильно различаться.

Расслоение системы полимер–пластификатор может быть вызвано также кристаллизацией последнего. В этом случае наблюдается диаграмма состояния, схематически представленная на рис. 10.6 в виде линии ликвидуса. В полимер следует вводить пластификатор в таком количестве, при котором он не выкристаллизовывается из смеси в широком диапазоне температур, охватывающем температуры хранения и эксплуатации.

Термодинамическое сродство пластификатора к полимеру принципиально можно оценивать с помощью любых методов, изложенных в гл. 11. Так, можно определить давление пара пластификатора  $p_1$  над пластифицированной системой и по уравнению  $\Delta\mu_1 = RT \ln(p_1/p_1^0)$  рассчитать величину  $\Delta\mu_1$ . На основании полученных зависимостей  $p_1/p_1^0 = f(\omega_2)$  можно рассчитать  $\chi_1$ , что сделано для многих пластифицированных систем. Такие данные систематизированы [10].

Можно определить давление набухания и по уравнению  $\Delta\mu_1 = -\pi_{\text{наб}} \bar{V}_1$  рассчитать  $\Delta\mu_1$ . Можно рассчитать вторые вириальные коэффициенты для пластифицированных систем. Чем больше абсолютное значение  $\Delta\mu_1$ , чем больше давление набухания и второй вириальный коэффициент, чем меньше  $\chi_1$ , тем лучшим растворителем для данного полимера является пластификатор. В присутствии такого пластификатора область устойчивых растворов сохраняется до более низких температур, т. е. ВКТР ниже.

Определение всех указанных параметров для пластифицированных систем значительно сложнее, чем для растворов полимеров в летучих маловязких растворителях. Особенно это относится к измерениям давления пара, которые требуют специальных монометров [11]. Для этой цели применяют метод эффузии, или метод Кнудсена, сущность которого состоит в истечении пара через очень тонкие отверстия [12]. Этим методом были определены давления пара над чистыми пластификаторами [13] и над их растворами в полимерах [14, 15].

Пластификаторы иногда делят на *пластификаторы-растворители* и *пластификаторы-нерастворители*. К первым относят вещества, в которых данный полимер неограниченно растворяется, ко вторым – ве-



щества, в которых он ограниченно набухает. Например, касторовое масло — это пластификатор-нерастворитель для ниграта целлюлозы.

Пластификатор, плохо растворяющий данный полимер, иногда становится его хорошим растворителем в присутствии другой жидкости, которая сама может быть как растворителем, так и нерастворителем данного полимера. Это широко используется: применяют не один, а два пластификатора или пластификатор вместе с каким-нибудь растворителем.

### 16.3. МЕХАНИЗМ ПЛАСТИФИКАЦИИ

При погружении полимера в пластификатор молекулы последнего, так же как молекулы растворителя, проникают в фазу полимера и изменяют его структуру. Степень такого изменения зависит от термодинамического сродства пластификатора к полимеру. Если сродство велико (пластификатор является хорошим растворителем полимера), то его молекулы проникают внутрь любых полимерных структур, постепенно их разрушая. Такая пластификация называется *внутриструктурной*. Если пластификатор является плохим растворителем полимера и смешивается с ним в очень небольших количествах, то его молекулы проникают только в межструктурные пространства, и пластификация называется *межструктурной*. Механизмы этих процессов различны. При внутриструктурной пластификации пластификатор истинно растворяется в полимере в любых количествах и влияет на конформацию и гибкость макромолекул. При увеличении объемной доли пластификатора  $T_g$  системы непрерывно уменьшается до температуры стеклования самого пластификатора (кривая 1 на рис. 16.7). То же самое происходит и с вязкостью системы. Чем лучше пластификатор как растворитель, чем меньше его вязкость, тем меньше вязкость системы и ниже  $T_g$ . Следовательно, вещество, представляющее собою более хороший растворитель данного полимера, одновременно является и его более хорошим пластификатором. По мере ухудшения сродства между компонентами пластифицирующее действие уменьшается.

При межструктурной пластификации истинно растворяется (или со-вмещается) с полимером ничтожное количество пластификатора, молекулы которого адсорбируются на межструктурной поверхности раздела, образуя тончайшие мономолекулярные слои так называемой граничной смазки, облегчающей подвижность надмолекулярных структур. Возникает коллоидная система, в которой пластификатор играет роль поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Вследствие увеличения подвижности надмолекулярных структур, температура стеклования полимера снижается, но до определенного предела (кривые 2 и 3 на рис. 16.7). При большем содержании пластификатора он уже не оказывает пластифицирующего действия. Следовательно,

и при межструктурной пластификации необходима термодинамическая совместимость пластификатора и полимера. Адсорбция – это термодинамически необходимый процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ).

Как следует из рис. 16.7, в области малых концентраций пластификатора при межструктурной пластификации  $T_c$  может быть снижена значительно больше, чем при внутриструктурной. Это было детально изучено Каргиным и Козловым [16], которые показали возможность сильного понижения  $T_c$  при добавлении долей процента пластификаторов. Это имеет большое практическое значение, так как можно получить необходимый эффект снижения  $T_c$ , не вводя больших количеств пластификаторов, которые могут ухудшать другие

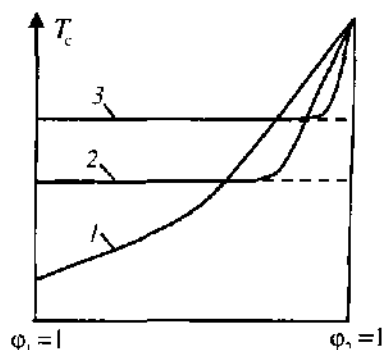


Рис. 16.7. Изменение  $T_c$  при внутриструктурной (1) и межструктурной (2,3) пластификации.

свойства материала. Адсорбция всегда выражена тем больше, чем меньше взаимная растворимость компонентов. Поэтому при межструктурной пластификации (в отличие от внутриструктурной) по мере ухудшения сродства пластификатора к полимеру пластифицирующее действие возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 16.7). Кроме того, в противоположность внутриструктурной пластификации пластифицирующее или смазывающее действие тем больше, чем больше вязкость самого пластификатора. В некоторых случаях это может приводить не к понижению, а к повышению вязкости всей системы при добавлении малых количеств пластификатора к полимеру (см. гл. 13).

## 16.4. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Изменение прочности и других механических свойств полимера под влиянием добавленного пластификатора зависит от механизма пластификации.

При внутриструктурной пластификации по мере увеличения содержания пластификатора прочность и модуль упругости полимера непрерывно уменьшаются (кривая 1 на рис. 16.8) и возрастает эластичность.

При межструктурной пластификации в области малых содержаний пластификатора на кривой зависимости прочность–состав появляется максимум (кривая 2 на рис. 16.8), т. е. малые добавки пластификатора

могут вызвать повышение прочности и модуля, которые при дальнейшем добавлении пластификатора уменьшаются.

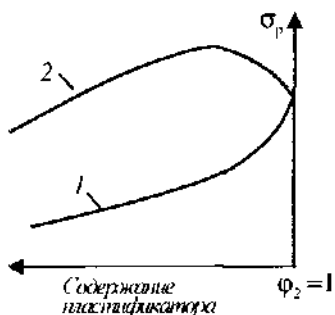


Рис. 16.8. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от содержания пластификатора при внутриструктурной (1) и межструктурной (2) пластификации.

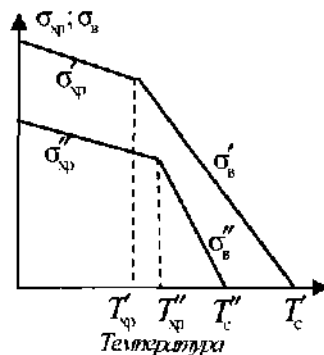


Рис. 16.9. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности от температуры (индекс с одним штрихом — непластифицированный, индекс с двумя штрихами — пластифицированный полимер).

Повышение прочности при добавлении пластификаторов объясняется увеличением подвижности надмолекулярных структур, которые при растяжении ориентируются, что всегда способствует упрочнению полимера (см. гл. 7). Такое упрочнение наблюдали для резин на основе некоторых каучуков [17], поливинилхлорида [18] и для ряда жесткоцепных полимеров.

Для поликарбонатов и некоторых других полимеров наблюдается интересное явление, состоящее в увеличении прочности и модуля при добавлении к ним некоторых, хорошо совмещающихся с ними, веществ в количестве иногда до 40%. Поскольку все прочностные показатели изменяются в направлении, противоположном тому, которое наблюдается при внутриструктурной пластификации, то это явление было названо *антипластификацией* [19, 20].

С понижением механической прочности в присутствии пластификатора связано понижение температуры хрупкости. Это отчетливо видно на рис. 16.9. Введение пластификатора понижает  $T_c$  и  $\sigma_{хп}$ . Если бы наклон прямой  $\sigma_{в} = f(T)$  при этом не изменялся, то  $T_{хп}$  понижалась бы. Однако опыт показывает, что в присутствии пластификатора кривая  $\sigma_{в} = f(T)$  становится круче, поэтому  $T_{хп}$  может даже повышаться. Интервал вынужденной эластичности при этом сужается. Так, смесь, содержащая 385 масс. ч. пластификатора (фталата) на 100 масс. ч. поливинилхлорида, при высоких температурах обладает каучукоподобными свойствами, а при низких ведет себя как низкомолекулярное хрупкое стекло [5].

Снижение температуры хрупкости достигается только при введении очень больших количеств пластификатора, т. е. ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности при низких температурах. Поэтому исключительно важным является синтез новых полимеров с высокой теплостойкостью и низкими температурами хрупкости.

Введение пластификаторов вызывает понижение долговечности полимерных материалов, при этом начальная энергия активации разрушения не изменяется, а увеличивается структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$ . Это связано с проникновением молекул пластификатора между макромолекулами или надмолекулярными структурами, что сопровождается изменением только межмолекулярного взаимодействия.

### 16.5. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ [9, 21]

Применение полимеров в качестве изоляционных материалов обусловлено их высоким электрическим сопротивлением, низкой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями и стойкостью к действию высоких напряжений (см. гл. 9). Введение пластификаторов, как правило, ухудшает все эти характеристики, и поэтому следует очень внимательно выбирать пластификаторы и их дозировку.

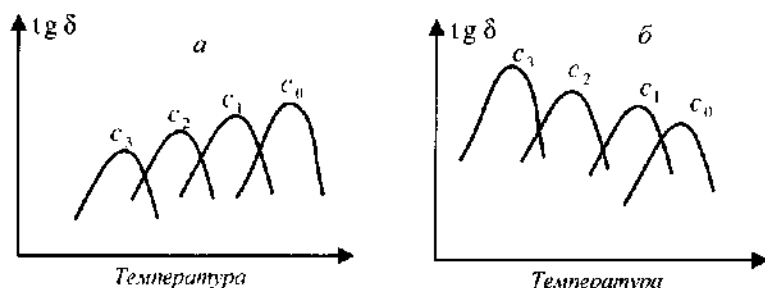


Рис. 16.10. Влияние неполярного (а) и полярного (б) пластификаторов на  $\lg \delta$  дипольно-сегментальных потерь при внутримолекулярной пластификации ( $C_3 > C_2 > C_1 > C_0$ ).

Изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и максимума тангенса угла сегментальных диэлектрических потерь  $\lg \delta_{\max}$  зависит от полярности пластификатора и его термодинамической совместимости с полимером. Если пластификатор истинно растворяется в полимере во всей области составов, то вязкость системы и время релаксации непрерывно уменьшаются. Следовательно, положение  $\lg \delta_{\max}$  непрерывно смещается в область более низких температур (рис. 16.10). При этом абсолютные значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости зависят от полярности пластификатора, т. е. от его собственной диэлектрической про-

нищаемости. При введении неполярных пластификаторов, диэлектрическая проницаемость которых мала,  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  системы уменьшаются (рис. 16.10, а), а введение полярных пластификаторов может привести к повышению диэлектрической проницаемости и  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  пластифицированной системы (рис. 16.10, б).

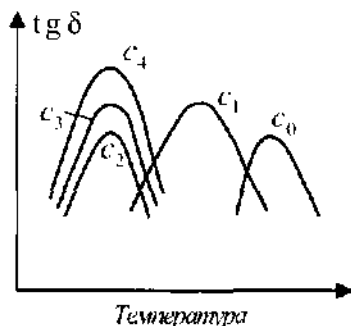


Рис. 16.11. Изменение  $\operatorname{tg} \delta$  при межструктурной пластификации ( $C_4 > C_3 > C_2 > C_1 > C_0$ ).

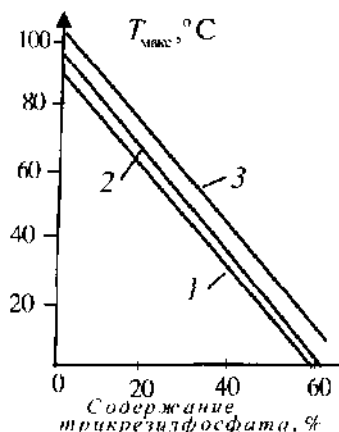


Рис. 16.12. Зависимость температуры, соответствующей максимуму дипольно-сегментальных потерь  $T_{\max}$  смесей поливинилхлорида, от концентрации трикрезилфосфата:  
1—15 Гц; 2—260 Гц; 3—1000 Гц.

Если пластификатор ограниченно смешивается с полимером, то изменение  $T_c$  и положения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  происходит только до определенной концентрации пластификатора, отвечающей пределу совместимости (рис. 16.11). При дальнейшем добавлении такого пластификатора положение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  не изменяется, но значение его может возрастать.

Так как максимум тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  наблюдается при температуре стеклования полимера, то его смещение эквивалентно снижению температуры стеклования. Поэтому пластифицирующее действие пластификаторов можно оценивать по смещению  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  (рис. 16.12): пластификатор тем эффективнее, чем ниже температура, соответствующая  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ .

## 16.6. ТЕОРИИ ПЛАСТИФИКАЦИИ

Первая попытка теоретического рассмотрения процесса пластификации принадлежит Журкову [4], который связывал этот процесс с механизмом стеклования полимеров (см. гл. 6). Он полагал, что температура стеклования полярного полимера определяется взаимодействием полярных групп соседних цепей. Пластификатором такого полимера является полярная жидкость. Полярные группы полимера сольва-

тируются полярными группами пластификатора, причем каждая полярная группа цепи прочно связывает 1–2 молекулы пластификатора (см. гл. 15). Будучи экранированы молекулами пластификатора, полярные группы соседних цепей не могут взаимодействовать между собой: свободных полярных групп в цепи полимера становится меньше, поэтому, согласно механизму стеклования, изложенному в гл. 6, полимер застекловывается, или отвердевает, при более низкой температуре. Если молекулы пластификаторов не очень сильно различаются размерами и имеют разные полярные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $>\text{CO}$  и др.), из которых каждая может сольватировать одну полярную группу цепи полимера, то, очевидно, число групп, исключенных из взаимодействия, будет одним и тем же. В этом случае снижение температуры стеклования  $\Delta T_c$  должно быть пропорционально числу молей (мольному проценту) введенного пластификатора:

$$\Delta T_c = kn \quad (16.1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $n$  – число молей пластификатора.

Уравнение (16.1) называют *правилом Журкова*, или *правилом мольных концентраций*.

Экспериментальный материал свидетельствует о том, что уравнение (16.1) не всегда соблюдается. При наличии одних и тех же полярных групп в молекуле пластификатора изменение температуры стеклования полимера зависит от размера и формы молекул пластификатора, что проявляется еще отчетливее при пластификации неполярных полимеров неполярными пластификаторами. Например, при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле линейные молекулы ( $n$ -гексан) смещают температуру стеклования полиизобутилена сильнее, чем циклические молекулы (циклогексан или бензол).

Для пластификации малополярных и неполярных полимеров Каргиным и Малинским [6] было предложено уравнение:

$$\Delta T_c = k\varphi_1 \quad (16.2)$$

где  $\varphi_1$  – объемная доля пластификатора.

Это уравнение получило название *правила объемных концентраций*. По мнению авторов, в этом случае основную роль играет не энергия взаимодействия полимера с пластификатором, а конформационные превращения цепей полимера в растворе, сопровождающиеся изменением энтропии (см. гл. 11). Если в растворах объем, занятый растворителем, один и тот же для разных растворителей, то число конформаций, которые могут принять цепи, должно быть одинаковым. Поэтому при равной объемной доле растворителя или пластификатора можно ожидать одинакового смещения  $T_c$ . Следовательно, снижение температуры

стеклования должно быть пропорционально объемной доле пластификатора  $\varphi_1$ .

Уравнение (16.2) справедливо не для всех даже неполярных систем, но оно совершенно правильно акцентирует внимание на том, что эффективность пластификаторов должна быть тесно связана с их удельным объемом, который, как было указано, определяется свободным объемом (см. гл. 4).

Представление о свободном объеме лежит в основе всех последующих теорий пластификации. Так, Бикки и Келли [22] считают, что свободный объем раствора аддитивно складывается из свободных объемов компонентов, поэтому относительный свободный объем раствора  $f$  может быть выражен через относительные свободные объемы полимера  $f_p$  и растворителя  $f_s$  следующим образом:

$$f = V_f / V = f_p \varphi_2 + f_s \varphi_1 \quad (16.3)$$

где  $\varphi_2$  и  $\varphi_1$  – объемные доли полимера и растворителя (пластификатора).

Выразив величину  $f$  через термические коэффициенты расширения [уравнение (6.1)], они получили выражение:

$$f = [0,025 + \alpha_p(T - T_{c,p})] \varphi_2 + [0,025 + \alpha_s(T - T_{c,s})] \varphi_1 \quad (16.4)$$

где  $T_{c,p}$  и  $T_{c,s}$  – температура стеклования полимера и растворителя;  $\alpha_p$  и  $\alpha_s$  – их термические коэффициенты расширения.

При температуре стеклования пластифицированной системы ( $T = T_c$ ) относительный свободный объем  $f = 0,025$ . При подстановке этого значения в уравнение (16.4) получаем выражение для температуры стеклования пластифицированной системы:

$$T_c = \frac{\alpha_p \varphi_2 T_{c,p} + \alpha_s (1 - \varphi_2) T_{c,s}}{\alpha_p \varphi_2 + \alpha_s (1 - \varphi_2)} \quad (16.5)$$

Уравнение (16.5) связывает температуру стеклования системы с температурами стеклования компонентов, но оно не содержит членов, учитывающих взаимодействие между ними. Это приводит к неправильным результатам. Так, согласно уравнению (16.5), при пластификации двух полимеров с одинаковыми  $T_c$  (например, полистирол и полиметилметакрилат) одним и тем же пластификатором  $T_c$  пластифицированной системы должны быть также одинаковыми, что не подтверждается опытом.

Взаимодействие пластификатора и полимера учитывает теория Канига [23], также основанная на представлениях о свободных объемах. Согласно этой теории, расплав полимера рассматривается как жидкость, насыщенная пустыми местами, а пластифицированный полимер – как трехкомпонентный раствор, состоящий из полимера, пластификатора и пустот. При этом учитывается только дисперсионное взаимо-

действие, т. е. считается, что взаимной ориентацией молекул можно пренебречь. Вводится понятие термодинамического сродства между всеми видами молекул:  $A_{pp}$  – сродство между молекулами полимера;  $A_{ww}$  – сродство между молекулами пластификатора;  $A_{pw}$  – сродство между молекулами полимера и пластификатора. В результате уравнение для понижения температуры стеклования  $\Delta T_c$  имеет вид:

$$\Delta T_c = T_{c,p} - T_c = k_1 T_c / V_{f,w} + k_2 (A_{pp} - A_{pw}) + k_3 (A_{pp} - A_{ww}) \quad (16.6)$$

где  $T_c$  и  $T_{c,p}$  – температуры стеклования пластифицированной системы и полимера;  $V_{f,w}$  – свободный объем пластификатора;  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  – величины, сложным образом зависящие от состава раствора и свободных объемов компонентов.

Поскольку вычисление  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  очень сложно, уравнение (16.6) не может быть использовано для расчетов  $\Delta T_c$ , однако качественно оно показывает ряд очень важных закономерностей.

1. При одинаковом сродстве между всеми компонентами

$$A_{pp} = A_{ww} = A_{pw} \quad (16.7)$$

второй и третий члены уравнения (16.6) становятся равными нулю, и пластифицирующее действие определяется только свободным объемом пластификатора. В этом случае уравнение (16.6) упрощается и принимает вид:

$$T_c = \frac{T_{c,p}}{k_1 / V_{f,w} + 1} \quad (16.8)$$

Согласно уравнению (16.8), чем больше  $V_{f,w}$ , тем меньше знаменатель дроби, тем выше  $T_c$  пластифицированной системы, т. е. тем меньше  $\Delta T_c$ .

Каниг предполагает, что свободный объем  $V_{f,w}$  возрастает с увеличением размера молекулы пластификатора. Следовательно, теория предсказывает уменьшение пластифицирующего действия с увеличением молекулярной массы пластификатора.

2. Сродство между компонентами неодинаково, т. е.

$$A_{pp} \neq A_{ww} \neq A_{pw} \quad (16.9)$$

При этом  $A_{pp} > A_{ww}$  и  $A_{pp} > A_{pw}$ . Тогда, согласно уравнению (16.6), при одинаковом размере молекул пластификатора ( $V_{f,w} = \text{const}$ ) снижение температуры стеклования должно быть тем больше, чем больше разности  $A_{pp} - A_{ww}$  и  $A_{pp} - A_{pw}$ , т. е. чем более резко различаются значения сродства между молекулами полимера и пластификатора. Другими словами, теория предсказывает, что хорошим пластификатором, вызывающим наибольшее снижение температуры стеклования, может быть соединение, которое плохо растворяет данный полимер – плохо с ним совмещается. Это случай межструктурной пластификации.

Теория Канига представляет большой интерес, однако в ней, как и в других теориях, делается ряд упрощающих допущений, переоценивает-



ся роль свободного объема и не учитывается конфигурация и конформация молекул пластификатора.

Свободный объем жидкости – это очень важная ее характеристика. Однако существенно такое соотношение свободного и занятого объемов. Так, удельный объем сложных эфиров (фталаты, себацинаты и др.) с увеличением молекулярной массы (размера алкильного радикала) возрастает, но это возрастание обусловлено главным образом увеличением занятого объема. Свободный объем с повышением молекулярной массы всегда уменьшается (см. гл. 4).

Очень большое влияние на температуру стеклования пластифицированной системы оказывают конфигурация и конформация молекул пластификатора. Количественно это впервые показано в работах Гиббса и Ди Марцио [24], из которых следует, что при прочих равных условиях значительно эффективнее пластификаторы с гибкими молекулами, способными принимать различные конформации. В гомологических рядах пластификаторов, когда гибкость молекул постоянна, пластифицирующее действие понижается с увеличением молекулярной массы.

Таким образом, теория предсказывает влияние химической природы пластификатора на снижение температуры стеклования.

### **16.7. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПЛАСТИФИКАТОРА, ИХ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ [25–28]**

В первых работах, посвященных пластификации, не уделялось должного внимания химической природе пластификатора. Считалось, что основную роль играет число молекул введенного пластификатора или объем, который он занимает в системе. Однако правила мольных и объемных концентраций являются предельным правилами, и в реальных системах наблюдаются отклонения от обеих закономерностей.

В настоящее время на большом экспериментальном материале доказано, что пластифицирующее действие пластификаторов зависит от их химического строения, способности их молекул к конформационным изменениям и термодинамического сродства пластификаторов к полимеру. Играет роль также природа атомов, входящих в молекулу, полярность связей, размер и форма молекул пластификатора.

**Влияние размера молекул пластификатора** «в чистом виде» может быть показано на примере *самопластификации*, т. е. пластификации полимера его низкомолекулярными аналогами – гидрированными димерами, тримерами и т. д. В этом случае химическое строение молекул пластификатора и полимера идентично. При изучении самопластификации полистирола было показано, что по мере увеличения молекулярной массы пластификатора  $T_g$  пластифицированной системы возрастает и приближается к  $T_g$  полимера. Это имеет полную аналогию с

влиянием молекулярной массы полимера на его  $T_c$  (рис. 6.8) и показывает, что наиболее эффективными должны быть пластификаторы с небольшими молекулами. Увеличение молекулярной массы пластификатора само по себе может привести только к ухудшению пластифицирующего действия. Поэтому с точки зрения понижения температуры стеклования пластификация полимера полимером, которая будет рассмотрена в гл. 17, менее эффективна по сравнению с пластификацией низкомолекулярными пластификаторами.

Более сложная картина наблюдается, если молекулы пластификатора отличаются по химическому строению от звена полимера и с увеличением молекулярной массы ухудшается термодинамическое сродство пластификатора к полимеру, т. е. наблюдается случай, отвечающий теории Канига [разность  $(A_{pp} - A_{pn})$  и  $(A_{pp} - A_{nn})$  возрастает]. Например, с увеличением длины алкильного радикала в молекуле сложных эфиров сродство их к поливинилхлориду, полистиролу, полиметилметакрилату, эфирам целлюлозы и др. уменьшается. Зависимость  $T_c$  от длины алкильного радикала  $n_{CH_2}$

сложного эфира выражается кривой с минимумом (рис. 16.13). В области малых значений превалирует эффект ухудшения сродства пластификатора к полимеру по мере возрастания  $M$ , в области больших значений  $M$  влияет главным образом увеличение молекулярной массы.

Положение минимума на кривой  $T_c = f(n_{CH_2})$  зависит от природы полимера и пластификатора, а также от количества последнего. Так, в системе, содержащей 30% (об.) пластификатора (наиболее распространенная концентрация), минимум на кривой отвечает дибутилфталату, а в системе, содержащей 17% (об.) пластификатора, — диоктилфталату. При небольшом содержании пластификатора (межструктурная пластификация) минимум на кривой должен переместиться резко вправо, т. е. отвечать эфиру с большим алкильным радикалом.

Из этих данных следует, что ухудшение сродства пластификатора к полимеру благоприятствует понижению  $T_c$ , но только до определенного предела, когда начинает сказываться роль размера молекулы пластификатора.

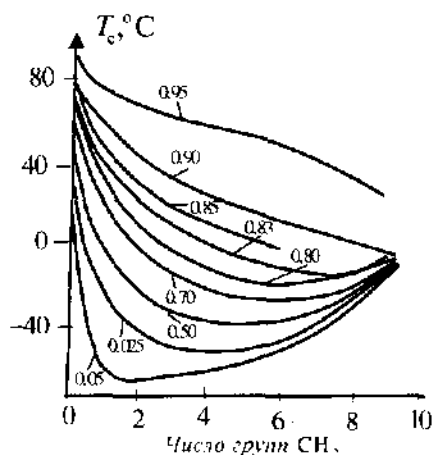


Рис. 16.13. Зависимость  $T_c$  полистирола от длины алкильного радикала в молекуле фталата (числа у кривых — кажущаяся массовая доля ПС).

Влияние гибкости молекул пластификаторов, их внутренней подвижности наглядно проявляется при сравнении пластифицирующего действия эфиров различных дикарбоновых кислот. В этом случае правильное сравнивать  $T_g$  не при одинаковом значении  $n_{CH_2}$ , а при одинаковом мольном объеме. Худшими пластификаторами полистирола являются эфиры нафталевой кислоты, что обусловлено большой жесткостью их молекул, связанной с наличием конденсированных ядер. По мере увеличения внутренней подвижности молекул пластификатора их пластифицирующее действие возрастает. Наличие конденсированных ядер и увеличение числа ароматических ядер в молекуле пластификатора приводят к ухудшению пластифицирующего действия, например при переходе от дифенила к нафталину и антрацену. Антрацен и его производные являются плохими пластификаторами поливинилхлорида.

Совместимость полимера с пластификатором также зависит от химического строения молекул последнего. Поскольку полимер не должен обязательно неограниченно смешиваться с пластификатором, здесь приближенно действует правило «подобное набухает в подобном». Так, для пластификации неполярных полимеров обычно применяют различные высококипящие углеводороды или сложные эфиры с достаточно большими алкильными радикалами. Сильнополярные пластификаторы в этих случаях не могут быть использованы вследствие их плохой совместимости с полимером.

При пластификации полярных полимеров применяют такие вещества, как глицерин. Для пластификации поливинилхлорида используют сложные эфиры, но не углеводороды.

Однако полная корреляция между пластифицирующим действием пластификатора, его совместимостью с полимером и полярностью его молекул отсутствует. Это объясняется, во-первых, тем, что в настоящее время, по существу, мы не располагаем методами эффективной оценки полярности молекул. Во-вторых, полярность молекул влияет только на их энергию или теплоту взаимодействия, а совместимость обусловлена термодинамическим сродством, которое зависит как от теплоты смешения, так и от энтропии смешения (см. гл. II). Сильные энергетические взаимодействия между компонентами приводят всегда к отрицательным значениям энтропии смешения, что не благоприятствует взаимному смешению. Поэтому очень важно увеличить комбинаториальную часть энтропии смешения; это возможно при наличии очень гибких молекул пластификатора. При прочих равных условиях пластификаторы, молекулы которых обладают внутренней подвижностью, всегда лучше совмещаются с полимером.

Важную роль играет молекулярная масса пластификатора. Вещества с большими молекулами сами имеют высокие температуры стеклования и, кроме того, проникновение больших молекул между молекулами полимера, особенно плотно упакованного, очень затруднено. Так, Тиниус [9] указывает на то, что пластификаторы с длиной молекулы 25 Å утрачивают способность проникать между молекулами поливинилхлорида. В этом случае огромное значение имеет форма молекул пластификатора, их способность к конформационным превращениям. Как правило, удлинённые молекулы лучше пластифицируют и лучше совмещаются с полимерами, чем компактные, шарообразные молекулы.

Таким образом, можно сформулировать некоторые требования, которым должен удовлетворять пластификатор.

Молекулы пластификатора должны иметь оптимальные размеры, обеспечивающие, с одной стороны, их проникновение между молекулами полимера и максимальное понижение  $T_g$ , а с другой, — достаточно высокую температуру кипения. По возможности они должны иметь удлинённую форму и обладать внутренней подвижностью, т. е. способностью к конформационным превращениям, и совмещаться с полимером, но не обязательно полностью растворять его. Предел совместимости должен быть таким, чтобы сохранялась термодинамическая устойчивость пластифицированной системы в широком диапазоне температур, охватывающем температуры переработки, хранения и эксплуатации. Пластификатор должен быть веществом, склонным к переохлаждению, так как выкристаллизовывание пластификатора на поверхности изделий всегда резко ухудшает их качество.

Для облегчения введения в полимер, а главным образом для понижения вязкости пластифицированной системы, что имеет громадное значение (см. гл. 13), пластификатор должен иметь по возможности небольшую вязкость.

Для значительного снижения температуры стеклования следует применять пластификаторы, которые хорошо совмещаются с полимером. Если требуется понизить температуру стеклования не очень сильно, а введение больших количеств пластификатора плохо отражается на других свойствах полимерного материала, следует применять пластификаторы, плохо совмещающиеся с данным полимером, и вводить их в очень малых количествах.

Другие требования к пластификаторам (невыводимость водой, маслами или иными средами) определяются условиями эксплуатации готовых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ueberreiter K.* Z. phys. Chem. (Leipzig), 1940, Bd. 45, S. 197; Z. angew. Chem. 1940, Bd. 53, S. 247.
2. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* ЖТФ. 1939, т. 9, № 13, с. 1250–1960.
3. *Каргин В.А., Слободский Г.Л., Роговина Л.З.* Коллоид. ж., 1957, т. 19, № 2, с. 142–147.
4. *Журков С.Н.* ДАН СССР, 1945, т. 47, № 7, с. 493–496.
5. *Лазуркин Ю.С.* Дис. М., Институт физических проблем АН СССР им. С.И. Вавилова, 1954.
6. *Каргин В.А., Малинский Ю.М.* ДАН СССР, 1950, т. 73, № 5, с. 967–970.
7. *Каргин В.А., Соголова Т.И., Талинов Г.Ш.* Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 11, с. 1670–1677.
8. *Суворова А.И. и др.* Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 1, с. 1692–1697.
9. *Тиннус К.* Пластификаторы. Пер. с нем. Под ред. Е.Б. Тростянской. М.-Л., «Химия», 1964. 915 с.
10. *Штаркман Б.П.* Пластификация поливинилхлорида. М., «Химия», 1975. 248 с.
11. *Головин В.А., Лотменцев Ю.М., Шнейерсон Р.И.* Высокомол. соед., 1975, А, т. 17, № 10, с. 2351–2354.
12. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М., изд-во АН СССР, 1961. 600 с.
13. *Small P.A., Small R.W., Cowley P.* Trans. Farad. Soc., 1948, v. 54, № 1, p. 810–816.
14. *Суворова А.И. и др.* Высокомол. соед., 1970, А, т. 12, № 3, с. 489–493.
15. *Рабинovich И.Б. и др.* Высокомол. соед., 1971, А, т. 13, № 9, с. 2086–2091.
16. *Каргин В.А. и др.* ДАН СССР, 1960, т. 135, № 2, с. 357–360; *Козлов П.В.* ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 660–679.
17. *Гуль В.Е., Федюкин Д.Л., Догадкин Б.А.* Коллоид. ж., 1953, т. 15, № 1, с. 11–19; 1957, т. 19, № 3, с. 287–292.
18. *Воскресенский В.А., Шакирзянова С.С.* ЖПХ. 1962, т. 35, № 5, с. 1145–1147.
19. *Jackson W.J., Caldwell J.R.* J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211–226, 227–244.
20. *Переpečко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973. 295 с.
21. *Михайлов Г.П.* «Успехи химии», 1955, т. 24, № 7, с. 875–900.
22. *Kelley F.N., Bueche F.* J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 549–554.
23. *Kanig G.* Koll. Z. u. Z. Polymere, 1963, Bd. 190, № 1, S. 1–16.
24. *Gibbs J.H., Di Marzio E.A.* J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 3, p. 373–383.
25. *Würstlin F., Klein H.* Makromol. Chem., 1955, Bd. 16, № 1, S. 1–15.
26. *Лельчук Ш.Л., Седалис В.И.* ЖПХ. 1957, т. 30, № 3, с. 412–419; № 7, с. 1041–1049; 1958, т. 31, № 6, с. 887–891.
27. *Тагер А.А. и др.* Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1698–1702, 1692–1697.
28. *Воскресенский В.А. и др.* «Успехи химии». 1971, т. 40, № 1, с. 142–160.

## ГЛАВА 17

### СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Несмотря на огромное число новых синтезированных полимеров, в настоящее время в промышленности в качестве сырья для изготовления различных изделий все большее применение находят смеси или сплавы двух или большего числа полимеров. Получение таких смесей позволяет улучшить свойства индивидуальных полимеров, например, повысить прочность каучуков при добавлении к ним более прочных пластических масс или улучшить эластические свойства последних при добавлении к ним каучуков. В последнем случае каучуки играют роль высокомолекулярных пластификаторов.

Для достижения требуемого комплекса ценных свойств смешивают полимеры, различающиеся по свойствам и химическому строению. Смешение производят в различных смесителях при больших механических воздействиях. При этом часто получают неоднородные смеси, легко разламывающиеся или расслаивающиеся на чешуйки. Механические свойства таких смесей хуже, чем индивидуальных полимеров. Для полимеров, не способных образовывать однородные смеси, технологами был введен термин *несовместимость*. Полимеры, образующие однородные смеси с хорошими механическими свойствами, называли *совместимыми*.

Термин «совместимость», как уже было сказано выше (см. гл. 16), применительно к системе полимер–пластификатор отражает взаимную растворимость компонентов, образование ими истинного раствора. По аналогии с этим под термодинамической совместимостью двух полимеров следует понимать образование истинного раствора одного полимера в другом. Однако определение взаимной растворимости двух твердых полимеров – задача непростая. Это было сделано сравнительно недавно и для очень немногих пар полимеров. Широко применяемыми методами оценки совместимости полимеров являются изучение их растворов и определение температур стеклования смесей.

#### 17.1. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Добри и Бойер-Ковеноки был предложен метод оценки совместимости полимеров по поведению их растворов [1]. С этой целью прозрачные растворы двух полимеров в одном растворителе сливают. Если при этом раствор остается прозрачным, то полимеры считают совместимыми; если раствор мутнеет и расслаивается на два слоя, каждый из которых содержит в основном один из полимеров, то полимеры считают несовместимыми. Расслоение растворов можно наблюдать не при

любых концентрациях. Так, разбавленные растворы не расслаиваются вообще. В очень концентрированных растворах расслоение практически не происходит вследствие их очень большой вязкости. Поэтому выбирают некоторый средний интервал концентрации порядка 5%, чтобы время, необходимое для образования двух слоев, было не слишком большим.

С помощью этого метода Добри и Бойер-Ковеноки изучили 35 пар полимеров и обнаружили, что только три из них совместимы в растворе: нитрат целлюлозы (НЦ) – поливинилацетат, НЦ – полиметилметакрилат (ПММА) и бензоат целлюлозы – полистирол (ПС). Керн и Слокомбл [2] изучили еще 30 пар полимеров и показали, что в растворах расслаиваются даже очень близкие по химическому строению полимеры, например ПС и поли-*n*-хлорстирол. Работами других исследователей [3–6] также было показано, что подавляющее число пар полимеров в растворе расслаивается. На основании этого был сделан вывод, что совместимость полимеров – исключение, а несовместимость – правило [1].

### 17.1.1. Определение взаимной растворимости полимеров

Взаимную растворимость полимеров в конденсированном состоянии определяют путем измерения оптической плотности пленок, полученных из растворов двух полимеров в общем растворителе после испарения последнего. Если полимеры взаимно растворимы, то пленки прозрачны, если нерастворимы, то в них образуются частицы второй фазы, являющиеся центрами рассеяния света. Обычно готовят пленки, содержащие разные количества полимеров. Добавка небольших количеств второго полимера не вызывает изменений оптической плотности; когда количество второго полимера превышает его растворимость, пленка становится мутной – на кривой зависимости оптической плотности от концентрации введенного второго компонента появляется излом (рис. 17.1). Концентрация, при которой это наблюдается, называется

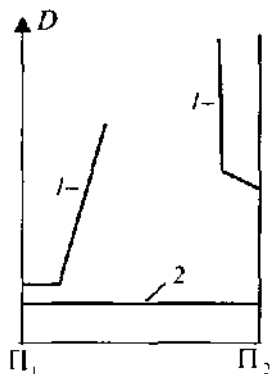


Рис. 17.1. Изменение оптической плотности  $D$  пленок смесей полимеров при добавлении к одному полимеру другого ( $P_1$  и  $P_2$ ):  
1 – несовместимые полимеры;  
2 – совместимые полимеры.

*пределом растворимости* одного полимера в другом. Этим методом Кулезнев с сотр. [6] показали, что растворимость ПС в ПММА равна 0,9% (масс), ПММА в ПС 1,9%, ПС в полиизопрене (ПИП) – 1,8%. Было также выяснено, что растворимость одного полимера в другом резко уменьшается с увеличением моле-

в другом. Этим методом Кулезнев с сотр. [6] показали, что растворимость ПС в ПММА равна 0,9% (масс), ПММА в ПС 1,9%, ПС в полиизопрене (ПИП) – 1,8%. Было также выяснено, что растворимость одного полимера в другом резко уменьшается с увеличением моле-

кулярной массы: например, в ПИП и в ПММА неограниченно растворим ПС, имеющий молекулярную массу не больше 500 и 1600 соответственно. Этим же методом Штаркман с сотр. [7] показали, что олигомерные полиэтил- и полибутилакрилаты, имеющие молекулярную массу порядка 2000, нерастворимы в ПММА. В то же время определение оптической плотности пленок смесей нитрата целлюлозы (НЦ) с поливинилацетатом (ПВА) и НЦ с ПММА свидетельствует о том, что эти полимеры взаимно растворимы при любых соотношениях.

Из приведенных данных следует, что взаимно растворимые полимеры образуют истинные растворы, а взаимно нерастворимые полимеры при их принудительном смешении – двухфазные коллоидные системы, что подтверждается их исследованием прямыми структурными методами.

### 17.1.2. Определение температур стеклования смесей полимеров

Во многих работах были определены температуры стеклования систем полимер–полимер. Для этой цели использованы все имеющиеся методы определения  $T_g$ , большинство из которых описано в гл. 6 и 9:

- метод механических потерь [8];
- метод диэлектрических потерь [6, 9];
- метод измерения теплоемкости (сканирующая калориметрия) [10];
- метод определения коэффициентов преломления [11];
- дилатометрия [12];
- радиотермолюминесценция [13].

Для многих систем полимер–полимер было обнаружено наличие двух  $T_g$ . Например, на кривых температурной зависимости потерь имеется два максимума (рис. 17.2); на кривых температурной зависимости объема или коэффициента преломления смеси полимера наблюдаются два излома. Максимумы и изломы отвечают  $T_g$  индивидуальных полимеров. Это означает, что оба полимера в смеси ведут себя независимо друг от друга.



Рис. 17.2. Зависимость механических потерь от температуры для смесей несовместимых полимеров (пунктир – для отдельно взятых исходных полимеров).

В противоположность этому наличие одной  $T_g$ , значение которой непрерывно изменяется с составом, принимают за признак совместимости полимеров. Однако, если смесь полимеров имеет одну  $T_g$ , положение которой не изменяется с составом, то полимеры несовместимы.



## 17.2. СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Первые структурные исследования смесей полимеров были выполнены с помощью электронографического метода Карповым и Рыловым [14]. Они исследовали смеси полиизобутилена (ПИ) с НК, полиэтилена (ПЭ) с ПИ и НК с гуттаперчей. Для всех систем на электронограммах были обнаружены рефлексы, характерные для индивидуальных полимеров, свидетельствующие о том, что компоненты смеси кристаллизуются независимо друг от друга. Аналогичные данные были получены другими исследователями. Недавно было показано, что кристаллические полимеры совместимы только в том случае, если они изоморфны и способны кристаллизоваться в одной кристаллической решетке [15]. По расчетам автора, для совместимости кристаллических полимеров необходимо, чтобы различие в их структурных параметрах не превышало 0,2 – 0,3 Å.

Для исследования структуры смесей полимеров широкое применение получили методы световой и электронной микроскопии. На рис. 17.3, *а* (см. вклейку) приведен типичный для смеси полимеров электронномикроскопический снимок. Видно, что это двухфазная система, напоминающая коллоидную систему твердого вещества в твердом. Такого типа картина наблюдается для подавляющего числа полимерных систем, и только очень немногие смеси, образованные из взаимно растворимых полимеров, представляют собою однофазную систему (рис. 17.3, *б*).

Известно, что коллоидные системы с точки зрения термодинамики являются системами неустойчивыми. Они стремятся к минимуму свободной энергии, что обычно сопровождается слиянием капель или агрегацией твердых частиц. Чтобы коллоидная система была устойчивой, необходимо предотвратить эту агрегацию, что достигается введением стабилизаторов, т. е. веществ, адсорбирующихся на границе раздела частица–среда. Кроме того, очень большое значение имеет вязкость среды. Если взвешенные частицы даже достаточно крупных размеров находятся в очень вязкой среде, то их подвижность затруднена, и агрегация их становится практически невозможной.

Двухфазные твердые смеси полимеров, как показывает опыт, часто существуют неограниченно долгое время, и возникает вопрос о факторах их устойчивости. Согласно современным представлениям, устойчивость коллоидных систем полимер–полимер обусловлена тремя факторами:

- высокой макровязкостью системы;
- низким межфазным натяжением на границе раздела двух полимеров;
- наличием переходных слоев на межфазных границах раздела.

Макровязкость полимеров очень высока даже в расплавах (см. гл. 8), а в твердом состоянии она достигает значений  $10^{13}$  Па·с. Поэтому, если принудительно на вальцах или в смесителях удастся добиться в расплавах определенной степени дисперсности полимеров, то, очевидно, она не должна в твердом состоянии меняться.

Межфазное натяжение на границе раздела полимер–полимер очень низкое – порядка нескольких дин/см [5]. Это, так же как высокая макровязкость, несомненно, способствует устойчивости двухфазных полимерных смесей.

Представления о переходных слоях возникли при изучении *адгезии* – явления слипания поверхностей двух разнородных твердых или жидких тел. Это явление играет огромную роль в практике при создании различных конструкций, в которых используют два полимера, полимер и металл, полимер и наполнитель. Адгезия существенна для полимерных покрытий, которые должны иметь прочную адгезионную связь с поверхностью, на которую они нанесены, и т. д. В случае одинаковой природы поверхности говорят об *автогезии*. Существуют различные теории адгезии, но вследствие сложности самого явления ни одна из существующих теорий его полностью не описывает [16].

Согласно теории, развиваемой Воюцким с сотр. [17], на границе раздела соприкасающихся поверхностей двух полимеров происходит диффузия их макромолекул, в результате чего граница оказывается размытой, и образуется переходный слой, в котором имеются макромолекулы обоих полимеров. Взаимная диффузия макромолекул вполне понятна, если полимеры термодинамически совместимы. Однако размытость границы наблюдается в ряде случаев и для несовместимых полимеров.

Впоследствии Кулезневым [18] было высказано предположение об образовании переходных слоев вокруг частиц дисперсной фазы в двухфазной системе полимер–полимер. Причиной их образования является взаимная растворимость сегментов, или так называемая сегментальная растворимость, в пользу которой свидетельствуют такие факты, как взаимная растворимость мономеров и олигомеров того же химического строения и растворимость олигомера одного химического строения в высокомолекулярном полимере другого химического строения.

Липатов с сотр. [19] предложили другое объяснение образования промежуточных слоев в системах полимер–полимер, основанное на представлениях адсорбционной теории адгезии [11]. Поскольку даже у несовместимых полимеров в большинстве случаев имеется сродство между их мономерами, то адсорбция макромолекул полимера дисперсионной среды на частицах дисперсной фазы всегда возможна. При огромной молекулярной массе полимеров вполне вероятно существо-

вание адсорбционных промежуточных слоев толщиной порядка тысяч ангстрем.

Таким образом, большинство полимерных смесей представляет собой двухфазные системы с переходным слоем на межфазной границе раздела. Один полимер является дисперсной фазой, второй – непрерывной дисперсионной средой.

При смешении полимеров большую роль играют их технологические свойства, в частности вязкость расплавов. В любой несовместимой смеси непрерывную среду образует компонент, имеющий меньшую вязкость расплава. Если вязкость и эластичность компонента, находящегося в меньшем количестве, значительно больше, чем у основного компонента, то образуются грубодисперсные системы. Если вязкости компонентов близки, то образуются высокодисперсные системы. При изменении соотношения компонентов часто наблюдается обращение фаз, т. е. полимер, игравший роль дисперсионной среды, образует дисперсную фазу, и наоборот.

### 17.3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

На рис. 17.4 представлены типичные зависимости прочности и относительного удлинения при разрыве от состава полимерной композиции [20, 21]. При большом содержании нитрильных групп в каучуке механические свойства смесей занимают промежуточное положение между свойствами индивидуальных компонентов: по мере увеличения содержания каучука прочность смеси уменьшается, а удлинение возрастает. Но при очень низком содержании нитрильных групп в каучуке механические свойства смесей резко ухудшаются. На основании этих данных было сделано предположение, что механические свойства смесей полимеров зависят от их совместимости друг с другом.

Однако из работы [22] следует, что совместимость полимеров в растворах не всегда находится в корреляции с механическими свойствами их смесей. Так, каучуки, близкие по химическому строению (СКБ и НК, НК и СКС-10) в растворах расслаиваются, а их смеси обладают удовлетворительными механическими свойствами. При некоторых соотношениях стирольного каучука СКС-30 и бутадиенового каучука СКВ, нитрильного каучука СКН-18 и СКБ механические свойства лучше, чем у индивидуальных компонентов. Слонимским в связи с этим были введены понятия о *микро-* и *макронеоднородности* полимерных смесей. Смесей, образующиеся из расслаивающихся в растворах полимеров, всегда микронеоднородны, что проявляется в мутности пленок. Но при этом макрорасслоение может не наблюдаться, т. е. смесь макронеоднородна. Если изделие должно быть прозрачным, то микронеоднородные смеси применять нельзя, но для непрозрачных

изделий микронеоднородность может и не играть роли. Важно, чтобы они были макрооднородными.

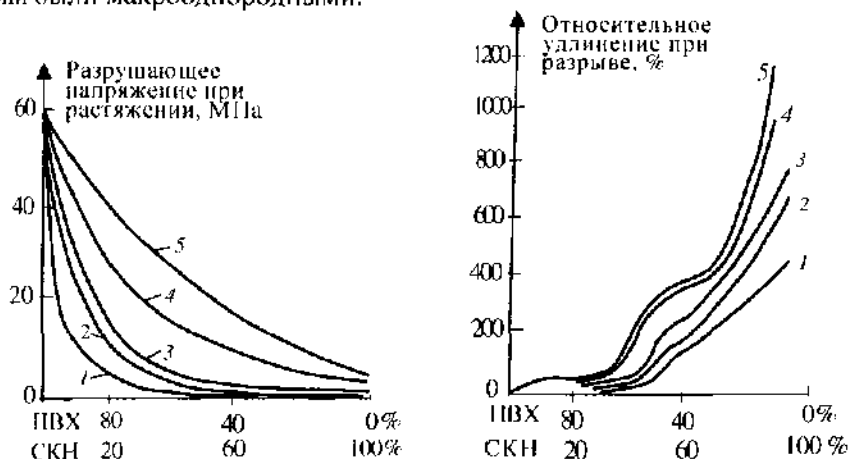


Рис. 17.4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве смесей ПВХ с нитрильными каучуками, содержащими 11,7 (1); 19,6 (2); 28,0 (3); 36,0 (4) и 49,9% (5) нитрильных групп.

В настоящее время показано, что многие микронеоднородные двухфазные смеси полимеров могут обладать хорошими механическими свойствами, которые в значительной степени определяются технологическими режимами их приготовления [15]. Они зависят от того, происходит ли смешение выше или ниже температуры стеклования полимеров, от того, какой полимер является дисперсионной средой и дисперсной фазой. Так, прогрев смеси ПВХ с СКН-26 в течение 7 мин при 170°C приводит к увеличению прочности в 1,5–2 раза. Если дисперсионной средой (матрицей) является каучук, а дисперсной фазой – жесткий пластик, то смесь обладает эластическими свойствами. Наоборот, если дисперсионной средой является жесткий пластик, а дисперсной фазой – каучук, то смесь жесткая. Однако в обоих случаях двухфазные смеси могут обладать повышенными по сравнению с индивидуальными компонентами прочностными характеристиками. Это отчетливо видно на рис 17.5, где представлена зависимость усталостной прочности от состава смеси двух каучуков – нитрильного СКН-18 и *цис*-полибутадиена СКД. Основное достоинство смесей полимеров – их повышенное сопротивление многократным деформациям по сравнению с индивидуальными компонентами [5].

Результаты исследования в области изучения механических свойств и структуры смесей полимеров были положены в основу разработок различных полимерных композиций. Так, для усиления каучуков в промышленности широко используют различные стеклообразные и кристаллические твердые полимеры, такие как феноло- и

аминоальдегидные смолы [5], полиэтилен, полипропилен и др. Для повышения эластичности и ударопрочности к стеклообразным полимерам (ПВХ, ПММА) добавляют различные каучукоподобные полимеры. Так, в промышленности широко используют смеси ПВХ и ПММА с нитрильными каучуками.

Многие из этих смесей, обладающие очень хорошими механическими свойствами, изготовлены из термодинамически несовместимых полимеров. Поэтому некоторые исследователи даже склонны считать, что термодинамическая совместимость вообще роли не играет, а следует определять так называемую эксплуатационную совместимость. Под этим термином понимают комплекс физико-механических свойств и их изменение в процессе эксплуатации [23].

Несомненно, что физико-механические свойства смесей полимеров изучать необходимо. Однако термин «эксплуатационная совмести-

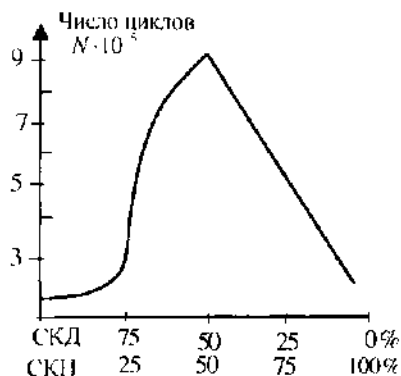


Рис. 17.5. Зависимость усталостной прочности наполненного вулканизата смеси каучуков СКН-18 и СКД от состава.

мость» неудачен, так как само слово «совместимость» означает наличие какого-либо взаимодействия между компонентами. На неудачность этого термина обращали внимание многие исследователи [24, 25]. Здесь уместно провести аналогию между системами полимер-полимер и полимер-наполнитель, которая также является двухфазной и обладает хорошими механическими свойствами. Однако никогда не говорят об эксплуатационной совместимости полимера с наполнителем, а изучают термодинамическое взаимодействие

между ними. Очевидно, следует изучать термодинамику взаимодействия полимеров друг с другом, в частности, термодинамическую устойчивость полимерных композиций. Этот термин является строго научным, устойчивость системы может быть оценена количественно и можно получить информацию о том, что способствует образованию устойчивых полимерных композиций.

## 17.4. ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### 17.4.1. Свободная энергия смешения

Единственно правильной оценкой термодинамического сродства двух компонентов является свободная энергия их смешения, которая

достаточно просто определяется для растворов полимеров в низкомолекулярных жидкостях (см. гл. 11). Однако изложенные экспериментальные методы непригодны для системы полимер–полимер, так как нельзя измерить давление пара полимера или определить осмотическое давление для такой системы. Поэтому до последнего времени свободные энергии смешения полимеров друг с другом никем определены не были.

Тагер с сотр. [25–27] был предложен метод расчета свободной энергии смешения двух полимеров, основанный на фундаментальном положении термодинамики о том, что свободная энергия Гиббса является функцией состояния системы, следовательно, она не зависит от пути процесса, а определяется только разностью конечных и начальных состояний. Поэтому для свободной энергии смешения может быть записан цикл уравнений, напоминающий цикл Гесса.

Так, если принять за начальное состояние 1 г полимера I, 1 г полимера II и достаточно большое количество растворителя, то конечным состоянием будет раствор обоих компонентов в этом растворителе. Этот раствор можно получить двумя путями:

- приготовить растворы каждого из двух полимеров и слить их вместе;
- приготовить смесь этих полимеров и растворить ее в большом количестве растворителя.

Все сказанное можно записать системой уравнений.

*Первый путь:*

$$\begin{aligned} 1 \text{ г полимера I} + \text{растворитель} &= \text{раствор I} - \Delta G_I \\ 1 \text{ г полимера II} + \text{растворитель} &= \text{раствор II} - \Delta G_{II} \\ \text{раствор I} + \text{раствор II} &= \text{раствор III} - \Delta G_{IV} \end{aligned}$$

*Второй путь:*

$$\begin{aligned} 1 \text{ г полимера I} + 1 \text{ г полимера II} &= \text{система * X} - \Delta G_X \\ \text{система X} + \text{растворитель} &= \text{раствор III} - \Delta G_{III} \end{aligned}$$

Очевидно, суммы свободных энергий процессов, идущих по двум путям, должны быть равны. Следовательно

$$-\Delta G_X - \Delta G_{III} = -\Delta G_I - \Delta G_{II} - \Delta G_{IV} \quad (17.1)$$

Приведенный термодинамический цикл справедлив, так же как закон Гесса, если растворитель взят в большом количестве. В этом случае можно допустить, что при сливании двух очень разбавленных растворов I и II  $\Delta G_{IV} = 0$ . Тогда

$$-\Delta G_X = \Delta G_{III} - (\Delta G_I + \Delta G_{II}) \quad (17.2)$$

где  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  – свободные энергии смешения первого, второго полимера и их смеси с общим растворителем, рассчитанные на 1 г полимера или на 1 г их смеси.

---

\* Система может быть однофазной или двухфазной.

Если смешивать  $m_1$  г полимера I и  $m_2$  г полимера II, то уравнение (17.2) примет вид:

$$-\Delta G_x = (m_1 + m_2) \Delta G_{III} - (m_1 \Delta G_I + m_2 \Delta G_{II}) \quad (17.3)$$

Поделив все на  $(m_1 + m_2)$ , получим среднюю свободную энергию смешения  $\Delta g_x$  образования 1 г смеси полимеров:

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}) \quad (17.4)$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — массовые доли полимеров в «сухой» полимерной композиции.

Величины  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  могут быть определены экспериментально с помощью методов, изложенных в гл. 11. Для этого, например, можно измерить при постоянной температуре давление пара общего растворителя над растворами обоих полимеров и их смеси и рассчитать величины  $\Delta \mu_1$ ,  $\Delta \mu_2$  и  $\Delta g^M$ . Зависимость  $\Delta g^M$  от состава растворов, выраженного в массовых долях, имеет обычный вид плавных кривых, лежащих в отрицательной области и выпуклых книзу (рис. 17.6). Если провести касательные к этим кривым в точке  $\omega_2 = 0$ , то они отсекут на оси ординат отрезки, равные свободным энергиям смешения 1 г полимерного компонента с общим растворителем. Подставив эти величины в уравнение (17.4), получим  $\Delta g_x$ .

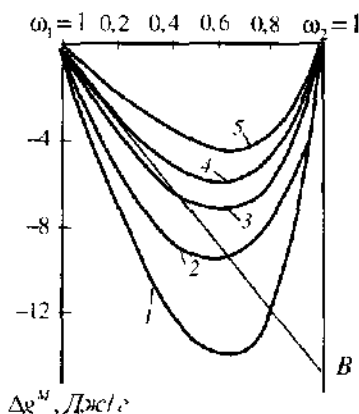


Рис. 17.6. Типичный вид концентрационной зависимости свободной энергии смешения индивидуальных полимеров (1 и 5) и их смесей разного состава (2–4) с общим растворителем.

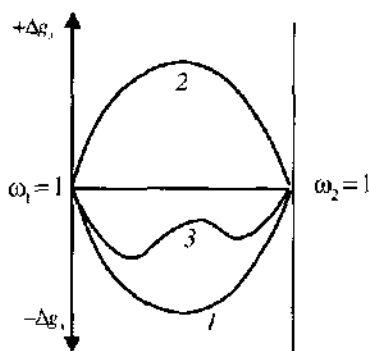


Рис. 17.7. Зависимость свободной энергии смешения полимеров друг с другом от состава смеси (выраженного в массовых долях  $\omega_1$  и  $\omega_2$ ): 1 — термодинамически устойчивые системы; 2 — метастабильные двухфазовые системы; 3 — термодинамически неустойчивые системы.

Предложенным методом были рассчитаны свободные энергии смешения для многих пар полимеров. Зависимость  $\Delta g_x$  от состава смеси представлена на рис. 17.7. Она выражается тремя типами кривых, характерных для устойчивых (1) и неустойчивых (2) систем и систем, которые в определенной области составов расслаиваются (3). Расслаивание может успеть произойти, и тогда образуется двухфазная устойчивая

система. Выпуклый участок на кривой в этом случае свидетельствует о наличии двух фаз, находящихся в метастабильном равновесии.

### 17.4.2. Энтальпия смешения

Определить энтальпию смешения двух полимеров непосредственно в калориметре невозможно. Ее можно рассчитать, используя закон Гесса и ряд термохимических уравнений. Так,

1 г полимера I + растворитель = раствор I +  $\Delta H_I$

1 г полимера II + растворитель = раствор II +  $\Delta H_{II}$

раствор I + раствор II = раствор III +  $\Delta H_{IV}$

Очевидно, раствор III можно получить и другим путем, смешав два полимера друг с другом и растворив эту смесь. Тогда

1 г полимера I + 1 г полимера II = смесь +  $\Delta H_x$

смесь + растворитель = раствор III +  $\Delta H_{III}$

Поскольку энтальпия является функцией состояния, то она не зависит от пути процесса, поэтому

$$\Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{IV} = \Delta H_x + \Delta H_{III} \quad (17.5)$$

Отсюда теплота смешения двух полимеров

$$\Delta H_x = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{IV} - \Delta H_{III} \quad (17.6)$$

Применение закона Гесса возможно только в том случае, когда количество растворителя в каждом опыте настолько велико, что при дальнейшем его добавлении тепловой эффект равен нулю. Тогда теплота, или энтальпия смешения двух разбавленных растворов (I + II)  $\Delta H_{IV} = 0$ , что подтверждается опытом, и уравнение (17.6) приобретает вид:

$$\Delta H_x = \Delta H_I + \Delta H_{II} - \Delta H_{III} \quad (17.7)$$

Следовательно, задача сводится к измерению теплоты растворения каждого полимера и их смеси, например пленки, полученной из раствора двух полимеров, в общем растворителе.

Можно упростить эту задачу и измерять теплоту растворения такой пленки и механической смеси (м. с.) двух компонентов, взятых в тех же соотношениях. Тогда

1 г м. с. + растворитель = раствор I +  $\Delta H_I$

1 г пленки + растворитель = раствор II +  $\Delta H_{II}$

Отсюда

$$\Delta H_x = \Delta H_I - \Delta H_{II} \quad (17.8)$$

По закону Гесса Слонимский с сотр. [28] рассчитали теплоты смешения многих пар полимеров при одном и том же соотношении компонентов. Авторы пришли к выводу, что в большинстве случаев для систем, которые не расслаиваются в растворах, характерны отрицательные значения теплот смешения ( $\Delta H_x < 0$ ), а для расслаивающихся систем –



положительные значения ( $\Delta H_s > 0$ ). Имелись некоторые исключения из этого правила.

Впоследствии такого рода исследования были проведены Михайловым и Файнбергом [29], а также Тагер и Бессоновым [30]. В работе [30] определены средние энтальпии смешения  $\Delta h_s$  полимеров при разных соотношениях компонентов. Их расчет производился по уравнению

$$\Delta h_s = \Delta H_{III} - (\omega_1 \Delta H_I + \omega_2 \Delta H_{II})$$

где  $\Delta H_I$ ,  $\Delta H_{II}$  и  $\Delta H_{III}$  — энтальпии смешения 1 г первого, второго полимера и их смеси с большим количеством растворителя;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — массовые доли полимеров в системе полимер-полимер.

Было показано, что для систем, не расслаивающихся в растворе, наблюдается экзотермическое смешение при всех соотношениях компонентов (кривая 1 на рис. 17.8). Для расслаивающихся систем могут быть два случая:

- при всех соотношениях компонентов  $\Delta h_s > 0$  (кривая 3 на рис. 17.8);
- $\Delta h_s$  меняет знак в зависимости от состава смеси (кривая 2 на рис. 17.8).

### 17.4.3. Энтропия смешения

Джи [31], пользуясь уравнением (12.23), рассчитал энтропию смешения для двух полимеров и показал, что она ничтожно мала. Так, при смешении 1 см<sup>3</sup> каждого из двух компонентов энтропия смешения (в Дж) равна:

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Две жидкости .....       | 34,8  |
| Жидкость + полимер ..... | 17,4  |
| Два полимера .....       | 0,035 |

Отсюда был сделан вывод, что при смешении полимеров изменения энтропии практически равны нулю, и свободная энергия смешения равна энтальпии смешения. Это положение, господствовавшее в течение 30 лет, связано с тем, что уравнение (12.23) выведено только для комбинаториальной энтропии смешения, обусловленной перестановками разнородных молекул. Совершенно очевидно, что большие по размеру малоподвижные макромолекулы не могут обмениваться мес-

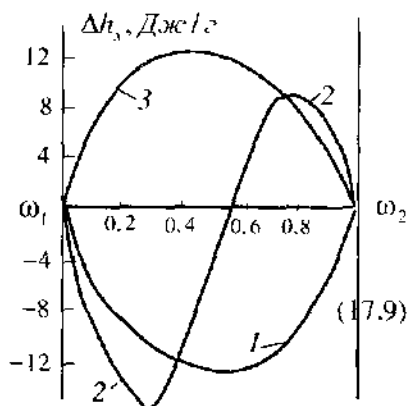


Рис. 17.8. Зависимость энтальпии смешения полимеров друг с другом от состава полимерной композиции:

- 1 — экзотермическое смешение во всей области составов;
- 2 — энтальпия смешения с составом меняет знак;
- 3 — эндотермическое смешение во всей области составов.

тами друг с другом. Поэтому действительно  $\Delta S_{\text{комб}}$  для смесей полимеров должна быть величиной небольшой. Но существует некомбинаториальный вклад в энтропию смешения, обусловленный взаимодействием между макромолекулами и проявляющийся в большей или меньшей степени упорядоченности системы. Он должен быть значительным и для смесей полимеров.

Флори с сотр. [32], используя развиваемую ими новую теорию растворов (см. гл. 12), рассчитали все термодинамические параметры смешения для системы полиэтилен–полиизобутилен. Они показали, что смешение этих полимеров сопровождается возрастанием свободной энергии и уменьшением энтропии. Авторы специально обращают внимание на недопустимость пренебрежения энтропийным членом, который играет при смешении полимеров не меньшую роль, чем энтальпия смешения.

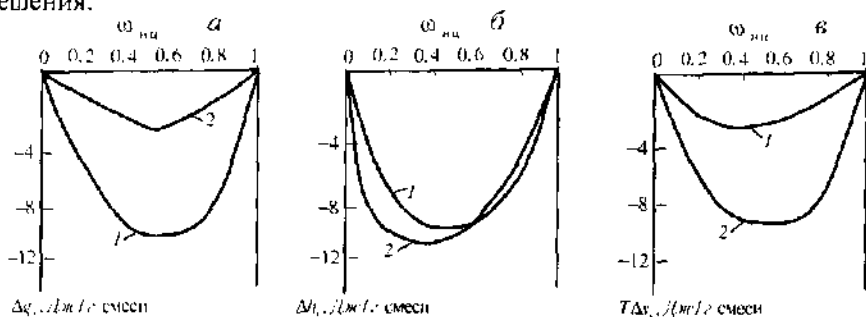


Рис. 17.9. Зависимость свободной энергии (а), энтальпии (б) и энтропии (в) смешения для систем НЦ–ПВА (1) и НЦ–ПММА (2).

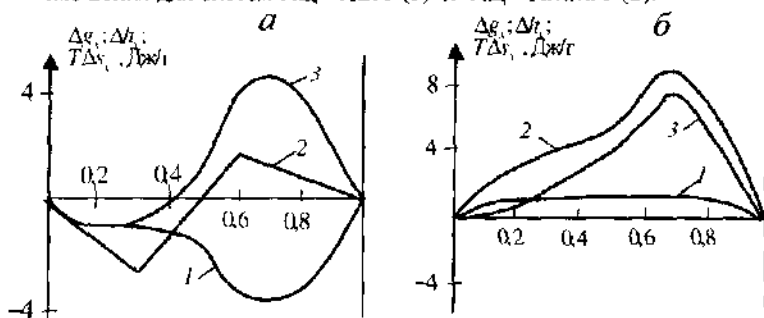


Рис. 17.10. Зависимость свободной энергии (1), энтальпии (2) и энтропии (3) смешения для систем ПВХ–ПММА (а) и ПММА–ПБМА (б).

Экспериментально энтропия смешения полимеров друг с другом была впервые определена Тагер с сотр. [26, 30]. Было показано, что вопреки существовавшим представлениям энтропия смешения двух полимеров не равна нулю. Она может достигать большой величины и может иметь разные знаки (рис. 17.9 и 17.10).

Поскольку энтропия является термодинамической функцией, описывающей взаимное расположение молекул, или структуру, то очевидно, ее изменения отражают структурные изменения, происходящие при смешении полимеров. Так, отрицательные значения  $\Delta S$  свидетельствуют о том, что в смеси макромолекулы полимеров уложены более упорядоченно, чем среди себе подобных макромолекул. Положительные значения  $\Delta S$  являются результатом невозможности образования совместных упорядоченных структур.

## 17.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕР – ПОЛИМЕР

На рис. 17.9 представлены данные для двух немногих взаимно растворимых полимеров: нитрат целлюлозы (НЦ) – поливинилацетат (ПВА) и НЦ – полиметилметакрилат (ПММА). Все кривые лежат в отрицательной области, т. е. при всех соотношениях компонентов системы образуются с уменьшением свободной энергии, энтальпии и энтропии. Кривые зависимости  $\Delta g_s = f(\omega_2)$  выпуклы книзу, следовательно  $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$ , что характерно для термодинамически устойчивых систем. Смешение происходит экзотермически, т. е. разнородные полимеры взаимодействуют друг с другом сильнее, чем однородные. Отрицательные значения  $\Delta h_s$  означают, что полимеры в смеси образуют совместные упорядоченные структуры, что согласуется с данными работы [15]. Эти данные позволяют сформулировать термодинамические критерии совместимости полимеров.

Для того чтобы два полимера взаимно растворялись, т. е. были бы термодинамически совместимы, необходимо соблюдение следующих условий:

- полимеры должны образовывать совместные структуры ( $\Delta S < 0$ );
- полимеры должны энергетически сильнее взаимодействовать друг с другом, чем с себе подобными макромолекулами ( $\Delta H < 0$ );
- соотношение членов  $\Delta H$  и  $T\Delta S$  должно быть таково, чтобы  $\Delta G < 0$ .

Очевидно, одновременное соблюдение всех трех условий мало вероятно. Именно поэтому в большинстве случаев полимеры обладают малой взаимной растворимостью.

Для подавляющего большинства пар полимеров термодинамические параметры смешения с составом изменяются так, как это показано на рис. 17.10, а. Энтальпия и энтропия смешения в одной области составов положительны, в другой – отрицательны. Аналогичные кривые концентрационной зависимости  $\Delta h$ , состоящие из трех участков, были обнаружены для некоторых расслаивающихся систем жидкость–жидкость [33]. Они свидетельствуют о том, что данные системы полимер–полимер являются двухфазными. При этом в одной области составов смесь полимеров упорядочена, в другой – разупорядочена. Но соотно-

шение  $\Delta h_d$  и  $T\Delta S_d$  всегда таково, что  $\Delta g_d < 0$  во всей области составов, т. е. системы находятся в метастабильном равновесии, которое практически не отличается от истинного равновесия (см. гл. 12).

Но имеет место и третий случай, когда не выполняется ни одно из условий, необходимых для взаимной растворимости полимеров, т. е.  $\Delta h_d > 0$ ,  $\Delta s_d > 0$  и  $\Delta g_d > 0$  во всей области составов [рис. 17.10, б). Такая система является термодинамически неустойчивой, что характерно для системы полиметилметакрилат (ПММА)–полибутилметакрилат (ПБМА).

По-видимому, термодинамические параметры смешения должны зависеть от способа приготовления смеси, так как это будет сказываться на взаимной упаковке макромолекул, замороженной при охлаждении. Например, структура смеси, приготовленной на вальцах, и структура пленки из тех же полимеров, полученной из их раствора, должны отличаться друг от друга. Это отразится на всех термодинамических параметрах, по значениям которых можно судить о том, какой из способов приготовления смеси обеспечивает наилучшую ее устойчивость.

## 17.6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР – ПОЛИМЕР

### 17.6.1. Трехкомпонентные системы

Фазовое равновесие для некоторых систем растворитель–полимер–полимер впервые было рассмотрено в работе [1]. Для этого сливали умеренно концентрированные растворы, каждый из которых содержал один из полимеров в общем растворителе, дожидались расслаивания помутневшего раствора и аналитически определяли концентрацию всех трех компонентов в каждом слое. Затем, пользуясь методом Розебома так, как это показано в п. 10.6, строили треугольную диаграмму. Были получены бинодали, отделяющие области устойчивых и метастабильных систем, которые имели вид экстремальных кривых (рис. 17.11). Максимальное значение концентрации растворителя, вызывающее расслоение (или минимальная концентрация полимеров в растворе) называется *пределом фазового расслоения*, который, по мнению авторов, зависит только от природы полимеров и не зависит от природы растворителя. Ими было сформулировано положение о том, что полимеры, расслаивающиеся в одном растворителе, расслаиваются и во всех других.

Работа [1] послужила толчком для теоретических работ, выполненных Скоттом [34] и Томпа [35].

На основе теории растворов Флори–Хаггинса (см. гл. 12) Скоттом было выведено уравнение для критических параметров взаимодействия в системах, содержащих два компонента 2 и 3:

$$\chi_{2,3}^i = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_2^{1/2}} + \frac{1}{m_3^{1/2}} \right) \quad (17.10)$$

где  $m_2$  и  $m_3$  — степени полимеризации компонентов.

Из уравнения следует, что:

- для двух низкомолекулярных жидкостей  $m_2 = m_3 = 1$ ;  $\chi_{2,3}^i = 2$ ;
- для растворов полимеров в низкомолекулярных аналогах  $m_2 = 1$ ;  $m_3 = \infty$ ;  $\chi_{2,3}^i = 0,5$  (см. гл. 12);
- для двух полимеров  $m_2 = m_3 = \infty$ ;  $\chi_{2,3}^i = 0$ .

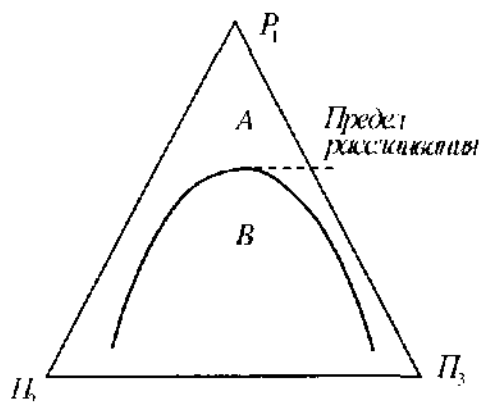


Рис. 17.11. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы полимер 2 – полимер 3 – растворитель 1 (A – область гомогенного смешения, B – область расслаивания).

Следовательно, теория предсказывает, что при  $\chi_{2,3} > 0$ , даже если это величина очень небольшая, например порядка 0,0025, полимеры друг по отношению к другу являются плохими растворителями, т. е. они несовместимы.

Для трехкомпонентных систем были введены три параметра взаимодействия:

- между полимером 2 и растворителем 1 —  $\chi_{1,2}$ ;
- между полимером 3 и растворителем 1 —  $\chi_{1,3}$ ;
- между двумя полимерами —  $\chi_{2,3}$ .

Написав уравнение (12.28) для каждого из трех компонентов, Скотт решил уравнение бинадали для наиболее простого, так называемого «симметричного» случая, когда  $m_1 = m_2$ ;  $\chi_{1,2} = \chi_{1,3} = \chi$ . Полученные бинадали представлены на рис. 17.12, а. Это симметричные кривые с нодами, параллельными оси, отвечающей бинарной системе полимер-полимер. По мере увеличения  $\chi_{2,3}$ , т. е. по мере ухудшения взаимодействия между полимерами, область гомогенных растворов (вне бинадали) постепенно уменьшается. Следовательно, теория Скотта подтвердила положение, сформулированное в работе [1], что предел расслаивания зависит только от природы полимеров и не зависит от природы растворителя и что полимеры, расслаивающиеся в одном растворителе, расслаиваются и во всех других.

Томпа показал, что качество растворителя должно сказываться на пределе расслаивания, и даже для симметричного случая по мере увеличения  $\chi$ , т. е. ухудшения качества растворителя, область гомогенных

растворов уменьшается (рис. 17.12, б). При определенных допущениях Томна получил бинадали с непараллельными нодами.

Рассмотрим трехкомпонентные системы с точки зрения общих представлений о фазовых равновесиях. Известно [36], что могут быть три случая: три компонента способны давать только одну пару частично смешивающихся жидкостей, две пары и три пары. Первый случай характерен для системы уксусная кислота (1) – хлороформ (2) – вода (3); компоненты 1–2 и 1–3 полностью смешиваются, а 2–3 частично. При некоторых соотношениях трех компонентов образуются два жидких сопряженных слоя, в которых уксусная кислота распределяется в количествах, зависящих от ее коэффициента распределения между водой и хлороформом, т. е. от ее термодинамического сродства к каждому из них. Поэтому ее содержание в сопряженных слоях неодинаково, и ноды не параллельны.

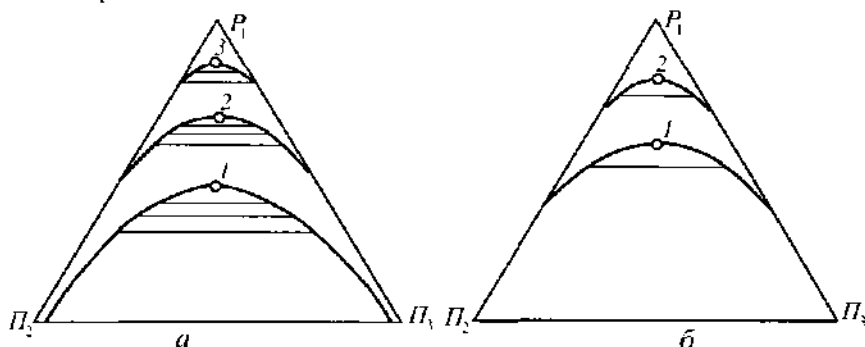


Рис. 17.12. Симметричные бинадали систем  
растворитель 1 – полимер 2 – полимер 3:

а:  $\chi_{12}$  возрастает при переходе от системы 1 к системе 3;

б:  $\chi$  возрастает при переходе от системы 1 к системе 2.

То же самое наблюдается и для растворов двух плохо смешивающихся полимеров в общем растворителе. Все зависит от его сродства к каждому из двух полимеров. Если растворитель имеет большее сродство к полимеру 2, чем к полимеру 3, т. е.  $\chi_{12} < \chi_{13}$ , то наблюдается диаграмма, представленная на рис. 17.13, а. Если, наоборот,  $\chi_{13} < \chi_{12}$ , то диаграмма имеет вид, представленный на рис. 17.13, б. Следовательно, распределение растворителя в двух равновесных сопряженных фазах более благоприятно для той из них, которая обогащена полимером, имеющим большее сродство к растворителю. По мере добавления компонента 1 (растворителя) составы фаз сближаются, длина нод уменьшается, и, когда составы сопряженных слоев становятся идентичными, нода вырождается в точку. Это – критическая точка, которая находится не в вершине кривой, а на одной из ее ветвей.

Такого типа бинадали были получены для трехкомпонентных полимерных систем Керном [37] и другими [38]. В этих работах показано,

что предел расслаивания зависит от разности  $\chi_{1,2} - \chi_{1,3}$ . Особенно четко это следует из работы Южлена и Дондоса [39], показавших роль избирательности, или селективности растворителя, т. е. его преимущественного взаимодействия с одним из полимеров. Это заставило пересмотреть теорию Скотта-Томпа, что было сделано Зеemanом и Паттерсоном [40] и Су и Праузницем [41]. В этих работах теоретически предсказано, что область гомогенного смешения должна резко уменьшаться по мере увеличения разности  $\chi_{1,2} - \chi_{1,3}$ . При этом играет роль даже очень незначительная разница между этими параметрами, например  $\chi_{1,2} = 0,40$  и  $\chi_{1,3} = 0,45$ . Авторы указывают, что несовместимость полимеров в растворе возрастает с увеличением разницы во взаимодействии полимеров с растворителем и что это играет значительно большую роль, чем взаимодействие полимер-полимер [42].

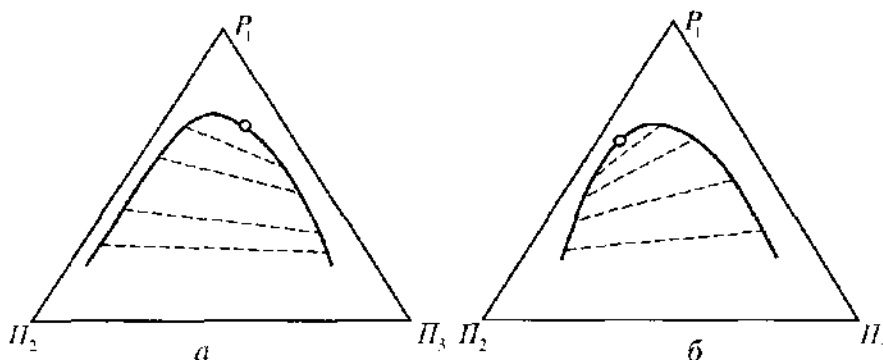


Рис. 17.13. Несимметричные бинодали систем  
растворитель 1 — полимер 2 — полимер 3:  
а: растворитель лучше смешивается с полимером  $P_2$  ( $\chi_{1,2} < \chi_{1,3}$ );  
б: растворитель лучше смешивается с полимером  $P_3$  ( $\chi_{1,3} < \chi_{1,2}$ ).

Таким образом, и теория, и опыт свидетельствуют о том, что в зависимости от природы растворителя расслоение растворов одних и тех же полимеров должно происходить по-разному. Более того, можно представить случай, когда два совместимых полимера при определенном значении разности  $\chi_{1,2} - \chi_{1,3}$  в растворе могут расслаиваться. Следовательно, сам факт расслоения в растворах не всегда может являться доказательством несовместимости полимеров. Все зависит от параметров взаимодействия каждого компонента с двумя другими — в растворе они могут отличаться от значений, характерных для бинарных смесей. Так, в работе [41] показано, что параметр  $\chi_{2,3}$  зависит от разности  $\chi_{1,2} - \chi_{1,3}$ . Отсюда следует, что положение, сформулированное в работе [1], не может считаться верным, и сейчас известны факты, когда два полимера расслаиваются в одном растворителе и не расслаиваются в другом [27]. Поэтому метод общего растворителя не всегда позволяет

получить достоверные результаты о состоянии полимерной смеси без растворителя [34, 44].

Следует также подчеркнуть, что о совместимости полимеров нельзя судить только по отклонению свойств растворов их смеси от аддитивных значений, что иногда практикуется. Так, вязкость даже идеального раствора не складывается аддитивно из вязкости компонентов. Смешение полимеров с жидкостями и жидкостей друг с другом, как правило, сопровождается сжатием или расширением (см. гл. II), и это не является признаком лучшего или худшего их смешения.

### 17.6.2. Бинарные системы

На рис. 17.14 приведена диаграмма состояния для системы полидиметилсилоксан–полиизобутилен, полученная Алленом с сотр. [42]. При низких молекулярных массах компонентов наблюдается кривая смешения с ВКТР, лежащей в области 120–200°C и возрастающей с  $M$  каждо-

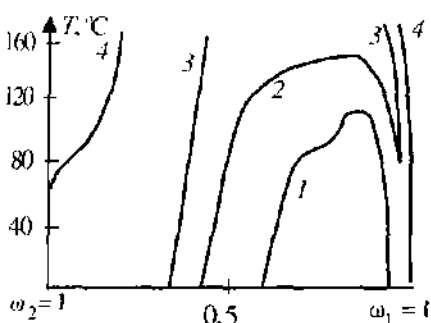


Рис. 17.14. Диаграмма состояния системы полиизобутилен – полидиметилсилоксан при разных соотношениях молекулярных масс смешиваемых полимеров:

1: 250 : 850; 2: 250 : 1350; 3: 440 : 1350;  
4: 250 : 170000.

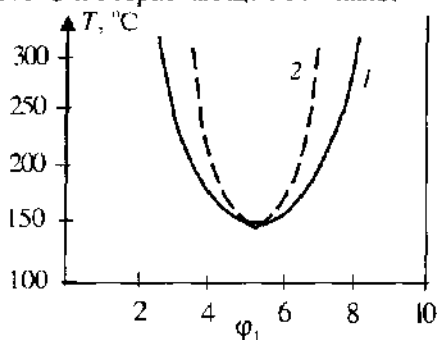


Рис. 17.15. Диаграмма состояния системы полимер – полимер с НКТР: 1 – бинодаль; 2 – спинодаль.

го компонента. Мак-Интайр с сотр. [43] показали, что ВКТР смеси полиизопрена (ПИП) и полистирола (ПС) с молекулярной массой компонентов 1000 равна  $-30^{\circ}\text{C}$ , для смесей этих же компонентов с  $M = 2000\text{--}3000$  ВКТР  $= +56^{\circ}\text{C}$ . Для образцов с  $M = 20\ 000$  смесь гетерогенна во всей области составов и температур. Эти данные хорошо согласуются с данными, изложенными выше, об очень малой взаимной растворимости двух полимеров высокой молекулярной массы.

При больших значениях  $M$  обе ветви пограничной кривой идут почти параллельно. Это означает, что с повышением температуры составы фаз не сближаются, т. е. ВКТР практически не достигается – она лежит в недостижимо высокой области температур. Анализ темпе-



ратурных коэффициентов растворимости полимеров по данным теплот смешения свидетельствует о том, что система полимер-полимер не может иметь ВКТР [30]. Следовательно, при нагревании ограниченно смешивающиеся полимеры не могут неограниченно смешиваться. Наоборот, по данным ряда исследователей, взаимная смешиваемость полимеров с повышением температуры ухудшается. Это было замечено для смесей полиэтилена и полиизобутилена [14], полистирола с поливинилметиловым эфиром [43] и др. В последние годы было показано, что системы полимер-полимер имеют нижние критические температуры растворения [44]. На рис. 17.15 представлены бинараль и спинодаль полимерной композиции [45].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, p. 90–100.
2. Kern R.J., Slocombe R.J. J. Polymer Sci., 1955, v. 15, p. 183–192.
3. Friese K. «Plaste u. Kautschuk», 1965, Bd. 12, № 2, S. 90–95.
4. Krause S. J. Macromol. Sci., 1973, C, v. 7, № 2, p. 251–314.
5. Кулезнев В.Н. Дис. М., МИТХТ, 1973; Кулезнев В.Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Р.Ф. Голда. Пер. с англ. М., «Химия», 1974, с. 8–51.
6. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С. «Успехи химии», 1973, т. 42, № 7, с. 1278–1309; Кулезнев В.Н., Догадкин Б.А., Клыкова В.Ф. Коллоид. ж., 1968, т. 30, № 2, с. 255–257; Кулезнев В.Н. и др., Коллоид. ж., 1971, т. 33, № 1, с. 98–105.
7. Радбиль Т.И., Разинская Н.Н., Штаркман Б.П. Высокомогл. соед., 1967, Б, т. 9, № 9, с. 692–695.
8. Зеленев Ю.В., Бартенев Г.М. Высокомогл. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1047–1053; Айвазов А.Б. и др. Высокомогл. соед., 1970, Б, т. 12, № 1, с. 10–14.
9. Михайлов Г.П. «Успехи химии», 1955, т. 24, № 7, с. 875–890.
10. Bank M., Leffingwell J., Thies C. «Macromolecules», 1971, v. 4, № 1, p. 43–46.
11. Jenckel E., Herwig H.U. Koll.-Z., 1956, Bd. 148, № 1–2, S. 57–66.
12. Бартенев Г.М., Конгаров Г.С. Высокомогл. соед., 1960, т. 2, № 10, с. 1693–1696.
13. Бубен Н.Я. и др. Высокомогл. соед., 1967, А, т. 9, № 10, с. 2275–2283.
14. Рылов Е.Е., Карпов В.Л. ЖФХ, 1953, т. 27, № 4, с. 579–587.
15. Гальперин Е.Л. Высокомогл. соед., 1975, Б, т. 17, № 11, с. 803–807.
16. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1974. 391 с.
17. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров. М., Ростехиздат, 1964. 244 с.; Воюцкий С.С., Вакула В.Л. «Успехи химии», 1964, т. 33, № 2, с. 205–232.
18. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Догадкин Б.А. Коллоид. ж., 1967, т. 29, № 1, с. 170–171.
19. Липатов Ю.С. Высокомогл. соед., 1975, А, т. 17, № 10, с. 2358–2365.
20. Резникова Р.А., Зайончковский А.Д., Воюцкий С.С. Коллоид. ж., 1953, т. 15, № 2, с. 108–116; Резникова Р.А., Воюцкий С.С., Зайончковский А.Д. Коллоид. ж., 1954, т. 16, № 3, с. 204–210.
21. Алексеев В.Н., Мишустин Н.У., Воюцкий С.С. Коллоид. ж., 1955, т. 17, № 1, с. 3–9.

22. Колесная Н.Ф., Слюминский Г.Л. ЖФХ, 1956, т. 30, № 7, с. 1529–1536.
23. Гуть В.Е., Пенская Е.А., Кулезнев В.Н. Коллоид. ж., 1965, т. 27, № 3, с. 341–345.
24. Koningsveld R., Kleintjens L.A., Shaffelleers H.M. IUPAC Symposium on Macromolecules, Abendeen, 1973, p. 50.
25. Тагер А.А. Высокомоля. соед., 1972, А, т. 14, № 12, с. 2690–2706.
26. Тагер А.А., Шолохович Т.П., Цилитоткина М.В. Высокомоля. соед., 1972, А, т. 14, № 6, с. 1423–1424.
27. Tager A.A., Sholohovitch T.I., Bessonov J.S. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 4, p. 321–326.
28. Слюминский Г.Л., Струминский Г.А. ЖФХ, 1956, т. 30, № 9, с. 1941–1947; № 10, с. 2144–2148.
29. Михайлов Н.В., Токарева Л.Г., Файнберг Э.З. Высокомоля. соед., 1959, т. 1, № 3, с. 404–409.
30. Тагер А.А., Бессонов Ю.С. ДАН СССР, 1972, т. 205, № 5, с. 1146–1148; Тагер А.А. и др. Высокомоля. соед., 1975, А, т. 17, № 12, с. 2766–2773.
31. Gee G. Quart. Rev., 1947, v. 1, p. 265–298.
32. Flory P.J., Eichinger B.E., Orwoll R.A. «Macromolecules», 1968, v. 1, № 3, p. 287–288.
33. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., «Химия», 1970. 253 с.
34. Scott R.L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 279–284.
35. Tompa H. Trans. Farad. Soc., 1949, v. 45, p. 1142–1152; Polymer Solutions. London, Butterworths Scient. Publ., 1956. 325 p.
36. Фитцджеральд А. Правило фаз и его применение. М., ГНТИ, 1932. 304 с.
37. Kern R.J. J. Polymer Sci., 1956, v. 21, № 97, p. 19–25.
38. Bristow G.M. J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, № 4, p. 120–122.
39. Hugelin C., Dondos A. Makromol. Chem., 1969, Bd. 126, S. 206–216.
40. Zeman L., Patterson D. «Macromolecules», 1972, v. 5, № 4, p. 513–516.
41. Hsu C.C., Prausnitz J.M. «Macromolecules», 1974, v. 7, № 3, p. 320–324.
42. Allen G., Gee G., Nicholson J.P. «Polymer», 1961, v. 2, № 1, p. 8–17.
43. McIntyre D., Rouns N., Campos-Lope Z.E. Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1969, v. 10, № 2, p. 531–537; McMaster L.P. Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1974, v. 15, № 1, p. 254–259.
44. Мирошников Ю.П., Петросян М.К., Кулезнев В.Н. Коллоид. ж., 1976, т. 38, № 2, с. 279–283.

## ГЛАВА 18

### ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ

Полимеры находят все большее применение в качестве сорбентов, т. е. материалов, поглощающих, или сорбирующих ионы и молекулы различных веществ из разных сред. Это, в частности, разнообразные ионообменные смолы, а также полимерные сорбенты, не содержащие ионогенных групп, применяющиеся в гель-хроматографии. Процессы сорбции играют большую роль при взаимодействии полимерных волокон с различными реагентами и красителями, в процессе газо- и паропроницаемости полимерных материалов и т. д. Поэтому целесообразно рассмотреть особенности полимерных сорбентов, в том числе ионообменных смол, закономерности формирования пористой структуры полимеров и методы ее оценки, механизм сорбции низкомолекулярных жидкостей и паров на полимерах.

#### 18.1. СОРБЦИЯ И АДСОРБЦИЯ

Сорбцией называется процесс поглощения одного вещества другим, например, поглощение одной жидкостью другой или газов жидкостями. Но в большинстве случаев под этим термином понимают процесс поглощения молекул газов, паров, жидкостей или ионов твердыми телами, который может происходить по двум механизмам [1].

1) Тело может поглощать вещество только поверхностью – как внешней, так и внутренней (последняя очень велика у так называемых *пористых* твердых тел): такой процесс называется *адсорбцией*. Поглощающее тело называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбатом* или *адсорбтивом*. Этот процесс делится на *физическую адсорбцию*, когда между адсорбатом и адсорбентом действуют силы Ван-дер-ваальса, и на *хемосорбцию*, когда между ними происходят химические реакции;

2) Молекулы сорбирующегося вещества проникают внутрь твердого тела, в силовое поле, существующее между его атомами, ионами или молекулами во всем объеме; при этом также могут протекать два процесса: газ или пар может растворяться в твердом теле или образовывать с ним химическое соединение.

В большинстве случаев происходят одновременно процессы адсорбции и растворения, объединяемые общим термином *сорбция*. Поглощающее тело называют *сорбентом*, а поглощаемое или растворяющееся вещество – *сорбатом*.

Сорбция, или адсорбция происходят вследствие того, что сорбент создает силовое поле. При этом в классической теории физической ад-

сорбции, развитой для минеральных сорбентов (активированного угля, окислов металлов и т. д.) полагали, что молекулы сорбата, попадая в силовое поле сорбента, претерпевают изменения, а сорбент при этом остается «невозмущенным». Отсюда возникло понятие «инертного» сорбента. Однако еще в 40-х годах Хилл указал, что существование инертного сорбента следует рассматривать как гипотетический случай и что в любом адсорбционном процессе адсорбент претерпевает под влиянием сорбата изменения. Дело только в степени его возмущения [2].

В последние годы экспериментально было показано, что при адсорбции происходит деформация электронных оболочек атомов минеральных сорбентов [3], а в ряде случаев перестройка их структуры, проявляющаяся в очень незначительном набухании [4], т. е. в изменении объема. Но у минеральных сорбентов объемные изменения незначительны. Например, при максимальном насыщении активированного угля парами органических жидкостей изменение объема составляет  $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$  и им пренебрегают. Такие сорбенты считают практически жесткими и полагают, что поглощаемое вещество занимает имеющиеся в них поры без изменения последних.

## 18.2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Понятия «пористость» и «поры» возникли при рассмотрении твердых минеральных сорбентов и катализаторов. По определению Дубинина, поры — «это пустоты или полости в твердых телах...» [5]. «Пористость — это свойство твердых тел, обусловленное их структурой и выражающееся в наличии пустых промежутков (пор) между отдельными зернами, слоями, кристаллами и другими элементами грубой структуры твердого тела» [6]. Это определение подчеркивает, что понятие «пористость» применимо к твердым телам и что поры — это пространства не между молекулами, а между надмолекулярными структурами.

Пористость не является свойством, присущим данному веществу, она формируется в процессе изготовления образца.

Существует ряд методов получения пористых материалов, в том числе пористых полимеров, которые используют и в процессе синтеза полимеров, и в процессе формования готовых изделий.

1. Термическая обработка компактного материала, сопровождающаяся удалением из него летучих продуктов или даже кристаллогидратной воды. Так получают пористые активные угли или цеолиты. Термической обработкой различных полимеров получают высокопористые угли (например, сарановые угли, представляющие собой продукты пиролиза поливинилиденхлорида).

2. Введение в полимер специальных веществ — *порофоров*, которые при определенных условиях разлагаются с образованием газообразных

продуктов, вызывающих «раздувание» полимера, с последующим закреплением созданной пористой структуры.

3. Насыщение полимера газом (обычно азотом) под высоким давлением ( $\approx 20$  МПа) с последующим снятием давления. При этом давление, созданное внутри пластины, вызывает ее «раздувание» и образование пор. Размеры этих пор зависят от пластичности материала, т. е. от его податливости и режима сброса давления. Это один из способов получения губчатых ячеистых резин, например губки «аназот».

4. Введение в мономеры суспензий органических или неорганических твердых веществ с определенными размерами частиц с последующим их удалением из готового полимера.

5. Проведение синтеза полимера или формования изделия в присутствии растворителя с последующим его удалением, после чего в полимере остаются полости достаточно больших размеров, ранее занятые растворителем. При удалении растворителя (сушке) из набухших студней, или гелей большую роль играют усадочные напряжения, приводящие к возникновению усадочных деформаций и к «стягиванию» структурного каркаса, т. е. к усадке всего материала. Это подробно было исследовано Ребиндером [7] и Остриковым [8]. В результате усадочных напряжений в процессе высыхания тело может сжиматься в 8–20 раз. При этом в пористых телах происходит сближение стенок пор, а в некоторых случаях – полное их закрывание.

Усадочные напряжения зависят от поверхностного натяжения  $\sigma$  жидкости и от природы твердого тела, способности его к усадкам. Замена жидкости с большим  $\sigma$  на жидкость с меньшим  $\sigma$  должно приводить к уменьшению сил контракции, к меньшим усадкам, и, следовательно, к образованию более пористой структуры. Так, максимально развитую пористую структуру тела можно получить при  $\sigma = 0$ , т. е. при удалении жидкости в критических условиях, что очень сложно, но для ряда макропористых минеральных сорбентов это было осуществлено [9].

Существенное влияние на усадочные явления оказывает природа тела, его прочность, жесткость, эластичность. Для предельно жестких материалов (пористые силикатные стекла, керамика) усадочные явления практически отсутствуют, а наибольшие обратимые усадки наблюдаются у полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Отсюда следует очень важная закономерность: для получения высокопористой структуры в процессе удаления растворителя полимерный каркас должен быть как можно менее эластичным. Это достигается введением большого числа поперечных связей и подбора плохих по качеству растворителей, не пластифицирующих полимеры.

С увеличением степени сетчатости пористость синтезируемых в присутствии растворителей полимеров всегда возрастает, а качество

растворителя играет двоякую роль. С одной стороны, плохие растворители могут способствовать образованию менее эластичных студней или растворов и тем самым образованию более рыхлой упаковки. С другой стороны, плохие растворители должны вызывать «микровысаживание» полимера из раствора, т. е. агрегацию макромолекул, что приводит к повышенной плотности их упаковки. При этом можно ожидать, что при синтезе или формировании полимеров в среде плохих растворителей плотность упаковки и пористость должны быть меньше, чем при их получении в среде хороших растворителей. Конечная пористость зависит от соотношения обоих факторов.

6. Инклюдирование, или последовательная замена хороших растворителей на плохие. Этот метод применяется для получения рыхлых полимеров, например для разрыхления целлюлозы. Последней дают набухнуть в воде, которая служит пластификатором. Поэтому образующийся студень достаточно эластичен, и при испарении воды вследствие большой усадки образуется более плотная структура. Если же воду вытеснить метанолом, а затем метанол пентаном, то последний займет пустоты, ранее занятые водой. В его присутствии структура целлюлозы более жесткая, он плохо взаимодействует с целлюлозой, имеет низкую температуру кипения и поэтому легко испаряется. После этого остается значительно более разрыхленная, пористая структура [10]. Пористая структура получается всегда при выливании раствора полимера в хорошем растворителе в осадитель.

7. Пористую структуру можно создать путем так называемой лиофильной сушки. Этот метод состоит в замораживании раствора полимера при температуре жидкого азота и вакуумировании его при этой температуре. Растворитель сублимируется, а замороженная структура полимера сравнительно мало изменяется.

Из сказанного выше следует, что пористая структура полимера получается при удалении растворителя из раствора. Полимеризация или поликонденсация в растворе всегда приводят к образованию пористой структуры, что в ряде случаев специально используют для получения пористых полимеров трехмерной сетчатой структуры. Таким методом можно получать пористые волокна и пленки.

### 18.3. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Количественно пористость сорбента оценивается рядом параметров: удельной поверхностью  $S_{уд}$ , суммарным объемом пор  $W_p$ , радиусом пор  $r$  и дифференциальной кривой распределения объемов пор по радиусам. Существует ряд методов определения этих параметров, разработанных для минеральных сорбентов, которые применяются и для по-

лимеров. Каждый из них охватывает определенную область размеров пор [11]:

| Метод                                | Размер пор, см      |
|--------------------------------------|---------------------|
| Сорбционный . . . . .                | $10^{-7} - 10^{-5}$ |
| Ртутной порометрии . . . . .         | $10^{-7} - 10^{-3}$ |
| Электронномикроскопический . . . . . | $10^{-6} - 10^{-1}$ |
| Световой микроскопии . . . . .       | $10^{-4}$           |
| Рентгенографический . . . . .        | $10^{-8} - 10^{-5}$ |

Наиболее прямым методом является метод электронной микроскопии, дающий возможность судить не только о размерах, но и о форме пор. Он применяется для исследования минеральных сорбентов и полимеров. Однако для полимерных сорбентов еще не достаточно хорошо разработаны методы препарирования объектов. Применяется и рентгенографический метод, дающий возможность определить радиусы тонких пор. Но наиболее распространенными являются классический сорбционный метод, ртутная порометрия и метод плотностей.

### 18.3.1. Сорбционный метод

Сорбционный метод состоит в определении количества паров низкомолекулярной жидкости, сорбированных телом при различных давлениях пара, и построении изотерм сорбции и десорбции с последующим расчетом на их основании  $S_{уд}$ ,  $W_0$ ,  $\bar{T}_{cp}$  и дифференциальных кривых распределения (ДКР).

Количество сорбированного пара измеряют либо по привесу сорбента с помощью спиральных очень чувствительных весов (весовой метод Мак-Бена), либо по убыли пара в определенном, заранее прокалбированном объеме (объемный метод).

В зависимости от пористости сорбентов изотермы сорбции могут иметь вид S-образных или Г-образных кривых (рис. 18.1). Кривые сорбции и десорбции могут не совпадать, т. е. имеется так называемый *сорбционный гистерезис*.

**Расчет удельной поверхности сорбента.** При наличии S-образных изотерм сорбции удельную поверхность сорбентов  $S_{уд}$  рассчитывают по уравнению, предложенному Брунауэром, Эмметом и Теллером (метод БЭТ) [1]:

$$\frac{p_1 / p_1^0}{a(1 - p_1 / p_1^0)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m} \cdot \frac{p_1}{p_1^0} \quad (18.1)$$

где  $p_1$  — равновесное давление пара сорбата над сорбентом;  $p_1^0$  — давление насыщенного пара сорбата при той же температуре;  $a$  — концентрация сорбированного вещества, ммоль/г;  $a_m$  — концентрация веществ в сплошном мономолекулярном слое, ммоль/г;  $C$  — постоянная.

Согласно уравнению (18.1), зависимость  $\frac{p_1/p_1^0}{a(1-p_1/p_1^0)}$  от  $p_1/p_1^0$  выражается прямой линией, но тангенсу угла наклона которой  $k$  и отрезку  $b$ , отсекаемому прямой на оси ординат, можно рассчитать величины  $a_m$  и  $C$ :

$$a_m = \frac{1}{k+b}, \quad C = \frac{k+b}{b} \quad (18.2)$$

Зная площадь  $\omega$  (в  $\text{см}^2$ ), занимаемую одной молекулой сорбируемого вещества в мономолекулярном слое, и число молекул  $a_m N_A \cdot 10^{-5}$  (где  $N_A$  – число Авогадро), можно рассчитать удельную поверхность сорбента (в  $\text{м}^2/\text{г}$ ):

$$S_{\text{уд}} = a_m \omega N_A \cdot 10^{-7}$$

Площадь, занимаемая одной молекулой, подсчитывается по уравнению:

$$\omega = 4 \cdot 0,866 \left( \frac{M}{4\sqrt{2}N_A} \right)^{2/3} \quad (18.3)$$

где  $M$  – масса 1 моля сорбируемого вещества.

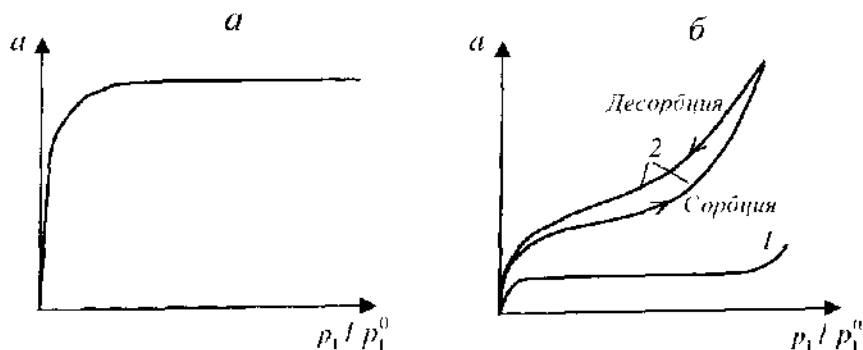


Рис. 18.1. Типичные изотермы сорбции паров на однородно-тонкопористых сорбентах (а), непористых (б, кривая 1) и сорбентах с переходными порами (б, кривая 2).

**Расчет суммарного объема пор сорбента.** Для расчета суммарного объема пор однородно-тонкопористых сорбентов пользуются уравнением Дубинина и Радункевича [12]:

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{V} - 0,43B \left( \lg \frac{p_1^0}{p_1} \right)^2 \quad (18.4)$$

где  $V$  – объем 1 моля сорбата;  $W_0$  – объем сжиженного пара при состоянии насыщения, равный суммарному объему пор;  $p_1$  – равновесное давление пара сорбата над сорбентом;  $p_1^0$  – давление насыщенного пара сорбата;  $B$  – постоянная;  $a$  – количество сорбата.



В координатах  $\lg a - \left( \lg \frac{p_1^v}{p_1} \right)^2$  уравнение (18.4) выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок  $b$ , равный  $\lg(W_0/V)$ . По величине этого отрезка рассчитывают суммарный объем пор сорбента  $W_0$ .

Уравнение (18.4) хорошо оправдывается для тонкопористых сорбентов. Суммарный объем пор крупнопористых сорбентов рассчитывают по уравнению:

$$W_0 = aV \quad (18.5)$$

где  $a$  — число молей сорбата, максимально поглощенного 1 г сорбента (определяется по изотерме сорбции при  $p/p_1^v = 1$ );  $V$  — объем 1 моля сорбата.

**Расчет радиуса пор и построение дифференциальных кривых распределения (ДКР).** Зная  $S_{\chi\lambda}$  и  $W_0$ , можно рассчитать средний радиус пор (в Å) по уравнению:

$$\bar{r}_{\text{cp}} = \frac{2W_0}{S_{\chi\lambda}} 10^4 \quad (18.6)$$

Для более точного определения радиуса пор пользуются уравнением Кельвина:

$$r = \frac{2\sigma V}{RT \ln(p_1/p_1^v)} \quad (18.7)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение сорбата;  $V$  — объем 1 моля сорбата;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

Расчет дифференциальных кривых распределения объема пор по радиусам проводят на основании изотерм десорбции, которые с этой целью делят на несколько интервалов, соответствующих разным этапам десорбции. Для каждого интервала рассчитывают число миллимолей десорбированного вещества  $\Delta a$ , величину  $\Delta r$ , т. е. разность радиусов  $r_1 - r_2$ , соответствующих двум крайним значениям  $p_1/p_1^v$  этого интервала, и средний радиус пор  $\bar{r}$ , опорожняющихся на данном этапе. При этом

$$\bar{r} = (r_1 + r_2)/2 \quad (18.8)$$

Затем рассчитывают величину десорбции, выраженную в объеме сжиженного пара  $\Delta V$

$$\Delta V = \Delta a V \quad (18.9)$$

( $V$  — объем одного моля сорбата), и строят график в координатах  $\Delta V/V - \bar{r}$ .

При использовании сорбционного метода следует отдавать себе отчет в его ограниченности.

1. Этим методом нельзя оценить пустоты с  $r < 6 - 7 \text{ Å}$ , ибо количество сорбированного ими вещества лежит за пределами чувствитель-

ности метода. Нельзя оценить также размеры очень крупных пор, в которых вследствие значительной удаленности их стенок затруднено слияние полимолекулярных слоев, что приводит к отсутствию капиллярной конденсации.

2. Параметры пористой структуры зависят от химического строения поверхности сорбента, которая сказывается на величине площади, занимаемой молекулой сорбата в адсорбционном слое, входящей в уравнение БЭГ, и на степени смачивания поверхности жидкостью, т. е. на протекании процесса капиллярной конденсации. Плохое смачивание поверхности при том же размере пор затрудняет процесс капиллярной конденсации и приводит к заниженным значениям параметров пористой структуры.

3. Радиусы пор, рассчитанные по уравнению (18.7), не являются истинными значениями радиусов пор. Это, по существу, радиусы вогнутых менисков жидкости, сконденсированной между адсорбционными слоями на стенках пор. Поэтому для расчета истинного значения радиусов пор необходимо вводить поправку на толщину адсорбционного слоя.

4. Величины  $W_0$ , рассчитанные по уравнениям (18.4) и (18.5), не отражают истинного значения суммарного объема пор, а являются, по существу, предельным объемом адсорбционного пространства, который зависит от размеров сорбируемых молекул. Чем больше эти размеры, тем менее доступны для них тонкие поры сорбента, тем меньше величина  $W_0$ . Поэтому для оценки размеров тонких пор применяют азот или аргон, молекулы которых имеют малые размеры, и сорбцию проводят при температурах конденсации их паров (низкотемпературная сорбция). При этом для минеральных сорбентов «пористость по азоту» больше «пористости по бензолу».

### 18.3.2. Метод плотностей

Более объективной характеристикой пористости сорбента является максимальный объем пор  $W_{0, \max}$  (или суммарная пористость), под которым понимают объем всех пор, в которые могут проникать молекулы любых размеров. Его можно рассчитать, представив такой гипотетический случай, когда в полимере имеются поры различных размеров, а их стенки имеют упаковку идеального кристалла или идеального монокристаллического аморфного вещества. Тогда

$$W_{0, \max} = V_T - V_{\text{ид.кр}} \quad \text{или} \quad W_{0, \max} = V_T - V_{\text{монокр}} \quad (18.10)$$

где  $V_T$  – мольный объем тела при данной температуре.

Величину  $W_{0, \max}$  можно также рассчитать по уравнению:

$$W_{\text{н макс}} = \frac{1}{d_{\text{к}}} - \frac{1}{d_{\text{ист}}} \quad (18.11)$$

где  $d_{\text{к}}$  и  $d_{\text{ист}}$  — кажущаяся и истинная плотность.

*Кажущаяся плотность* — это плотность тела при данной температуре с учетом имеющихся в нём пор. Для частиц правильной геометрической формы ее определяют на основании геометрических размеров тела и их массы. Для сыпучих тел с частицами неправильной формы  $d_{\text{к}}$  определяют пикнометрически или dilatометрически с использованием жидкостей, практически не смачивающих поверхность данного тела и вследствие этого не проникающих внутрь его пор. В большинстве случаев для этих целей используют ртуть (без давления).

Под *истинной плотностью* понимают плотность плотной части образца или «стенок» пор. Ее определяют также пикнометрически или с помощью градиентных трубок, используя жидкости, хорошо смачивающие поверхности тела и проникающие внутрь пор.

Плотности тел, определенные в среде смачивающих и несмачивающих их поверхность жидкостей, могут сильно различаться.

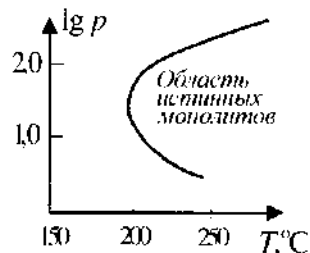


Рис. 18.2. Схематическое изображение влияния давления и температуры на получение монолитных полимеров.

Поэтому всегда следует указывать условия, при которых определена плотность полимера.

Значения  $d_{\text{к}}$  и  $d_{\text{ист}}$  определенные пикнометрически, могут зависеть от размера молекул применяемых жидкостей. Поэтому наиболее правильно за «истинную» плотность полимера принимать его плотность в состоянии идеального кристалла или истинного монолитного аморфного полимера.

Монолитные полимеры получают не из растворов, а из расплавов при высоких температурах и давлениях, причем, как было показано Аржаковым и Штаркманом с сотр., получение полимера в состоянии истинного монолита возможно только в определенном диапазоне температур и давлений, характерных для каждого полимера [13]. Под истинным монолитом авторы понимают такое состояние полимера, когда практически полностью успевают отрелаксировать внутренние напряжения, возникающие в процессе сжатия порошкообразной массы. На рис. 18.2 представлена область истинной монолитизации для полиметилметакрилата. Из приведенных ниже данных отчетливо видно, как кажущаяся плотность полиарилата возрастает при увеличении давления и приближается к истинной плотности монолитного материала [14]:

| Давление<br>прессования | Плотность, г/см <sup>3</sup> |                  |
|-------------------------|------------------------------|------------------|
|                         | $d_k$                        | $d_{\text{ист}}$ |
| 0                       | 0,920                        | 1,300            |
| 10                      | 1,100                        | 1,300            |
| 500                     | 1,250                        | 1,300            |
| 3125                    | 1,300                        | 1,300            |

### 18.3.3. Ртутная порометрия [11, 15]

Исследование пористой структуры твердых тел в более широком диапазоне размеров пор возможно с помощью ртутной порометрии. Метод ртутной порометрии заключается в измерении объема ртути, проникающей в поры материала при заданных давлениях, и определении радиусов пор, заполняющихся ртутью. Этот метод позволяет охватить очень широкий диапазон радиусов пор – от 30 до сотен тысяч ангстрем. Более крупные поры с  $r$  от 50 000 до 100 000 Å заполняются под более низкими давлениями, порядка 0,1 МПа. Для заполнения тонких пор применяют более высокие давления, которые по мере уменьшения размеров пор могут достигать 250–400 МПа. Поэтому обычно применяют два прибора – поромер низкого и высокого давления. Радиус пор рассчитывают по уравнению:

$$r = (2\sigma \cos \theta) / P \quad (18.12)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение ртути при температуре опыта;  $\theta$  – краевой угол смачивания;  $P$  – заданное давление.

Зная  $V$  и  $r$ , строят интегральные кривые распределения объема пор по радиусам, дифференцированием которых получают дифференциальные кривые распределения в координатах  $\Delta V/V - r$ .

При использовании метода ртутной порометрии возникают трудности, связанные с выбором численных значений поверхностного натяжения ртути и краевого угла  $\theta$ , которые зависят от природы и чистоты поверхности и могут изменяться с давлением. Из-за неправильной оценки значений  $\sigma$  и  $\theta$ , а также из-за возможного изменения их в процессе опыта, ошибка в определении размеров пор может достигать 30–40%. Кроме того, применяемые большие давления могут вызывать разрушение структуры сорбента. Поэтому этот метод не может считаться абсолютным методом определения размеров пор.

## 18.4. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Полимерные сорбенты обладают рядом особенностей, связанных с их свойствами и структурой. Эти особенности следует учитывать при определении параметров пористой структуры и при их эксплуатации.

1. Полимеры существуют не только в твердом, но и в высокоэластическом состоянии, и возникает естественный вопрос о правомочно-

сти применения понятия «пора» и «пористость» (см. п. 18.2). Эти понятия применимы к твердым полимерам (стеклообразным и кристаллическим), пустоты в которых практически во времени не изменяются. Пустоты, или «дырки», имеющиеся и в эластических полимерах, т. е. пустоты флуктуационного характера, непрерывно изменяющие свою форму и размеры, нельзя отождествлять с порами. Однако постоянно существующие пустоты, создаваемые при определенных условиях, например в губчатых резинах или пенопластах, можно называть порами.

2. В отличие от классических минеральных сорбентов полимеры в процессе сорбции, как правило, набухают, т. е. испытывают существенные возмущения, выражающиеся в изменении их объема и структуры. Эти возмущения тем больше, чем больше термодинамическое сродство сорбата к полимеру. Свободный объем, имеющийся в набухшем полимере, или в геле, как в любой жидкости, имеет флуктуационный характер, поэтому его нельзя отождествлять с пористостью. В этой связи следует указать, что понятия «пористость полимеров в гидратированном состоянии», «псевдопористость», «скрытая пористость», встречающиеся в литературе, не имеют физического смысла.

Для корректного определения параметров пористой структуры полимеров необходимо подбирать к каждому полимеру сорбата, в которых они практически объемно не набухают, и в этом в предварительных опытах следует удостовериться. Такие сорбаты условно будем называть «инертными» в противоположность «неинертным» сорбатам, в которых полимер набухает. Название это условное, так как абсолютно инертных сорбатов и сорбентов не бывает. Лучше всего применять пары азота или аргона, тем более, что размеры их молекул не очень велики. Однако это сопряжено с сорбцией при температуре конденсации паров азота ( $-195^{\circ}\text{C}$ ), что не всегда приводит к правильным результатам, обусловленным также особенностью полимерных сорбентов.

3. Низкотемпературную сорбцию паров азота можно применять только по отношению к полимерам, которые обладают термическим коэффициентом объемного расширения  $\alpha$  порядка  $10^{-5}$ – $10^{-6}$   $1/^{\circ}\text{C}$ , т. е. примерно таким же, как  $\alpha$  активированного угля. В этом случае при понижении температуры на  $200^{\circ}\text{C}$  (от  $25$  до  $-195^{\circ}\text{C}$ ) удельный объем сорбента может измениться всего на  $0,002$ – $0,003$   $\text{см}^3/\text{г}$ , т. е. пористость образца при охлаждении практически не изменяется. Для таких образцов соблюдается правило: пористость по азоту больше, чем по бензолу. Но у многих полимеров термический коэффициент расширения на порядок больше. Следовательно, при их охлаждении на  $200^{\circ}\text{C}$  объем должен уменьшиться за счет тепловой усадки на  $0,1$   $\text{см}^3/\text{г}$ . Если общий суммарный объем пор полимера составляет величину того же порядка, то это означает, что при охлаждении он должен резко уменьшиться. В этом случае пористость по азоту, определенная при  $-195^{\circ}\text{C}$ , окажется мень-

ше пористости по бензолу, определенной при комнатной температуре. При оценке пористой структуры таких полимеров метод низкотемпературной сорбции паров азота не дает правильных результатов. Данные об удельных поверхностях некоторых полимеров [16] приведены ниже:

|                                                           | Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г |                           |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|
|                                                           | по азоту                                          | по органическим веществам |
| Политетрафторэтилен . . . . .                             | 4,1                                               | 0                         |
| Сополимеры стирола с дивинил-<br>бензолом (60%) . . . . . | 278,4                                             | 88,4                      |
| Целлюлоза . . . . .                                       | 9,0                                               | 42,1                      |
| Этилцеллюлоза . . . . .                                   | 17,2                                              | 73,1                      |

4. В полимерах, находящихся в твердом состоянии, под влиянием больших давлений могут развиваться вынужденно-эластические обратимые деформации (см. гл. 7). Это может проявляться при ртутно-порометрических измерениях. В случае однородно-пористых полимеров, когда все поры заполняются при практически одинаковом давлении, стенки пор, испытывая давление с обеих сторон, могут сжиматься – происходит их «подпрессовка». Поры разных размеров заполняются ртутью при различных давлениях. В этих условиях стенка между двумя порами, одна из которых заполнена ртутью, а другая еще не заполнена, испытывая одностороннее давление, может деформироваться, закрывая поры. На возможность обратимого сжатия полимеров в процессе порометрических измерений указывается в литературе [17].

## 18.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Роджерс предложил классификацию полимерных сорбентов по виду изотерм сорбции [18], который он связывает с механизмом заполнения поверхности. Одновременно с теориями, связывающими процессы адсорбции только с поверхностью, развивались представления о роли пористости сорбента в адсорбционных процессах. Наиболее плодотворными являются классификация сорбентов Дубинина по размеру пор [5] и классификация Киселева [19], в которой вид изотерм связывается не только с площадью поверхности, но и с размером пор. Эти классификации применимы и для полимерных сорбентов [20].

Анализ свыше 200 изотерм «инертных» паров (не вызывающих набухания) на различных полимерах позволяет разделить их на те же 4 типа, что и минеральные сорбенты.

**1. Непористые сорбенты** (рис. 18.3, *а*), характеризующиеся S-образными изотермами без сорбционного гистерезиса и небольшим количеством максимально поглощенного сорбата. Такие изотермы наблюдаются для ряда кристаллических полимеров (поливиниловый спирт, поливинилиденхлорид и др.) и некоторых плотно упакованных

стеклообразных полимеров (блочные полиметилметакрилат и полистирол). Кристаллический полиэтилен в области малых относительных давлений пара практически не сорбирует пары многих сорбатов, например метанола, и незначительная сорбция наблюдается только при более высоких значениях  $p/p''$ . Такие полимеры характеризуются практически нулевым значением суммарного объема пор ( $W_0 = 0$ ) и очень малыми значениями удельной поверхности ( $S_{уд} = 1-7 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

**2. Микропористые, или однородно-тонкопористые сорбенты** с радиусом пор до  $16 \text{ \AA}$ , характеризующиеся Г-образными изотермами (рис. 18.3, б), вид которых является не результатом насыщения поверхности молекулами сорбата, а следствием недоступности тонких пор для проникновения большого числа молекул. Понятие удельной поверхности для микропористых сорбентов не имеет физического смысла [19], так как внутри каждой поры может поместиться всего 2-3 молекулы сорбата. Такие Г-образные изотермы наблюдаются при сорбции паров воды на атактическом полистироле, *n*-гексана на целлюлозе. Однако суммарный объем пор таких полимерных сорбентов во много раз меньше, чем микропористых углей или цеолитов, у которых он может достигать  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ .

**3. Сорбенты с переходными порами**, радиус которых может составлять от 16 до  $1000-2000 \text{ \AA}$ . Такие полимеры характеризуются S-образными изотермами с большим сорбционным гистерезисом

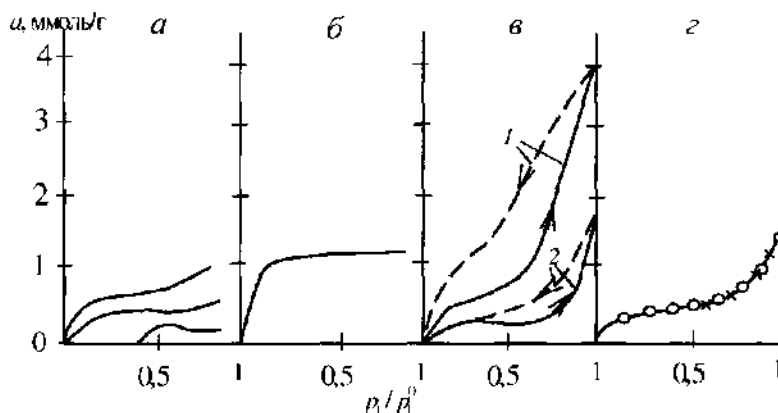


Рис. 18.3. Изотермы сорбции паров "инертных" жидкостей на полимерах: а — непористые (1 — ПВС; 2 — ПВХ; 3 — ПС); б — микропористые; в — сорбенты с переходными порами (1 — сополимер стирола с дивинилбензолом, синтезированный в среде растворителя; 2 — полиакрилат (сплошные кривые — сорбция, пунктирные — десорбция); г — макропористые (О — пленка стирофлекс; х — макропористая пленка ПС).

(рис. 18.3, в). Они способны поглощать большие количества сорбата и обладают значениями  $W_0$  и  $S_{уд}$ , достигающими  $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $700-900 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно.

**4. Макропористые полимерные сорбенты** с радиусом пор, достигающим сотен тысяч ангстрем. Внутренняя поверхность таких огромных пустот играет роль внешней поверхности, и их изотермы сорбции такие же, как у непористых сорбентов [19]. Действительно, из рис. 18.3, а следует, что изотермы сорбции паров метанола на непористой пленке стирофлекса и специально приготовленном макропористом образце полистирола, который содержит трещины, полностью совпадают.

Реально существующие полимеры часто нельзя отнести к определенному типу сорбентов. В особенности сложно получить однородно-тонкопористые полимерные сорбенты. Подавляющее большинство аморфных полимеров представляет собой по структуре сорбенты, которые Киселев называет сорбентами смешанного типа. Они характеризуются размытыми S-образными изотермами и обладают порами самых различных размеров (от единиц до сотен тысяч ангстрем).

Данная классификация существенна не только для тех полимеров, которые используются в качестве сорбентов, но вообще для описания структуры любых твердых полимеров, поскольку у большинства из них в процессе синтеза и переработки создается более или менее развитая пористость. Пористая структура является важным элементом структуры полимеров, и ее не следует отождествлять с плотностью упаковки макромолекул. Поры – это пустоты, образованные между надмолекулярными структурами, и их диаметры могут быть значительно больше межмолекулярных расстояний. У полимеров могут быть крупные поры, а в стенках пор может быть плотная молекулярная упаковка. Следовательно, полимеры по своей структуре очень неоднородны. Это относится не только к аморфным, но и ко многим кристаллическим полимерам. Так, в изотактическом полистироле обнаружены большие по размеру поры, которые, по-видимому, образованы между кристаллитами [22].

## **18.6. МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРАМИ [21]**

Механизм сорбции низкомолекулярных веществ полимерами очень сложен. Он зависит от многих факторов, в том числе от термодинамического сродства полимера к сорбату. В зависимости от величины последнего полимер в процессе сорбции может оказаться возмущенным в разной степени, и механизм сорбции будет различным.

### **18.6.1. Механизм сорбции «инертных» паров**

При очень малом термодинамическом сродстве сорбирующихся паров к полимеру последний мало возмущен, и его объемное набухание практически равно нулю. В этом случае механизм сорбции ничем принципиально не отличается от механизма сорбции на минеральных



сорбентах. Так, непористые кристаллические, стеклообразные или высокоэластические полимеры взаимодействуют с «инертными» сорбатами только внешней поверхностью, которая очень мала. При отсутствии химического взаимодействия между полимером и сорбатом наблюдается только физическая адсорбция (см. п. 18.1).

У микропористых сорбентов взаимодействующие центры пронизывают весь их объем, поэтому наблюдается механизм объемного заполнения пор, который можно рассматривать как процесс растворения «инертного» газа или пара в объеме тела.

Для сорбентов с переходными порами имеет место механизм послойного заполнения стенок пор, слияние образующихся полислоев и капиллярная конденсация и, как следствие ее, — сорбционный гистерезис.

У макропористых сорбентов вследствие удаленности стенок пор слияния полислоев не происходит. Поэтому процесс капиллярной конденсации отсутствует, и наблюдается только физическая адсорбция. Поверхность очень больших пор при этом играет роль внешней поверхности, она обычно мала, вследствие чего адсорбция на макропористых сорбентах не отличается от адсорбции на непористых сорбентах (см. рис. 18.3, г).

### 18.6.2. Механизм сорбции инертных паров

При достаточно большом термодинамическом сродстве сорбата к полимеру начинает проявляться специфика последнего — полимер объемно набухает и меняет свою структуру. При этом большую роль играет

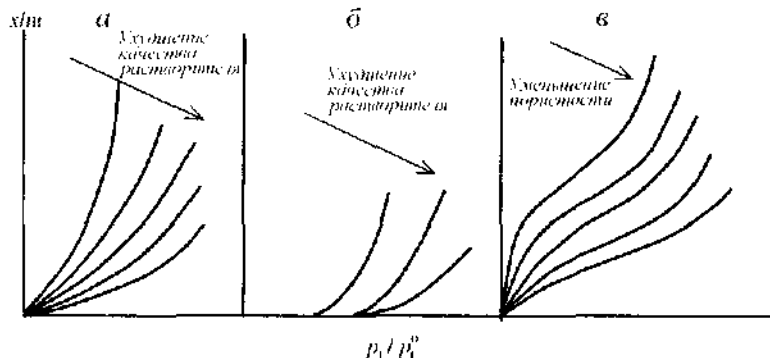


Рис. 18.4. Изотермы сорбции паров инертных жидкостей полимерами: а — высокоэластическими; б — стеклообразными плотноупакованными; в — стеклообразными пористыми.

гибкость цепей полимера, плотность их упаковки, межцепное взаимодействие и физическое состояние сорбирующего полимера.

**Непористые плотно упакованные полимеры.** Процесс сорбции инертных паров такими полимерами следует рассматривать как про-

цессе взаимного растворения компонентов, которое происходит поразному — выше и ниже температуры стеклования.

1.  $T > T_g$ . Сорбирующий полимер находится в высокоэластическом состоянии, гибкость цепи реализуется и возможны перестановки молекул сорбата и звеньев или сегментов цепи полимера уже при очень малых значениях давления пара  $p_1$ . Изотермы сорбции эластомерами имеют вид кривых, вогнутых к оси ординат во всей области  $p_1 / p_1^0$  (рис. 18.4, а). Положение изотерм зависит от термодинамического сродства сорбата к полимеру и гибкости цепи последнего. Чем меньше сродство, тем меньше сорбция, и нерастворитель эластомерами практически не поглощается.

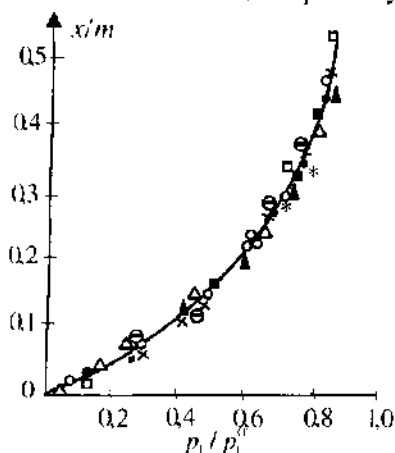


Рис. 18.5. Изотермы сорбции *n*-гексана высокоэластическими полимерами: ○ - ПК; × - СКБ; Δ - СКИ; □ - высокомолекулярная фракция СКИ; ▲ - СКБМ; ■ - высокомолекулярная фракция СКБМ; ● - СК - 1; ● - СК - 2; \* - СК - 3.

При одинаковой гибкости цепи различных полимеров сорбция на них одного и того же вещества выражается единой кривой [23] (рис. 18.5).

2.  $T < T_g$ . Сегментальное движение практически не реализуется, поэтому обмен местами между молекулами пара и звеньями цепи полимера затруднен, и молекулы пара могут проникать только в имеющиеся в полимере микропустоты, которые у плотноупакованных полимеров малы. Поэтому при малых значениях  $p_1 / p_1^0$  количество сорбированного ими вещества часто лежит за пределами чувствительности сорбционного метода (рис. 18.4, б). Сорбция начинает быть заметной с определенных значений  $p_1$ , когда система переходит в эластическое состояние, и становится возможным обмен местами между молекулами сорбата и звеньями цепи, т. е. набухание полимера, которое может затем перейти в его растворение в парах сорбата.

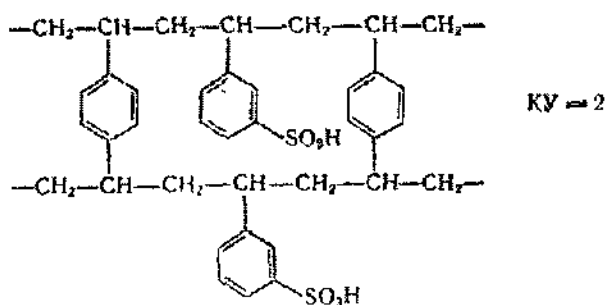
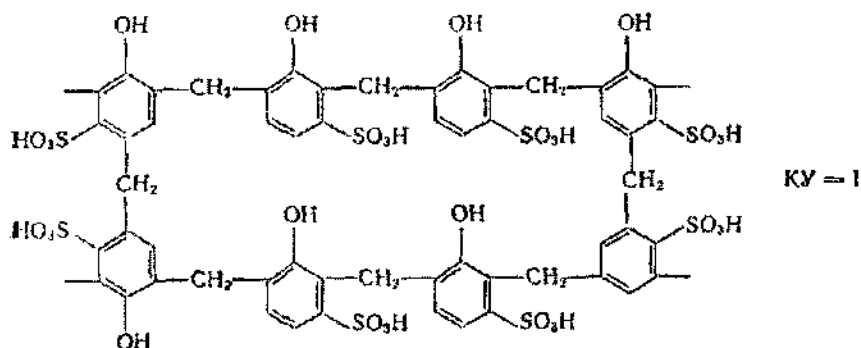
**Пористые или рыхло упакованные стеклообразные полимеры.** Изотермы сорбции такими полимерами неинертных сорбатов, так же как и инертных, представляют собой S-образные кривые с выпуклым кверху начальным участком (рис. 18.4, в). Этот участок отвечает стеклообразному состоянию системы полимер-сорбат, а точка перегиба на кривой соответствует переходу системы при температуре опыта из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Выше этой точки, т. е. при больших значениях  $p_1 / p_1^0$  сорбция протекает по ранее опи-

санному механизму, характерному для эластомеров. При малых значениях  $p_1/p_1^0$  происходят одновременно процессы физической адсорбции сорбата в порах сорбента и набухания последнего, которые разделить невозможно. С увеличением пористости высота первого участка возрастает (см. рис. 18.4, г).

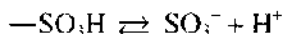
Рассчитывая по таким изотермам параметры термодинамического сродства  $\Delta\mu_1$  или  $\chi_1$ , очевидно, для начальной стадии сорбции мы будем получать разные величины. Следовательно, термодинамическое сродство растворителя к полимеру зависит от пористой структуры последнего.

## 18.7. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ [24–26]

Ионообменными смолами, или ионитами, называются полимерные сорбенты, имеющие трехмерную сетчатую структуру, содержащие ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену с ионами окружающей среды. Ионообменные смолы не должны растворяться в той среде, из которой они поглощают ионы, поэтому они должны иметь сетчатую структуру. Их часто называют *сшитыми полиэлектролитами*. Ниже в качестве примера приведены химические формулы двух распространенных ионитов КУ-1 и КУ-2:



Первый представляет собою продукт конденсации фенола и формальдегида, второй – продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола, являющегося сшивающим агентом. Сульфированием в них введены сульфогруппы  $\text{SO}_3\text{H}$ , которые в водной среде диссоциируют:



Отрицательные ионы  $\text{SO}_3^-$  входят в состав самого полимера и остаются неподвижными, а подвижные положительные ионы водорода образуют диффузную оболочку около отрицательно заряженной поверхности сшитого полимера. Эти ионы водорода способны обмениваться на положительные ионы, имеющиеся в растворе.

Ионогенные группы в пространственно-сшитые полимеры или сополимеры можно вводить с помощью реакций хлорметилирования, фосфолирования и других полимераналогичных превращений. В ряде случаев они содержатся в самих мономерных молекулах, являющихся исходным сырьем для ионитов. Сшивающим агентом могут быть и другие вещества. Поэтому существует огромное число разнообразных ионообменных смол, которые подразделяются на катиониты и аниониты.

*Катиониты* – это нерастворимые сшитые поликислоты или их соли, состоящие из неподвижного отрицательного макроиона и малых подвижных положительных ионов, способных к обмену. *Аниониты* – это нерастворимые сшитые полиоснования или их соли, состоящие из неподвижного положительного макроиона и малых подвижных отрицательных ионов, способных к обмену. Ионообменные смолы могут содержать однотипные ионогенные группы, т. е. группы одинаковой кислотности или основности, и разнотипные ионогенные группы, т. е. группы различной кислотности и основности.

К числу монофункциональных ионообменных смол относятся смолы, содержащие один какой-нибудь тип функциональных групп, например сульфогруппы, карбоксильные группы, остатки фосфорной кислоты, оксифенильные группы и др. Из полифункциональных ионообменных смол можно назвать продукты, содержащие сульфо- и карбоксильные группы, сульфо- и оксифенильные группы и т. д. Все перечисленные смолы представляют собой катиониты.

Монофункциональные аниониты могут содержать в качестве ионогенных групп третичные, вторичные, первичные аминогруппы. Они представляют собой четвертичные аммониевые и сульфониевые полиоснования.

Содержание ионогенных групп в смоле определяют методом потенциометрического титрования.

По степени ионизации иониты подразделяются на сильнокислотные, слабокислотные, сильноосновные и слабоосновные.

Сильнокислотные катиониты вступают в реакцию ионного обмена с растворенными в воде солями кислот в нейтральной и кислой средах. Слабокислотные катиониты в нейтральной среде способны к ионному обмену только на катионы солей слабых кислот, причем полнота обмена возрастает с увеличением рН среды. Это карбоксильные и оксифенильные иониты.

Сильноосновные аниониты способны к ионному обмену в нейтральных и слабощелочных средах (четвертичные аммониевые основания). Слабоосновные аниониты вступают в реакцию ионного обмена только в кислой среде, причем полнота обмена увеличивается с уменьшением рН среды (смолы, содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы).

Существуют иониты, обладающие свойствами *амфолитов*. Они содержат как кислотные, так и основные группы, например amino- и сульфогруппы, amino- и карбоксильные группы и т. д.

Катионообменные смолы можно использовать в водородной форме (Н-форма) или в форме солей. В первом случае ионы водорода ионогенных групп сорбента обмениваются на катионы растворенного электролита, во втором случае ионы металлов – на катионы растворенного электролита.

Анионообменные смолы можно применять в форме основания или соли.

Сорбционная, или поглотительная способность ионита оценивается емкостью сорбента, т. е. количеством растворенного электролита, которое поглощается единицей массы или объема сорбента. Различают статическую обменную емкость (СОЕ), динамическую емкость до проскока (ДОЕ) и полную динамическую емкость (ПДОЕ).

*Статическая обменная емкость* определяется путем погружения сорбента в раствор электролита при установлении термодинамического равновесия между ионитом и раствором (постоянство концентрации раствора во времени). *Динамическую емкость до проскока* определяют в сорбционных колонках, заполненных зернами сорбента. Через слой сорбента фильтруют раствор электролита с определенной скоростью. В периодически отбираемых из фильтра пробах титрованием определяют кислотность или щелочность среды. Пробы отбирают до начала понижения кислотности или основности фильтрата. По результатам титрования вычисляют количество поглощенного иона. Путем титрования проб фильтрата до полного прекращения обмена определяют общее количество поглощенных ионов, или *полную динамическую емкость сорбента*.

Процесс обмена иона электролита с подвижным ионом сорбента проходит через следующие стадии:

- перемещение вытесняющего иона из раствора к поверхности сорбента;
- перемещение вытесняющего иона внутри сорбента к точке обмена;
- химические реакции обмена, т. е. собственно реакция обмена ионов;
- перемещение вытесняемого иона внутри сорбента от точки обмена к его поверхности;
- перемещение вытесняемого иона от поверхности сорбента в раствор.

Кинетика этих процессов определяется коэффициентом диффузии ионов, что связано с их размерами и сопротивлением среды. Количество сорбируемого вещества и емкость ионита зависят от сродства иона к смоле, частоты сетки, степени набухания и пористости ионита.

По способу получения ионообменные смолы принято делить на стандартные, или гелиевые и макропористые.

### 18.7.1. Гелиевые ионообменные смолы

Гелиевые иониты получают на основе пространственно-сшитых полимеров или сополимеров, синтез которых проводится в блоке. Сами сополимеры, в которые вводят ионогенные группы, называют «скелетами» или «каркасами» ионитов.

Удельная поверхность и суммарный объем пор блочных каркасов и ионитов, приготовленных на их основе, очень малы [27]. Так, для гелиевого ионита, синтезированного в присутствии 2% дивинилбензола  $W_0 = 0,004 \text{ см}^3/\text{г}$ , и  $S_{\text{уд}} = 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это на 1–3 порядка меньше, чем у многих полимеров (см. п. 18.4).

Очевидно, высокая поглотительная способность стандартных ионитов не связана с их пористостью. Такие иониты могут поглощать только ионы малых размеров. Ионы больших размеров, например ионы тетрациклина, пенициллина и других антибиотиков, они поглощают только из сред, в которых набухают. При этом наблюдается прямая зависимость между поглотительной способностью ионообменной смолы и ее способностью к набуханию в среде, из которой сорбируются ионы.

Сорбция ионов в большинстве случаев происходит из водных сред, поэтому способность смолы к набуханию прежде всего зависит от степени гидратации ионогенных групп, которая определяет сродство смолы к воде. Чем больше степень гидратации, тем больше набухает смола. На степень набухания влияет также природа сорбируемых ионов. Если способность к гидратации у вытесняющих ионов выражена меньше, чем у вытесняемых, то при внесении влажного набухшего ионита в концентрированный раствор соли или кислоты ионит сжимается вследствие перехода части воды в раствор.

Степень набухания ионообменной смолы также зависит от числа поперечных связей в полимере. Чем больше число поперечных связей, тем меньше степень набухания.

В процессе набухания структура ионообменной смолы значительно изменяется, т. е. она ведет себя как типичный нежесткий сорбент. Поэтому по отношению к набухшим ионообменным смолам термины «микропористость» или «внутримолекулярная пористость» совершенно неприменимы. Их поглотительную способность правильнее всего оценивать степенью набухания (см. гл. 10). Степень набухания дает возможность количественно оценить общий объем, занятый низкомолекулярной жидкостью в набухшем полимере. Этот объем ничего общего не имеет с суммарным объемом пор и превышает последний в сотни раз.

Набухание ионообменных смол в значительной степени определяет их избирательную способность. Сильно набухающие иониты одинаково хорошо поглощают ионы всех размеров, т. е. их избирательная способность очень мала. Слабо набухающие иониты обладают большой емкостью по отношению к ионам меньших размеров и малой емкостью по отношению к ионам больших размеров. На этом принципе основано использование *метода ионитовых сит*, при помощи которого можно разделить одноименно заряженные ионы различных размеров. Так, при применении слабо набухающих ионитов можно отделить ионы металлов от ионов высокомолекулярных соединений, например белков, которые практически не сорбируются. Методом ионитовых сит проводят полную деминерализацию стрептомицина. Аналогично можно разделить анионы разных размеров.

Используя ряд ионитов с постепенно изменяющейся степенью набухания, можно разделить ионы, сравнительно близкие по размерам. Так, удалось отделить инсулин от других высокомолекулярных органических соединений.

Очень большие ионы могут сорбироваться только сильно набухающими ионообменными смолами; в этом случае сорбция происходит во всей массе сорбента. Малая степень набухания ионита и слишком близкое расположение ионогенных групп в смоле (часть этих групп оказывается блокированной крупными ионами и не участвует в реакции обмена) понижают сорбируемость ионов органических соединений. Для повышения сорбируемости очень больших ионов следует применять смолы с пониженной полной обменной емкостью (по отношению, например, к иону натрия) и с высокой степенью набухания. Для этого необходимо, чтобы в состав смолы входили в достаточном количестве гидроксильные группы, повышающие степень набухания, а ионогенные группы были расположены сравнительно редко. Этим требованиям удовлетворяют, например, карбоксифенолоформальдегидные смолы.

Большая способность ионита к набуханию приводит к резкому снижению его механической прочности. Поэтому очень важно иметь иониты, которые могли бы сорбировать ионы из сред, в которых они не

набухают, т. е. иониты с развитой пористой структурой. Этому требованию удовлетворяют макропористые иониты.

### 18.7.2. Макропористые ионообменные смолы [26–36]

Исследователи, работающие в области синтеза ионообменных смол, давно стремились создать такие сорбенты, которые по пористости приближались бы к лучшим сортам активных углей. Эту проблему безуспешно пытались решить путем уменьшения частоты сетки в самом «скелете» полимера и использования других мономеров. Плодотворными оказались способы, связанные с изменением техники сополимеризации и структуры ионита.

В настоящее время намечились и развиваются пути получения макропористых ионитов, или, точнее, их макропористых «скелетов». Один из них – проведение сополимеризации мономеров в присутствии порофора. Но основным способом получения макропористых ионитов является трехмерная сополимеризация двух мономеров в присутствии жидкости, которая их хорошо растворяет и не участвует в реакции сополимеризации. Такую жидкость называют индифферентной. При сополимеризации стирола с дивинилбензолом (ДВБ) в качестве индифферентной жидкости используют *n*-гептан, изооктан, декан, высшие спирты и др. В такой жидкости сетчатый сополимер должен набухать, при этом образуется гель (см. гл. 10), из которого после окончания реакции растворитель удаляют перегонкой с водяным паром. После этого в сетчатом сополимере остаются поры, ранее занятые растворителем. Поэтому пористость таких сополимеров тем больше, чем больше взято растворителя. Эти сополимеры служат «скелетом», или «каркасом» ионитов, которые получают путем введения в них ионогенных групп.

Параметры пористой структуры таких сополимеров достигают значений, характерных для лучших сортов активных углей. Например, их удельная поверхность  $S_{уд}$  может быть равной 900 м<sup>2</sup>/г, а суммарный объем пор  $W_0 = 1,5 - 2$  см<sup>3</sup>/г. Радиусы пор таких ионитов и их скелетов имеют порядок 100–1000 Å, а в ряде случаев достигают 100 000 Å. При введении ионогенных групп в сополимеры, при реакциях сульфирования, хлорметилирования и т. д., суммарный объем пор несколько уменьшается, но для многих марок ионитов он остается равным 1,5 см<sup>3</sup>/г [33].

Большие по размеру поры макропористых ионитов отчетливо видны на электронно-микроскопических фотографиях (рис. 18.6, см. вклейку). Там же для сравнения представлена микрофотография непористого гелиевого ионита.

Внешне макропористые сополимеры также отличаются от гелиевых сополимеров. Гелиевые сополимеры бесцветны, прозрачны, стекловидны; макропористые сополимеры непрозрачны, молочного



цвета. Они обладают более низкой плотностью, низкой кажущейся плотностью, улучшенными кинетическими и механическими свойствами, высокой химической стойкостью.

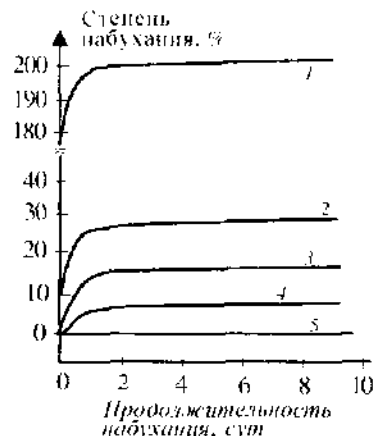


Рис. 18.7. Набухание сополимеров стирола с ДВБ (синтезированных в присутствии 70% *n*-гептана) в бензоле:

1 - 4% ДВБ; 2 - 20% ДВБ; 3 - 40% ДВБ; 4 - 60% ДВБ; 5 - 100% ДВБ.

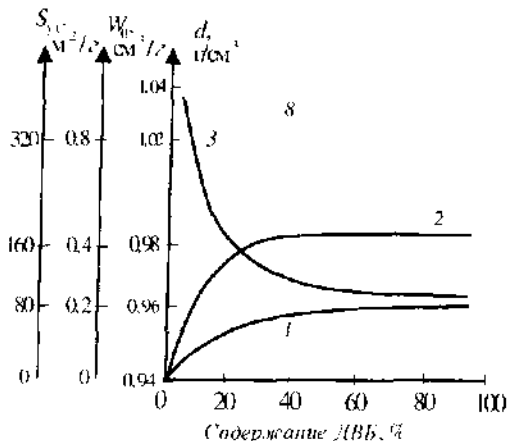


Рис. 18.8. Зависимость удельной поверхности (1), суммарного объема пор (2) и плотности (3) сополимеров стирола с ДВБ, синтезированных в присутствии 70% *n*-гептана, от содержания ДВБ.

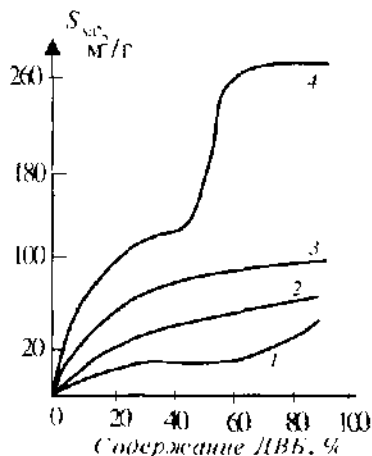


Рис. 18.9. Зависимость удельной поверхности сополимеров стирола с ДВБ от содержания ДВБ:

1 - синтезирован в отсутствие разбавителя; 2 - 30% *n*-гептана; 3 - 70% *n*-гептана; 4 - 100% *n*-гептана.

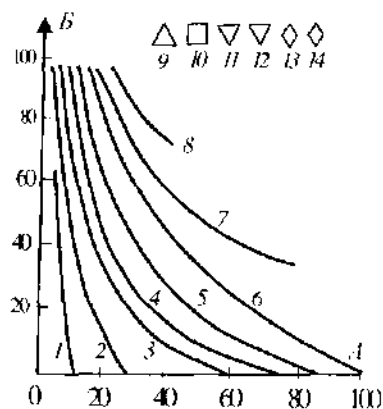


Рис. 18.10. Номограмма для определения удельной поверхности  $S_{уд}$  сополимеров стирола с ДВБ, синтезированных в среде *n*-гептана (А - содержание ДВБ в смеси мономеров в %; Б - количество добавляемого *n*-гептана в % по отношению к смеси полимеров) ( $S_{уд}$  - в м²/г):

1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40; 5 - 50; 6 - 60; 7 - 70; 8 - 80; 9 - 100; 10 - 120; 11 - 200; 12 - 250; 13 - 270; 14 - 280.

Кроме количества растворителя на пористость ионита оказывает влияние его термодинамическое сродство к сополимеру, а также степень сетчатости, т. е. количество сшивающего агента [31]. Так, на рис. 18.7 видно, что по мере увеличения количества ДВБ степень набухания сополимеров закономерно уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени сетчатости. При этом, как следует из рис. 18.8, возрастают параметры пористости ( $W_0$  и  $S_{уд}$ ) и уменьшается плотность. Особенно резко сказывается влияние сшивающего агента на величине  $S_{уд}$  при увеличении количества растворителя (рис. 18.9). Варьируя и то, и другое, можно задать одинаковую пористость, что отчетливо видно на номограмме, представленной на рис. 18.10. Если величина удельной поверхности лежит в пределах от 10 до 100 м<sup>2</sup>/г, одно и то же ее значение достигается при использовании в синтезе большого количества *n*-гептана и меньшего — дивинилбензола или, наоборот, меньшего количества *n*-гептана, но большего — дивинилбензола. Однако развитую удельную поверхность можно получить только в присутствии больших количеств разбавителя и сшивающего агента.

Качество растворителя можно ухудшать, добавляя к хорошему растворителю плохой. Чем больше количество добавленного плохого растворителя, т. е. чем хуже качество бинарной смеси, тем больше пористость и меньше плотность (рис. 18.11). Плохой в термодинамическом смысле растворитель способствует микровысаживанию полимера. Поэтому пространственная сетка образуется не между макромолекулами, а между надмолекулярными структурами, внутри которых, по-видимому, также имеются поперечные химические связи.

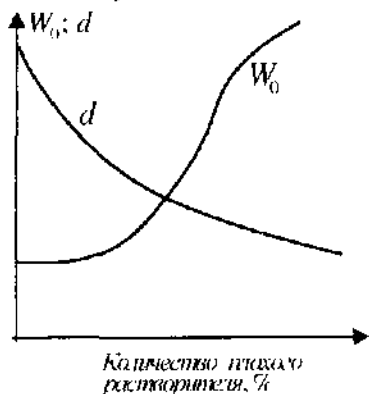


Рис. 18.11. Влияние количества добавленного в реакционную смесь плохого растворителя на суммарный объем пор и плотность сополимера.

Все представленные закономерности связаны с тем, что пористая структура сополимеров, полученных в присутствии растворителя, обусловлена эластичностью геля, его усадкой в процессе удаления растворителя. Величина усадки должна быть тем меньше, чем жестче структура геля, т. е. чем больше степень сетчатости и хуже в термодинамическом смысле растворитель (см. гл. 11). Это было доказано путем измерения объемов гелей сополимеров стирола с ДВБ, синтезированных блочным способом в среде *n*-гептана, изооктана, декана, толуола и в их бинарных смесях. На основании этих измерений были рассчитаны величины усадок, которые

по мере увеличения количества ДВБ уменьшаются, а суммарный объем пор возрастает.

Зависимость  $W_0$  от величины усадки геля следует также из уравнения, выведенного в предположении, что объем пор в сополимере равен объему растворителя  $V_p$  за вычетом изменения объема, обусловленного усадкой геля при испарении растворителя  $\Delta V$  [35, 36]:

$$V_{\text{пор}} = V_p - \Delta V \quad (18.13)$$

Для простоты будем считать, что весь мономер заполимеризован, и общий объем геля равен сумме объемов сополимера  $V_n$  и растворителя  $V_p$ . Тогда относительное изменение объема, или усадка

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_n + V_p} \quad (18.14)$$

Комбинируя уравнения (18.13) и (18.14), получим:

$$V_{\text{пор}} = V_p - \alpha (V_n + V_p) \quad (18.15)$$

Отсюда суммарный объем пор, приходящийся на единицу массы сополимера, равен:

$$W_{0, \text{макс}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_n \cdot d} = \frac{(V_p / V_n)(1 - \alpha) - \alpha}{d} \quad (18.16)$$

где  $d$  — плотность сополимера.

Из уравнения (18.16) следует, что чем больше объем растворителя и чем меньше величина усадки, тем больше  $W_{0, \text{макс}}$ . Следовательно, чем хуже растворитель, тем более развита пористая структура. Однако можно показать, что и в присутствии хорошего растворителя можно получить большое значение  $V_{\text{пор}}$ , взяв его в большем количестве. Для этого напишем уравнение (18.16) для двух растворителей, в присутствии которых образуются гели с усадкой  $\alpha'$  и  $\alpha''$ , и предположим, что в обоих случаях  $V_{\text{пор}}$  одинаков. Тогда

$$V_p' - \alpha' (V_n + V_p') = V_p'' - \alpha'' (V_n + V_p'') \quad (18.17)$$

или

$$\frac{V_p'}{V_p''} = \frac{(1 - \alpha'') + (V_n / V_p'')(\alpha' - \alpha'')}{(1 - \alpha')} \quad (18.18)$$

Подставив в уравнение (18.18) значение  $\alpha' = 0,44$  (для синтеза в толуоле) и  $\alpha'' = 0,09$  (для синтеза в декане), получим  $V_p' / V_p'' = 2,3$ . Следовательно, для обеспечения суммарного объема пор порядка  $0,82 \text{ см}^3/\text{г}$  при наличии в реакционной смеси 20% ДВБ хорошего растворителя следует взять примерно в 2,5 раза больше, чем плохого. Это хорошо согласуется с данными Миллара.

Рассчитанные значения  $W_0$  по уравнению (18.16) хорошо совпадают со значениями  $W_{0, \text{макс}}$ , определенными экспериментально.

Изменения объема при удалении растворителя обратимы, т. е. полностью высушенный сополимер набухает в том же растворителе до исходного объема. Следовательно,  $\Delta V_{\text{усад}} = \Delta V_{\text{наб}}$ . Это позволяет установить связь между усадкой и степенью набухания:

$$\alpha_{\text{усад}} = \frac{\Delta V_{\text{усад}}}{V_{\text{н}} + V_{\text{п}}}, \quad \alpha_{\text{наб}} = \frac{\Delta V_{\text{наб}}}{V_{\text{н}}}$$

Отсюда

$$W_{\text{н. макс}} = \frac{V_{\text{р}}/V_{\text{н}} - \alpha_{\text{наб}}}{(1 + \alpha_{\text{наб}})d} \quad (18.19)$$

Степень набухания сетчатых полимеров и ионитов на их основе легко измерить. Это позволяет использовать уравнение (18.19) для быстрого расчета  $W_{\text{н. макс}}$ , не прибегая к сложным и длительным сорбционным и ртутно-порометрическим измерениям.

Сетчатые сополимеры с высокоразвитой пористой структурой можно получать не только сополимеризацией мономеров в растворах, но путем реакции сшивания готового полимера в присутствии растворителя. Например, так называемые макросетчатые изопористые сополимеры получают сшиванием макромолекул полистирола *n*-ксилилендихлоридом в среде толуола или циклогексана. При этом получают длинные мостики между цепями и более регулярные сетки [37].

Макропористые смолы не заменяют обычных стандартных смол. И те, и другие используются в определенных областях. Однако макропористые смолы имеют исключительные свойства. Вследствие большой пористости диффузия реагентов в них облегчена, поэтому в макропористые смолы можно ввести большое число функциональных ионогенных групп, т. е. увеличить их обменную емкость. Макропористые смолы могут сорбировать ионы из сред, в которых они не набухают, в особенности из неводных сред. Они обладают повышенной механической прочностью, не изменяют своей структуры при сушке. С помощью макропористых смол можно удалять большие ионы антибиотиков и даже частицы коллоидных размеров. Так, проблема удаления коллоидальной кремневой кислоты из воды может быть успешно решена применением макропористых ионитов. Установлено, что для извлечения частиц необходимо, чтобы пора была больше частицы примерно в 65 раз.

Все изложенное свидетельствует о том, что и в области создания нового типа ионообменных смол решающее значение имеют методы структурной модификации. Для получения ионитов с заданными свойствами необходимо знать структурные особенности полимеров и характер их взаимодействия с растворителями.

При использовании ионообменных смол необходимо учитывать стойкость их к растворителям, из которых они сорбируют ионы (ионо-

обменные смолы не должны растворяться), и химическую стойкость (ионообменные смолы не должны разрушаться или вступать в химические реакции с рабочей средой). В тех случаях, когда ионообменные смолы применяются при повышенных температурах, может происходить термическая деструкция макромолекул. Следовательно, иониты должны быть термостойкими.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Пер. с англ. Под ред. М.М. Дубинина. М., Издательство, 1948. 781 с.
2. Хилл Т. В кн.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Пер. с англ. Под ред. А.А. Баландина. М., изд-во АН СССР, 1955. с. 211–255.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И. В кн.: Основные теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970. с. 132–149; Фицуоровская Е. Н., там же, с. 107–108; Киселев В.Ф., там же, с. 93–100.
4. Беринг Б.П. и др. Коллоид. ж., 1952, т. 14, № 6, с. 399–407.
5. Дубинин М.М. В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970, с. 251–270.
6. Большая Советская энциклопедия. Изд. 2-е. Т. 34. М., «Большая Советская энциклопедия», 1955, с. 170.
7. Ребиндер П.А. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, с. 162–170.
8. Остриков М.С., Дибров Г.Д. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига. «Зинатне», 1967, с. 205–219.
9. Kistler S.S. J. Phys. Chem., 1932, v. 36, p. 52–56; Шарыгин Л.М., Чухланцев В.Г. Коллоид. ж., 1969, т. 31, № 3, с. 459–466.
10. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.–Л., Гослесбуиздат, 1951. 496 с.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М., изд-во МГУ, 1970. 446 с.
12. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радуйкевич Л.В. ЖФХ, 1947, т. 21, № 11 с. 1351–1362.
13. Аржаков С.А., Рылов Е.Е., Штаркман Б.П. Высокомол. соед., 1959, А, т. 1, № 9, с. 1351–1356; Аржаков С.А. Дис. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
14. Цилипоткина М.В. и др. Высокомол. соед., 1975, А, т. 17, № 7, с. 1591–1595.
15. Сарахов А.И. ЖФХ, 1963, т. 37, № 2, с. 465–467.
16. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Маковская Э.Б. Высокомол. соед., 1968, Б, т. 10, № 7, с. 521–523.
17. Краснов Е.П., Дрошиков В.В., Круглова Г.С. Механ. полимер., 1973, № 4, с. 623–628.
18. Роджерс К. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ. Под ред. Э. Бэра. М., «Химия», 1967, с. 193–273.
19. Киселев А.В. ЖФХ, 1949, т. 23, № 4, с. 452–468.
20. Тагер А.А., Цилипоткина М.В. «Успехи химии», 1978, № 1.
21. Тагер А.А., Цилипоткина М.В. Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 12, с. 1860–1862.

22. Каргин В.А., Гатовская Т.В. ЖФХ, 1956, т. 30, № 8, с. 852–854.
23. Каргин В.А., Гатовская Т.В. ЖФХ, 1956, т. 30, № 11, с. 2051–2056.
24. Гельферих Ф. Иониты. Пер. с англ. Под ред. С.М. Черноброва. М., Издательский центр, 1962. 490 с.
25. Салдадзе К.М., Паиков А.В., Титов В.С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Под ред. К.М. Салдадзе. М., Госхимиздат, 1960. 356 с.
26. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., «Наука», 1969. 333 с.
27. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1960, А, т. 2, № 7, с. 997–1000.
28. Millar I.R. et al. J. Chem. Soc., 1963, v. 1, p. 218–225.
29. Сайдел Н., Малинский Л., Душек К. Пласт. массы, 1963, № 12, с. 7–11.
30. Достгартен Е.Н. и др. Пласт. массы, 1964, № 5, с. 7–10.
31. Тагер А.А. и др. Пласт. массы, 1966, № 3, с. 23–27; Цилипоткина М.В. и др. Пласт. массы, 1967, № 5, с. 15–19; Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1968, А, т. 10, № 5, с. 1065–1073.
32. Кип К.А., Kipin R. J. Polymer Sci., 1964, B, v. 2, № 6, p. 587–591.
33. Бруцкус Т.К. и др. Высокомол. соед., 1975, А, т. 17, № 6, с. 1247–1251.
34. Pelzbauer Z., Forst N. Coll. Czech. Chem. Comm., 1966, v. 31, № 6, p. 2338–2343.
35. Тагер А.А. и др. Высокомол. соед., 1971, А, т. 13, № 10, с. 2370–2379.
36. Цилипоткина М.В. и др. Высокомол. соед., 1974, Б, т. 16, № 3, с. 187–189.
37. Даванков В.А., Рогожин С.В., Цюрупа М.П. Высокомол. соед., 1973, Б, т. 15, с. 463.

## ГЛАВА 19

### ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные материалы часто применяются в виде уплотнителей, защитных покрытий (пленки или лаки), искусственной кожи, мембран и т. д. Во всех этих случаях большую роль играет процесс переноса массы газов и паров через полимерные материалы, так называемая *массопроницаемость* или просто *проницаемость* полимерных материалов, основные закономерности которой рассмотрены в работе [1].

Существуют два основных механизма проникновения газов через твердые тела: фазовая и диффузионная проницаемость.

*Фазовая проницаемость* — это поток газа или пара через какие-то постоянно существующие сквозные капилляры твердого тела, например через систему сквозных пор. При этом проходящие газы или пары сохраняют свое фазовое состояние. В зависимости от размера пор поток газа может подчиняться различным закономерностям. Так, если диаметр пор значительно превышает средний свободный пробег молекул газа, то наблюдается ламинарный поток газа, подчиняющийся закону Пуазейля. Если диаметр пор мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа, то наблюдается молекулярный поток, или поток Кнудсена.

*Диффузионная проницаемость* — это сложный процесс, включающий процессы сорбции газа или пара полимером со стороны образца, с ним соприкасающейся, диффузии атомов или молекул сорбируемого вещества через толщину материала и выделения их с противоположной стороны.

Диффузионная проницаемость в чистом виде наблюдается при переносе газов через непористые и микропористые мембраны. В большинстве случаев перенос газов и паров через тела происходит, одновременно по нескольким механизмам, в связи с чем газопроницаемость различных материалов изменяется в широких пределах.

Ниже приведены значения коэффициентов газопроницаемости ряда материалов (при 20°C и толщине слоя 1 см):

|                                   | Водородопроницаемость*,<br>$\text{м}^4/(\text{с} \cdot \text{Н})$ |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Металлы .....                     | $10^{-26} - 10^{-23}$                                             |
| Соли, неорганические стекла ..... | $10^{-23} - 10^{-19}$                                             |
| Полимеры .....                    | $10^{-19} - 10^{-16}$                                             |
| Жидкости .....                    | $10^{-16} - 10^{-14}$                                             |
| Бумага, кожа .....                | $10^{-14} - 10^{-8}$                                              |
| Ткани .....                       | $10^{-8} - 10^{-6}$                                               |

\* О единицах измерения коэффициента газопроницаемости см. п. 19.3.

Из этих данных следует, что по газопроницаемости полимеры занимают промежуточное положение между жидкостями и обычными твердыми телами. Наиболее высокой газопроницаемостью обладают ткани, бумага, кожа, керамика. Основным механизмом в них является фазовая проницаемость.

Поскольку для диффузионной проницаемости существенны процессы сорбции и диффузии, они будут подробно рассмотрены ниже.

## 19.1. СОРБЦИЯ ГАЗОВ ПОЛИМЕРАМИ

В гл. 18 были детально рассмотрены процессы сорбции паров, главным образом органических веществ, полимерами. Газ отличается от пара тем, что он находится выше своей критической температуры  $T_{\text{крит}}$ . К постоянным газам относятся He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др. Двуокись углерода (CO<sub>2</sub>) и аммиак (NH<sub>3</sub>) при комнатной температуре представляют собою пары.

Газы, так же как и пары, могут адсорбироваться на внешней и внутренней поверхностях полимеров или растворяться в их микропорах и более мелких пустотах, возникающих между макромолекулами (см. п. 18.5). Общее количество поглощенного или сорбированного газа можно измерить, например, с помощью весов Мак-Бэна так, как это описано в п. 18.3.1, и рассчитать концентрацию  $c$  газа в полимере. Она тем больше, чем больше парциальное давление  $p$  газа в окружающей среде:

$$c = \sigma p \quad (19.1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  называется *коэффициентом сорбции* – это объем газа, поглощенный единицей объема полимера при парциальном давлении, равном единице, и температуре опыта. Коэффициент сорбции выражается в  $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{кгс}/\text{см}^2)$ , а в единицах Международной системы СИ – в  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{Па} = \text{Па}^{-1})$ ;  $1 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{кгс}/\text{см}^2) = 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ .

Если мы имеем дело с эластическими или твердыми непористыми полимерами, в которых происходит только процесс растворения газа, то коэффициент  $\sigma$  называют коэффициентом растворимости газа. Он зависит от парциального давления газа и температуры. Однако при низких давлениях или повышенных температурах значения  $\sigma$  можно считать независимыми от  $P$ . Тогда уравнение (19.1) является аналогом закона Генри.

В табл. 19.1 приведены коэффициенты растворимости некоторых постоянных газов в ряде полимеров. Для эластических полимеров они по порядку величины близки к значениям  $\sigma$  для органических жидкостей. Это понятно, так как механизм растворения газов в тех и других одинаков, а именно: газ заполняет свободный объем, который имеет флуктуационный характер, вследствие чего молекулы газа при сорбции



могут обмениваться местами со звеньями полимера. Растворяясь в микропористых полимерах, газ также занимает имеющийся в них свободный объем.

Таблица 19.1. Коэффициент растворимости  $\sigma$  газов в полимерах при 25°C [1]

| Полимер                              | $\sigma \cdot 10^3, \text{ Па}^{-1}$ |                |                |                |                 |                 |                 |
|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                      | He                                   | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> |
| Натуральный каучук                   | 0,011                                | 0,037          | 0,055          | 0,112          | 0,90            | 6,9             | 23,6            |
| Бутадиен-стирольный сополимер СКС-30 | —                                    | 0,031          | 0,048          | 0,94           | 0,92            | 8,1             | 17,2            |
| Бутадиен-нитрильные сополимеры       |                                      |                |                |                |                 |                 |                 |
| СКН-27                               | 0,080                                | 0,27           | 0,032          | 0,68           | 1,24            | 13,5            | 48,0            |
| СКН-39                               | 0,0066                               | 0,022          | 0,028          | 0,054          | 1,49            | —               | —               |
| Полихлоропрен (неопрен)              | —                                    | 0,026          | 0,036          | 0,075          | 0,83            | 8,8             | 18,1            |
| Полнизобутилен                       | 0,011                                | 0,036          | 0,055          | 0,122          | 0,68            | 1,25            | 3,6             |
| Полдиметилсилоксан                   | —                                    | 0,047          | 0,081          | 0,126          | 0,43            | —               | —               |
| Полиэтилен (аморфный)                | 0,012                                | —              | 0,041          | 0,077          | —               | —               | —               |

Частичная кристаллизация полимеров приводит к увеличению плотности упаковки макромолекул и уменьшению свободного объема. Пустоты, имеющиеся в кристаллических участках, как правило, недоступны для проникновения даже маленьких молекул газа (см. п. 18.5). Поэтому газы растворяются в основном в аморфной части полимера, и коэффициент растворимости  $\sigma$  прямо пропорционален ее содержанию в полимере.

Как следует из табл. 19.1, растворимость постоянных газов в полимерах мала, поэтому структура полимера при их сорбции не претерпевает существенных изменений. Пары CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> взаимодействуют с полимерами сильнее, и  $\sigma$  в этом случае значительно больше. Сорбция этих веществ может вызывать уже заметные изменения структуры полимеров, выражающиеся в их набухании. Например, полиметилметакрилат набухает в парах CO<sub>2</sub> [2].

Взаимодействие паров органических веществ или воды с полимерами зависит от их химической природы. Неполарные полимеры лучше сорбируют пары неполярных веществ, полярные полимеры — пары полярных веществ и воды. При этом происходят существенные изменения структуры полимеров, которые набухают и даже растворяются.

При сорбции газов, и в особенности паров, они могут конденсироваться в полимере, т. е. менять свое фазовое состояние, превращаясь в жидкость. В ряде случаев сорбированное вещество может в полимере образовывать агрегаты или ассоциаты [1].

При растворении газов в полимерах контакты полимер-полимер и газ-газ заменяются контактами полимер-газ. Этот процесс аналогичен процессу растворения полимеров в низкомолекулярной жидкости (см. гл. 10 и 11). При этом изменяются внутренняя энергия и энтальпия системы, т. е. сорбция газов сопровождается тепловым эффектом ( $Q_D = \Delta H$ ).

Парциальная энтальпия (теплота) растворения газа  $\Delta \bar{H}_1$  равна разности его парциальной энтальпии в полимере  $\bar{H}_1$  и мольной энтальпии газа  $H_1^g$ . Она складывается в общем случае из теплоты конденсации газа  $\Delta H_k$  и парциальной теплоты смешения сконденсированного газа с полимером  $\Delta \bar{H}_1^M$ :

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta H_k + \Delta \bar{H}_1^M \quad (19.2)$$

Теплота конденсации всегда отрицательна, а теплота смешения может иметь разные знаки в зависимости от природы газа и полимера.

Согласно общим законам термодинамики знак температурного коэффициента растворимости компонента  $d\sigma/dT$  можно определить по уравнению

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{T \left( \frac{d\mu_1}{dx_1} \right)_p} \quad (19.3)$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $\left( \frac{d\mu_1}{dx_1} \right)_p$  — изменение химического потенциала компонента с его мольной долей.

Обе величины существенно положительные, поэтому знак температурного коэффициента растворимости определяется знаком  $\Delta \bar{H}_1$ .

Парциальные теплоты растворения у постоянных газов и паров имеют разные знаки. Так, для постоянных газов ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), находящихся намного выше своей  $T_{\text{крит}}$ ,  $\Delta H_k$  мала, и значение  $\Delta \bar{H}_1$  в основном определяется членом  $\Delta \bar{H}_1^M$ , который, как правило, положителен. Следовательно,  $\Delta \bar{H}_1 > 0$ . Поэтому растворимость этих газов в полимере с повышением температуры возрастает ( $d\sigma/dT > 0$ ).

Теплота конденсации газов, находящихся ниже своей  $T_{\text{крит}}$  (паров), сравнительно велика, и суммарное значение  $\Delta \bar{H}_1$  отрицательно. Поэтому растворимость  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  в полимерах с повышением температуры уменьшается ( $d\sigma/dT < 0$ ).

## 19.2. ДИФфуЗИЯ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

Диффузией называется процесс перераспределения вещества между различными частями системы, обусловленный тепловым движением молекул и атомов. Различают самодиффузию и взаимодиффузию.

*Самодиффузия* – это беспорядочное перемещение одинаковых молекул вещества под влиянием теплового движения. *Взаимодиффузия*, или просто *диффузия* – это процесс взаимного перемещения молекул разного сорта, также обусловленный их тепловым движением, но процесс упорядоченный, направленный. Он наблюдается при наличии градиента концентрации или в общем случае градиента химического потенциала  $\mu$ . Молекулы данного вещества перемещаются от места, где их концентрация  $c$  или химический потенциал  $\mu$  больше, к месту с меньшими значениями  $c$  и  $\mu$ . Следовательно, производная концентрации по расстоянию, или градиент концентрации, отрицательны ( $dc/dx < 0$ ).

С процессом диффузии мы уже сталкивались, рассматривая диффузию макромолекул в низкомолекулярной жидкости (см. п. 14.1.4). Здесь речь пойдет о направленном движении газа или пара в полимере. При этом перемещающиеся газы или пары могут в той или иной степени взаимодействовать с молекулами полимера; как указывалось, абсолютно инертных тел не бывает.

Механизм диффузии газов и жидкостей близок к механизму их течения и состоит в последовательных периодически повторяющихся перескоках диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое, что возможно при наличии свободного объема. Чтобы произошел элементарный акт перескока диффундирующей молекулы, необходимы наличие по соседству с ней «дырки» нужного размера и достаточная энергия для разрушения связи между молекулами полимера, т. е. *энергия активации диффузионного процесса*. Поэтому речь идет об *активированной диффузии газов в полимерах*.

Количественно о скорости диффузии судят по величине коэффициента диффузии  $D$ , который представляет собой коэффициент пропорциональности в первом законе Фика:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} St \quad (19.4)$$

где  $Q$  – количество, вещества, продиффундировавшего за время  $t$  через площадь поперечного сечения  $S$ ;  $-\frac{dc}{dx}$  – постоянный градиент концентрации газа в толще пленки;  $D$  – коэффициент диффузии, численно равный  $Q$  при  $S = 1$ ,  $t = 1$  и  $-dc/dx = 1$ .

Коэффициент диффузии выражается в  $\text{см}^2/\text{с}$ , а в единицах СИ – в  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $1 \text{ см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Однако на основании первого закона Фика коэффициент диффузии рассчитать нельзя, так как этот закон справедлив только для *стационарного потока*, т. е. потока, движущегося с постоянной скоростью при постоянном градиенте концентрации. В действительности, даже если диффузия не осложнена сильным взаимодействием газа с полимером, стационарный поток устанавливается через некоторое время. В общем случае мы имеем дело с *нестационарными потоками*, для которого градиент концентрации не постоянен. При этом справедлив второй закон Фика

$$\frac{dc}{dx} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (19.5)$$

который имеет ряд решений\*, зависящих от граничных условий и, следовательно, от условий опыта.

Наиболее распространенными методами определения  $D$  являются сорбционно-десорбционный [3] и метод Дейнеса-Баррера [4].

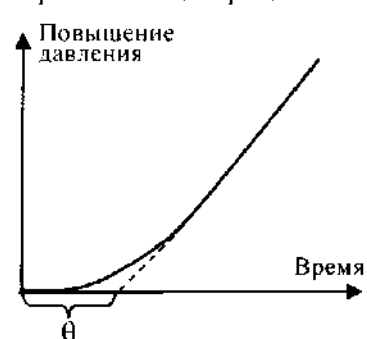


Рис. 19.1. Зависимость давления газа, продиффундировавшего внутрь ячейки через пленку, от времени.

**Метод Дейнеса-Баррера** заключается в том, что в замкнутой ячейке, состоящей из двух металлических камер, разделенных испытуемой мембраной из полимерного материала, с одной стороны создается давление  $P$  исследуемого газа, а с другой стороны — вакуум. При соприкосновении газа с одной из сторон мембраны его появление с другой стороны наблюдается через определенный промежуток времени. Затем давление возрастает, и кривая  $P = f(t)$  переходит в прямую (рис. 19.1). Продолжая эту прямую до пересечения с осью абсцисс, получают отрезок  $\theta$ , называемый временем отставания. Для вычисления коэффициента диффузии используют уравнение (19.5) и интегрируют его при определенных граничных условиях от  $x = 0$  до  $x = l$ . Тогда

$$D = l^2/6\theta \quad (19.6)$$

**Сорбционно-десорбционный метод** состоит в изучении кинетики сорбции газа или пара образцом полимера в изобарно-изотермических условиях. Это всегда можно сделать при определении коэффициента сорбции (см. п. 18.3.1).

Если образец, сорбирующий газ, имеет форму пластины (пленки) толщиной  $l$ , то при граничных условиях  $0 < x < l$  и  $0 < c < c_{\text{равн}}$  решение уравнения (19.5) имеет вид:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (19.7)$$

\* Одно из решений этого закона было рассмотрено в п. 14.1.4.

где  $M_t$  — количество сорбированного или десорбированного вещества к моменту времени  $t$ ;  $M_\infty$  — равновесное количество сорбированного вещества.

Для определения  $D$  строят график зависимости  $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$ . Для систем, подчиняющихся второму закону Фика («фиковские системы») этот график имеет вид Г-образной кривой с начальным прямолинейным участком в области  $M_t/M_\infty < 0.6$  (кривая 1, рис. 19.2). По тангенсу угла наклона этого участка рассчитывают величину  $D$ .

Г-образная зависимость наблюдается в том случае, когда  $D$  является функцией только концентрации и не зависит от времени. Во многих случаях наблюдается аномальная «нефиковская» диффузия, проявляющаяся в ином характере зависимости  $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$ , которая имеет вид S-образных или двухступенчатых кривых (см. рис. 19.2). Отклонения от второго закона Фика обычно связаны с изменением конформации макромолекул, а также с перемещениями структурных элементов полимера, происходящими в результате взаимодействия его макромолекул с молекулами диффундирующего газа. Оба эти процесса имеют релаксационный характер. Если время релаксации невелико, что наблюдается у полимеров, находящихся в эластическом состоянии, то конформационные и структурные изменения происходят достаточно быстро. В этом случае  $D$  зависит только от скорости перемещения молекул газа. При  $T < T_g$  подвижность сегментов мала, и скорость конформационных и структурных превращений может оказаться ниже скорости диффузии газа. Суммарный эффект переноса определяется скоростью первых процессов, и  $D$  является функцией времени.

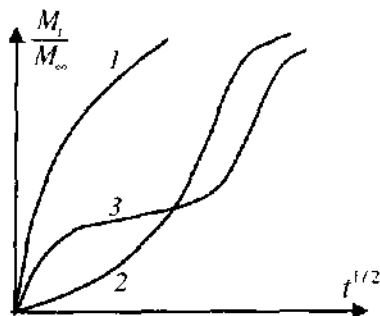


Рис. 19.2. Кинетические кривые: 1 — фиковская диффузия; 2 и 3 — нефиковская диффузия.

**Влияние температуры.** С повышением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул газа, возрастает свободный объем в полимере и увеличивается тепловое движение звеньев и отрезков цепи (сегментов). Поэтому скорость диффузии газов возрастает, т. е. коэффициент диффузии изменяется с температурой.

Температурная зависимость  $D$  выражается экспоненциальным уравнением Френкеля—Эйринга:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta G_{\text{диф}}}{RT}} \quad (19.8)$$

где  $\Delta G_{\text{диф}}$  — свободная энергия активации диффузии, которая связана с теплотой и энтропией активации процесса известным соотношением

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

Поэтому уравнение (19.8) можно записать в виде:

$$D = D_0 e^{\frac{\Delta S_{\text{диф}}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{диф}}}{RT}} \quad (19.9)$$

Теоретически было показано, что

$$D_0 = \frac{d^2 k T}{h} \quad (19.10)$$

где  $d$  – длина перескока;  $k$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка;  $T$  – абсолютная температура.

После логарифмирования уравнения (19.9) получим:

$$\ln D = \left( \ln \frac{d^2 k}{h} + \ln T + \frac{\Delta S_{\text{диф}}}{R} \right) - \frac{\Delta H_{\text{диф}}}{R} \frac{1}{T} \quad (19.11)$$

$\ln T$  – величина сравнительно небольшая, поэтому температурная зависимость  $\ln D$  определяется в основном последним членом. Если зависимость  $\ln D$  от  $1/T$  прямолинейна, то из угла наклона прямой можно рассчитать теплоту активации диффузионного процесса, а из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, – величину  $\Delta S_{\text{диф}}$ .

В широком диапазоне температур зависимость  $\ln D = f(1/T)$  криволинейна, что связано с изменением структуры полимера с температурой. В этом случае значение  $\Delta H_{\text{диф}}$  определяется как производная к каждой точке кривой, и эта величина сама является функцией температуры.

### 19.3. ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРИРОДА ПОЛИМЕРОВ

При дифференцировании уравнения (19.1) получаем выражение:

$$\frac{dc}{dx} = \sigma \frac{dp}{dx} \quad (19.12)$$

Подставив значение  $\frac{dc}{dx}$  из уравнения (19.12) в уравнение (19.4), получим

$$Q = -D\sigma \frac{dp}{dx} S t \quad (19.13)$$

Если принять  $S = 1$ ,  $t = 1$  и  $-dp/dx = 1$ , то  $Q = D\sigma$ . Это произведение принято называть *коэффициентом проницаемости* или *коэффициентом диффузионной проницаемости*  $P$ :

$$P = D\sigma \quad (19.14)$$

Коэффициент проницаемости выражается в  $\text{см}^4/(\text{с} \cdot \text{кгс})$ , а в единицах Международной системы СИ – в  $\text{м}^4/(\text{с} \cdot \text{Н})$ ;  $1 \text{ см}^4/(\text{с} \cdot \text{кгс}) = 10^{-9} \text{ м}^4/(\text{с} \cdot \text{Н})$ .

Согласно уравнению (19.14), коэффициент проницаемости  $P$  можно рассчитать, зная  $\sigma$  и  $D$ . Но  $P$  можно измерить и непосредственно, напри-

мер с помощью того же метода Дейнеса–Баррера, который применяется для определения  $D$  (см. выше). С этой целью по тангенсу угла наклона прямолинейного участка кривой  $P = f(t)$  (см. рис. 19.2) вычисляют изменение давления за единицу времени  $dP/dt$  и, зная объем камеры  $V$ , давление, созданное по одну сторону мембраны  $P_1$ , температуру  $T$  опыта, площадь  $S$  и толщину мембраны  $l$ , вычисляют  $P$  по уравнению:

$$P = \frac{273 \Delta P V}{\Delta t S P_1 (273 + T)} \quad (19.15)$$

Проницаемость полимеров зависит от природы газа и природы полимера, причем природа газа влияет в основном на коэффициент диффузии.

Газопроницаемость полимеров, так же как и другие их свойства, определяется такими факторами, как гибкость цепи; межмолекулярное взаимодействие; фазовое и физическое состояние полимера; плотность упаковки макромолекул; степень сшивания.

Проницаемость является сложной функцией этих факторов, что следует из табл. 19.2, в которой приведены значения водородопроницаемости, коэффициентов диффузии и сорбции водорода для ряда полимеров. Этот ряд сохраняется и для других диффундирующих постоянных газов и даже для  $\text{CO}_2$  [1]. Из табл. 19.2 четко видно, что решающее значение для диффузионной проницаемости имеет гибкость цепи полимера и межцепное взаимодействие.

Таблица 19.2. Коэффициенты водородопроницаемости, диффузии и сорбции водорода при 20°C [1]

| Полимер                              | $P \cdot 10^{17}$ ,<br>$\text{м}^3/(\text{с} \cdot \text{Н})$ | $D \cdot 10^{10}$ ,<br>$\text{м}^2/\text{с}$ | $\sigma \cdot 10^7$ , $\text{Па}^{-1}$ |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|
| Полидиметилсилоксан                  | 390                                                           | —                                            | —                                      |
| Полиизопрен (смокед-шитс)            | 34,6                                                          | 7,23                                         | 4,16                                   |
| Полибутадиен                         | 27,0                                                          | 8,60                                         | 3,96                                   |
| Сополимер бутадиена со стиролом      | 25,2                                                          | 8,80                                         | 2,69                                   |
| Сополимер бутадиена с акрилонитридом | 9,1                                                           | 4,05                                         | 2,20                                   |
| Полихлоропрен                        | 8,1                                                           | 3,18                                         | 2,25                                   |
| Полистирол                           | 6,9                                                           | 4,62                                         | 2,44                                   |
| Полиизобутилен                       | 4,0–4,5                                                       | 2,42                                         | 2,07                                   |
| Полиэтилен высокого давления         | 5,9                                                           | 2,08                                         | 1,88                                   |
| Полипропилен                         | 4,2                                                           | —                                            | —                                      |
| Поливинилхлорид                      | 2,3                                                           | 2,71                                         | 0,54                                   |
| Поливинилиденхлорид                  | 0,06                                                          | —                                            | —                                      |
| Поливиниловый спирт                  | 0,01–0,04                                                     | —                                            | —                                      |
| Гидрат целлюлозы                     | 0,008–0,01                                                    | —                                            | —                                      |
| Ацетат целлюлозы                     | 2,50                                                          | —                                            | —                                      |
| Нитрат целлюлозы                     | 2,30                                                          | —                                            | —                                      |

Высокая равновесная и кинетическая гибкость цепи полимера и наличие только дисперсионного взаимодействия способствует высоким значениям  $D$  и  $P$ . Это естественно, так как тепловое движение звеньев цепи (сегментальное движение) облегчает перемещение молекул газа. Вследствие сравнительно небольшого межцепного взаимодействия энергия активации диффузии невелика, поэтому наблюдаются высокие значения  $D$  и  $P$ . Отсюда понятно, что наибольшая газопроницаемость наблюдается у полимерных углеводородов, находящихся в высокоэластическом состоянии.

При одинаковой равновесной гибкости цепи газопроницаемость полимеров зависит от химической природы заместителей, которые определяют межцепное взаимодействие. Усиление последнего всегда приводит к уменьшению свободной энергии активации диффузии и к снижению газопроницаемости. Это видно на примере нитрильных каучуков: с увеличением процентного содержания полярных групп  $C\equiv N$  газопроницаемость уменьшается. Аналогичный эффект вызывает введение сравнительно больших количеств атомов хлора: полихлоропрен обладает меньшей газопроницаемостью по сравнению с полибутадиеном и *цис*-полиизопреном. Следовательно, даже в пределах высокоэластического состояния увеличение межцепного взаимодействия приводит к снижению газопроницаемости.

В этом отношении интерес представляет эластомерный полиуретан. Несмотря на высокую гибкость цепи и хорошо выраженные высокоэластические свойства, вследствие образования сильных межцепных водородных связей проницаемость его по азоту примерно в 20 раз меньше, чем у натурального каучука [1].

Один и тот же полимер, находящийся при температуре выше и ниже  $T_g$ , обладает различной подвижностью звеньев. Это, а также более сильное межцепное взаимодействие, является причиной того, что при  $T < T_g$  газопроницаемость одного и того же полимера меньше, чем при  $T > T_g$  [1].

Однако полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре и даже имеющие примерно одинаковые  $T_g$ , например полистирол (ПС) и поливинилхлорид (ПВХ), обладают разной проницаемостью. Это объясняется различием в полярности этих полимеров.

Плотность упаковки макромолекул оказывает всегда влияние на газопроницаемость – при более рыхлой упаковке наблюдается большая газопроницаемость. Поэтому любые факторы, препятствующие образованию плотной упаковки, например разветвленность цепи, способствуют повышению газопроницаемости. Если гибкие макромолекулы могут образовать плотную упаковку, то газопроницаемость снижается. Этим можно объяснить пониженную газопроницаемость полиизобутилена.



Наибольшая плотность упаковки наблюдается у кристаллических полимеров (см. гл. 4). Поэтому такие кристаллические неполярные полимеры, как полиэтилен или полипропилен, обладают меньшими значениями газопроницаемости, чем полиизопрен или полибутадиен.

Особенно низкие значения проницаемости наблюдаются у кристаллических полимеров с сильным межцепным взаимодействием, например у поливинилового спирта, в котором имеются водородные связи. Сильное межцепное взаимодействие, а также жесткость цепи гидрата целлюлозы способствует очень низкой газопроницаемости, несмотря на ее очень плотную упаковку макромолекул этого полимера.

Особое место среди всех полимеров занимает полидиметилсилоксан, для которого коэффициент проницаемости и диффузии всех газов на порядки больше, чем у натурального каучука (табл. 19.3). Это объясняется высокой гибкостью цепи, являющейся следствием небольшого потенциального барьера вращения вокруг связи Si—O—Si (см. гл. 2), малым межмолекулярным взаимодействием и неплотной упаковкой атомов в самой цепи, о чем свидетельствует низкая относительная плотность полиорганосилоксанов (несмотря на присутствие в их молекулах тяжелых атомов кремния).

Таблица 19.3. Значения коэффициентов  $P$ ,  $D$  и  $\sigma$  для систем газ—полимер при 20°C [1]

| Полимер             | N <sub>2</sub>    |                   |                     | H <sub>2</sub>    |                   |                     | O <sub>2</sub>    |                   |                     | CO <sub>2</sub>   |                   |                     |
|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
|                     | $P \cdot 10^{17}$ | $D \cdot 10^{10}$ | $\sigma \cdot 10^7$ | $P \cdot 10^{17}$ | $D \cdot 10^{10}$ | $\sigma \cdot 10^7$ | $P \cdot 10^{17}$ | $D \cdot 10^{10}$ | $\sigma \cdot 10^7$ | $P \cdot 10^{17}$ | $D \cdot 10^{10}$ | $\sigma \cdot 10^7$ |
| Полидиметилсилоксан | 188               | 23,3              | 8,1                 | 390               | 83                | 4,7                 | 380               | 30                | 12,6                | 1,635             | 38                | 43                  |
| Натуральный каучук  | 5                 | 0,9               | 5,5                 | 32                | 8,4               | 3,8                 | 14                | 1,4               | 10,2                | 82                | 0,8               | 105                 |

С увеличением числа поперечных связей, т. е. с увеличением степени сшивания, газопроницаемость полимеров снижается [1].

Все изложенное выше относится к проницаемости газов и паров, которые сравнительно слабо взаимодействуют с полимерами, т. е. коэффициент сорбции для которых сравнительно невелик. При сильном взаимодействии паров с полимерами их проницаемость в основном определяется значением коэффициента сорбции: проницаемость тем больше, чем больше  $\sigma$ . Так, целлюлоза набухает в парах воды, и поэтому ее водопроницаемость значительно больше, чем у натурального каучука, который в парах воды не набухает. Водопроницаемость наименее гидрофильных материалов отличается от проницаемости наиболее гидрофильных (целлюлозы и др.) на 6 порядков. По мере увеличения полярности жидкости  $P$  каучуков уменьшается, а целлюлозы — возрастает.

### 19.3.1. Влияние некоторых факторов на проницаемость полимеров

**Влияние температуры.** Поскольку теплота растворения постоянных газов в полимере невелика, то с температурой коэффициент растворимости изменяется не сильно [уравнение (19.3)]. Коэффициент диффузии зависит от температуры значительно больше, и это вызывает изменения коэффициента проницаемости, который с температурой связан уравнением

$$P = P_0 e^{-\frac{\Delta G_{\text{прон}}}{RT}} \quad (19.16)$$

где  $\Delta G_{\text{прон}}$  — свободная энергия активации проницаемости.

Согласно уравнению (19.16), газопроницаемость с повышением температуры увеличивается.

#### **Влияние низкомолекулярных жидкостей и пластификаторов.**

Большое влияние на газопроницаемость оказывают присутствующие в полимере жидкости, в частности, пластификаторы. Предварительное поглощение полимером низкомолекулярных жидкостей всегда приводит к увеличению газопроницаемости. Это объясняется двумя причинами: во-первых, жидкости, хорошо поглощаемые полимерами, как правило, пластифицируют его, т. е. способствуют реализации гибкости цепи, и, во-вторых, свободный объем низкомолекулярных жидкостей больше свободного объема полимера (см. гл. 4), вследствие чего газ диффундирует через жидкость. Этот эффект наблюдается при поглощении влаги многими гидрофильными полимерами, например целлюлозой, поливиниловым спиртом, газопроницаемость которых в увлажненном состоянии значительно больше, чем в сухом. При значительном набухании в воде, некоторые гидрофильные полимеры превращаются в студни (см. гл. 10), и газы диффундируют также через жидкость.

Неполярные полимеры, поглощающие незначительное количество воды, практически сохраняют неизменную газопроницаемость в сухом и увлажненном состоянии. Но их газопроницаемость возрастает при предварительной сорбции ими паров  $\text{CCl}_4$  или гексана, т. е. жидкостей, пластифицирующих их. Так, в присутствии этих веществ проницаемость полиэтилена по отношению к азоту и кислороду возрастает.

По этой же причине газопроницаемость пластифицированных полимеров больше, чем непластифицированных. Это наблюдали на пластифицированных алкилфталатами пленках ацетата целлюлозы, на пластифицированном полихлортрифторэтилене и др. Пластифицированные полимеры, в частности? пластифицированные ПВХ и эфиры целлюлозы, обладают повышенной влагонепроницаемостью. При этом при одинаковом мольном содержании пластификатора газопроницаемость тем больше, чем больше размер алкильного радикала [1].

**Влияние наполнителей** на газопроницаемость наполненных композиций очень сложное. Так, введение в полимеры порошкообразных наполнителей в количествах до 5–10% вызывает заметное снижение коэффициента газопроницаемости. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 20–30% (объемн.) значение  $P$  продолжает уменьшаться, но значительно слабее. При высоком содержании наполнителя (40–50%) проницаемость резко возрастает. Такой экстремальный характер проницаемости связан со сложностью механизма переноса газа в гетерогенной системе, какой является система полимер-наполнитель. В гетерогенных системах основной фазой, определяющей перенос газа через материал, является непрерывная фаза системы, в данном случае – фаза полимера, молекулы которого адсорбируются на поверхности наполнителя, образуя более плотно упакованные структуры, обладающие меньшей газопроницаемостью. Чем больше концентрация наполнителя, тем большее количество полимера переходит в уплотненное состояние, и газопроницаемость уменьшается. При высоком содержании наполнителя в полимерной фазе, очевидно, появляются разрывы, т. е. нарушается ее непрерывность. В высоконаполненном полимере образуются сквозные капилляры, обеспечивающие фазовый перенос газа: диффузионная проницаемость заменяется молекулярным или вязкостным течением газа [1].

#### 19.4. ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И НАБУХАНИЯ

Как было отмечено выше, процессы сорбции и набухания проходят не только путем заполнения сорбатом отдельных пор в полимерном теле, но и вызывают конформационные перестройки макромолекул, т. е. сопровождаются релаксационными процессами. Эта идея была высказана сравнительно давно в ряде работ [5–7], а детальный анализ этого процесса с учетом релаксационного механизма сорбции и набухания был проведен в работах [8–9]. Такой подход позволяет выявить обратные связи, развивающиеся в процессе сорбции паров полимерами. Обратные связи обусловлены тем, что проникновение паров низкомолекулярных жидкостей в полимер вызывает реконструкцию, подчас серьезную, надмолекулярной организации, что в свою очередь влияет на кинетику дальнейшей сорбции и диффузии.

Анализ проводится на основе решения системы дифференциальных уравнений [10]

$$f \cdot v - \frac{\partial P}{\partial x} = 0; \quad v \cdot v - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (19.17)$$

где  $f$  – сила, действующая на диффундирующую частицу;  $v$  – скорость диффундирующей частицы;  $v$  – количество диффундирующих частиц;  $D$  – коэффициент диффузии;  $P$  – осмотическое давление, равное

( $\nu N$ ) $RT$ ;  $N$  – общее количество частиц в системе;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Из системы уравнений (19.17) с учетом выражения для  $P$  находим

$$D(t) = \frac{RT}{N} \cdot \frac{\nu(t)}{f} \quad (19.18)$$

Поскольку полимер – вязкоупругая среда (см. п. 5.3), смещение диффундирующей частицы в нем, определяемое скоростью ее движения  $\nu$ , зависит от кинетических релаксационных параметров среды. Иными словами, необходимо связать скорость диффундирующей частицы, которая при проникновении в вязкоупругое тело становится зависимой от времени  $\nu(t)$ , с силой  $f$ , входящей в систему уравнений (19.17).

Проведем анализ процессов сорбции и набухания в общем виде, используя наследственную теорию Больцман–Вольтерры. Согласно этой теории, процесс ползучести при действии постоянного напряжения описывается уравнением

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left( 1 + \int_0^t T(\tau) d\tau \right) \quad (19.19)$$

где  $\varepsilon(t)$  – деформация, развивающаяся к моменту времени  $t$ ;  $\varepsilon_0$  – упругая (мгновенная) деформация;  $T(\tau)$  – ядро релаксации (функция памяти).

Опыт показывает [8–9], что для описания кинетики сорбции наилучшим образом действует ядро релаксации

$$T(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m} \left[ \frac{1}{a\tau^\gamma \ln a\tau^\gamma + (1-a\tau^\gamma) \ln(1-a\tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right] \quad (19.20)$$

где  $S_0$  – начальная энтропия системы,  $k_B$  – константа Больцмана,  $m$  – число неоднородностей в материале,  $a$  и  $\gamma$  – константы материала.

Величины  $a$  и  $\gamma$  входят в соотношение, связывающее количество мест, занимаемых частицами ко времени  $\tau$  в процессе их случайного блуждания на решетке [11]

$$(1-\alpha) = a\tau^{b/2} \quad (19.21)$$

где  $(1-\alpha)$  – доля таких частиц,  $0 < b < 1$ ;  $a$  – константа;  $b = 2\gamma$ .

В случае, если  $b = 1$ , соотношение (19.21) соответствует фиковской диффузии:

$$1-\alpha = \frac{4}{l} \left( \frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/2} \quad (19.22)$$

где  $l$  – размер образца,  $D$  – коэффициент диффузии.

Проведем анализ процессов сорбции и набухания с привлечением ядра  $T(\tau)$ .

Величина  $v$  составит

$$v(\tau) = \frac{d}{d\tau} [\varepsilon(\tau) l_0], \quad (19.23)$$

где  $l_0$  — характерная начальная длина образца.

Воспользовавшись выражением (19.19), запишем

$$v(\tau) = \varepsilon_0 l_0 T(\tau) \quad (19.24)$$

Из соотношения (19.24) имеем

$$v(\tau) = \frac{l_0 f}{SE} T(\tau) \quad (19.25)$$

где  $S$  — поперечное сечение образца;  $E$  — мгновенный модуль упругости;  $f$  — сила, действующая на образец.

Подставляя соотношение (19.25) в выражение (19.18), получаем

$$D(\tau) = \frac{RT}{N} \cdot \frac{l_0}{SE} T(\tau). \quad (19.26)$$

Решая уравнение диффузии с переменным коэффициентом диффузии  $D(\tau)$  для пластины толщиной  $l$ , можно найти кинетическую зависимость относительного количества сорбированного вещества

$$\begin{aligned} \frac{M(\tau)}{M(\infty)} = & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[ - \left( \pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \cdot \frac{RT}{N} f^*(0) \right] - \exp \left[ - \left( \pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \times \right. \right. \\ & \times \left. \left. \frac{RT}{N} f^*(\tau) \right] \right\} / \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \left\{ \exp \left[ - \left( \pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \cdot \frac{RT}{N} f^*(0) \right] - \right. \\ & \left. - \exp \left[ - \left( \pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \cdot \frac{RT}{N} f^*(\infty) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (19.27)$$

где

$$f^*(\tau) = \frac{l_0}{SE} \left[ \int_0^{\tau} T(\tau) d\tau + B \right] \quad (19.28)$$

При этом

$$f^*(0) = \frac{l_0}{SE} B, \quad (19.29)$$

$$f^*(\infty) = \frac{l_0}{SE} (A + B) \quad (19.30)$$

где

$$A = \int_0^{\infty} T(\tau) d\tau$$

Так как  $\frac{RT}{N} f^*(t) \ll 1$ , то на основании формулы (19.27) можно записать

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{f^*(0) - f^*(t)}{f^*(0) - f^*(\infty)} \quad (19.31)$$

Подставляя в соотношение (19.31) выражения (19.28), (19.29), (19.30), получаем

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \int_0^t T(\tau) d\tau / A \quad (19.32)$$

В случае десорбции или синерезиса кинетическое уравнение приобретает вид

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - \int_0^t T(\tau) d\tau \quad (19.33)$$

где  $M_0$  – начальная масса набухшего образца.

Учитывая, что ядро релаксации (19.20) содержит постоянные величины, которые можно вынести за знак интеграла, из выражения (19.33) получаем

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \int_0^t T^*(\tau) d\tau / \int_0^{\infty} T^*(\tau) d\tau \quad (19.34)$$

где  $T^*(\tau)$  – переменная часть ядра (19.20).

Скорость изменения относительного привеса массы  $\{d[M(t)/M(\infty)]\}/dt$  вычисляется на основе соотношения (19.34)

$$v = d \left[ \frac{M(t)}{M(\infty)} \right] / dt = \frac{1}{A^*} T^*(\tau)$$

где величины  $A^*$  табулированы для разных времен  $t$  в работе [12].

## 19.5. ОПИСАНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИФФУЗИИ С ПОМОЩЬЮ ФРАКТАЛЬНОГО ПОДХОДА

Совершенно очевидно, что газопроницаемость и диффузия газов в полимерах определяются достаточно большим числом разнородных факторов: размером молекул и природой газа-диффузанта, гибкостью полимерной цепи, уровнем межмолекулярного взаимодействия, фазовым и физическим состоянием полимера, плотностью упаковки макромолекул, степенью сшивки и т. д. Очевидно, что аналитически описать зависимость коэффициента диффузии  $D$  от такого числа факторов дос-

таточно сложно. Поэтому авторы [13] использовали структурный (фрактальный) подход (см. Гл. 7), предполагающий диффузию газов только через рыхлоупакованную матрицу структуры полимера, в которой концентрируется весь флуктуационный свободный объем. В рамках такого подхода величина  $D$  дается формулой [13]:

$$D = D_0 f_c (l_1 / l_2)^{2(D_n - d_s) / d_s} \quad (19.35)$$

где  $D_0$  – универсальная константа, равная  $3.8 \times 10^{-7}$  см/с,  $f_c$  – относительный флуктуационный свободный объем,  $l_1$  и  $l_2$  – верхний и нижний масштабы фрактального поведения системы, соответственно,  $D_n$  – фрактальная размерность, контролирующая процессы газопереноса,  $d_s$  – спектральная размерность структуры.

Применительно к диффузии газов масштабом  $l_1$  служит размер (диаметр) микрополости свободного объема  $d_n$ , а масштабом  $l_2$  – диаметр молекулы газа-диффузанта  $d_m$  [14].

Выбор размерности  $D_n$  определяется соотношением  $d_n/d_m$ . Построение зависимости  $D(1/d_m)$  в логарифмических координатах для аморфно-кристаллического полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) показало, что этот линейный график при некото-

ром критическом значении  $d_m$  ( $d_m^{sp}$ ) резко изменяет свой наклон, что согласно уравнению (19.35) означает существенное изменение размерности  $D_n$  (величина  $d_s$  варьируется в узких пределах). Это предполагает [15], что при  $d_m < d_m^{sp}$  взаимодействие молекул газа-диффузанта со стенками микрополостей свободного объема невелико и процессы диффузии контролируются размерностью структуры  $d_f$ . При  $d_m > d_m^{sp}$  на процессы диффузии сильно влияет взаимодействие молекул газа со стенками указанных микрополостей.

На рис. 19.3 показана аналогичная зависимость  $\ln D$  от  $\ln(1/d_m)$  для ПЭВП и его расплава. Как можно видеть, эта зависимость резко различается для двух указанных состояний полимера: если для аморфно-кристаллического ПЭВП наблюдается сильный спад  $D$  (на четыре порядка) по мере роста  $d_m$ , то для расплава эта зависимость практически отсутствует. Поскольку зависимость  $D(1/d_m)$  для аморфно-кристал-

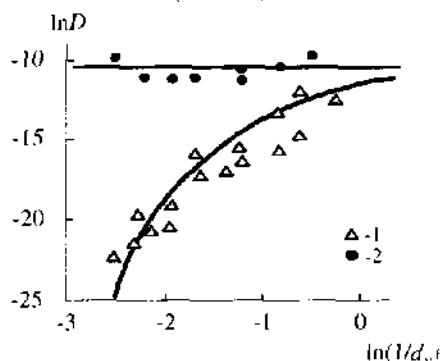


Рис. 19.3. Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от размера молекул газа-диффузанта  $d_m$  в логарифмических координатах для аморфно-кристаллического ПЭВП (1) и его расплава (2).

лического полимера криволинейна, это означает изменение показателя  $2(D_f - d_s)/d_s$  по мере вариации масштаба измерения  $d_n$ .

Еще одна мультифрактальная (вероятностная) трактовка процесса диффузии в полимерах рассмотрена в работе [16]. Доля  $\alpha_{ам}^{доет}$  доступной для диффузии аморфной фазы (имеющей микрополости свободного объема диаметром  $d_h \geq d_n$ ) для аморфно-кристаллических полимеров определяется следующим образом [16]:

$$\alpha_{ам}^{доет} = \alpha_{ам}^{d_n}, \quad (19.36)$$

где  $\alpha_{ам}$  — объемное содержание аморфной фазы в аморфно-кристаллическом полимере.

По своему физическому смыслу параметр  $\alpha_{ам}^{доет}$  соответствует вероятности  $P_h$  обнаружения в полимере микрополости свободного объема диаметром  $d_h \geq d_n$ . В рамках мультифрактального анализа величина  $P_h(d_n)$  в первом приближении определяется так [16]:

$$P_h(d_n) = d_n^{-D} \quad (19.37)$$

Далее величина  $D$  определяется из следующего простого уравнения [16]:

$$D = D_{ам} P_h, \quad (19.38)$$

где  $D_{ам}$  — коэффициент диффузии полностью аморфного полиэтилена, т.е. его расплава.

Построение зависимости коэффициента диффузии метана  $D_{CH_4}$  от температуры стеклования  $T_g$  для ряда полимеров показало [17], что при  $T_g > 440$  К наблюдается резкий рост  $D_{CH_4}$  по мере увеличения  $T_g$  в интервале 440–540 К. Кроме того, при  $T_g = 440$  К размерность траекторий молекул газа-диффузанта  $d_n$  достигает значения для случайного броуновского движения ( $d_n = 2$ ) и при дальнейшем росте  $T_g$   $d_n < 2$ . Получить объяснение этим изменениям процесса диффузии можно в рамках фрактальной теории свободного объема [13]. Если рассматривать микрополость как  $D_f$ -мерную сферу [13], объем микрополости  $V_h^{фр}$  флуктуационного свободного объема определяется соотношением [17]:

$$V_h^{фр} = \frac{\pi^{D_f/2} (d_h/2)^{D_f}}{(D_f/2)!}. \quad (19.39)$$

В качестве теоретической модели для описания процессов диффузии в разветвленных и сшитых полимерах может быть использован древовидный кластер, состоящий из корня начала, бесконечного скелета и ответвляющихся от него конечных «мертвых» концов (дерево Кейли). Попадающая на такой «мертвый» конец (ответвление, поперечная связь) молекула газа-диффузанта становится неподвижной и исключается из



дальнейшего процесса диффузии [18]. Растворимость газов в полимерах  $\sigma$  может быть определена так [13]:

$$\sigma \sim S_m^{-D, i/2}, \quad (19.40)$$

где  $S_m$  – площадь поперечного сечения молекулы растворяющегося газа.

Все указанные модели могут быть использованы для количественного описания (прогнозирования) процессов переноса в полимерах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974. 269 с.
2. Окошников Г.Б., Бледных Е.И., Скрипов В.П. Механ. полимер., 1973, № 2, с. 370.
3. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1968. 229 с.
4. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательство ИЛ. 1948. 504 с.
5. Гуть В.Е. Коллоид. журнал. 1953. т.15. №3. с. 170–177.
6. Догадкин Б.А., Гуть В.Е. Докл. АН СССР. 1950. т.70. №6. с. 1017–1019.
7. Зубов П.И. Дисс. д.х.н. М.: НИФХИ им Л.Я. Карпова. 1949.
8. Зубов П.И., Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Андриященко Т.А. Высокомол. соед. 1980. А22, №6, с. 1347–1358.
9. Аскадский А.А., Арсланбеков В.А., Андриященко Т.А., Матвеев Ю.И., Блюменфельд А.Л. Высокомол. соед. 1989. А31, №8, с. 1616–1623.
10. Эйнтштейн А. Собрание научных трудов. Т.3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики. М.: Изд-во «Наука». 1966. 631 с.
11. Gaylord R.J., Joss B., Bendler J.T., Di Marzio E.A. Brit. Polymer J. 1985. v.17. №2. p. 126–128.
12. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, England, 2001. 695 p.
13. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Липатов Ю.С. В кн.: Успехи в области физико-химии полимеров. Ред. Заиков Г.Е. и др. М., Химия, 2004. с. 412–474.
14. Kozlov G.V., Zaikov G.E. The Structural Stabilization of Polymers: Fractal Models, Leiden-Boston, Brill Academic Publishers, 2006, 345 p.
15. Козлов Г.В., Афиунов В.В., Машуков Н.Н., Липатов Ю.С. Доклады НАН Украины, 2000, № 10, с. 140–144.
16. Халиков Р.М., Козлов Г.В. Высокомолек. соед. Б, 2006, т. 48, № 4, с. 699–703.
17. Козлов Г.В., Долбин Н.В. Фундаментальные исследования, 2005. № 3, с. 43–45.
18. Khalikov R.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. J. Appl. Polymer Sci., 2006, v. 99, № 6, p. 3571–3573.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная вязкость 370  
*Авриамит* уравнение 99  
 Агрегатные состояния 89, 90  
 Агрегация полимерных цепей 97  
 Адгезия 209, 225, 501  
 Адсорбат 519  
 Адсорбент 519  
 Адсорбтив 519  
 Адсорбция 519, 520, 532, 533  
 Аксидальги 75  
 Аксидальная текстура 66  
 Активационный барьер вращения 40, 41  
 Активность 320, 363  
 Аморфное тело 68  
 Аморфные полимеры 81  
 Амфолиты 537  
 Анизотропия  
   макромолекул  
     оптическая 448  
     сегментная 448–450, 452, 453  
     собственная 448  
   механических свойств 202  
 Аниониты 536  
 Аномально-вязкие жидкости 220  
 Аномалия вязкости 413  
 Антипластификация 486  
 Антигистероэные свойства 420  
 Армированные пластики 209  
 Армирующий материал 209  
 Ассоциаты 280  
 Ассоциация в растворах полимеров,  
   методы определения 461  
   диэлектрическая релаксация 468  
   измерение вязкости 467  
   рассеяние видимого света (реле-  
   евого рассеяние) 464–466  
   рассеяние рентгеновских лучей  
   под малыми углами 466, 467  
   электронная микроскопия 463, 464  
   ядерный магнитный резонанс  
   468  
 Аутогезия 501  
 Ацетат целлюлозы 161, 162, 407,  
   408, 414, 417  
  
*Бикки и Келли* уравнение 404  
 Бинарные системы и правило фаз 297–  
   300  
 Бинодаль 296, 297, 331, 511–515  
 Биополимеры 53  
 Ближний порядок 91, 93  
 Блок-сополимеры  
   структура 86  
*Боллманна* закон 130, 132  
 Вероятность термодинамическая 356  
 Верхняя критическая температура рас-  
   творения (ВКТР) 296, 298, 299,  
   330, 343  
 Взаимная растворимость полимеров  
   498, 499  
 Взаимодействия  
   ближнего и дальнего порядка 44  
   внутримолекулярное 43  
   в системе полимер–растворитель  
   285  
 Вискозиметрическая константа Хар-  
   гинса 398, 399  
 Вискозиметрия 431–433, 444  
 Внутреннее вращение 37  
 Внутреннее трение 123, 124, 224  
 Внутренняя энергия 367  
   смещения 340–342  
 Внутримолекулярная пластификация  
   484, 485  
 Водородопроницаемость 547  
 Время  
   запаздывания 128  
   релаксации 133, 134, 137, 138–142,  
   157, 178  
 Второй вириальный коэффициент  
   325–327, 343–345, 367  
 Вулканизация 33  
*Вульфа–Брэгга* уравнение 63  
 Вынужденная эластичность 177, 178  
 Высокоэластическая деформация 119,  
   128–132, 136, 138, 142, 146, 215,  
   216, 220  
   и стрессе полимеров 142  
   студней 420  
 Высокоэластический разрыв 177  
 Высокоэластическое состояние 95, 119,  
   149, 158, 164, 165, 169, 213, 223  
 Высокоэластичность 119, 128, 234  
 Вязкость 219, 391, 467  
   абсолютная 392  
   относительная 393  
   приведенная 394  
   концентрированных рас-  
   творов см.  
   Вязкость концентри-  
   рованных растворов  
   разбавленных растворов 392  
   удельная 394  
   характеристическая 394, 395, 467  
 Вязкость концентрированных раство-  
   ров 402  
   аномалия 413–417  
   влияние качества растворителя  
   406–409  
   –концентрации 402–405  
   –молекулярной массы 405  
   –температуры 409–418  
   –инвариантные методы приведе-  
   ния 416, 417  
   наибольшая ньютоновская 402

- при всестороннем сжатии 245.  
Вязкотекучее состояние 95, 149,  
164–166, 169, 170  
Вязкоупругие тела 125
- Изопрозрачность 547.  
*Гауссовы* клубки 49, 50, 443, 444  
Гели см. Студни  
Гель-проницающая хроматография 311,  
312  
Гель-точка 304  
*Гесса* закон 334  
Гибкость 37, 352, 353  
методы определения 426–428  
молекул пластификатора 468–470 и  
термодинамика растворения (смешения) 348–353  
Гибкоцепные полимеры 44  
растворение 348 сл.  
Гидродинамическая длина цепи 48  
Гистерезисные явления 147  
Глобулярные кристаллы 76  
Гука закон 120, 125, 128, 134, 179, 185,  
235
- Давление набухания 324, 325, 350  
Дальний порядок 90, 93  
Двойное лучепреломление 445  
Дебаеграмма 66  
*Дебая* метод 429  
*Дебая—Шерера* метод 66  
Деструкция 200  
Деформационная поляризация 250  
Деформационные свойства 175  
кристаллических полимеров 185–  
187  
Деформация 213–218  
измерение 156, 157  
растяжения 125–127  
сдвига 125, 126  
стеклообразных полимеров 177  
течения 136, 1641
- Диаграммы смещения полимер-пла-  
стификатор 482, 483  
Диаграммы состояния  
бинарных систем 295–300  
жидкость–жидкость 295  
жидкость–кристалл 295  
студней 304, 305  
трехкомпонентных систем 301, 302
- Диализ 309  
Дилатация 220  
Дилатометрия 154–156  
Динамическая вязкость 240  
Динамическая емкость до проскока  
537  
Динамическая усталость 190  
Динамометрические весы 168  
Динамооптическая постоянная 448
- Динамооптический эффект Максвелла  
446  
Диполи 249  
Дипольная поляризация 250  
энергия активации 258  
Дипольно-групповые диэлектрические  
потери 254–255  
Дипольно-сегментальные диэлектри-  
ческие потери 254–256  
Дифильные группы 305  
Дифракция рентгеновских лучей 65, 66  
Дифференциальная кривая  
молекулярно-массового распреде-  
ления 442, 443  
Дифференциальная теплота раство-  
рения и разбавления 333  
Диффузионная проницаемость 547,  
554–557  
Диффузия 90, 433, 501  
газов в полимерах 551  
Диэлектрики 247  
Диэлектрическая поляризация  
время релаксации 256–259  
и дипольные моменты 266–272  
энергия активации 256–259  
Диэлектрическая проницаемость  
влияние пластификаторов 487–488  
Диэлектрическая релаксация 160  
Диэлектрические потери 251  
и химическое строение полимеров  
259–261  
Долговечность 190  
Домены 84  
Донорное число 288, 289  
Желатина 152  
Жесткость цепи, определение 451–453  
Жесткоцепные полимеры 44  
Жидкое фазовое состояние 91  
Жидкокристаллическое состояние 472  
Журкова уравнение 191–195
- Закон  
Больцмана 130, 132  
Гесса 334, 336  
Гука 120, 125, 127, 134, 179, 185, 235  
Ньютона 219  
Рауля 319–322  
соответственных состояний 377, 378  
Стокса 437  
Занятый (собственный) объем 106, 108  
Зародышеобразование при кристал-  
лизации 97, 98  
Застекловывание (стеклование) 149  
Заторможенное внутреннее трение 40  
Зидма метод 430, 431, 443
- Идеальный раствор 355, 356  
Избыточное релеевское рассеяние 465,  
466

- Изменение объема при сжатии 358  
 Изоляторы (диэлектрики) 247  
 Изотермы сорбции 523, 524, 533, 534  
 Исариантные методы приведения  
 вязкости 416, 417  
 Инкремент объема 108, 110  
 Интегральная кривая молекулярно-  
 массового распределения 441  
 Интегральная теплота разбавления  
 333–338  
 растворения 332, 334, 456, 457  
 Интенсивность светорассеяния, избы-  
 точная 427  
 Ионообменные смолы 535  
 катиониты 536  
 Истинное течение 165  
 Истинные растворы полимеров 281
- Катиониты 536  
 Каучук натуральный 53, 140, 161  
 Кинетическая гибкость 50, 55  
 оценка по термомеханическим  
 кривым 168, 169  
 Кинетический сегмент 55  
 Когезия 339  
 Комбинаторная литрония 355  
 Комплексный модуль 239  
 Контурная длина цепи 48, 451  
 Конфигурация 37, 44  
 Конформация 44, 214, 215  
 Коэффициент  
 вязкости 126, 127, 146, 391  
 газопроницаемости 551, 552–559  
 диффузии 550, 551–553, 559  
 диэлектрических потерь 251  
 изотермической сжимаемости 323  
 341, 384, 457  
 морозостойкости 159  
 преломления 435, 436  
 проницаемости 554–558  
 Коэффициент Пуассона 121  
 рассеяния 426  
 растворимости газов в полимерах  
 547–549  
 светорассеяния, избыточный 427  
 седimentации 438, 439  
 сорбции 548, 555  
 упаковки макромолекул 107, 109–111
- Кривые  
 растяжения 202  
 течения 221–223  
*Кригбаума* уравнение 398  
 Кристаллизация  
 зародышеобразование 97  
 Кристаллиты 73, 79  
 Кристаллические полимеры  
 леформационные свойства 185–187  
 структура 68  
 термомеханические кривые 169, 170
- Кристаллические ступни 305, 306  
 Кристаллографическая ячейка 70, 71, 79  
 Критическая  
 молекулярная масса 227  
 степень полимеризации 227, 405  
 температура растворения 343–346
- Ламели 71  
 Ламеллярные монокристаллы 71  
 Латексы 280, 281  
*Лауэ* уравнения 64, 65  
*Леонарда–Джонса* потенциал 380  
 Линия ликвидуса 296  
 Литотронные жидкие кристаллы 473
- Магистральные тренины 199  
 Макровязкость 500, 501  
 Макропористые иониты 540–545  
 Макроспирезис 305  
*Максвелла* динамооптический эффект  
 446  
 Межмолекулярная энергия 355  
 Межмолекулярное взаимодействие 43,  
 214, 225, 267, 268, 355  
 Межструктурная пластификация  
 485, 486, 487  
 Мезоморфное состояние 472  
 Метастабильная фаза 330, 332  
 Метастабильное состояние 151  
 Метод (ы)  
 БЭТ 523  
 Дебая 429  
 Дебая–Шерера 65  
 Дейнса–Баррера 519, 520  
 диффузии 433–437  
 диэлектрической релаксации 458, 459  
 Зигмунда 430, 431, 443  
 Льюиса 320–321  
 определения коэффициента диф-  
 фузии 519–521  
 молекулярной массы 423  
 молекулярно-массового распре-  
 деления 439–442  
 равновесной гибкости 451–459  
 размеров макромолекул 443–445  
 температуры стеклования 153  
 толщины сольватного слоя 455  
 формы макромолекул в разбавлен-  
 ных растворах 445  
 оценки пористости 520  
 приведения Фери 139–141  
 Скэтчарда 320  
 термомеханический исследова-  
 ния  
 полимеров 164  
 точек помутнения 294
- Механические потери 143, 144, 148  
 измерение 160  
 Механические свойства 175  
 влияние наполнителей 208–210

- пластификаторов 485–487
- смесей полимеров 499–501
- Механический сегмент 168
- Механическое стеклование 160
- Микрорасслаивание 305
- Микроскопия
  - световая 60, 61
  - электронная 61, 62
- Микрогребни 198
- Модель (м)
  - Кельвина 127
  - Максвелла для вязкоупругих тел 125, 126
  - растворов 355
- Молекулярно-массовое распределение
  - влияние на течение 232, 233
  - кривые распределения 441, 442
  - определение 439–441
- Монокристаллы 71–75, 78
- Морозостойкость 117, 159
- Набухание
  - неограниченное 282, 283
  - и плотность, упаковки 291, 292
  - и природа полимера и растворителя 285–291
  - равновесное 374
  - сечетных полимеров 373–375
  - степень 283, 284
- Надмолекулярная структура 59
- Наибольшая ньютоновская вязкость
  - 221, 224, 402
  - влияние молекулярной массы 227, 228, 405
  - температуры 224–227
- Наименьшая ньютоновская вязкость 221
- Наполнители 208, 209
- Натуральный каучук 53, 140, 161
- Начальная ньютоновская вязкость 221
- Нейтронография 67, 471
- Нematicкие жидкие кристаллы 472, 473
- Неньютоновские жидкости 221, 230
- Нижняя критическая температура растворения (НКТР) 297, 298, 299, 330, 343
- Нода 296–298
- Нормальное напряжение 125
- Ньютона закон 219
- Ньютоновские жидкости 220, 229
- Обратная деформация 145
  - высокоэластическая 166
- Объем
  - полимера 107
  - расширения 106–108
  - свободный 106, 109–112, 156, 225, 339, 378, 490–492
  - смещения 383, 384, 386
  - удельный 154–156, 339, 490
- Овоиды 74, 78
- Оптическая анизотропия 448
- Оптическая плотность 498
- Оптическая (световая) микроскопия 60, 61
- Оптические коэффициенты напряжения и деформации 446
- Ориентационный момент 249
- Ориентация 195, 202–204
- Ориентированное состояние 79–81
- Осмотическое давление 322–327, 423–425
- Остаточная деформация 143
- Отверждение 29, 172
- Отжиг 154, 155, 195
- Параметр (ы)
  - взаимодействия 386, 399
  - глубкости 55
  - привлечения 378, 379, 381
  - растворимости 285, 286, 289, 357
  - Флори–Хаттиса 363–368
- Парциальная (ый)
  - молярная внутренняя энергия 357
  - свободная энергия 317
  - молярный объем 323, 357
  - гипотеза растворения 349
  - энтропийная смешения 333, 346
  - энтропия смешения 363
- Первый вириальный коэффициент 326
- Плавление 100
- Пластинчатые монокристаллы 71
- Пластификаторы 477
  - влияние на механические и диэлектрические свойства полимеров 485–488
  - – текучесть 477–481
  - – температуру стеклования 477–481, 486, 487, 493–495
- Пластификация 194, 477
  - механизм 484, 485 и механические свойства полимеров 485–487
  - теории 488–491
- Пластические деформации 211
- Пластическое разрушение 175
  - течение 175
- Плотность 526, 527
- Плотность упаковки молекул 90, 95–97 и термодинамика растворения 346, 347
- Плотность энергии cohesion 286, 357
- Поверхностное натяжение 501
- Поворотные изомеры 40
- Показатель преломления 435, 445
- Получесть 144–146
- Полимерные сорбенты 519, 528
  - классификация 530–532
- Полупроводники 247

- Поляризация  
при бесконечном разбавлении 266, 267  
деформационная 250  
дипольная (ориентационная) 250–255 и  
дипольные моменты 266–271  
Поляризация общая 250  
Полярность 250  
Пористость 520  
методы оценки 522  
метод плотностей 526, 527  
ртутная порометрия 527, 528  
сорбционный метод 523–526  
параметры 522–527, 541–543  
суммарная 526  
Правило  
мольных концентраций (правило Жукова) 489  
объемных концентраций 490  
фаз Гиббса 293, 294  
Приведенная (ый)  
вязкость 232, 394, 396, 397  
Приложения теория 379, 380  
Принцип (закон) соответственных состояний 380  
Продольная вязкость 241–244  
Проницаемость 547  
влияние наполнителей 559  
низкомолекулярных жидкостей 558  
пластификаторов 558  
влияние температуры 558  
и природа полимеров 554–557  
Прочность  
волокон 203  
каучуков 203  
и кристаллизация полимеров 203  
и межцепное взаимодействие 197, 198  
и ориентация полимеров 202  
и плотность упаковки макромолекул 197  
на пробы 248  
и структура полимеров 202  
и частота сечки 202, 203, 204  
Пуазейля уравнение 392  
Пустой объем 107, 112–114  
Равновесие  
в бинарных системах 297–300  
жидкой и кристаллической фаз 293  
в трехкомпонентных системах 300, 301  
Равновесная (ый)  
высокоэластическая деформация 134, 137  
гибкость 51, 52, 55, 451–453  
модуль эластичности 134  
степень набухания 283  
температура плавления 100–103  
Радиус  
инерции (радиус вращения) 50, 443  
пор 525, 526, 528  
Размеры макромолекул, методы определения 443–445  
Размягчение 167  
Расслаивание 369  
диаграммы фазового равновесия 295  
механизмы 294–296  
Растекловывание 158  
Растворение 285  
атермическое 333, 337  
влияние гибкости 290  
изменение объема 338  
кристаллических полимеров 348, 349  
самопроизвольное 346  
стеклообразных полимеров 349  
термодинамика 346 с.л.  
экзотермическое 333, 337  
эндотермическое 333, 337  
Растворимость 290  
Растворители  
акцепторные 288  
донорные 288  
идеальные 326, 366  
плохие 318, 326, 331, 366  
хорошие 318, 326, 331, 366  
Растрескивание 198, 200  
Рауля закон 319–322  
Регулярность цепи полимера 95  
Релаксационная природа высокоэластичности 132–137  
Релаксационный (ые)  
модуль 159  
процессы 132, 133, 146–148  
свойства истинных растворов полимеров 302  
Релаксация  
напряжения 136  
объема 150  
Рентгеноструктурный анализ 62–67  
Релеево-го рассеяние 464–466  
Реологические свойства  
полимеров 213  
растворов и студней 391  
Реология 213  
Решеточные (ая)  
модели растворов 358–360  
теория Флори–Хаггинса 387  
Роулинсона температура 371  
Самодиффузия 551  
Светорассеяние 426–431, 443–445  
Свободная энергия  
активации вязкого течения 410–412  
Гельмольца 129  
Гиббса 279, 317, 318, 372, 373

- смещения 318, 328, 504–507
- Свободно сочлененная цепь 43
- Свободный объем 106, 109, 112, 156, 225, 339, 378, 490–492
- Связующее 208
- Сдвиговые трансформации 188
- Сегмент Куна 49, 53, 451, 452
- Седиментация 438
- Сетки 218, 235
- Сетчатые полимеры 23
  - набухание 373–375
  - термомеханические кривые 170, 171
- Скорость
  - высокоэластической деформации 134
  - деформации 214, 231
  - кристаллизации 98–100
  - роста трещин 198
  - сдвига 220, 221, 237, 239
  - течения 123
- Скотта уравнение 400
- Смектические жидкие кристаллы 472, 473
- Смеси полимеров 497
  - бинарные 515, 516
  - механические свойства 502–504
  - макро- и микрогетерогенность 502
  - структура 500–502
  - температуры стеклования 499
  - термодинамика смещения 504
  - термодинамическая устойчивость 510, 511
- Смеси полимеров
  - трехкомпонентные 511–515
  - фазовое равновесие 511–516
- Совместимость
  - полимеров 502
  - в растворе 497
- Сольватация
  - в растворах 455
  - определение теплот разбивления или сорбции 455, 456
- Сорбат 520
- Сорбенты 520
  - динамическая емкость 537
  - макропористые 532
  - микропористые 531, 532
  - непористые 531
  - с переходными порами 532
  - радиус пор 526, 527
  - суммарный объем пор 525, 526
  - удельная поверхность 524, 525
- Сорбция 519, 520
  - газов 548–550
  - низкомолекулярных веществ 532
- Спектр времен релаксации 141
- Спироданы 515, 516
- Средневысостная молекулярная масса 441
- Среднеквадратичное расстояние между концами цепи 442–444, 451
- Среднемассовая молекулярная масса 440, 441
- Среднечисловая молекулярная масса 440, 441
- Стеклообразное состояние 94, 149
- Стеклообразные полимеры 44, 149, 150
  - деформация 176
  - растворение 350
- Степень
  - кристалличности 69
  - набухания 282, 283
- Стокмайера–Фиксмана уравнение 398
- Стокса закон 437
- Структура
  - пористая 520
  - растворов 455
  - смесей 500–502
- Студнеобразование 303–305
- Студли
  - классификация 302–304
  - плавление 302
  - реологические свойства 391, 418–420
  - структура 455
  - термообратимые 303
  - термообратимые 303
- Субмикротрещины 199
- Сферолиты 76
- Тангенс угла
  - диэлектрических потерь 252, 487–489
  - механических потерь 143, 144, 239
- Текучее состояние 213, 215
- Текучесть, влияние пластификаторов 477–481
- Температура плавления 100
- Температура приведения 140, 380, 381
- Температура Роулинсона 352
- Температура стеклования 94, 138, 139, 150, 152–155, 157–166, 168–170
  - влияние молекулярной массы 162, 163
  - наполнителей 210
  - пластификаторов 477–481, 486, 487, 493–495
  - полярных групп 160, 161
  - зависимость от гибкости цепи 161, 164, 167, 168
  - кристаллических полимеров 163
  - смесей полимеров 473
  - сополимеров 163
  - и химическое строение полимеров 161, 162
- Температура текучести 95, 149, 166
  - влияние молекулярной массы 166–168
- Температура Флори (0-температура) 370, 371

- Температура хрупкости 180  
 влияние молекулярной массы 184, 185  
 влияние наполнителей 204  
 — пластификаторов 486, 487  
 — плотности упаковки макромолекул 184  
 — энергии межмолекулярного взаимодействия 184
- Температурно-временная суперпозиция 136
- Теория  
 растворов полимеров 355  
 Флори 384  
 Флори-Хаггинса 359  
 Френкеля-Дйринга 225
- Теплоемкость 155–157  
 Теплоустойчивость 117
- Теплота  
 активации вязкого течения 226, 230, 411–413  
 кристаллизации 350  
 плавления 349  
 растворения 332  
 смешения 332  
 сорбции 456, 457
- Термодинамика  
 деформации 128, 129  
 набухания 316  
 растворения 316, 346  
 смесей жидкостей с ценными молекулами 381–384  
 смешения 504
- Термодинамическая (ий, ое)  
 гибкость 51  
 качество растворителя 316, 317  
 сегмент 49, 53  
 средство растворителя к полимеру 316, 317, 326, 332, 343, 366–368  
 устойчивость 330, 510, 511
- Термомеханические кривые 165  
 кристаллических полимеров 169, 170  
 сетчатых полимеров 170, 171
- Термотропные жидкие кристаллы 473
- Термофлукуационная теория прочности 195–200
- Тиксотропия 222
- Точка гелеобразования 303
- Трехкомпонентные системы, диаграммы состояния 300–301
- Гурбиленерическое титрование, кривые 312
- Удельная (ый, ое)  
 вязкость 394, 431, 432  
 объем 154–156, 339, 490  
 поверхность сорбента 523, 524  
 электрическое сопротивление 247, 248  
 электропроводность 247
- Узлы сетки 130
- Ультрацентрифугирование 437–439
- Упорядоченное состояние полимеров 92–94
- Уравнение Авраама 99  
 Александра и Лазуркина 139  
 Бартенева 195  
 Бишки и Келли 404  
 Больцмана 342, 362  
 Больцмана-Френкеля 192  
 Вант-Гоффа 325, 326  
 Вильямса-Линдела-Фери (ВЛЛФ) 141, 225  
 Винера 434  
 Вульфа-Брэнга 63  
 Гиббса 355  
 Гиббса-Гельмгольца 336  
 Гиббса-Дюгема 327–330  
 Дубинина и Радускевича 524  
 Дунгтла 225  
 Журкова 191–195  
 Каргина и Малинского 489  
 Кельвина 135  
 Кригбаума 398  
 Лауэ 64, 65  
 Мули-Ривлина 131  
 Пуазейля 392  
 Скотта 400  
 Стокмайера-Фиксмана 398  
 Флори 398  
 Френкеля-Дйринга 410, 553  
 Фулжита и Кисмото 404, 405  
 Хаггинса 397  
 Штаудингера 431, 432  
 Эйинштейна 396
- Установившееся течение 216
- Угломление 187
- Фаза 90  
 метастабильная 330, 332  
 неустойчивая (лабильная) 330  
 устойчивая 330
- Фазовое равновесие  
 в системах полимер-полимер 511 сл.  
 ——— полимер – растворитель 293  
 — растворах полимеров 368–369
- Фазовые переходы 91
- Фазовые состояния 89
- Фибриллы 79–81
- Фибриллярные кристаллы 75
- Физические состояния 95
- Фика второй закон 434, 552
- Фика первый закон 551
- Флори температура 370, 371
- Флори теория 384
- Флори уравнение 398
- Флори-Хаггинса теория 375–377, 388



## Предметный указатель

- Флукуационный объем 107  
 Форма: макромолекул, методы определения 445  
 Фотоупругость 446  
 Фрактал 205, 562  
 Фракционирование полимеров 309–312  
 Френкеля–Диринга уравнение 410  
 Фуэжита и Кисimoto уравнение 404, 405  
  
 Хаггинса: вискозиметрическая константа 397, 399  
 Характеристическая вязкость 394, 395, 432, 433, 467  
     влияние качества растворителей 397–400  
     — молекулярной массы 396–397  
     — температуры 392, 400  
     и второй вириальный коэффициент 398, 399  
 Холестерические жидкие кристаллы 473–474  
 Хрупкое разрушение 175  
  
 «Шейка» 178, 185–187, 198  
 Штаудингера уравнение 431, 432  
  
 Эдриты 75, 79  
 Эйнштейна уравнение 396  
 Эластификаторы 477  
 Эластичность  
     идеального каучука 128–131  
     растворов полимеров 418, 419  
     реального каучука 131–133  
 Электрическая прочность 248  
 Электрические свойства полимерных диэлектриков 247  
 Электрический момент 249  
 Электролиз 309  
 Электронная микроскопия 61, 62, 463, 464  
 Электронография 67  
 Энергия  
     Гельмгольца 129  
     жидкости 355  
     испарения 286, 357  
 Энергия  
     межмолекулярного взаимодействия 151  
     смещения 383  
     теплового движения 151, 152  
 Энергия активации  
     высокоэластической деформации 141–143, 156  
     диффузии 551  
     диэлектрической поляризации 256–259  
     разрушения 197  
  
 Энthalпия  
     растворения 550  
     смещения 332, 507–509  
 Энтропия  
     активации вязкого течения 226, 411, 412  
     смещения 369, 508–510  
     идеальная 342, 356  
     комбинаториальная 343, 346, 367  
     некомбинаториальная 343, 368  
     парциальная 346  
 Эффект  
     Вейсберга 234  
     исключенного объема 372  
     макроформы 448, 450, 451  
     микроформы 449, 451  
 Эффективная (осн.)  
     вязкость 220, 229–231  
     модуль высокоэластичности 234  
     молярная доля 295  
     теплота активации течения 226  
     число сегментов 380



**Тагер Анна Александровна (1912-1999 гг.)**

окончила Военную Академию химзащиты в 1934 г. В 1940 г. защитила кандидатскую диссертацию по растворам полимеров в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова под руководством академика В.А. Каргина, с которым всю жизнь поддерживала тесные научные связи. В 1948 г. она организовала научное направление по физической химии полимеров в Уральском государственном университете в Свердловске. В 1956 г. защитила докторскую диссертацию и в 1959 г. ей было присвоено звание профессора. В 1958 г. Анна Александровна создала кафедру высокомолекулярных соединений в Уральском университете, которой руководила 30 лет; кафедра была второй по значению после аналогичной кафедры в МГУ. Основное научное направление, развиваемое А.А. Тагер, – термодинамика растворов полимеров, позднее – реология этих растворов. Большое значение имели ее работы по полимерным сорбентам и смесям полимеров. Ею разработан термодинамический метод оценки совместимости полимеров, получивший широкое признание в нашей стране и за рубежом.

В 1951 г. вышла первая книга А.А. Тагер «Растворы высокомолекулярных соединений», а в 1963 г. – монография-учебник «Физико-химия полимеров», которая дважды переиздавалась, и каждый раз в нее вносилось много нового.

А.А. Тагер – автор более 400 публикаций, ряда блестящих лекций на всесоюзных и международных конференциях. Под ее руководством подготовлены 36 кандидатов и 5 докторов наук. По монографии А.А. Тагер в течение ряда лет учились студенты кафедр высокомолекулярных соединений во всех высших учебных заведениях нашей страны.