ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 6
1. Основы химии высокомолекулярных соединений 9
1.1. Особенности химического строения полимеров 9
1.2. Классификация полимеров 21
1.3. Методы синтеза высокомолекулярных соединений 23
1.4. Радикальная полимеризация 26
1.4.1. Отличительные особенности радикальной полимеризации 28
1.4.2. Инициирование радикальной полимеризации 28
1.4.3. Механизм радикальной полимеризации 31
1.4.4. Ингибирование полимеризации 35
1.4.5. Кинетика радикальной полимеризации 39
1.4.6. Радикальная сополимеризация 47
1.5. Ионная полимеризация 53
1.5.1. Катионная полимеризация 54
1.5.2. Анионная полимеризация 62
1.5.3. Координационная полимеризация 66
1.5.4. Стереорегулярные полимеры 68
1.5.5. Ионная сополимеризация 72
1.6. Миграционная полимеризация и полимеризация циклов 74
1.7. Поликонденсация 77
1.7.1. Равновесная поликонденсация 77
1.7.2. Сополиконденсация 90
1.7.3. Неравновесная поликонденсация 91
1.8. Химические свойства полимеров 93
1.8.1. Типы химических реакций полимеров 93
1.8.2. Химические формулы некоторых наиболее распространенных полимеров 100
1.9. Получение изделий из полимерных материалов 104
2. Физика макромолекул 108
2.1. Гибкость макромолекул 108
2.1.1. Внутреннее вращение в молекулах 108

2.1.2. Конфигурация и конформация молекул 114
2.2.3. Размер полимерного клубка 123
2.1.4. Персистентная длина и эффективный сегмент 124
2.1.5. Статистика конформаций изолированной свободно сочлененной цепи 127
2.1.6. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера 130
2.1.7. Практическое значение представлений о гибкости цепи 136
2.1.8. Плотность полимерного клубка и концентрационные состояния полимерного раствора 136
2.2. Физические состояния полимеров 139
2.2.1. Агрегатные и фазовые состояния веществ 139
2.2.2. Особенности упорядоченного состояния полимеров 145
2.2.3. Способность полимеров к кристаллизации 148
2.2.4. Механизм и кинетика кристаллизации и плавления полимеров 152
2.2.5. Надмолекулярные структуры в полимерах 160
2.2.6. Свободный объем и плотность упаковки полимеров 173
2.2.7. Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимеров 178
2.3. Высокоэластическое состояние полимеров 179
2.3.1. Особенности деформационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии 180
2.3.2. Изменение внутренней энергии и энтропии при равновесной деформации 182
2.3.3. Энтропийная упругость полимерной цепи 186
2.3.4. Энтропийная упругость полимерной сетки 188
2.3.5. Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными 193
2.3.6. Тепловые эффекты при деформации каучука 197
2.4. Проблема исключенного объема 199
2.4.1. Приближение идеализированной модели полимерной молекулы 199
2.4.2. Понятие об объемных взаимодействиях

и исключенном объеме 201
2.4.3. Набухание полимерного клубка
с исключенным объемом 204
2.4.4. Клубки и глобулы. Переход клубок — глобула 211
2.5. Кинетика высокоэластической деформации полимеров 223
2.5.1. Понятие о релаксации 223
2.5.2. Релаксационный характер процессов деформации 225
2.5.3. Релаксация напряжения и ползучесть в эластомерах 230
2.5.4. Модельный метод изучения кинетики
высокоэластической деформации 236
2.6. Стеклообразное состояние полимеров 245
2.6.1. Переход полимеров из высокоэластического
в стеклообразное и вязкотекучее состояние 245
2.6.2. Релаксационный характер процесса стеклования 255
2.6.3. Механизм процесса стеклования 258
2.6.4. Химическое строение полимеров
и температура стеклования 259
2.6.5. Термомеханический метод исследования
полимеров 264
2.7. Деформационные свойства и механическая
прочность полимеров 276
2.7.1. Деформационные свойства
стеклообразных полимеров 276
2.7.2. Деформационные свойства
кристаллических полимеров 288
2.7.3. Механическая прочность
и долговечность полимеров 294
Приложение 324
Библиографический список 327

ВВЕДЕНИЕ

Химия и физика высокомолекулярных соединений оформилась как самостоятельная наука в конце 40-х — начале 50-х годов XX века, хотя природные полимеры известны очень давно и широко распространены в растительном и животном мире. В настоящее время эта наука изучает закономерности синтеза, строение и свойства полимеров независимо от их природы и происхождения.

К высокомолекулярным соединениям принято относить соединения с молекулярной массой свыше 5000, макромолекулы которых состоят из одинаковых атомных группировок — повторяющихся звеньев, последовательно соединенных в цепь. Цепное строение макромолекул полимеров является их важнейшей особенностью, которая определяет наличие у полимеров ряда химических и физических свойств, принципиально отличных от свойств низкомолекулярных соединений.

Цепное строение макромолекул делает существенными по величине силы межмолекулярного взаимодействия в полимерных телах, что придает полимерам волокно- и пленкообразующие свойства. Наряду с гибкостью макромолекул цепное строение обусловливает специфическое свойство полимеров — эластичность. Цепное строение и большие размеры макромолекул — являются причиной существования стадии набухания, предшествующей образованию полимерного раствора, а также больших значений вязкости растворов полимеров по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений. Химические реакции полимеров также имеют ряд особенностей, связанных с цепным строением, в частности, повышенную вероятность кооперативных процессов в реакциях и зависимость реакционной способности функциональных групп цепи от природы соседних звеньев. Все это дает возможность рассматривать полимерное состояние как особое состояние вещества.

В настоящее время область применения полимеров постоянно расширяется за счет полимерных материалов со специальными свойствами. Большое значение высокомолекулярные соединения приобретают не только за счет их использования в качестве основы для кон-

струкционных материалов разнообразного назначения, волокон и пленок, электрической изоляции, но и как материалы молекулярной и биологической электроники, носители информации, средства транспорта лекарств в организме и др. Для успешной работы по созданию и применению полимерных материалов в новых областях, в том числе разработке физических основ и принципов молекулярной электроники, необходимы глубокие фундаментальные знания по химии и физике высокомолекулярных соединений.

Авторам представляется, что необходимость пособия обусловлена тем, что в последние 10–15 лет практически не издавалась учебная русскоязычная литература по физике и химии полимеров, а старые (и очень хорошие!) книги не переиздавались и зачастую недоступны ни студентам, ни преподавателям. Кроме того, сведения по химии высокомолекулярных соединений традиционно являются одним из разделов органической химии и входят в учебники, как правило, ориентированные на студентов химических и химико-технологических специальностей. Студентам-физикам сложно воспринимать такую литературу. Именно поэтому в пособие входит раздел «Химия высокомолекулярных соединений» в объеме, который авторы считают необходимым для студентов, специализирующихся на биоэлектронике, физике медицинских технологий, физике полимеров и неупорядоченных диэлектриков.

Авторы считают, что знание основ химии и физики макромолекул необходимо будущим специалистам в упомянутых областях, поскольку без таких знаний невозможно успешное освоение не только химии, физической химии и физики полимеров, но и смежных дисциплин, таких, как биологическая химия, биофизика, физические основы молекулярной электроники, материалы медицинской техники и других.

Поэтому пособие содержит два больших раздела: химия высокомолекулярных соединений и физика макромолекул, включающие 9 и 7 глав соответственно. Основные понятия первого раздела могут использоваться студентами при изучении органической химии, поскольку этот курс часто завершается рассмотрением основ химии полимеров. Полностью химический раздел пособия, а также некоторые главы и параграфы 2-го раздела (концентрационные состояния поли-

мерного раствора, проблема исключенного объема) должны использоваться при изучении дисциплины «Физическая химия полимеров». Главы 2-го раздела являются конспектом курса лекций по физике полимеров.

При написании пособия авторы старались следовать основной идее о том, что химическое строение макромолекул, и, в частности, цепное строение, определяет их химические и физические свойства.

Пособие не претендует на исчерпывающую полноту по всем вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, а включает те разделы, без усвоения которых, по мнению авторов, невозможно успешно работать в направлении создания элементной базы медицинской техники и биомолекулярной электроники. Однако в пособие не вошли такие разделы, как теории растворов полимеров, полимерные гели, полиэлектролиты, электрические, оптические и магнитные свойства полимеров. Возможно, эти вопросы будут освещены в отдельном учебном пособии.

Чтобы облегчить работу с пособием, химические формулы соединений, встречающихся в тексте, приведены в приложении.

Кроме того, для более полного освоения физики и химии полимеров авторы предлагают выносить такие темы, как методы исследования полимеров и их применения в медицине и электронике, на семинарские занятия. Однако при самостоятельной подготовке докладов рекомендуется руководствоваться фундаментальными положениями науки о полимерах, изложенными в пособии.

1. ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее важные физические свойства полимеров определяются их химическим строением. Рассмотрим в связи с этим некоторые особенности химического строения полимеров, которые и определяют важнейшие и наиболее специфические свойства полимеров.

Полимерами называют соединения, молекулы которых (их называют макромолекулами) представляют собой последовательность большого числа повторяющихся одинаковых атомных группировок, соединенных химическими связями. Повторяющиеся атомные группировки, из которых состоит полимерная цепь, получили название повторяющихся (или мономерных) звеньев. Следует заметить, что довольно часто повторяющееся звено существенно отличается от мономера, путем полимеризации которого получается полимер. Такая ситуация имеет место при получении полимерного соединения по методу поликонденсации, например:

$$m(\mathrm{HOC(O)–R–C(O)OH}) + m(\mathrm{H_2N–R'–NH_2}) \rightarrow$$
$$\rightarrow (\mathrm{–C(O)–R–C(O)–NH–\ R'–NH–})_m + m\mathrm{H_2O}.$$

Одним из важнейших параметров полимера является его молекулярная масса M, которая определяется числом N повторяющихся звеньев, составляющих макромолекулу:

$$M = N \cdot M_0,$$

где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена.

Параметр N называется степенью полимеризации. Если значение N невелико, то вещество, состоящее из таких молекул, представляет собой олигомер. Степень полимеризации может достигать значений

10^5 (например, у сверхвысокомолекулярного полиэтилена). В этом случае молекулярная масса макромолекулы может превышать 10^6.

Особенностью синтетических полимеров является то, что молекулярные массы отдельных цепей (макромолекул) могут существенно отличаться от средней молекулярной массы полимера. Реальный полимер представляет собой смесь макромолекул с различной молекулярной массой. Это приводит к тому, что каждый полимер характеризуется своим молекулярно-массовым распределением (ММР). Эта особенность синтетических полимеров отличает их от биополимеров, которые, как правило, имеют строго определенную молекулярную массу.

ММР полимера (рис. 1.1) оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства.

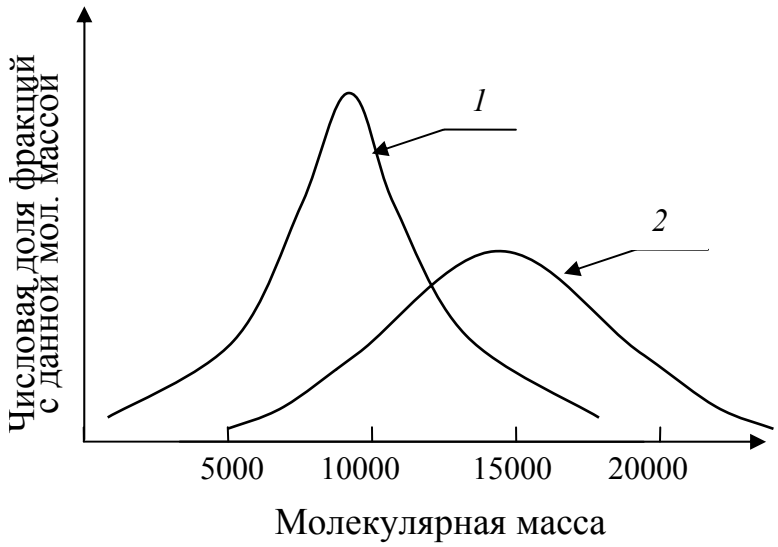


Рис. 1.1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для двух разных полимеров

Кривая *1* на рис. 1.1 соответствует так называемому узкому ММР, когда основная масса полимера содержит фракции с молекулярной массой около 8000, а доля фракций с меньшими или больши-

ми значениями молекулярных масс значительно меньше. Кривая *2* соответствует широкому распределению, когда преобладающая фракция (с молекулярной массой около 15000) не так значительно выделяется по своему содержанию сравнительно с другими фракциями.

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере обусловливливает его более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и температуростойкость. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют пониженные значения этих величин и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Поэтому средняя молекулярная масса и ММР являются важными контрольными величинами при получении полимеров с желательными механическими свойствами.

Поскольку молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, то, очевидно, что различные методы определения дают и разные ее величины. Если метод определения слабо чувствителен к молекулам малого размера, то значение молекулярной массы получится выше, чем в случае, если метод одинаково чувствителен к макромолекулам любого размера. Поэтому значение молекулярной массы, полученное с помощью какого-либо одного метода, не может точно охарактеризовать соотношение больших и сравнительно малых молекул в данном полимере.

Методы определения молекулярной массы полимера в целом или молекулярных масс отдельных фракций обычно объединяют в две группы: среднечисловые и среднемассовые.

К среднечисловым относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопия), определение количества концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение среднечисловой моле-

кулярной массы $\overline{M}_n$ представляет собой суммарную массу всех молекул полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле:

$$\overline{M}_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i,$$

где i изменяется от 1 до ∞, а N_i — число молекул с молекулярной массой M_i.

К среднемассовым относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Для расчета среднемассового значения $\overline{M}_w$ необходимо знать долю данной молекулярной массы в общей молекулярной массе. Общая молекулярная масса составляет $\Sigma N_i M_i$, следовательно, доля каждой молекулярной массы x_i равна:

$$x_i = N_i M_i / \Sigma N_i M_i.$$

Если значение каждой молекулярной массы умножить на ее долю в общей молекулярной массе и сложить эти произведения, то полученное значение молекулярной массы называется среднемассовым:

$$\overline{M}_w = M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \ldots = \Sigma N_i M_i^2 / \Sigma N_i M_i.$$

Рассмотрим теперь расчет средних значений молекулярной массы на конкретных примерах.

Допустим, что имеется 100 молекул полимера молекулярной массы 10^3, двести молекул молекулярной массы 10^4 и 200 молекул молекулярной массы 10^5. Тогда:

$$\overline{M}_n = (100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5)/(100 + 200 + 200) \approx 44000.$$

$$\overline{M}_w = 100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 200 \cdot 10^{10})/(100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5) \approx$$
$$\approx 91000.$$

Из приведенного примера видно, что среднечисловое значение молекулярной массы для полимолекулярного полимера не совпадает со среднемассовым, причем $\overline{M}_w$ всегда больше $\overline{M}_n$.

Для мономолекулярных систем $\overline{M}_n = \overline{M}_w$; отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ является мерой полимолекулярности (полидисперсности).

Определение ММР проводят с помощью фракционирования, т. е., разделяя образец полимера на отдельные части, которые содержат близкие по массе макромолекулы. Фракционирование осуществляют на основе различной способности макромолекул разной массы к растворению или осаждению из раствора или при ультрацентрифугировании. Типичные кривые ММР, определенные различными методами для одного и того же конкретного полимера с указанием значений $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ приведены на рис. 1.2:

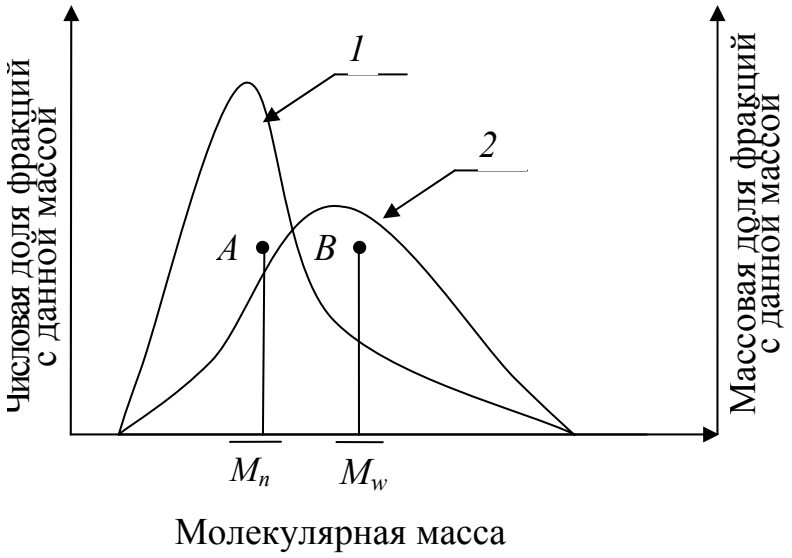


Рис. 1.2. Кривые числового (*1*) и массового (*2*) распределения одного образца полимера ($\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$ — соответственно среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы, *A* и *B* — центры тяжести площадей, ограниченных соответственно кривыми *1* и *2* и осью абсцисс)

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются гомополимерами. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами.

Различают линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

Линейные полимеры имеют длинные цепи, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев. Если обозначить буквой *A* повторяющееся звено, то химическую формулу линейного полимера можно представить в виде:

$$\ldots\text{–}A\text{–}A\text{–}A\text{–}A\text{–}A\text{–}\ldots\ .$$

Типичными представителями линейных полимеров являются полиэтилен, политетрафторэтилен, поликапроамид (капрон, найлон).

Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь (называемую обычно главной или основной) с боковыми ответвлениями (боковые цепи), причем число этих ответвлений и их длина могут варьировать в очень широких пределах (рис. 1.3):

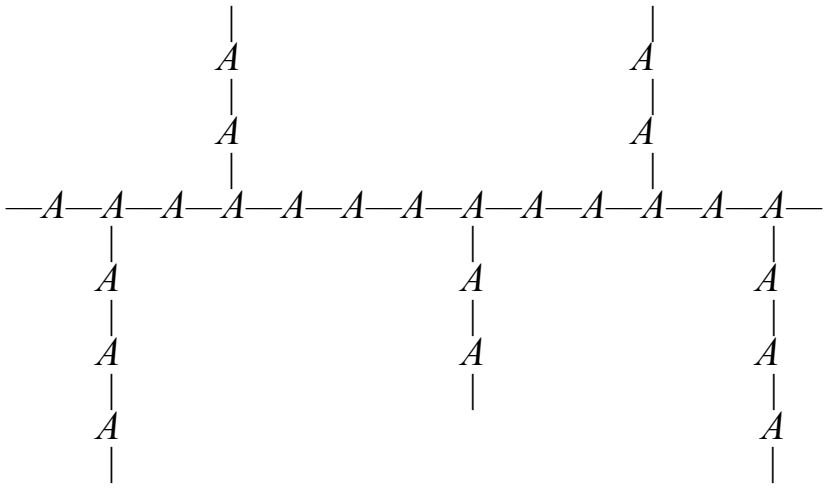


Рис. 1.3. Схематический фрагмент цепи разветвленной макромолекулы

Выделение разветвленных полимеров в отдельную группу высокомолекулярных соединений в значительной мере условно. Так при наличии даже небольшого числа метильных групп в полиэтилене он считается разветвленным:

$$\ldots\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\ldots\text{–}CH_2\text{–}CH(CH_3)\text{–}CH_2\text{–}\ldots\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\ldots\text{–}CH_2\text{–}CH(CH)_3\text{–}CH_2\text{–}\ldots,$$

тогда как полипропилен, имеющий в каждом мономерном звене метильную группу, относится к линейным полимерам:

$$\ldots–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–\ldots–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–CH_2–CH(CH_3)–\ldots$$

Разветвлениями в полипропилене могут быть, например, этильные или пропильные группы):

$$\ldots–CH_2–CH(CH_3)\ldots–CH_2–CH(C_2H_5)–\ldots–CH_2–CH(CH_3)–\ldots–CH_2–CH(C_3H_7)–\ldots$$

В большинстве случаев принято считать разветвленными полимеры, имеющие в ответвлениях не менее двух атомов углерода. Если длина основной цепи значительно превышает длину ответвлений, которые располагаются в каждом мономерном звене, полимеры называются гребнеобразными (к ним относятся, например, полимеры акрилатов и метакрилатов (рис. 1.4)).

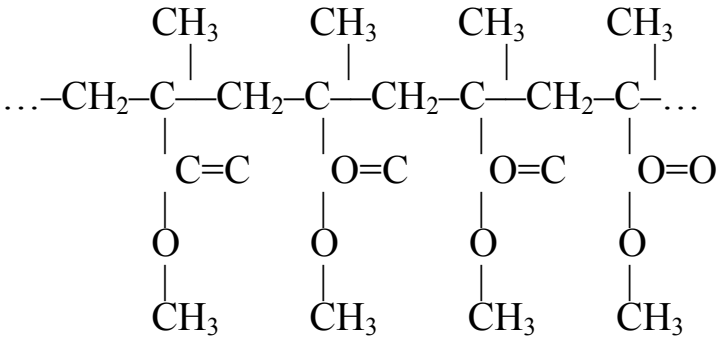


Рис. 1.4. Полиметилметакрилат — пример гребнеобразного полимера

Сетчатыми или пространственными называются полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями (рис. 1.5):

```
            |
      A—A—A
      |
—A—A—A—A—A—A—A—A—...
                |
                A
                |
—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—...
 |          |          |
—A          A          A—A
 |          |          |
 A          A          A
 |          |          |
—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—...
     |                |
   —A—A—A—A—A—A—A—A—...
     |
```

Рис. 1.5.Схематический фрагмент структуры сетчатого полимера

Иногда пространственные полимеры неправильно называют «трехмерными молекулами». Между тем общеизвестно, что молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекула состоит из одинаковых или различных атомов, соединенных в одно целое химическими связями, и всегда имеет определенный размер. Для линейных и разветвленных полимеров понятие «молекула» сохраняется, но относится к частице очень большого размера, который, тем не менее, может быть измерен. В пространственном полимере все «молекулы» химически связаны друг с другом и не способны к самостоятельному существованию. Если употреблять термин «трехмерная молекула», то логично молекулой следовало бы называть кусок пространственного полимера любых размеров, что неверно. Следовательно, при наличии пространственной сетки понятие «молекула» теряет физический смысл. Сетка — это беспорядочное химическое соединение в пространстве большого числа атомов.

Сополимеры также могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. В молекулах сополимеров звенья из различных мономеров могут располагаться в цепи беспорядочно (по закону случая) или регулярно. Первые сополимеры называются статистическими или нерегулярными, вторые — регулярными.

Линейные сополимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются блок-сополимерами:

...–A–A–A–A–A–A–...–B–B–B–B–B–...–A–A–A–A–A–A–....

Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются привитыми (графт) сополимерами (рис. 1.6):

```
...–A–A–A–A–A–A–...–A–A–A–A–...
      |           |           |
      B           B           B
      |           |           |
      B           B           B
      |                       |
      B                       B
      |
      B
      |
```

Рис. 1.6. Схематический фрагмент цепи привитого сополимера
A — звенья мономера, образующего основную цепь, *B* — звенья привитого мономера

По строению главной цепи все полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные.

Гомоцепными называют полимеры, главные цепи которых построены из одинаковых атомов, например, из атомов углерода, серы, фосфора. Если главная цепь макромолекулы построена только из атомов углерода, такие полимерные соединения называются карбоцепными.

Гетероцепными называются полимеры, главная цепь которых построена из различных атомов, например:

…–C–C–O–C–C–O–C–C–O–… .

Регулярные и нерегулярные полимеры

Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, т. е. наблюдается совершенный дальний порядок в расположении звеньев по цепи, то полимер называют регулярным. При отсутствии такого порядка полимер называют нерегулярным.

Нерегулярность в строении полимерной цепи может обусловливаться разными причинами.

Во-первых, нерегулярность цепи может явиться следствием различного способа последовательного присоединения друг к другу одних и тех же мономерных звеньев. Так, при реакции полимеризации звенья могут соединяться по схеме 1 или по схеме 2:

$$\ldots–CH_2–CH(X)–CH_2–CH(X)–CH_2–CH(X)–\ldots \quad (1)$$

$$\ldots–CH_2–CH(X)–CH(X)–CH_2–CH_2–CH(X)–CH(X)–\ldots \quad (2)$$

Присоединение по первой схеме называется «голова к хвосту», по второй «голова к голове».

При полимеризации мономеры большей частью соединяются по типу «голова к хвосту», однако отдельные мономеры в некоторых участках цепи могут соединяться по второму типу, что нарушает регулярность цепи. Такая нерегулярность встречается, например, у поливинилхлорида, полистирола и у некоторых других полимеров.

Во-вторых, нерегулярность цепи может обусловливаться разной степенью разветвленности, так как места присоединения боковой цепи, число ответвлений и их длина могут быть различными в силу случайных факторов воздействующих на процесс полимеризации. Разветвленные полимеры построены, как правило, очень нерегулярно.

В-третьих, нерегулярность цепи может быть следствием беспорядочного чередования мономеров различного химического строения. Этот вид нерегулярности присущ сополимерам. При совместной полимеризации нескольких мономеров они могут присоединяться друг к другу случайным образом.

Конфигурационная изомерия

Изомерией в химии называют явление, заключающееся в существовании веществ, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по физическим и химическим свойствам. Конфигурация — это определенный порядок пространственного расположения атомов в молекуле.

Кроме регулярности в порядке расположения звеньев в цепи полимера может существовать и другой вид регулярности — стереорегулярность. Стереорегулярными называют полимеры, у которых все звенья и все заместители расположены в пространстве в каком-либо определенном порядке. Если такой порядок отсутствует, то такой полимер стереонерегулярен. При неодинаковом, но упорядоченном пространственном расположении звеньев или заместителей возникает конфигурационная изомерия полимеров, к которой относятся цис- и транс-изомерия.

Цис- или транс-изомерия характерны для полимеров, содержащих в главной цепи двойные связи. В цис-изомерах цепи атомов углерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и ту же сторону (рис. 1.7), в транс-изомерах по разные (рис. 1.8). Полимер, в цепи которого мономерные звенья соединены беспорядочно в цис- и транс- положениях, стереонерегулярен.

В данном случае уже это простейшее различие в конфигурации обоих регулярных полимеров предопределяет их основные физичес-

кие свойства. Цис- изомеры полиизопрена представляют собой натуральный каучук — полимер растительного происхождения, который

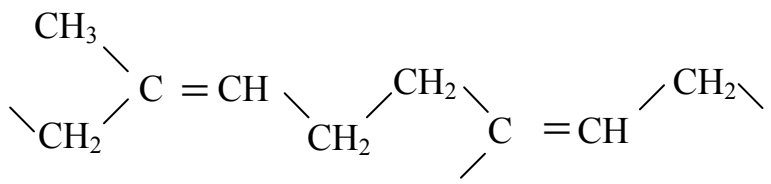


Рис. 1.7. Цис-изомер полиизопрена (натуральный каучук)

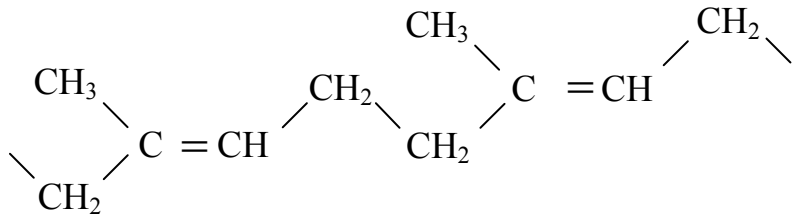


Рис. 1.8. Транс-изомер полиизопрена (гуттаперча)

относится к группе эластомеров — высокомолекулярных соединений, обладающих способностью к большим обратимым деформациям в широком температурном интервале от комнатных до отрицательных температур ($T_{ст} \leq -60$ °С). Молекулярная масса натурального каучука ~ $2 \cdot 10^6$, плотность ~ 0,91 °г/см^3. Транс-изомер полиизопрена (продукт жизнедеятельности гуттаперчевых растений) при комнатной температуре (ниже +50 °С) — твердый кожеподобный продукт с молекулярной массой ~ $5 \cdot 10^4$ и плотностью ~ 0,95 г/см^3.

Изотактической принято называть такую конфигурацию, при которой заместители *A* и *B* в группе –(*A*)*C*(*B*)– располагаются в пространстве так, что при перемещении вдоль цепи они накладываются один на другой при совмещении углеродных атомов двух соседних звеньев цепи (рис. 1.9*а*):

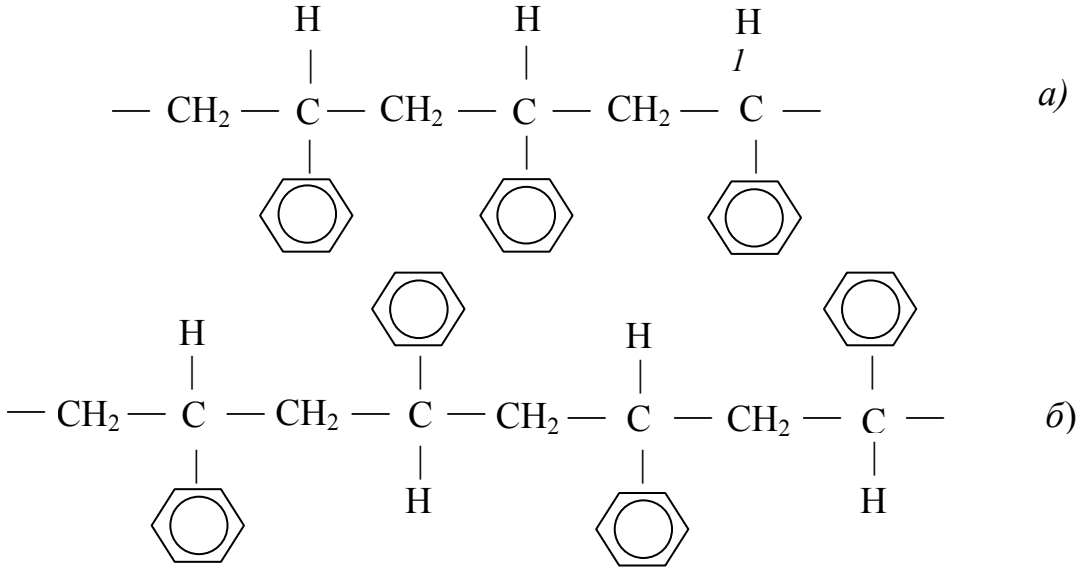


Рис. 1.9. Изотактическая (*а*) и синдиотактическая (*б*) конфигурации молекулы полистирола

Для синдиотактического строения такое совмещение заместителей происходит не для соседних звеньев, а только для звеньев, между которыми в цепи находится одно звено противоположной пространственной конфигурации (рис. 1.9*б*).

Полимеры, у которых группы –(*A*)*C*(*B*)– расположены в пространстве не регулярно, называются атактическими.

Физические свойства изо- или синдиотактических полимеров существенно отличаются от соответствующих свойств атактических полимеров. Например, атактический полистирол представляет собой аморфный полимер, который не может быть закристаллизован. Изотактический полистирол является частично закристаллизованным.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Сложившаяся классификация полимеров основана на следующих признаках: природе атомов основной цепи и полимера в целом, количестве и распределении повторяющихся звеньев, строении основной цепи и конфигурации повторяющегося участка. Классы полимеров в

соответствии с различными принципами классификации и примеры приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Классификация полимеров

Принцип классификации	Классы	Примеры
1	2	3
По химическому составу	Органические (построены из атомов C, H, N, O, Hal)	Полиэтилен $–(CH_2)_n–$ Полихлорвинил $–CH_2CHCl)_n–$
	Неорганические (не содержат связей C–H)	Линейные модификации S, Se
	Элементоорганические	Полиорганофосфазены $–(P(R)_2=N)_n–$ Полиорганосилоксаны $–(Si(R)_2O)_n–$
По природе атомов основной цепи	Гомоцепные	Линейная модификация серы Карбоцепные полимеры
	Гетероцепные	Полифосфонитрилхлорид $–(PCl_2=N)_n–$ Полидиметилсилоксан $–(Si(CH_3)_2O)_n–$
По повторяющемуся звену	Гомополимеры	–AAAAAAAAAA–
	Сополимеры	Статистические –AABABBAABABBB– Чередующиеся –ABABABABABAB– Блок-сополимеры –AAAAAAA–BBBB– Привитые сополимеры –AAAAAAAAAAAA–

1	2	3
По строению основной цепи	Линейные	
	Двухтяжевые макромолекулы	Лестничные
		Спирополимеры
	Разветвленные	Статистические
		Гребнеобразные
		Звездообразные
	Сшитые (сетчатые)	Плоские (паркетные)
		Пространственные

1.3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Процессы получения высокомолекулярных соединений (ВМС), как правило, состоят из двух этапов:

— получение мономера;

— превращение мономера в полимер.

Молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивый цикл или не менее двух функциональных групп.

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров является нефть, попутные и природный газы, дающие наиболее чистые соединения. Несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.

Для синтеза ВМС применяются два метода — полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация является по существу частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементный состав.

Поликонденсацию можно рассматривать как реакцию замещения. При поликонденсации процесс образования ВМС сопровождается отщеплением низкомолекулярных продуктов (H_2O, NH_3, HCl и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп (OH, COOH, Cl, NH_2 и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации продукты реакции в этом случае имеют иной элементный состав по сравнению с исходными, что объясняется выделением низкомолекулярных продуктов во время реакции.

В зависимости от условий реакции и природы мономеров и тот, и другой процесс может идти обратимо.

Кроме различий в стехиометрии, то есть в составе образующихся продуктов, реакции полимеризации и поликонденсации различаются механизмом процесса. Полимеризация — особый тип цепных процес-

сов, при котором развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы, тогда как поликонденсация представляет собой совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом.

Так как процесс полимеризации состоит в последовательном многократном присоединении мономеров друг к другу, то в эту реакцию вступают только соединения, имеющие в своей молекуле кратную связь: C=C; C=O; C≡N; C≡C и т. д. или цикл:

$$CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + \ldots \rightarrow \ldots - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} -$$

$$\underset{\underset{NH}{\backslash\ /}}{CH_2 - CH_2} + \underset{\underset{NH}{\backslash\ /}}{CH_2 - CH_2} + \ldots \rightarrow \ldots - CH_2 - CH_2NH - CH_2 - CH_2NH -$$

По числу участвующих в полимеризации типов мономеров различают гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два и более разных типов мономеров).

Процесс полимеризации протекает с разрывом одних валентных связей и возникновением новых. При этом, в зависимости от условий реакции и природы мономеров, может происходить гомолитическое расщепление, приводящее к образованию свободных радикалов или гетеролитический разрыв с образованием ионов. В соответствии с этим различают: 1)радикальную полимеризацию, в которой активным центром является свободный радикал, а растущая цепь представляет собой свободный макрорадикал, и 2) ионную полимеризацию, при которой активными центрами являются ионы или поляризованные молекулы, а растущие макромолекулы представляют собой макроионы.

Ионная полимеризация подразделяется на анионную, если концевой атом растущей цепи несет отрицательный заряд, и катионную, ес-

ли этот атом заряжен положительно. В состав активного центра ионной полимеризации вместе с заряженным концом растущей цепи входит противоположно заряженный компонент (противоион). Когда противоион принимает непосредственное участие в актах роста цепи, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклическое переходное состояние, говорят о координационно-ионной полимеризации. При этом часто получаются стереорегулярные полимеры.

Полимеризационные процессы, кроме того, делятся на цепные и ступенчатые. В первом случае реакция протекает по законам цепных реакций и не сопровождается образованием низкомолекулярных полимеров. При ступенчатой полимеризации реакция протекает ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы.

1.4. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1.4.1. Отличительные особенности радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация — типичная цепная реакция. Доказательством этого являются такие особенности процесса:

— резкое влияние незначительных примесей и формы реакционного сосуда на скорость реакции;

— высокий квантовый выход (квантовый выход — число реагирующих молекул, приходящихся на один поглощенный квант света, если реакция возбуждается под воздействием светового облучения; для нецепных фотохимических реакций квантовый выход обычно меньше 1, в случае цепных реакций он всегда больше 1 и часто достигает величин порядка тысяч);

— наличие индукционного периода (периода времени между моментом создания условий для реакции и моментом, когда реакция становится заметной);

— *S*-образная кинетическая кривая:

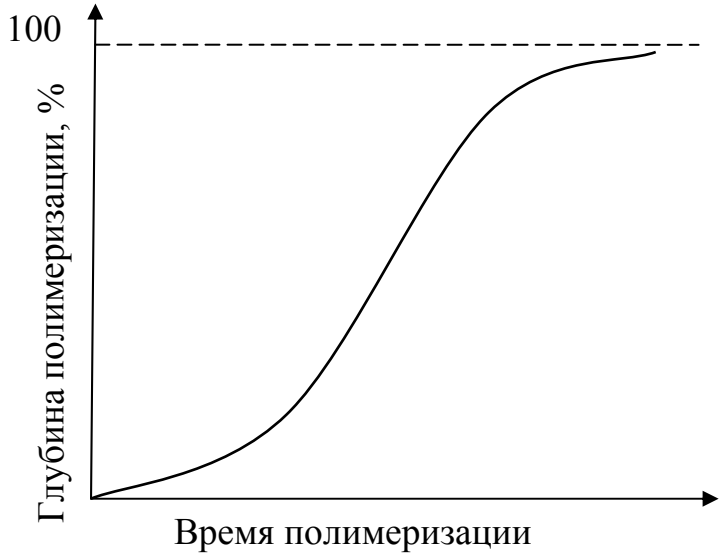


Рис. 1.10. Кинетическая кривая полимеризации

Свободнорадикальный механизм реакции подтверждается тем, что она ускоряется веществами, легко распадающимися на свободные радикалы — инициаторами, и тормозится соединениями, быстро реагирующими с радикалами — ингибиторами.

С помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что свободные радикалы присутствуют в реакционной среде от начала до конца реакции. Это позволяет утверждать, что сущность радикальной полимеризации состоит в возникновении свободных радикалов, которые растут до образования макромолекулы в результате последовательного присоединения к ним молекул мономера, превращаясь после каждого акта присоединения снова в свободный радикал.

Как обычно в цепных реакциях, один акт инициирования, состоящий в возникновении начального свободного радикала, вызывает (инициирует) протекание тысяч и десятков тысяч последовательных

элементарных реакций роста цепи вследствие активизации новых молекул мономера энергией, выделяющейся при каждой такой реакции.

1.4.2 Инициирование радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация инициируется свободными радикалами — активными частицами, имеющими неспаренный электрон. Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на систему физических факторов, а также химическим путем при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи. Из физических способов инициирования наиболее часто применяются фотохимическое, термическое, радиохимическое и электрохимическое инициирование.

При фотоинициировании радикалы образуются в результате облучения мономера УФ светом с длиной волны менее 400 нм:

$$\mathrm{M} + h\nu \rightarrow \mathrm{M}^* \rightarrow R^{\bullet}_1 + R^{\bullet}_2.$$

Если мономер не поглощает свет в используемой области спектра, то необходимо добавление фотосенсибилизатора — соединения, передающего возбуждение молекулам, непосредственно не поглощающим свет. В качестве фотосенсибилизаторов обычно применяют соединения с развитой системой сопряжения π-электронов, например, бензофенон $C_6H_5COC_6H_5$.

При соударении возбужденной молекулы мономера со второй молекулой мономера может произойти дезактивация возбужденной частицы с рассеянием избыточной энергии или образование бирадикала, который диспропорционирует в монорадикалы:

$$\mathrm{CH_2{=}CH}R + h\nu \rightarrow \mathrm{CH_2{=}C^*H}R \xrightarrow{+\,\mathrm{CH_2{=}CH}R} \mathrm{C^{\bullet}H}R\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{C^{\bullet}H}R \rightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{диспропорционирование}} \mathrm{CH_3}\text{–}\mathrm{C^{\bullet}H}R + \mathrm{CH}R{=}\dot{\mathrm{C}}\mathrm{H}$$

Следовательно, не все поглощенные кванты вызывают инициирование. Степень использования световой энергии характеризуется коэффициентом эффективности фотоинициирования β, определяемым по формуле:

$$V_и = \beta J,$$

где $V_и$ — скорость инициирования, J — интенсивность света, β зависит от длины волны света и природы мономера.

При фотополимеризации большие значения скорости наблюдаются у винилметилкетона (CH_2=CH–C(O)–CH_3), метилметакрилата (CH_2=C(CH_3)(C(O)OCH_3)), хлоропрена (CH_2=CH–CCℓ=CH_2) и у некоторых других мономеров.

Радиационная полимеризация во многом напоминает фотополимеризацию. Она возбуждается α-, β-, γ-лучами, ускоренными электронами, протонами, нейтронами. Молекулы мономера под действием радиоактивного излучения вначале ионизуются, и в результате дальнейших превращений образуются радикалы. Таким способом хорошо полимеризуются винилацетат (CH_2=CH(–O–C(O)–CH_3)), винилхлорид (CH_2=CHCℓ), акрилонитрил (CH_2=CHC≡N). Радиационным методом можно полимеризовать даже мономеры, не склонные к полимеризации.

Термическое инициирование становится заметным при температуре выше 100 °C и часто обусловлено термическим распадом случайных примесей. Такие мономеры, как стирол и метилметакрилат, обладают способностью термического самоинициирования.

Выгоднее (особенно с практической точки зрения) проводить полимеризацию в присутствии специально добавленных веществ — инициаторов, легко распадающихся на свободные радикалы в условиях процесса. Среди таких веществ наиболее широко распространены перекиси, гидроперекиси, азо- и диазосоединения:

— перекись бензоила (ПБ):

$$C_6H_5–C(O)O–O(O)C–C_6H_5 \xrightarrow{70–80\ ºC} 2(C_6H_5–C(O)O^{\bullet}) \rightarrow 2\dot{C}_6H_5 + 2CO_2;$$

— гидроперекись изопропилбензола:

$$C_6H_5–C(CH_3)_2–O–OH \xrightarrow{130–140\ ºC} HO^{\cdot} + C_6H_5–C(CH_3)_2O^{\bullet};$$

— динитрил азоизомасляной кислоты (азонитрил):

$$NC–C(CH_3)_2–N=N–C(CH_3)_2CN \xrightarrow{65–75\ ºC} 2(NC–C^{\cdot}(CH_3)_2) + N_2$$

Полученные свободные радикалы присоединяют молекулу мономера с образованием новых радикалов.

Инициатор расходуется во время реакции, а макромолекулы содержат в своем составе его осколки. Это является главным отличием радикальной полимеризации от ионной. Остатки инициатора, входящие в состав макромолекул можно обнаружить экспериментально, используя возможности УФ или ИК спектроскопии, а также в том случае, если инициатор содержит меченые атомы.

Однако эти же опыты показали, что не все молекулы инициатора расходуются по назначению, поэтому принято использовать характеристику — эффективность инициирования, представляющую собой долю полученных при распаде инициатора свободных радикалов, участвующих в инициировании.

При диссоциации инициатора в жидкой среде образовавшаяся пара радикалов некоторое время находится в «клетке» из молекул мономера. В течение приблизительно 10^{-10}с эти радикалы оказываются в непосредственной близости друг к другу и поэтому могут рекомбинировать. Подобное явление называется клеточным эффектом или эффектом Франка-Рабиновича. В дальнейшем диффузия увеличивает расстояние между первичными радикалами и уменьшает вероятность их столкновения. Однако расчет показал, что рекомбинация более вероятна, чем взаимодействие с малоактивными молекулами мономера.

Это значит, что прореагируют с мономером только те радикалы, которым удалось избежать первичной рекомбинации.

Эффективность инициирования колеблется в пределах 0,6–1,0; в основном она определяется величиной клеточного эффекта (скоростью первичной рекомбинации) и мало зависит от природы мономера, среды, концентрации инициатора и температуры. Но эти факторы могут оказать то или иное влияние на степень дезактивации первичных радикалов, вышедших из клетки, т. е. на их способность обрывать растущие цепи или участвовать в каких-либо побочных реакциях. Поэтому скорость реакции в первую очередь зависит от природы инициатора. При этом одни и те же инициаторы в различных полимеризующихся системах могут вести себя различно.

1.4.3. Механизм радикальной полимеризации

У цепной полимеризации три основных стадии:

1) инициирование молекул мономера (М), состоящее во взаимодействии первичного радикала с мономером, в результате чего образуется радикал роста:

$$R^{\bullet} + \mathrm{M} \rightarrow R\mathrm{M}^{\bullet};$$

скорость этой реакции много больше скорости реакции образования первичных радикалов, поэтому именно образование первичных радикалов как наиболее медленный процесс, определяет скорость реакции инициирования;

2) рост цепи, заключающийся во взаимодействии активного центра макрорадикала с π-связью мономера, в результате чего образуется новая С–С-связь, а неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономерного звена:

$$R\mathrm{M}^{\bullet} + \mathrm{M} \rightarrow R\text{–}\mathrm{MM}^{\bullet} \ldots$$

$$R\text{–}(\mathrm{M})_n\text{–}\mathrm{M}^{\bullet} + \mathrm{M} \rightarrow R(\mathrm{M}_{n+1})\mathrm{M}^{\bullet} \text{ (макрорадикал)};$$

3) прекращение роста цепи в результате реакции обрыва, когда

прерываются и материальная, и кинетическая цепи, и реакции передачи цепи, когда обрывается материальная цепь, а кинетическая продолжается.

Реакция обрыва цепи может протекать путем:

— рекомбинации макрорадикалов или макрорадикалов и первичных радикалов:

$$R(\mathrm{M}_{n\text{-}1})\text{–}\mathrm{M}^{\bullet} + R(\mathrm{M}_{m\text{-}1})\text{–}\mathrm{M}^{\bullet} \rightarrow R(\mathrm{M}_{n+m})R;$$

$$R\mathrm{M}_{n\text{-}1}\text{–}\mathrm{M}^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R\mathrm{M}_{n}R;$$

— реакции диспропорционирования, состоящей в переходе атома водорода одного макрорадикала в другой макрорадикал с образованием двух макромолекул, одна из которых имеет на конце двойную связь:

$$R_1(\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH}R\text{–})_n\mathrm{CH_2}\text{–}\dot{\mathrm{C}}\mathrm{H}R + R\dot{\mathrm{C}}\mathrm{H}\text{–}\mathrm{CH_2}(\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH}R\text{–})_nR_1 \rightarrow$$
$$\rightarrow R_1(\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH}R\text{–})_n\mathrm{CH}{=}\mathrm{CH}R + R\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH_2}(\text{–}\mathrm{CH}R\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–})_nR_1.$$

Реакция передачи цепи состоит во взаимодействии радикала с неактивной молекулой, в результате которой из радикала образуется неактивное соединение, а из молекулы — радикал, способный к продолжению кинетической цепи:

$$R_1(\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH}R\text{–})_n\mathrm{CH}{=}\mathrm{CH}R + A\mathrm{H} \rightarrow R_1(\text{–}\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH}R\text{–})_n\mathrm{CH_2}\text{–}\mathrm{CH_2}R + A^{\bullet}.$$

В зависимости от вида неактивной молекулы НА различают передачу цепи на мономер, растворитель и полимер.

Рост цепи — более вероятный процесс, чем обрыв, об этом свидетельствует сам факт образования длинных цепей. Однако скорость образования полимера в радикальной полимеризации определяется наиболее медленной стадией — инициированием. При большой скорости инициирования, сравнимой со скоростью роста, вместо длинной цепи получалось бы большое число коротких, так как количество мономерных молекул, приходящееся на один радикал, было бы сравнительно невелико.

Концентрация свободных радикалов определяется соотношением между скоростью инициирования, приводящего к возникновению радикалов, и скоростью обрыва, вызывающего их исчезновение. По мере возрастания количества инициированных радикалов увеличивается вероятность обрыва цепи, которая пропорциональна квадрату концентрации радикалов, участвующих в этом процессе. Поэтому очень скоро после начала инициирования возникает стационарное состояние, при котором свободные радикалы образуются и исчезают с одной и той же скоростью, а концентрация их не превышает $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

На самом деле о стационарном состоянии можно говорить только в первом приближении (квазистационарном), хотя такое приближение во многих случаях очень удобно.

Обычно рост цепи длится всего несколько миллисекунд и заканчивается ее обрывом. На начальных этапах скорость полимеризации является постоянной величиной, но по мере возрастания вязкости системы в результате образования значительного количества полимера она падает. До наступления изменения скорости роста цепи средняя молекулярная масса полимера практически не зависит от времени полимеризации. Однако при наличии в реакционной среде примесей, способных реагировать с макрорадикалами, степень полимеризации вначале будет иметь пониженное значение, а после израсходования примесей приобретет нормальную величину.

Чем больше скорость обрыва и передачи цепи по сравнению со скоростью роста, тем раньше растущий макрорадикал превратится в неактивную макромолекулу и тем ниже будет молекулярная масса полимера.

Механизм реакции обрыва определяется величиной активности и строением макрорадикала, вязкостью среды, температурой и составом реакционной смеси. Каждый из приведенных ранее типов обрыва це-

пи характеризуется своей скоростью. При наличии нескольких типов определяющим является тот, скорость которого больше.

По мере возрастания вязкости среды возможность встречи макрорадикалов своими реакционноспособными концами становится все меньше и меньше, вследствие чего падает вероятность обрыва путем рекомбинации. Возрастает время жизни свободных макрорадикалов. Этим же объясняется явление резкого самоускорения полимеризации на более поздних стадиях — гель-эффект (эффект Тромсдорфа). Он связан с быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера. На самом деле, удлинение времени жизни растущих радикалов приводит к возрастанию их концентрации в реакционной смеси, а это в свою очередь, к увеличению количества мономерных молекул, присоединяющихся к ним за единицу времени, т. е. к повышению общей скорости полимеризации. Одновременно вследствие более позднего обрыва цепи макрорадикалов растет степень полимеризации.

Величина наблюдаемого самоускорения колеблется в довольно широких пределах и зависит от природы мономера, температуры полимеризации, наличия инертных растворителей и т. д. У метилакрилата при 30 ºС самоускорение заметно уже при глубине полимеризации меньшей 1 %, у ММА (30 ºС) — при 15 %, а у стирола (50 ºС) — при 50 %. По мере увеличения степени полимеризации возрастает и ее скорость, которая у ММА (50º С) достигает максимума при конверсии порядка 60 %. Сразу же после этого вся реакционная масса застывает в гель и скорость полимеризации резко падает, так как передвижение мономерных молекул в такой вязкой системе встречает большое сопротивление; при снижении содержания мономера в геле приблизительно до 15 % реакция прекращается. Однако она может быть практически доведена до конца, если разбавить систему инертным растворителем.

Особенно велико значение гель-эффекта в тех случаях, когда гелеобразование наступает на ранних стадиях полимеризации, например, при получении сетчатых полимеров.

Если реакционная способность новых радикалов, возникших при передаче цепи, мало отличается от активности первоначальных, то передача цепи не окажет существенного влияния на скорость полимеризации, но вызовет снижение молекулярной массы полимера из-за более раннего обрыва цепи растущего макрорадикала.

При высоких концентрациях растворителей, молекулы которых содержат подвижный водород или галоген (алкил- или галогензамещенные ароматические соединения) и повышенных температурах превалирует передача цепи на растворитель, при этом вместо высокомолекулярных образуются низкомолекулярные вещества, молекулы которых содержат один или несколько остатков мономера и концевые группы, состоящие из продуктов расщепления растворителя.

При передаче цепи на полимер макромолекула превращается в макрорадикал с неспаренным электроном в одном из средних мономерных звеньев. При инициировании полимеризации таким радикалом он растет не в длину, а в боковом направлении с образованием разветвления.

Передача на мономер приводит к образованию макромолекулы с концевой двойной связью в результате отщепления атома от макрорадикала новые радикалы в отличие от исходных не содержат остатков инициатора.

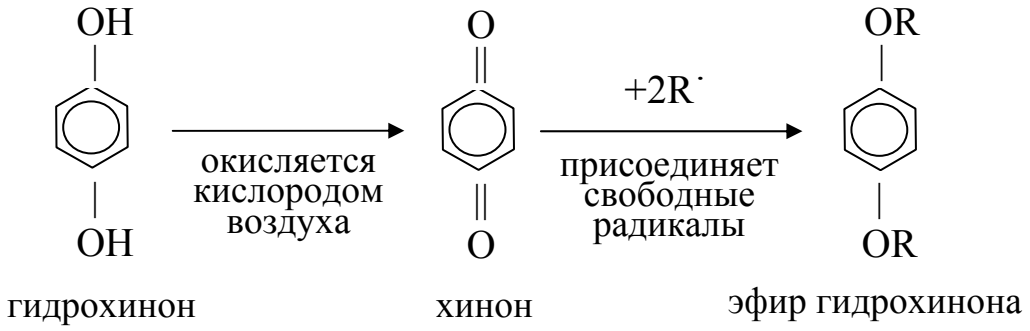
Явления обрыва и передачи цепи широко используются на практике для регулирования процесса полимеризации и для предотвращения преждевременной полимеризации при хранении мономеров.

1.4.4. Ингибирование полимеризации

При длительном хранении к мономерам, как правило, добавляют-

ся ингибиторы или стабилизаторы, — вещества, вызывающие обрыв цепи и сами превращающиеся при этом в соединения, не способные инициировать полимеризацию. Кроме того, эти вещества обычно легко окисляются и разрушают перекиси, которые могут образоваться при взаимодействии мономера с атмосферным кислородом. Ингибиторами служат хиноны, ароматические амины, фенолы, органические соли железа, цинка, свинца и т. д.

Лучше всего механизм действия ингибитора изучен на примере гидрохинона:



В результате подобных реакций резко сокращается концентрация свободных радикалов и полимеризация практически не осуществляется. Содержание таких радикалов в общей массе мономера очень незначительно, вследствие чего и необходимое количество ингибитора мало.

Вполне возможно, что некоторые ингибиторы являются передатчиками цепи, но новые радикалы, возникающие при передаче цепи, настолько малоактивны, что не способны инициировать полимеризацию, они реагируют друг с другом или с другими радикалами, образуя неактивный продукт.

Ингибиторы используются для предотвращения полимеризации при синтезе и перегонке мономеров, при проведении химических ре-

акций с ними и т. д.. Если нагревать смесь мономера, инициатора и ингибитора, то ингибитор, взаимодействуя с инициатором, постепенно разрушается. По мере расходования ингибитора начинается полимеризация, но скорость ее значительно меньше, чем в отсутствие ингибитора.

При производстве клеящих и пропитывающих составов полимеризацию останавливают на стадии образования промежуточных вязких продуктов и перед применением добавляют дополнительное количество инициатора, достаточное для взаимодействия с ингибитором и возбуждения дальнейшей полимеризации.

Наряду с ингибиторами, позволяющими практически полностью остановить полимеризацию, существуют замедлители, которые только уменьшают скорость реакции. Механизмы действия замедлителей и ингибиторов, по-видимому, мало отличаются друг от друга, различие между ними носит скорее количественный, чем качественный характер.

Действие регуляторов отличается от поведения ингибиторов тем, что активность новых радикалов, полученных в результате передачи цепи, такова, что их появление не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации. Однако, вызывая преждевременный обрыв материальной цепи, они снижают молекулярную массу полимера. Так как снижение молекулярной массы пропорционально количеству добавленного регулятора, применение регуляторов дает возможность получать полимеры с желательным размером молекул.

Обычно регуляторами служат алифатические меркаптаны:

$$R\text{–S–H} + \text{M}_n\text{M}^{\cdot} \rightarrow \text{M}_{n\text{-}1}\text{M–H} + R\text{–S}^{\cdot}$$

$$R\text{–S}^{\cdot} + n\text{M} \rightarrow R\text{–S–MMM–…–M}^{\cdot}$$

Наилучшие результаты дает додецилмеркаптан; при большей длине углеводородной цепи меркаптаны недостаточно активны, при меньшей длине они быстро расходуются.

Участие ингибиторов и регуляторов в обрыве и передаче цепи подтверждается наличием продуктов их распада в полимерах. В частности, макромолекулы, полученные в присутствии меркаптанов, содержат 0,7 — 1,2 атома серы на одну макромолекулу.

Регуляторы, благодаря их способности присоединяться к активизированным двойным связям макрорадикалов полидиенов, препятствуют при их полимеризации возникновению разветвлений и трехмерных структур, ухудшающих эластичность и пластичность синтезированных каучуков.

В зависимости от природы мономера и условий полимеризации присутствие кислорода может облегчать и затруднять реакцию. Например, кислород замедляет фотополимеризацию винилацетата и ускоряет фотополимеризацию стирола. Это двойственное поведение кислорода объясняется его способностью образовывать при реакции с мономерами или растущими радикалами перекиси и гидроперекиси.

Гидроперекись:

$$R\text{–CH=CH–CH}_2R + O_2 \rightarrow R\text{–CH=}\underset{\underset{\text{O–OH}}{|}}{\text{CH}}\text{–CH–}R$$

Перекись:

$$R\text{–CH=CH–}R + O_2 \rightarrow R\text{–}\underset{\underset{\text{O—O}}{\backslash\ \ /}}{\text{CH–CH}}\text{–}R$$

Полимерная перекись (в полистироле):

$$\ldots\text{—}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\text{CH}}\text{–CH}_2\text{–O–}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\text{O}}\text{–CH–CH}_2\text{–O–O–}$$

Если полученные перекиси устойчивы, их образование дезактивирует мономер или растущую цепь и процесс полимеризации замедляется, а, если, наоборот, они не стойки и способны легко разлагаться на свободные радикалы, полимеризация может ускоряться.

В зависимости от условий полимеризации и природы мономера влияние кислорода на процесс радикальной полимеризации может быть самым различным, поскольку стойкие при низких температурах перекиси разлагаются при более высоких температурах, стойкие к действию света перекиси могут оказаться нестойкими при нагревании. Именно в результате действия кислорода на кинетической кривой нередко возникает индукционный период (винилхлорид, ММА, стирол и др.). Дальнейшее ускорение процесса связано с инициирующим действием перекисей, возникших в индукционный период. Различные примеси и загрязнения в мономере по своему действию во многом аналогичны кислороду.

Принимая во внимание сильное и трудно учитываемое влияние примесей, загрязнений и кислорода, следует добиваться максимального очищения мономеров от этих ингредиентов. При кинетических исследованиях реакцию полимеризации необходимо проводить в атмосфере инертного газа (азот, аргон).

1.4.5. Кинетика радикальной полимеризации

Каждую стадию реакции полимеризации можно описать с помощью закона действующих масс. Скорость инициирования пропорциональна концентрации инициатора, т. к. чем больше инициатора, тем больше в единицу времени возникает свободных радикалов, инициирующих реакцию:

$$V_и = k_и[I],$$

где $V_и$ — скорость инициирования; $k_и$ — константа скорости инициирования, $[I]$ — концентрация инициатора.

$$V_р = k_р[M][M^{\cdot}],$$

где $V_р$ — скорость роста, $k_р$ — константа скорости роста, $[M]$ — концентрация мономера, $[M^{\cdot}]$ — концентрация радикалов мономера и макрорадикалов.

Если скорость обрыва обусловлена только столкновениями растущих радикалов, то:

$$V_о = k_о[M^{\cdot}]^2,$$

где $V_о$ — скорость обрыва, $k_о$ — константа скорости обрыва.

Будем считать, что имеют место только перечисленные три стадии.

Общая скорость радикальной полимеризации V равна скорости исчезновения мономера при взаимодействии его с растущим радикалом. Число мономерных молекул, участвующих в инициировании, очень мало по сравнению с количеством молекул, реагирующих при росте цепи, поэтому можно считать, что

$$V \approx V_р = \frac{d[M]}{d[t]} = k_р M M^{\cdot}.$$

где $V_р$, $k_р$ — скорость и константа скорости роста цепи; $M^{\cdot}$ — величина, трудно определяемая. Чтобы исключить ее из выражения, пользуются положением, что радикалы возникают при инициировании и погибают при обрыве. Изменение их концентрации во времени, следовательно, можно выразить, как

$$\frac{d[M^{\cdot}]}{d[t]} = V_и – V_о$$

При стационарном режиме

$$M^{\cdot} = \text{const} \quad и \quad \frac{d[M^{\cdot}]}{d[t]} = V_и – V_о = 0, \text{ то есть } V_и = V_о$$

Условие $V_и = V_о$ можно записать так:

$$k_о[M^{\cdot}]^2 = k_и[I].$$

Если решать это уравнение относительно $M^{\cdot}$, то:

$$\left[\mathrm{M}^{\cdot}\right] = \left[\frac{k_{\text{и}}}{k_{\text{о}}}\right]^{1/2} \cdot [I]^{1/2}\,\mathrm{M}$$

Подстановкой в уравнение для V получим:

$$V = k_{\text{р}}\left[\frac{k_{\text{и}}}{k_{\text{о}}}\right]^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [\mathrm{M}],$$

или:

$$V = k_{\text{р}}^{*} \cdot [I]^{1/2} \cdot [\mathrm{M}],$$

где:

$$k^{*} = k_{\text{р}}\left[\frac{k_{\text{и}}}{k_{\text{о}}}\right]^{1/2}.$$

Если вспомнить, что при фотополимеризации

$$V_{\text{и}} = \beta J,$$

где β — эффективность фотоинициирования, J — интенсивность света, то аналогичным путем можно показать, что V пропорционально интенсивности света в степени ½.

Логарифмированием уравнения для степени полимеризации можно получить:

$$\lg V = \lg k^{*}[\mathrm{M}] + ½\lg[I]$$

Эксперимент, как правило, приводит к прямолинейной зависимости $\lg V$ от логарифма концентрации инициатора, причем наклон прямых составляет 0,5 (рис. 1.11). Следует отметить, что не всегда соблюдается пропорциональность между V и первой степенью концен-

трации мономера, часто эта зависимость имеет более сложный характер.

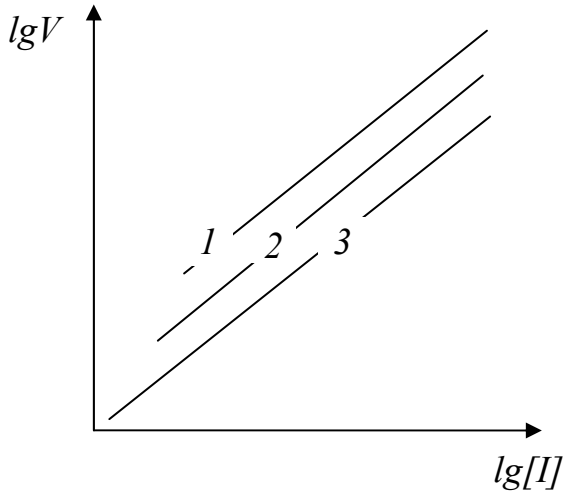


Рис. 1.11. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора: *1* — ММА (инициатор — азонитрил); *2* — ММА (инициатор — перекись бензоила); *3* — стирол (инициатор — перекись бензоила)

При рассмотрении влияния температуры и давления на полимеризацию необходимо учитывать, что один и тот же фактор может поразному влиять на инициирование, рост и обрыв цепи.

Проанализируем влияние температуры. Общее уравнение имеет вид:

$$V = k_{\text{р}}^{*}[I]^{1/2}\cdot[\text{M}]$$

В соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k^{*} = A\exp(-E/RT) = \frac{A_{\text{р}}\exp(-E_{\text{р}}/RT)\cdot A_{\text{и}}^{1/2}\exp(-E_{\text{и}}/2RT)}{A_{\text{о}}^{1/2}\exp(-E_{\text{о}}/2RT)} =$$

$$= \frac{A_{\text{р}}A_{\text{и}}^{1/2}}{A_{\text{о}}^{1/2}}\exp\left(\frac{-E_{\text{р}} - \frac{E_{\text{и}}}{2} + \frac{E_{\text{о}}}{2}}{RT}\right)$$

Здесь $E_р$, $E_и$, и $E_о$ — соответственно энергии активации роста, инициирования и обрыва цепи, E — общая энергия активации (брутто-реакции), $A_р$, $A_и$ и $A_о$ — соответствующие предэкспоненциальные коэффициенты. Следовательно:

$$E = E_р + E_и/2 – E_о/2$$

Для большинства мономеров $E_р \approx 29$ кДж/моль, $E_о \approx 12$–21 кДж/моль, $E_и \approx 120$ кДж/моль, при этом обычно $E \approx 80$ кДж/моль.

При возрастании температуры на 10º скорость полимеризации повышается в 2–3 раза.

В связи с тем, что величина $E_и$ велика по сравнению с $E_р$ и $E_о$, повышение температуры значительно больше влияет на инициирование, чем на рост и обрыв цепи. Именно поэтому влияние температуры на радикальную полимеризацию связано прежде всего с изменением скорости инициирования.

Средняя длина кинетической цепи зависит от соотношения скоростей реакций обрыва и роста цепи; чем больше вторая по сравнению с первой, тем больше молекул мономера успевает присоединиться к растущему радикалу до обрыва цепи и тем больше будет длина цепи. Другими словами, длина кинетической цепи ν прямо пропорциональна скорости роста и обратно пропорциональна скорости обрыва цепи, т. е.:

$$\nu = V_р/V_о.$$

При стационарном режиме $V_и = V_о$, следовательно:

$$\nu = V_р/V_и.$$

При отсутствии каких-либо других элементарных реакций, кроме инициирования, роста и обрыва, длина кинетической цепи пропорциональна средней степени полимеризации $\tilde{n}$. При обрыве путем рекомбинации $\tilde{n} = 2\nu$, а при диспропорционировании $\tilde{n} = \nu$. Таким об-

разом, в простейшем случае можно отождествлять длину кинетической цепи со средней степенью полимеризации и считать, что:

$$\tilde{n} = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{о}}} = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{и}}}, \qquad \text{следовательно:} \qquad \tilde{n} = k\frac{[\text{M}]}{[I]^{1/2}}$$

или:

$$\tilde{n} = k\frac{[\text{M}]}{[I]^{1/2}} \qquad\qquad k = \frac{k_{\text{р}}}{k_{\text{о}}^{1/2}k_{\text{и}}^{1/2}}$$

Если подставить значение $k_{\text{и}}$, $k_{\text{р}}$ и $k_{\text{о}}$ и прологарифмировать, то получим:

$$\ln\tilde{n} = \ln\frac{A_{\text{р}}}{A_{\text{о}}^{1/2}A_{\text{и}}^{1/2}} + \ln\frac{[\text{M}]}{[I]^{1/2}} + \frac{\frac{E_{\text{и}}}{2} + \frac{E_{\text{о}}}{2} - E_{\text{р}}}{RT}.$$

Эксперимент дает прямолинейную зависимость между $\ln\tilde{n}$ и $1/T$. По наклону прямой находят значение $E_{\text{и}}/2 + E_{\text{о}}/2 - E_{\text{р}}$.

Средняя степень полимеризации уменьшается с ростом температуры (рис. 1.12).

К такому же выводу можно прийти еще и так: продифференцируем выражение для $\ln(\tilde{n})$ по температуре, считая, что [M], [I], A и E в первом приближении от температуры не зависят.

$$\frac{d}{dT}\ln(\tilde{n}) = \frac{E_p - \frac{E_{\text{и}}}{2} - \frac{E_{\text{о}}}{2}}{RT^2}.$$

Так как $\ln(\tilde{n})/dT$ меньше нуля, то средняя степень полимеризации падает с возрастанием температуры (при допущении, что передача цепи отсутствует).

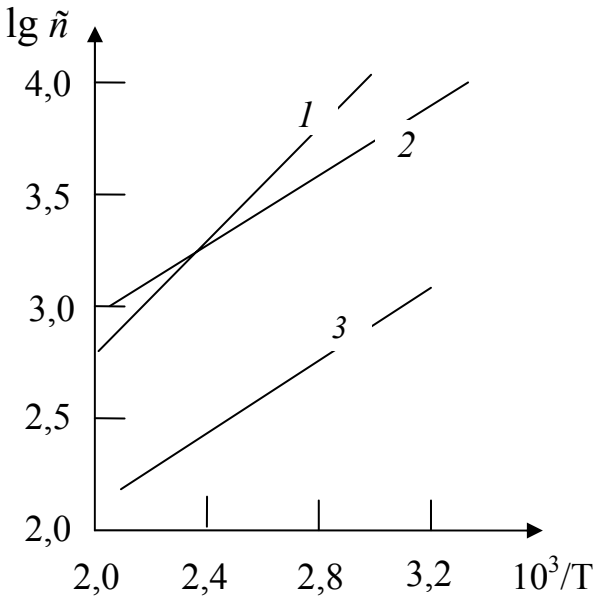


Рис. 1.12. Зависимость средней степени полимеризации от температуры: *1* — стирол; *2* — метилметакрилат; *3* — винилацетат

Приведенные теоретические соображения подтверждаются экспериментально. Полимеризация стирола при 20° С с перекисью бензоила длится 1 год (получающаяся молекулярная масса М ≈ 600000); при 120° С эта реакция заканчивается за 2 часа, но молекулярная масса снижается: М ≈ 160 000.

При фотополимеризации $E_и$ близка к 0, и значение $d\ell n(\tilde{n})/dT$ положительно, следовательно, в этом случае $\tilde{n}$ растет с повышением температуры.

Анализ кинетических уравнений свидетельствует о том, что во всех случаях (за исключением фотополимеризации) повышение тем-

пературы снижает молекулярную массу полимера; температура оказывает существенное влияние на полидисперсность, увеличивает количество низкомолекулярных фракций.

Повышение температуры усиливает роль побочных реакций, требующих сравнительно высокой энергии активации и слабо выраженных при более низких температурах (реакции между функциональными группами, химические превращения полимеров, деструкция и т. д.).

По уравнению:

$$V = k_{\text{р}}\left[\frac{k_{\text{и}}}{k_{\text{о}}}\right]^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [\text{M}],$$

можно судить о влиянии количества инициатора и мономера на скорость процесса, а по уравнению:

$$\tilde{n} = \frac{k_p}{k_{\text{о}}^{1/2} \cdot k_{\text{и}}^{1/2}} \cdot \frac{[\text{M}]}{[I]^{1/2}}$$

о влиянии этих факторов на молекулярную массу полимеров. Например, уменьшение концентрации мономера влечет за собой снижение V и $\tilde{n}$. По мере разбавления реакционной смеси усиливается роль реакций передачи, что вызывает дополнительное падение $\tilde{n}$.

При достаточно высоких давлениях (10^8 Па) одновременно растут скорость полимеризации и $\tilde{n}$, чем этот путь ускорения полимеризации выгодно отличается от других. Возрастание V и $\tilde{n}$ связано, по-видимому, с тем, что сильное сжатие сближает реагирующие молекулы. Необходимость таких высоких давлений объясняется тем, что большинство мономеров являются жидкостями и обладают малой сжимаемостью. Сближение молекул сокращает длину свободного пробега реагирующих частиц и должно вызвать учащение столкнове-

ний и увеличить вязкость системы. С одной стороны, увеличивается $V_р$ и $V_о$, с другой — уменьшается скорость диффузии макрорадикалов, возрастает время их жизни, в результате $V_о$ не растет, а падает, и $\tilde{n}$ растет.

Некоторые вещества, не полимеризующиеся при обычных давлениях, при повышенных давлениях полимеризуются со значительными выходами полимера. Применение высоких давлений позволяет увеличить предельную температуру полимеризации и тем самым осуществлять полимеризацию мономеров с небольшой теплотой полимеризации. Наконец, переход к высоким давлениям может оказать сильное влияние на строение синтезируемых высокомолекулярных соединений.

1.4.6. Радикальная сополимеризация

Полимеры, получаемые при совместной полимеризации (сополимеризации) двух и более мономеров, называются совместными полимерами, или сополимерами. Макромолекулы в этом случае содержат звенья всех присутствующих в исходной реакционной смеси мономеров. Если в реакции участвуют 2 мономера, то сополимеризация называется бинарной.

Пусть есть два мономера M_1 и M_2, радикалы $M_1^{\cdot}$ и $M_2^{\cdot}$ (радикалы, образовавшиеся из молекул мономера или макрорадикалы, оканчивающиеся соответственно на звено $M_1^{\cdot}$ и на звено $M_2^{\cdot}$).Тогда реакцию инициирования можно записать как:

$$R^{\cdot} + M_1 \rightarrow M_1^{\cdot},\ R^{\cdot} + M_2 \rightarrow M_2^{\cdot},$$

где $R^{\cdot}$ — радикал инициатора.

В большинстве случаев реакционная способность активных центров на концах растущих цепей определяется только природой концевых групп, поэтому при выводе уравнения состава бинарного сополимера необходимо учитывать 4 реакции роста цепи:

1) $M_1^{\cdot} + M_1 \rightarrow M_1^{\cdot}$ $\quad \upsilon = k_{11}\,[M_1][M_1]$

2) $M_1^{\cdot} + M_2 \rightarrow M_2^{\cdot}$ $\quad \upsilon = k_{12}\,[M_1][M_2]$

3) $M_2^{\cdot} + M_2 \rightarrow M_2^{\cdot}$ $\quad \upsilon = k_{22}\,[M_2][M_2]$

4) $M_2^{\cdot} + M_1 \rightarrow M_1^{\cdot}$ $\quad \upsilon = k_{21}[M_2][M_1]$

M_1 расходуется в реакциях 1 и 4:

$$-\frac{d[M_1]}{d[t]} = k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1],$$

M_2 расходуется в реакциях 2 и 3:

$$-\frac{d[M_2]}{d[t]} = k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2].$$

Из этих выражений путем несложных преобразований можно получить дифференциальное уравнение сополимеризации Майо и Льюиса:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]},$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константы сополимеризации или относительные активности мономеров. От величин r_1 и r_2 зависит вид кривой «мономерный состав — полимерный состав» (рис. 1.13).

Когда активность мономера 1 выше активности мономера 2, образующийся сополимер (кривая *1*) обогащен мономером 2 по сравнению со смесью мономеров. Если, напротив, активность мономера 1 больше, сополимер обогащен мономером 1 по сравнению с исходной смесью мономеров (кривая *3*). Если значения r_1 и r_2 близки (кривая *2*), на кривой имеется перегиб в точке совпадения состава исходной смеси сомономеров и сополимера. Если r_1 и r_2 меньше единицы (кривая *2*), то до точки перегиба сополимер обогащен M_2, а после точки пере-

гиба обеднен M_2 по сравнению с исходной смесью. Во всех изученных экспериментально случаях $r_1\ r_2 \leq 1$.

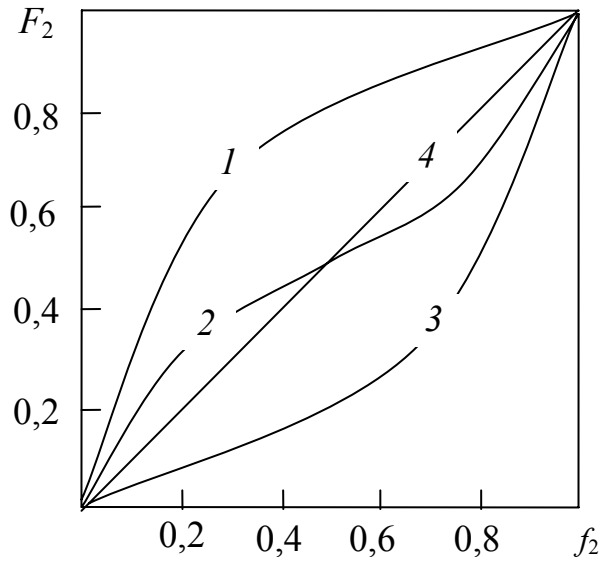


Рис. 1.13. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси: f_2 — содержание M_2 в смеси мономеров, мол. доли; F_2 — содержание M_2 в сополимере, мол. доли; *1* — $r_2>1$, $r_1<1$; *2* — $r_2<1$, $r_1<1$; 3 — $r_2<1$, $r_1>1$; 4 — $r_1=r_2=1$

Если реакцию проводить до небольшой глубины (когда состав реакционной смеси меняется незначительно), можно в первом приближении отождествлять дифференциальный состав сополимера с интегральным, то есть с составом фактически получаемого сополимера:

$$\frac{d[M_1]_n}{d[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]}.$$

Здесь $[M_1]_n$ и $[M_2]_n$ — содержание мономерных звеньев M_1 и M_2 в сополимере.

Анализ этого уравнения показывает, что в общем случае:

$$[M_1]_n \neq [M_1] \text{ и } [M_2]_n \neq [M_2].$$

Более того, неодинаковая скорость расходования мономеров вследствие их различной активности ведет к тому, что мономерная смесь будет обогащаться неактивным мономером во время процесса сополимеризации. Таким образом, во время реакции непрерывно меняется соотношение звеньев 1 и 2; макромолекулы отличаются друг от друга не только по степени полимеризации, но и по составу.

Если состав сополимера и исходной смеси мономеров совпадает, то говорят, что полученный сополимер является азеотропом, т. е.:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

$$[M_1]\cdot(r_1-1) = [M_2]\cdot(r_2-1) \text{ или}$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2-1}{r_1-1}$$

Только в этом случае состав сополимера не будет меняться в ходе сополимеризации и всегда будет совпадать с составом исходной смеси. Реально это может осуществляться только, если

$$(r_2-1)/(r_1-1)>0,$$

что в свою очередь, означает:

$$r_1>1 \text{ и } r_2>1, \text{ или}$$

$$r_1<1 \text{ и } r_2<1.$$

При $r_1 = r_2 = 1$ азеотроп получается при любом соотношении мономеров.

С практической точки зрения лучше, чтобы состав сополимера был более однороден. Этого можно достичь, непрерывно добавляя к

реакционной смеси свежие порции того мономера, который быстрее расходуется.

Приведенное ранее уравнение позволяет рассчитать состав сополимера.

При сополимеризации двух мономеров возможны три варианта:

1) мономеры по отдельности не полимеризуются, но дают сополимер:

$$k_{11} = k_{22} = 0;\ k_{12} \text{ и } k_{21}>0;\ r_1 = r_2 = 0;$$

при этом молекула сополимера имеет строение:

$$\ldots–M_1–M_2–M_1–M_2–M_1–M_2–M_1–M_2–M_1–M_2–\ldots;$$

2) мономеры способны образовывать только гомополимеры:

$$k_{12} = k_{21} = 0; \quad k_{11} \neq 0; \quad k_{22} \neq 0; \quad r_1 = r_2 = \infty$$

3) «идеальная» сополимеризация:

$$k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22} \quad \text{или} \quad r_1 = 1/r_2; \quad r_1 \cdot r_2 = 1.$$

Предпочтительное реагирование одного радикала со «своим» мономером компенсируется стремлением второго радикала реагировать в первую очередь с другим («чужим»). В макромолекуле не может быть правильного чередования звеньев, размещение их носит случайный характер.

Чем ближе произведение r_1 и r_2 к 1, тем правильнее чередуются мономерные звенья в макромолекуле.

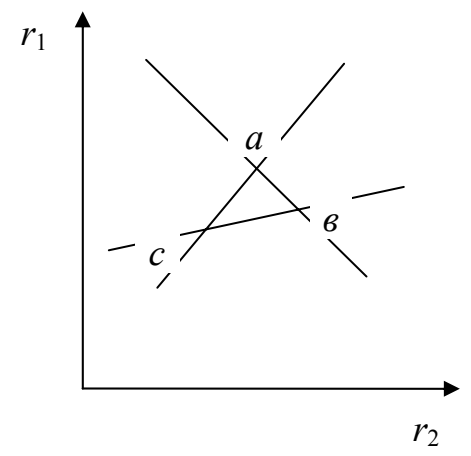
Выработан ряд способов экспериментального определения r_1 и r_2. Например, решается уравнение состава относительно r_2:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot [\frac{[M_2]_n}{[M_1]_n}(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1) - 1].$$

В координатах (r_1 ,r_2) это прямая линия. Подставляя в это уравнение экспериментальные значения $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1]_n$, $[M_2]_n$, полученные при трех опытах для одной и той же мономерной пары, получают треугольник (рис. 1.14). Значение r_1 и r_2 находят как среднее значение

из точек *а*, *в*, *с*. Площадь треугольника характеризует погрешность — меру допущенных экспериментальных ошибок:

Рис. 1.14. Графическое определение r_1и r_2 по уравнению Майо-Льюиса



На практике встречаются системы, не подчиняющиеся уравнению Майо и Льюиса, когда r_1 и $r_2 \neq$ const, а меняются в процессе реакции. Причины этого могут быть разные, например, влияние предпоследнего звена на характер присоединения, гетерогенность получаемой системы, обратимость процесса и т. д. Для таких систем получены более сложные выражения.

При изучении сополимеризации большое внимание уделяется доказательству того, что полученный продукт является сополимером. Если сополимеризуется мономер, имеющий одну двойную связь, с небольшим количеством мономера, молекула которого содержит две двойные связи, часто возникает сетчатый полимер, при этом сама нерастворимость продукта является доказательством сополимеризации. Легко также решается вопрос, когда взятые в отдельности мономеры не полимеризуются. В остальных случаях необходимы дополнительные доказательства.

Каждый мономер, входящий в состав сополимера, сообщает ему свои структурные особенности и свойства, причем свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров.

1.5. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ионная полимеризация так же, как и радикальная, представляет собой цепную реакцию, но в этом случае растущая цепь является не свободным радикалом, а катионом или анионом. В зависимости от знака макроиона различают катионную (карбониевую) и анионную (карбанионную) полимеризацию. При катионной на конце растущей цепи находится положительный заряд, который возникает в процессе инициирования и исчезает при обрыве или передаче цепи. При анионной полимеризации заряд растущего макроиона отрицательный. Для возбуждения ионной полимеризации применяются катализаторы, способные диссоциировать на ионы, поэтому иногда употребляют термин «каталитическая полимеризация».

Возможность существования ионов у атома углерода известна с 1903 г., она обнаружена при помощи измерения электропроводности растворов гексафенилэтана в SO_2:

$$\underset{\text{гексафенилэтан}}{(C_6H_5)_3C–C(C_6H_5)_3} \leftrightarrow \underset{\text{карбониевый ион}}{(C_6H_5)C^+} + \underset{\text{карбанион}}{(C_6H_5)_3C^-}$$

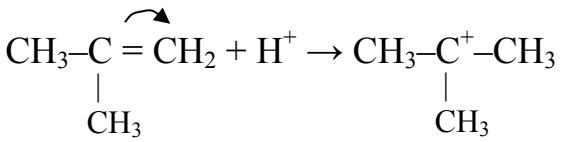
Благодаря наличию секстета электронов ион карбония неустойчив и весьма реакционноспособен. Образование высокомолекулярных продуктов в условиях низкой температуры при катионной полимеризации связано, по-видимому, с возрастанием устойчивости карбониевого иона и пониженной скоростью обрыва цепи. Карбанион имеет нормальный электронный октет; большая активность этого иона связана, по всей вероятности, со стремлением углерода образовать четвертую ковалентную связь:

ион аммония ион карбония карбанион

При полимеризации по ионному механизму активными центрами на концах цепей являются ионы, образующие вместе с противоионами ионные пары. Степень разделения компонентов ионной пары может быть различна (поляризованная связь, ионная пара, свободные ионы), поэтому реакционная среда оказывает большое влияние на скорость процесса и структуру образующегося полимера. Если активные центры находятся в форме ионных пар или ионов, то скорость роста цепи ионной полимеризации значительно выше, чем при радикальной.

1.5.1. Катионная полимеризация

Уже в 1877 г. А.М.Бутлеров осуществил полимеризацию изобутилена в присутствии серной кислоты. По современным представлениям при этой реакции, благодаря нуклеофильности (отталкивание электронов) метильных групп и притягиванию электронов протоном серной кислоты, вначале происходит поляризация двойной связи изобутилена, а потом присоединение к ней иона водорода с образованием иона карбония, являющегося первоначальным центром полимеризации:



изобутилен ион триметилкарбония

Склонность к катионной полимеризации у подобных мономеров обусловлена еще и стабилизацией иона карбония электронодонорными группами. Аналогичный эффект наблюдается при наличии групп, способных давать сопряжение с положительно заряженным углеродом (например, у стирола). По катионному механизму могут полимеризоваться производные этилена с электронодонорными заместителями (например, стирол); карбонильные гетероциклические соединения; нитрилы. Некоторые молекулы могут полимеризоваться только по катионному механизму, например, изобутилен, триоксан, тетрагидрофуран.

Катализаторами катионной полимеризации могут являться протонные кислоты (H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, HCl и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя–Крафтса), относящиеся обычно к координационно ненасыщенным солям металлов вида $MeHal_n$, где Me — бор, алюминий, титан, олово и др., а Hal — галоген. Катализаторы второго типа активны в присутствии сокатализаторов, являющихся донорами протонов (вода, галогеналкилы, спирты и др.).

Большее значение имеет природа катализатора и нуклеофильность мономера. Например, полимеризация изобутилена в присутствии BF_3 или $AlCl_3$ протекает с почти взрывной скоростью даже при очень низких температурах (–100 ºС) и заканчивается за несколько секунд, молекулярная масса полиизобутилена составляет в этом случае несколько миллионов; при использовании $AlBr_3$ время полимеризации — минуты, а $TiCl_4$ — часы.

Данные о закономерностях катионной полимеризации противоречивы, что связано с недостаточной воспроизводимостью результатов опытов и с зависимостью характера закономерностей от условий эксперимента и природы исследуемой системы. Тем не менее, уда-

лось установить ряд особенностей этой реакции, резко отличающих ее от радикальной полимеризации:

— молекулярная масса полимера снижается при наличии в реакционной среде небольших добавок воды и других ионизирующихся веществ и часто не зависит от концентрации мономера;

— полимеризация значительно ускоряется при применении наряду с катализаторами небольших добавок воды, кислот и других доноров протонов (сокатализаторы); некоторые другие вещества, такие, как третичные галогенпроизводные, также являются сокатализаторами;

— на реакцию существенно влияет диэлектрическая проницаемость среды;

— энергия активации катионной полимеризации меньше E_a радикальной реакции; благодаря этому катионная полимеризация, как правило, протекает с очень большой скоростью, она нередко имеет отрицательный температурный коэффициент.

Катионная полимеризация включает следующие процессы:

Инициирование (взаимодействие катиона с мономером)

В простейших случаях катион образуется при диссоциации катализатора, но чаще — в результате диссоциации комплекса катализатора $MeHal_n$ и сокатализатора HA. Инициирование полимеризации заключается в присоединении протона этой комплексной кислоты к молекуле мономера, в результате чего возникает ионная пара, состоящая из иона карбония и комплексного противоиона:

$$MeHal_n + HA \leftrightarrow H^+[AMeHal_n]^- \xrightarrow{+CH_2=CHR} \begin{pmatrix} CH_3{-}C^+HR \\ A^-MeHal_n \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{(карбониев. ион)} \\ \text{(противоион)} \end{matrix}$$

Рост цепи

Каждый акт дальнейшего присоединения мономера к иону карбония при росте цепи сопровождается перемещением положительного заряда к концу ее с образованием нового иона, в поле которого попрежнему находится противоион:

$$CH_3{-}CHR{-}(CH_2{-}CHR)_{x-1}\left(\begin{matrix}{-}CH_2{-}C^{+}HR\\ A^{-}\ MeHal_n\end{matrix}\right) \xrightarrow{+\ CH_2{=}CHR}$$

$$\longrightarrow\ CH_3{-}CHR({-}CH_2{-}CHR)_x\left(\begin{matrix}{-}CH_2{-}C^{+}HR\\ A^{-}\ MeHal_n\end{matrix}\right)$$

Скорость роста цепи зависит от степени разделенности зарядов в ионной паре, поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации. Так, при полимеризации стирола в присутствии $SnCl_4{\cdot}H_2O$ изменение ε с 6,5 до 18,4 ускоряет реакцию в 1400 раз, но незначительно отражается на молекулярной массе. По-видимому, увеличение ε ускоряет инициирование и тормозит обрыв, так как оно благоприятствует переходу каталитического комплекса в ионное состояние, одновременно ослабляя взаимное притяжение макроиона карбония и $[SnCl_4{\cdot}OH]^-$. Увеличение скорости инициирования уменьшает молекулярную массу, а торможение обрыва ее увеличивает; оба эти фактора компенсируют друг друга.

Обрыв цепи

Рост цепи прекращается в результате отщепления (регенерации) комплексной кислоты или самого катализатора от растущего иона и превращения макроиона в неактивный незаряженный полимер:

$$CH_3{-}CHR({-}CH_2{-}CHR)_x\left({-}CH_2{-}C^+HR\ \ A^-MeHal_n\right) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}CHR({-}CH_2{-}CHR)_x{-}CH_2{-}C^+HR + MeHal_n \\ CH_3{-}CHR({-}CH_2{-}CHR)_x{-}CH_2{=}CHR + HAMeHal_n \end{cases}$$

Из-за того, что одинаково заряженные макроионы взаимно отталкиваются, невозможен обрыв цепи путем рекомбинации. Отщепившиеся при регенерации катализаторы и сокатализаторы могут реагировать с неактивной макромолекулой, т. е. процесс обратим. Известны случаи, когда после исчерпания всего мономера реакционноспособность каталитического комплекса сохранялась длительное время; при добавлении к нему новой порции мономера полимеризация возобновлялась с почти начальной скоростью.

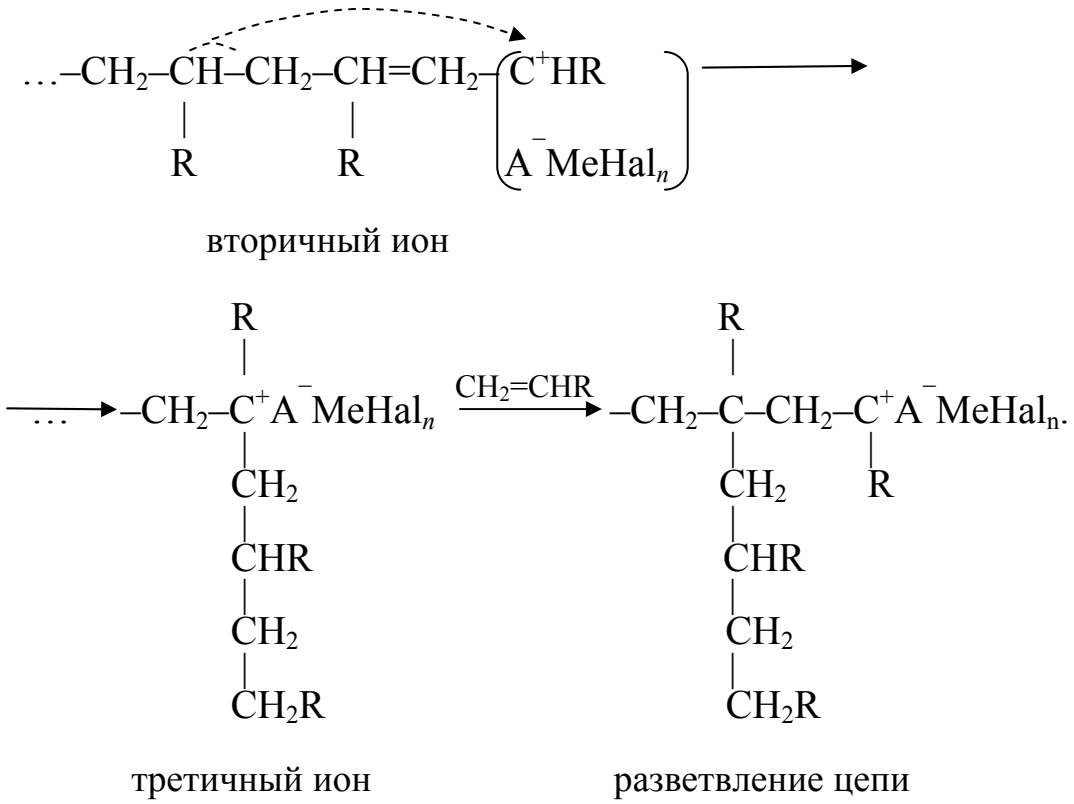
Реакция обрыва цепи связана с перегруппировкой и отрывом ионной пары, что требует заметной энергии активации. В присутствии сокатализаторов эта энергия меньше, чем при одном катализаторе; также снижается энергия активации инициирования. Сокатализаторы, облегчая обрыв, вызывают снижение молекулярной массы полимеров. Реакция роста цепи, при которой взаимодействует ион с нейтральной мономерной молекулой в среде с низкой диэлектрической постоянной, имеет малую энергию активации.

При катионной полимеризации также наблюдается передача цепи на мономер, растворитель и полимер:

$$CH_3{-}((CH_3)_2C{-}CH_2)_x\left(C^+(CH_3)_2\ \ A^-MeHal_n\right) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{+\,(CH_3)_2C=CH_2} CH_3[(CH_3)_2C{-}CH_2]_x{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + (CH_3)_2C^+A^-MeHal_n \\ \xrightarrow{+\,RHal} CH_3[(CH_3)_2C{-}CH_2]_x{-}CHal(CH_3)_2 + R^+A^-MeHal_n \end{cases}$$

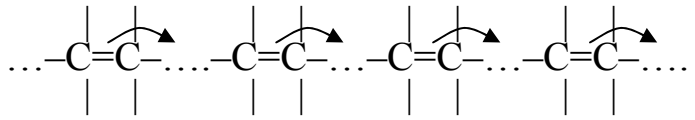
При низких температурах роль передачи на растворитель невелика из-за больших значений энергии активации передачи. Передача на полимер приводит к образованию разветвленных макромолекул. Такое разветвление может иметь место и вследствие перегруппировки первичного или вторичного иона в более устойчивый третичный:



При низких температурах катионная полимеризация проходит с большой скоростью. Часто реагенты исчерпываются еще до установления постоянных условий полимеризации, чем объясняется плохая воспроизводимость опытов. Возможно, что огромные скорости катионной полимеризации предопределяются относительно высокой концентрацией активных центров (катионная полимеризация 10^{-3} моль/л, радикальная — 10^{-8} моль/л), что обеспечивает практически мгновенное инициирование, а также малой скоростью обрыва цепи.

Кроме того, по мнению Н.Н. Семенова, большая скорость катионной полимеризации при очень низких температурах связана с ори-

ентацией молекул мономера (порядок расположения молекул близок к кристаллическому, а некоторая подвижность молекул еще сохраняется):



цепь ориентированных мономерных молекул

Первичный ион быстро ориентируется в направлении, необходимом для реакции его с молекулой мономера. Энергия, выделяющаяся при присоединении первой молекулы мономера к первичному иону, тратится на возбуждение мономерной системы из *n* молекул. Происходит одновременный согласованный акт превращения *n* мономерных молекул в одну полимерную. Расчеты показали, что цепь из 1000 звеньев должна образовываться за 10^{-10} с.

Обычные ингибиторы типа фенолов не влияют на скорость катионной полимеризации, но эту реакцию можно тормозить при помощи оснований (B), которые нейтрализуют комплексные кислоты, являющиеся катализаторами:

$$MeHal_n + H_2O \leftrightarrow H^+[MeHal_nOH]^- \xrightarrow{+B} BH + [MeHal_nOH]^-.$$

Возрастание концентрации ионов $[MeHal_nOH]^-$ способствует сдвигу равновесия в сторону образования незаряженных частиц, что и приводит к торможению реакции.

При использовании аминов в качестве ингибиторов обрыв цепи обусловлен переходом их в замещенные ионы аммония:

$$[M]_xH^+ + RNH_2 \rightarrow [M]_x + R^+NH_3 .$$

Эти особенности ингибирования, а также резко выраженное влияние диэлектрической постоянной растворителя на выход полимера и скорость реакции при низких температурах могут быть исполь-

зованы для того, чтобы отличить катионную полимеризацию от других видов полимеризации.

Полимеры, полученные при катионной полимеризации, отличаются высокой регулярностью, так как молекулы мономера присоединяются все время одним и тем же концом, несущим индуцированный отрицательный заряд:

$$CH_3{-}CHR{-}CH_2{-}\left(\begin{matrix} C^{+}HR \\ A^{-}MeHal_n \end{matrix}\right) + \underset{\Delta^{+}}{CH_2}{=}\underset{\Delta^{-}}{CH}{-}R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CHR{-}CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}\left(\begin{matrix} C^{+}HR \\ A^{-}MeHal_n \end{matrix}\right).$$

Обычно катионная полимеризация проводится при температурах от –50 до –70 ºС; рост макроиона является регулируемым процессом, зависящим от природы ионной пары.

Реакция, как правило, проводится в среде с низким значением ε (углеводородные растворители), поэтому анион катализатора не удаляется от растущего макроиона на значительное расстояние; вследствие постоянной близости этого противоиона, характер которого зависит от природы катализатора и сокатализатора, он оказывает заметное влияние на реакции обрыва и роста цепи. В этом отношении катионная полимеризация существенно отличается от радикальной, где радикалы, возникшие при распаде инициатора и находящиеся вдали от места присоединения новых молекул мономера к цепи, влияют только на инициирование, но не на дальнейшее течение полимеризации. Из-за низкой температуры при катионном процессе получаются полимеры с большим значением молекулярной массы, и макромолекулы не содержат разветвлений.

1.5.2. Анионная полимеризация

По анионному механизму полимеризуются виниловые мономеры с электроноакцепторными заместителями, которые благоприятствуют поляризации двойной связи, например, акрилаты, а также мономеры с повышенной энергией сопряжения (стирол, диены):

$$CH_2{=}CH{\rightarrow}CN \qquad CH_2{=}CH{\rightarrow}NO_2 \qquad CH_2{=}CH{\rightarrow}C_6H_5$$

Катализаторами при этом служат вещества, являющиеся донорами электронов — основания, щелочные металлы, их гидриды и амиды, металлоорганические соединения и т. д. При этом различают взаимодействие мономера со «свободными» анионами (например, реакция амида натрия с мономером в среде жидкого аммиака) или полярными веществами основного характера (металлоорганические соединения) и перенос электрона от возбудителя полимеризации к мономеру (взаимодействие его с щелочными металлами):

$$A^- + M \rightarrow AM^-$$

$$R^-Me^+ + M \rightarrow R{-}M^-Me^+$$

$$Me + M \rightarrow Me^+M^-$$

Механизм анионной полимеризации при низких температурах в присутствии амида натрия (среда жидкий аммиак) и металлоорганических соединений описывается следующей примерной схемой.

Инициирование

$$NaNH_2 \leftrightarrow Na^+ + NH_2^- \xrightarrow{+\,CH_2{=}CHR'} NH_2CH_2{-}C^-HR'$$

$$R^-Me^+ \leftrightarrow R^- + Me^+ \xrightarrow{+\,CH_2{=}CHR'} R{-}CH_2{-}\left(\begin{matrix} C^-HR' \\ Me^+ \end{matrix}\right)$$

Рост цепи

В наиболее простых случаях можно рассматривать как последовательность актов присоединения мономера к макроиону, например:

$$NH_2(–CH_2–CHR'–)_{x\text{-}1}CH_2–C^{-}HR \xrightarrow{+\,CH_2=CHR'} NH_2(–CH_2–CHR'–)_xCH_2–C^{-}HR'$$

$$R–(CH_2–CHR'–)_{x\text{-}1}CH_2\left(\begin{matrix}C^{-}HR'\\ Me^{+}\end{matrix}\right) \xrightarrow{+\,CH_2=CHR'} R(–CH_2–CHR–)_xCH_2–\left(\begin{matrix}C^{-}HR'\\ Me^{+}\end{matrix}\right)$$

Прекращение роста цепи

а) — передача цепи на растворитель:

$$NH_2(CH_2–CHR'–)_xCH_2–C^{-}HR'Na^{+} + H^{+}NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2N(–CH_2–CHR–)_xCH_2–CH_2R' + NaNH_2$$

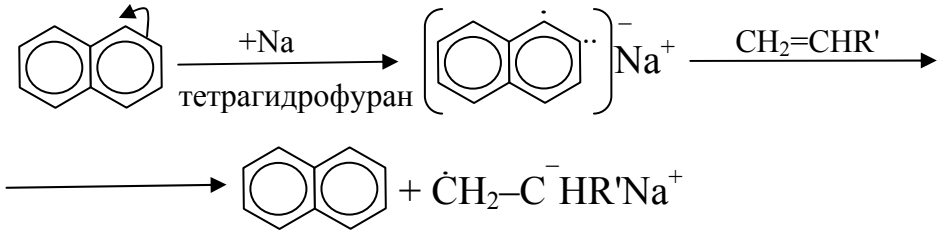
б) — передача цепи на мономер:

$$R–(CH_2–CHR'–)_xHC\,H–\left(\begin{matrix}C^{-}HR'\\ Me^{+}\end{matrix}\right) + CH_2=CHR' \rightarrow$$
$$\rightarrow R(–CH_2–CHR'–)CH=CHR' + [CH_3–CHR]^{-}M^{+}$$

Если возбудителем полимеризации служит металлический литий, то перенос электрона приводит к возникновению радикал-ионов, существование которых доказано методом ЭПР. При низких температурах они инициируют главным образом анионную полимеризацию, а при более высоких — радикальную. Реакцию можно проводить с

промежуточным образованием натрийнафталина или других производных антрацена, дифенила и т. д.:

$$CH_2{=}CHR' \xrightarrow{+Li} \dot{C}H_2\dot{C}HR' \xrightarrow{+Li} \dot{C}H_2C^{-}HRLi^{+}$$



При анионной полимеризации два анион-радикала соединяются в димер, аналогичная картина наблюдается при действии металлического натрия на диены:

1) $Li^{+}CHR'{-}CH_2 + CH_2{-}C^{-}HR'Li^{+} \rightarrow Li^{+}C^{-}HR'{-}CH_2{-}CH_2{-}C^{-}HR'Li^{+} \rightarrow$
$\xrightarrow{+CH_2=CHR} Li^{+}C^{-}HR'{-}CH_2{-}CHR'{-}CH_2{-}CH_2{-}C^{-}HR'Li^{+}$ …

2) $2Na + 2CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow 2Na^{+}C^{-}H_2{-}CH{=}CH{-}CH_2 \rightarrow$
$\rightarrow Na^{+}C^{-}H_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C^{-}H_2Na^{+}$

Вещества кислотного характера или растворители, являющиеся донорами протонов, подавляют анионную полимеризацию вследствие вытеснения лития водородом с образованием свободного радикала, способного инициировать только радикальную полимеризацию:

$$Li^{+}C^{-}HR'{-}\dot{C}H_2 + H^{+} \rightarrow CH_2R'{-}\dot{C}H_2 + Li^{+}$$

Значит, изменяя температуру или используя растворитель, можно изменять природу реакции.

Анион-радикалы в присутствии мономеров могут образовывать «живые» полимерные цепи, у которых длительное время (теоретически — неограниченно долго) сохраняется возможность возбуждать полимеризацию. Такие «живые» полимеры можно приготовить путем

добавления натрийнафталина к раствору стирола в тетрагидрофуране; при этом образующиеся вначале анион-радикалы переходят в димеры, которые вызывают анионную полимеризацию мономера. Если все реагенты тщательно обезвожены, температура сравнительно низка и система надежно защищена от атмосферного воздействия, то обрыв цепи за счет отщепления протона от растворителя не происходит. В таких условиях полимеризация прекратится только после исчерпания всего мономера.

Полученные макроионы из-за одинаковости их зарядов не могут соединяться между собой и поэтому вполне устойчивы. Если в раствор полимера ввести новую порцию мономера, возобновится рост цепи. При добавлении другого мономера можно получить блок-сополимер. Так как обрыв цепи исключен, при дальнейшем добавлении мономера будет происходить только рост цепей без увеличения их числа. Чем дольше будет продолжаться такой процесс (в идеале это зависит только от количества мономера), тем меньше вследствие их нивелировки станут первоначальные различия в периоде роста и длине отдельных цепей. Таким образом, используя «живые» полимеры, можно получать монодисперсные полимеры.

Единого кинетического уравнения для анионной полимеризации пока не предложено. Для различных условий, катализаторов, растворителей имеют место свои кинетические уравнения.

Кинетическое исследование существенно упрощается, если инициировать полимеризацию «живыми» полимерами, при этом исключаются этапы инициирования и обрыва цепи. Если использовать полярные растворители, то можно исключить и образование ассоциатов.

С помощью специальных методов, изучающих быстрые реакции, раздельно оценены константы роста цепи на ионных парах ($k_{p\pm}$) и на свободных анионах (k_{p-}). Для системы стирол — щелочной металл при 25 ºС k_{p-} имеет величину порядка 60000 л/моль·с и мало зависит

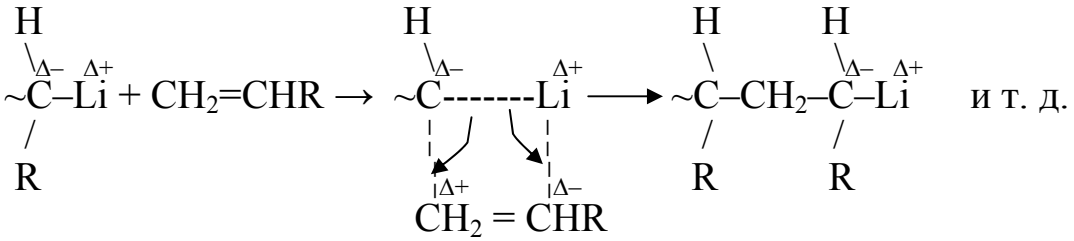
от природы противоиона (Na^+, K^+, Li^+, Cs^+) и растворителя (ТГФ, диметоксиэтан). Величина $k_{p\pm}$ гораздо меньше (80 л/моль с для Na+ в ТГФ) и сильно зависит от природы противоиона и растворителя, изменение которых может вызвать смещение равновесия.

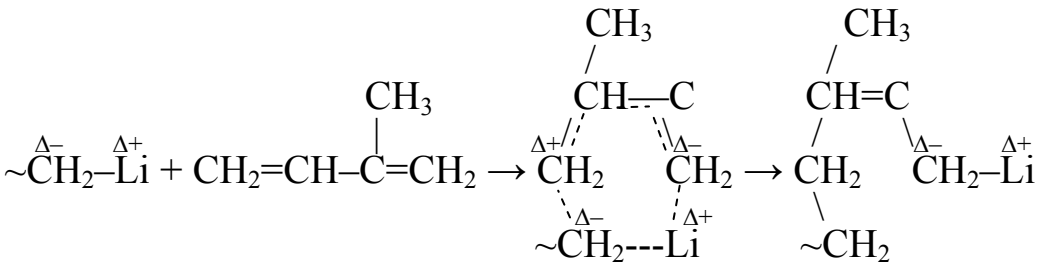
Несмотря на огромные значения k_{p-}, суммарные константы анионной полимеризации обычно имеют умеренную величину, так как степень участия «свободных» анионов в реакции и константы скорости инициирования сравнительно невелики. Время полимеризации обычно находится в интервале от нескольких минут до нескольких часов.

1.5.3. Координационная полимеризация

Из всех реакций полимеризации, вызванных катализаторами, выделяют в отдельный тип координационную.

Лучше всего изучена анионно-координационная полимеризация. Для нее предложен следующий механизм: реакция протекает с участием двух реакционных центров — один из них представляет собой конец растущей цепи (или органический радикал катализатора), а другой — атом металла. При этом образуется циклический двухцентровой промежуточный комплекс. В результате присоединившийся мономер и его составные части приобретают определенную пространственную ориентацию по отношению к растущей цепи, образуя стереорегулярный полимер, в котором звенья сохраняют конфигурацию, заданную в комплексе, например:





В последнем случае образуется полиизопрен, почти исключительно содержащий звенья с 1,4-цис-структурой, как в натуральном каучуке.

На характер реакции сильно влияет степень поляризации связи С–металл. В ряду щелочных металлов она падает от калия к литию (с уменьшением ионного радиуса). Еще меньше степень поляризации у магнийорганических соединений, с помощью которых получают стереорегулярные полимеры ММА, винилпиридина, винилхлорида и других полярных мономеров. Степень поляризации можно существенно изменить, не меняя металла, при добавлении электронодонорных растворителей. При этом можно так ослабить координирующую способность противоиона, что процесс будет иметь обычный анионный характер.

Обычно чисто анионный механизм и координационный механизм конкурируют между собой, степень проявления каждого механизма зависит от природы металла, среды и температуры.

Особое место среди катализаторов координационной полимеризации занимают комплексные катализаторы Циглера-Натта, так называемые стереоспецифические, так как они во многих случаях вызывают образование стереорегулярных полимеров. Эти катализаторы готовят из двух компонентов, один из которых обеспечивает главным образом координацию, а другой — рост полимерной цепи. Присоединяющийся мономер сначала координируется с одной частью катализатора, а затем внедряется по связи другой части с концом растущей цепи. Типичные стереоспецифические катализаторы представляют

собой нерастворимые комплексы, на поверхности которых адсорбируются молекулы мономеров. В результате взаимодействия π-электронов двойных связей с каталитической поверхностью (адсорбция) происходит перераспределение электронного облака этих связей и снижение их устойчивости. Одновременно имеет место хемосорбция и присоединение молекул мономера.

Анионно-координационная полимеризация протекает при 30–40 ºС (катионно-координационная при температурах порядка –70 ºС). Вводя добавки, которые обрывают цепь, можно регулировать молекулярную массу, не влияя на стереорегулярность полимера.

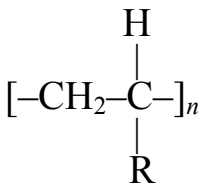
В настоящее время методом анионно-координационной полимеризации получают стереорегулярные каучуки и полиолефины.

1.5.4. Стереорегулярные полимеры

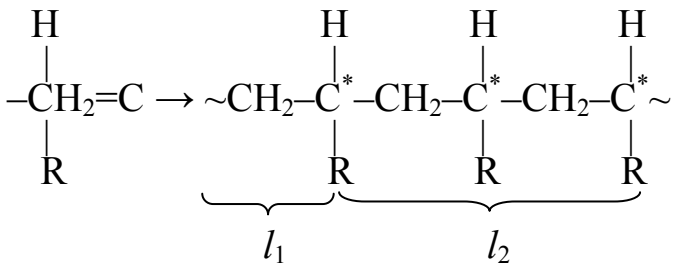
Цис- и транс-формы стереоизомеров можно получить, если цепь макромолекулы содержит двойные связи, соединяющие атомы с различными заместителями. Для направления полимеризации изопрена в сторону преимущественного образования цис- или транс-изомера не обязательно присутствие твердой фазы и применение катализаторов типа Циглера-Натта, вполне достаточно наличия обычных металлоорганических соединений и подходящего растворителя.

У полиэтилена нет в макромолекулах двойных связей и нет асимметрических атомов углерода, поэтому у его макромолекул нет стереоизомерии.

У молекул вида:



есть третичный атом углерода, который в полимерной молекуле становится асимметрическим:



Асимметричность обусловлена тем, что указанный атом связан с радикалом R, и атомом H двумя участками молекулярной цепи различной длины l_1 и l_2. В зависимости от взаимного расположения мономерных молекул в момент присоединения характер чередования R, H, l_1, l_2 вокруг асимметрического атома C может быть разным, при этом появятся *D*- или *L*-конфигурации (рис. 1.15):

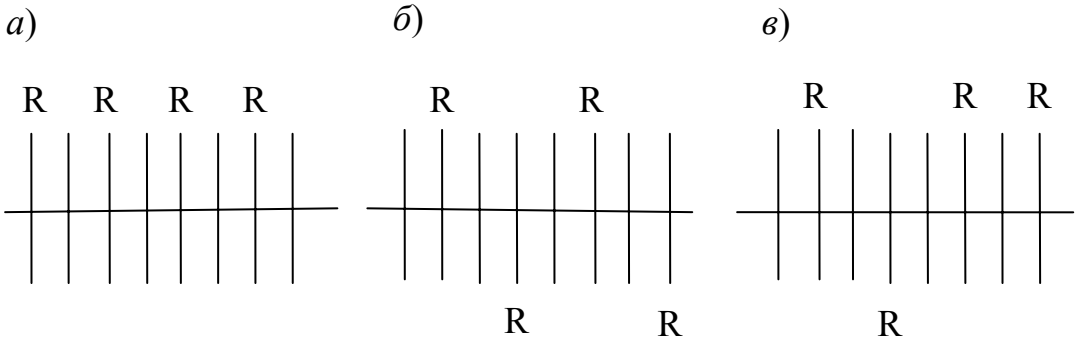


Рис. 1.15. Различные стереорегулярные полимеры (проекционное изображение по Фишеру — атомы водорода и углерода не показаны): *а)* — изотактический (DDD…или LLL…); *б)* — синдиотактический (DLDL…); *в)* — атактический (DLDDLLD…)

В большинстве случаев стереорегулярные полимеры не являются оптически активными благодаря внутримолекулярной компенсации, исключение составляют только крайние в цепи асимметрические атомы, а их доля очень мала. Однако встречаются и оптически активные макромолекулы (полиэфир сорбиновой кислоты, сополимер малеино-

вого ангидрида с эфирами l-α-метилбензилового спирта), которые получаются с помощью особого асимметрического синтеза или при полимеризации оптически активных мономеров.

Наибольшая стереоспецифичность достигается при использовании гетерогенных катализаторов типа Циглера-Натта, когда необходимая ориентация обеспечивается определенной фиксацией конца растущей цепи (связи Al–C) и молекулы мономера на поверхности катализатора. Однако стереорегулярные полимеры могут образовываться и при отсутствии такой поверхности в гомогенных средах, а также при протекании реакции по свободнорадикальному или катионному механизму. Это возможно, если исходные мономерные молекулы содержат полярные заместители в α-положении к двойной связи (винилхлорид, акрилаты и др.). Эти заместители наряду со специально добавленными полярными веществами (эфиры, амины) входят в промежуточный комплекс и повышают его устойчивость, тем самым стабилизируя те переходные состояния, которые обеспечивают образование стереорегулярного полимера. Так же действуют громоздкие заместители и низкие температуры.

Лучше всего изучены стереорегулярные полимеры пропилена. При использовании катализатора $TiCl_3$–$Al(C_2H_5)_3$ полипропилен имеет период идентичности 6,5Å, т. е. зигзагообразная полимерная цепь имеет вид спирали. Каждая метильная группа у третичного атома C расположена под углом 120 ºC по отношению к предыдущей, т. е. любая первая находится над четвертой.

В состав одной и той же макромолекулы иногда входят блоки, отличающиеся друг от друга по характеру стереорегулярности. Смена блоков обычно нерегулярна. Различие в формах макромолекул находит свое выражение в различных физических свойствах таких полимеров.

Образование стереоблоков, видимо, связано с тем, что катализаторы не обладают абсолютной стереоспецифичностью, а также с тем, что имеется некоторая вероятность нарушения строгой ориентации присоединяющихся мономеров, необходимой для возникновения стереорегулярного полимера.

Микротактичность стереорегулярных полимеров — вид распределения *D*- и *L*-конфигураций и их последовательность в макромолекуле. Макромолекулы условно делят на участки по два звена — диады, по три звена — триады и т. д. Различают синдиотактические, изотактические и гетеротактические диады, триады и т. д. При практическом проведении стереорегулярной полимеризации обычно получается смесь различных стереоизомеров, которые разделяются методами экстракции при помощи соответствующих растворителей, хроматографии и другими.

Сравнительно недавно Натта с сотрудниками синтезировали новые типы стереорегулярных полимеров на основе мономеров вида CHA=CHB (рис. 1.16):

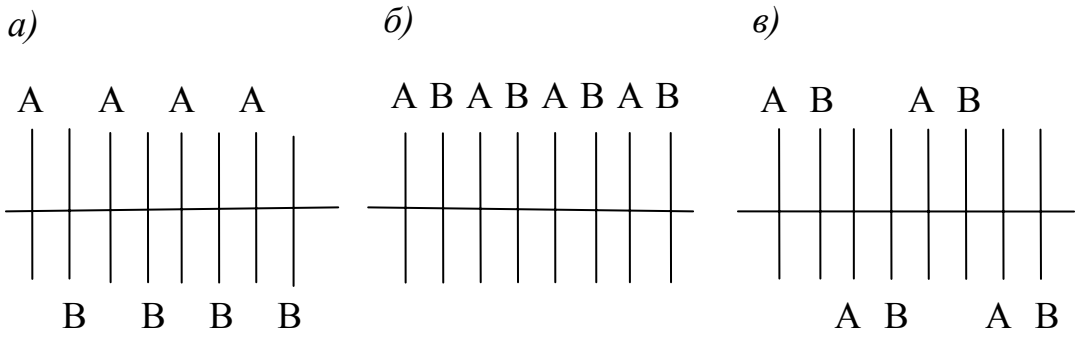


Рис. 1.16. Дитактические стереоизомеры: *а)* — треодиизотактический; *б)* — эритро-диизотактический; *в)* — дисиндиотактический

Аналогичные структуры возможны при полимеризации мономеров типа AHC=CHA. Чем выше стереорегулярность полимера, тем больше его склонность к кристаллизации. Конфигурация стереорегу-

лярных полимеров весьма устойчива. Даже продолжительное нагревание при 300–350 ºС в присутствии катализаторов не вызывает потери стереорегулярности.

1.5.5. Ионная сополимеризация

Получение сополимеров возможно по механизму не только радикальных, но и ионных реакций полимеризации.

Различие между анионной, катионной и радикальной сополимеризацией наиболее заметно проявляется в составе сополимеров, образующихся из одних и тех же мономеров, и в величинах констант сополимеризации. При ионной сополимеризации сильное влияние на константы скорости роста цепи оказывает природа противоионов и катализаторов, соотношение ионных пар и свободных ионов, степень их сольватации, зависящая от характера растворителя и т. д. Эти особенности обусловлены неодинаковым изменением реакционной способности каждого из сомономеров при замене одного активного центра другим.

На рис. 1.17 на примере стирола и ММА показана зависимость содержания стирола в сополимере от содержания его в мономерной смеси и от природы реакционного центра.

Различный ход кривых объясняется тем, что одни и те же структурные особенности по-разному отражаются на способности мономерной молекулы присоединяться к свободному радикалу, аниону или катиону. Так как фенильная группа притягивает электроны слабее, чем группа $–COOCH_3$, электронная плотность у двойной связи винильной группы стирола больше, чем у ММА. По той же причине электронная плотность на активном конце растущей цепи выше, если там находится стирольное звено, а не ММА. В связи с тем, что частицы с повышенной электронной плотностью стремятся прежде всего реагировать с такими, у которых электронная плотность меньше, ра-

дикал со стирольным концевым звеном будет предпочтительно присоединять ММА, а радикал с ММА — стирол. Следовательно, в макромолекуле будут чередоваться звенья обоих мономеров. Константы сополимеризации при этом близки и меньше 1 (около 0,5). Оба мономера расходуются почти с одной и той же скоростью, и состав сополимера мало отличается от состава мономерной смеси.

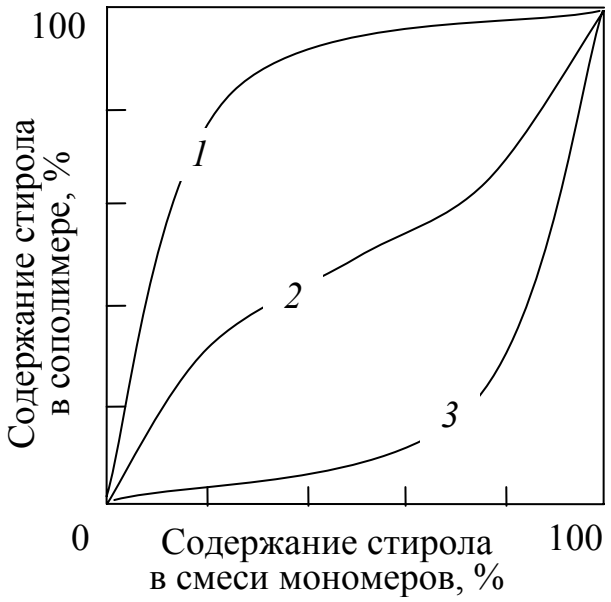


Рис. 1.17. Зависимость состава сополимеров стирола и метилметакрилата от соотношения мономеров в исходной смеси: *1* — инициирование $SnCl_4$ ($r_1 = 10$, $r_2 = 0{,}1$); *2* — инициирование перекисью бензоила ($r_1 = 0{,}52$, $r_2 = 0{,}46$); *3* — инициирование натрием ($r_1 = 0$, $r_2 = 6$)

При катионной полимеризации постоянно предпочтительно реагирует стирол, содержание стирола в сополимере велико, и только при резком увеличении количества ММА в смеси сомономеров эта тенденция к присоединению преимуществнно стирола ослабляется.

При анионной полимеризации, наоборот, будет реагировать почти исключительно ММА, так как сравнительно низкая электронная

плотность у двойной связи в его молекулах благоприятствует присоединению именно к аниону.

Таким образом, при анионной полимеризации более активным мономером является ММА, а при катионной — стирол; при радикальной же полимеризации их активности почти одинаковы. Исходя из экспериментально найденных констант сополимеризации и условно приняв k_{11}=1, можно оценить активность различных мономеров по отношению к иону карбония или карбаниону.

Если способность заместителей при двойной связи оттягивать или притягивать электроны значительно различается, тенденция мономерных звеньев к чередованию в макромолекуле во время ионной полимеризации почти полностью подавляется, так как растущий ион будет постоянно предпочтительно реагировать с одним и тем же мономером до тех пор, пока концентрация его не станет очень малой.

1.6. МИГРАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ

При миграционной полимеризации, которую иногда называют полиприсоединением, растущая цепь после каждого акта присоединения является вполне устойчивой частицей, отличаясь этим от свободных радикалов или ионов, промежуточных продуктов во время цепной полимеризации. Присоединение осуществляется благодаря перемещению (миграции) водорода от молекулы мономера к растущей молекулярной цепи. Протекая ступенчато с постепенным возрастанием молекулярной массы, миграционная полимеризация напоминает реакцию поликонденсации. Процесс роста, однако, не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов.

Миграционная полимеризация как бы занимает промежуточное место между поликонденсацией и цепной полимеризацией.

Обычно в реакции участвуют два полифункциональных мономера, один из которых содержит подвижный атом водорода, а второй — группы, способные присоединять его. Можно катализировать миграционную полимеризацию основаниями, например, третичными аминами эфирного ряда.

Примером миграционной полимеризации может служить образование полиуретанов из изоцианатов и гликолей:

$$\underset{\text{гликоль}}{HO{-}R{-}O{-}H} + \underset{\text{диизоцианат}}{O{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O} \rightarrow$$

$$\rightarrow HO{-}R{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}R'{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{+\,HO{-}R{-}OH\,+\,O{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O}$$

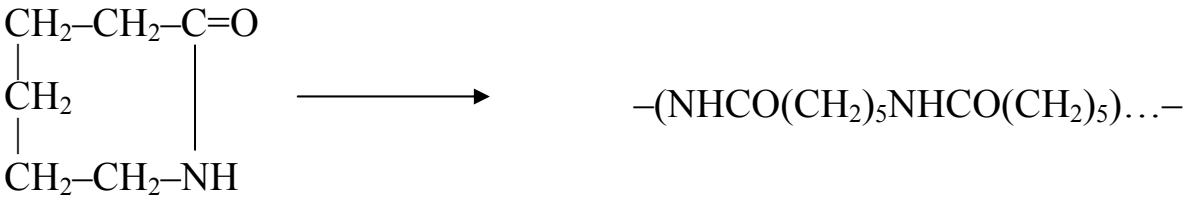
$$\rightarrow \underset{\text{полиуретан}}{HO{-}R{-}O{-}\left(\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}R'{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R{-}O\right)_n\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}R'{-}N{=}C{=}O}$$

Для получения полимера необходимо, чтобы исходные мономеры содержали не менее двух функциональных групп; при замене гликолей многоатомными спиртами (глицерин $CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$, пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$) или диизоцианата триизоцианатами вместо линейной макромолекулы образуется разветвленная.

Так как основная цепь полученного полимера содержит наряду с атомами углерода еще и кислород и азот, полиуретаны являются гетероцепными полимерами.

В настоящее время доказана принципиальная возможность получения полимеров из самых различных карбоциклических и гетероциклических соединений за счет раскрытия их кольца. Этим путем осуществлена полимеризация капролактама, окиси этилена, тетрагидрофурана, диоксана и других соединений. Характерная особенность полимеризации циклических соединений, отличающая ее от поликонденсации и цепной полимеризации, состоит в том, что превращение

мономеров в линейные полимеры происходит без возникновения новых типов химических связей. Например, связь CO–NH, разрывающаяся при расщеплении кольца в капролактаме, заменяется точно такой же связью между мономерными остатками в макромолекуле:



ε-капролактам поли-ε-капроамид (капрон)

Полимеризация подобных гетероциклических соединений протекает в основном по ступенчатому механизму и ускоряется активаторами (вода, кислоты, основания). При этом, как и в случае свободнорадикальной полимеризации, концевые группы образующейся макромолекулы представляют собой остатки молекул активатора.

Присоединение активатора происходит только на первом этапе реакции, после чего присоединяются уже остатки мономерных молекул, благодаря миграции гидроксильных групп продуктов, образовавшихся на предыдущей стадии реакции.

Скорость полимеризации циклических мономеров возрастает с увеличением количества активатора, а также с ростом температуры. Молекулярная масса получающегося полимера обычно уменьшается с ростом температуры из-за повышения скорости обратных реакций (в случае капролактама, например, это гидролиз амидной связи).

Независимо от механизма инициирования ионная полимеризация циклических соединений представляет собой обратимый процесс, причем положение равновесия определяется напряженностью цикла и выбранными условиями реакции, в том числе видом катализатора. На поверхности нерастворимых катализаторов образуются полимеры кристаллического строения.

1.7. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсация, так же, как и обычная конденсация, протекает за счет реакции между функциональными группами (OH, COOH, NH_2, Hal, подвижный водород и др.) и приводит к образованию нового вещества. Это вещество состоит из остатков, которые ранее были соединены с указанными группами. При этом выделяются такие низкомолекулярные продукты, как H_2O, HCl, NH_3, спирты и др. По характеру химических процессов, лежащих в основе реакции поликонденсации, различают равновесную и неравновесную поликонденсацию.

1.7.1. Равновесная поликонденсация

Примером обычной равновесной конденсации может служить реакция этерификации:

$$R\text{–COOH} + R'\text{–OH} \leftrightarrow R\text{COO}R' + \text{H}_2\text{O},$$

или в общем виде:

$$A\text{–}X + B\text{–}Y \leftrightarrow A\text{–}B + X\text{–}Y,$$

— здесь A и B — остатки реагирующих молекул, X и Y — функциональные группы, X–Y — низкомолекулярный побочный продукт. В этом случае не образуются высокомолекулярные соединения, так как в продукте реакции отсутствуют группы COOH и OH, необходимые для дальнейшего связывания остатков между собой. Если молекулы каждого из исходных мономеров содержат не менее двух функциональных групп, то в результате многократной конденсации (поликонденсации) образуется высокомолекулярное соединение:

$$n\text{HOOC–(CH}_2)_4\text{–COOH} + n\text{HO–(CH}_2)_2\text{–OH} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow \text{HOOC–[(CH}_2)_4\text{COO(CH}_2)_2]_n\text{OH} + (2n–1)\text{H}_2\text{O}.$$

(полиэтерификация двухосновных кислот и гликолей)

Константа равновесия этой реакции $k_{равн}$ равна отношению константы скорости реакции этерификации к константе скорости реакции гидролиза полимера. В общем случае считается, что реакция обратима, когда $k_{равн}$ = 10–100, и необратима при $k_{равн}$ > 1000.

В зависимости от природы мономера поликонденсация подразделяется на гомофункциональную и гетерофункциональную. В первом случае мономер содержит одинаковые функциональные группы, способные к взаимодействию (получение полигликолей путем дегидратации гликолей). Во втором случае в реакции участвуют функциональные группы различного типа. Если мономер содержит две разные функциональные группы (например, аминокислоты), то процесс называется гомополиконденсацией:

$$— x–A–\boxed{y + x}–A–y \xrightarrow{–xy} x–AA–\boxed{y + x}–A–y \xrightarrow{–xy} x–AAA–y.$$

Если полимер получается в результате взаимодействия двух разных мономеров, каждый из которых имеет одинаковые функциональные группы (например, гликоли и двухосновные кислоты), то процесс называется гетерополиконденсацией:

$$— x–A–\boxed{x + y}–B–y \xrightarrow{–xy} x–AB–\boxed{y + x}–A–x \xrightarrow{–xy}$$

$$\rightarrow x–ABA–\boxed{x + y}–B–y \xrightarrow{–xy} x–ABAB–y\ldots$$

Растущие цепи могут реагировать не только с мономерами, но и между собой, благодаря своим функциональным группам.

Реакцию поликонденсации можно остановить в любой момент путем охлаждения и выделить промежуточные соединения.

В рассмотренных примерах образовывались линейные макромолекулы, так как рост цепи происходил только в одном направлении. Если мономеры содержат более двух функциональных групп, макромолекула может расти в нескольких направлениях, что приводит к

образованию в зависимости от условий реакции и природы мономеров разветвленной или трехмерной частицы. В зависимости от конфигурации цепи образующегося полимера различают линейную, трехмерную поликонденсацию и полициклоконденсацию. В трехмерной поликонденсации участвуют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп, в результате образуется сшитый полимер. Полициклоконденсация протекает в две стадии: линейная поликонденсация и внутримолекулярная циклизация продукта первой стадии (например, так получают термостойкие полимеры).

Химические реакции, лежащие в основе поликонденсации, довольно немногочисленны. Ниже приведены реакции, применяемые для получения крупнотоннажных полимеров в промышленности.

Полиэфиры

Используются хлорангидриды кислот, например, фосген при синтезе поликарбонатов:

$$n\mathrm{HOC_6H_4OH} + n\mathrm{COCl_2} \rightarrow \sim\mathrm{O{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}O{-}CO{-}O{-}C_6H_4}\sim\ldots + +(2n-1)\mathrm{HCl}.$$

Карбамиды

Конденсация альдегидов с мочевиной или меламином:

$$n\mathrm{NH_2CONH_2} + n\mathrm{RCHO} \rightarrow \sim\mathrm{NH{-}CO{-}NH{-}CHR{-}NH{-}CO{-}NH{-}CHR}\sim + + n\mathrm{H_2O}\ldots$$

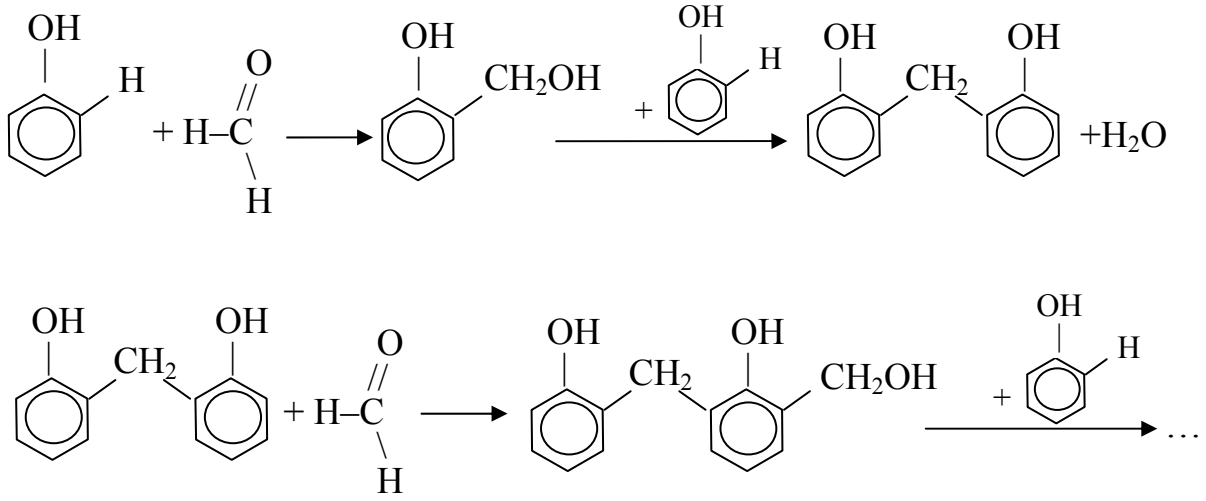
Полиуретаны

Конденсация диизоцианатов с гликолями:

$$n\mathrm{HO(CH_2)}_m\mathrm{OH} + n\mathrm{OCN{-}(CH_2)_6{-}NCO} \rightarrow \rightarrow \ldots{-}(\mathrm{CH_2})_m{-}\mathrm{CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}O{-}}\ldots$$

Фенопласты (фенолальдегидные полимеры)

Первая стадия — образуется растворимый низкомолекулярный полимер в результате присоединения альдегида к фенолу за счет участия в реакции водорода, находящегося в орто-положении по отношению к гидроксильной группе:



Вторая стадия — альдегид присоединяется к фенольным звеньям низкомолекулярной смолы в пара-положение, в результате чего образуется сшитый полимер.

Полиамиды

Гомополиконденсация аминокислот, гетерополиконденсация диаминов и двухосновных кислот:

$$nH_2N(CH_2)_xCOOH \rightarrow H[–NH–(CH_2)–CO–]_nOH + (n–1)H_2O$$

$$mH_2N(CH_2)_nNH_2 + mHOOC(CH_2)_xCOOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H[–NH–(CH_2)_n–NH–CO–(CH_2)_x–CO–]_mOH + (2m–1)H_2O.$$

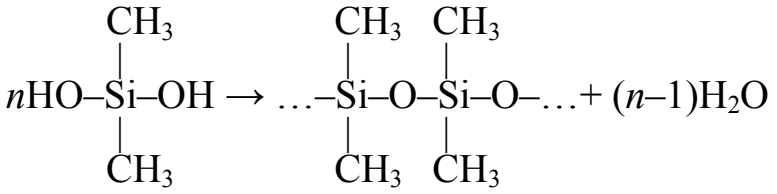
Полисульфиды

Конденсация дигалогенпроизводных с серосодержащими соединениями, например, сульфидами:

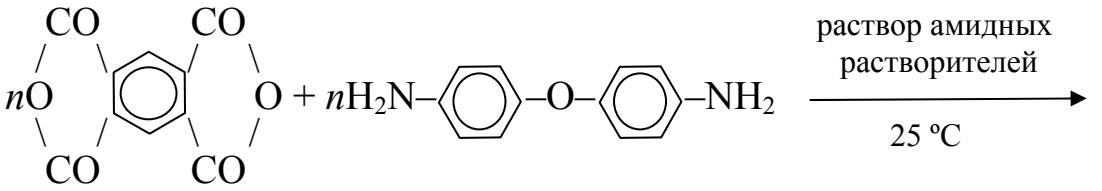
$$nCl_2(CH_2)_x + nNa_2S \rightarrow \ldots –(CH_2)_x–S–(CH_2)_x–S– \ldots + 2nNaCl.$$

Полисилоксаны

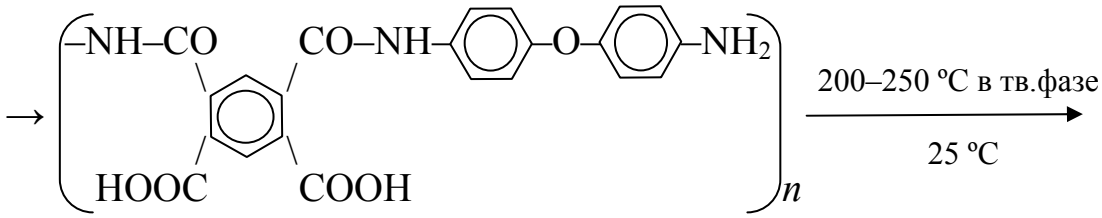
Гомофункциональная поликонденсация силандиолов:



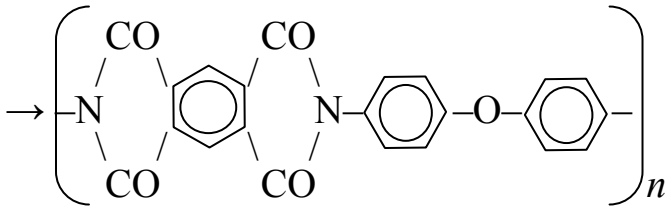
При циклополиконденсации протекают реакции, аналогичные реакциям линейной конденсации:



а) б)



в)



г)

а) диангидрид пиромеллитовой кислоты (1,2,4,5-бензол-тетракарбоновой кислоты; б) 4,4-диаминодифениловый эфир; в) поли-(*n*,*n*')-пиромеллитовая кислота; г) поли-(*N*,*N*')-дифениленоксидпиромеллитимид

Теоретически рост макромолекулы при поликонденсации прекратится только тогда, когда прореагируют все функциональные группы всех мономеров и промежуточных продуктов реакции, и образуется

одна гигантская макромолекула. Практически же поликонденсат состоит из достаточно большого числа молекул, отличающихся друг от друга по степени полимеризации. Это объясняется течением некоторых побочных процессов, а также тем, что обычная поликонденсация является обратимой реакцией. Кроме того, по мере увеличения молекулярной массы возрастают пространственные затруднения, поэтому поликонденсация останавливается, не доходя до конца.

Степень исчерпания функциональных групп, называемая глубиной, или полнотой поликонденсации, зависит от тщательности удаления из реакционной среды низкомолекулярных продуктов, препятствующих смещению равновесия в сторону образования полимера.

Характер получаемых полимеров зависит от числа и природы функциональных групп. Количество таких групп в мономере называется его функциональностью. Различают би-, три-, полифункциональные мономеры.

Между степенью полимеризации n и глубиной реакции x существует математическая зависимость. Пусть f — количество функциональных групп, приходящихся в среднем на одну молекулу мономера, а N_o и N — соответственно начальное и конечное число молекул в реакционной смеси. Общее количество функциональных групп в исходной смеси равно fN_o. При каждой реакции конденсации исчезают две функциональные группы и одна молекула мономера. Во время поликонденсации расходуется N_o–N молекул, за это же время число прореагировавших групп $2(N_o–N)$. Глубина реакции x представляет собой долю прореагировавших функциональных групп. Следовательно,

$$x = \frac{2(N_0 - N)}{N_0} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f} \cdot \frac{N}{N_0}$$

Если в образовании одной полимерной молекулы участвуют n мономерных молекул, то для получения N макромолекул потребуется в N раз большее число молекул мономера, то есть

$$N_o = nN,$$

или:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\overline{n}}.$$

Таким образом, получим:

$$\frac{2}{f\overline{n}} = \frac{2}{f} - x; \qquad \frac{2}{\overline{n}} = 2 - xf; \qquad x = \frac{2}{f} - \frac{2}{f\overline{n}}; \qquad \overline{n} = \frac{2}{2 - x\overline{n}}.$$

Величину n следует рассматривать как среднюю степень полимеризации, то есть поликонденсат является смесью полимергомологов.

Степень полимеризации тем больше, чем полнее прошла поликонденсация. Поскольку глубина реакции определяется ее продолжительностью, величина макромолекулы закономерно возрастает в зависимости от времени поликонденсации.

Величина x не только характеризует степень завершения поликонденсации как отношение количества прореагировавших функциональных групп x к их общему числу, она также представляет собой долю удавшихся случаев, когда группы прореагировали, от всех возможных, и, следовательно, указывает на вероятность возникновения связи между молекулами мономера.

Рассмотрим примеры.

1. Исходные мономеры содержат по одной функциональной группе и реакция прошла полностью:

f=1, x=1.

$$\overline{n} = \frac{2}{2 - 1 \cdot 1} = 2.$$

Таким образом, высокомолекулярное соединение не образуется, даже если реакция прошла на 100 %, это естественный результат.

2. Реакция между эквимолекулярными количествами бифункциональных мономеров (линейная поликонденсация):

HO–R–OH + HOOC–R'–COOH.

$$f = \frac{2+2}{2}; \qquad x = \frac{2}{f} - \frac{2}{\overline{n}f} = 1 - \frac{1}{\overline{n}}.$$

Значит, для получения продукта со степенью полимеризации 10 необходимо, чтобы реакция прошла на 90 %. Только при завершении реакции на 99,8 % P достигает 500, то есть образование высокомолекулярного соединения возможно лишь, когда обратимая реакция поликонденсации практически доведена до конца.

3. Реакция трех молей бифункционального мономера с двумя молями трифункционального (например, двухосновная кислота и глицерин):

$$f = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2{,}4, \quad \text{если } \overline{n} \to \infty, \text{ то } x = \frac{2}{2{,}4} - 0 = 0{,}83.$$

Таким образом, если в образовании макромолекулы участвовало бы бесконечно большое число мономерных остатков, теоретически невозможно реагирование всех функциональных групп. При наличии более двух функциональных групп в мономере возникает бесконечно большая «трехмерная молекула». С ней прочно связаны свободные функциональные группы, не успевшие прореагировать до ее возникновения и оставшиеся изолированными друг от друга. На практике при получении полимеров такого типа для связывания групп в реакционную смесь добавляется некоторое количество монофункционального мономера, молекулы которого свободно диффундируют че-

рез макромолекулярную сетку к изолированным группам и реагируют с ними.

4. В соответствии с уравнением:

$$\overline{n} = \frac{2}{2 - xf}$$

введение в реакционную смесь монофункционального мономера, снижающего величину f, должно привести к падению n. Следовательно, меняя количество этого мономера, можно регулировать молекулярную массу полимера. Влияние монофункционального мономера на степень полимеризации можно оценить, исходя из приближенного уравнения:

$$n=1/N,$$

где N — молярная доля монофункционального соединения по отношению к бифункциональному одинаковой химической природы.

Например, рассмотрим реакцию в смеси мономеров

$$HOOC–R'–COOH + H_2N–R–NH_2 + R''COOH.$$

Будем считать, что реакция идет до конца, x=1.

Пусть HOOC–R'–COOH и $H_2N–R–NH_2$ взято по 10 молей, а R"COOH — 1 моль, тогда:

$$f = \frac{2 \cdot 10 + 2 \cdot 10 + 1}{10 + 10 + 1} = \frac{41}{21}; \qquad \overline{n} = \frac{2}{2 - \frac{41}{21}} \approx 42.$$

Пусть 2 взято моля R"COOH, тогда:

$$f = \frac{2 \cdot 10 + 2 \cdot 10 + 2}{10 + 10 + 2} = \frac{42}{22}; \qquad \overline{n} = \frac{2}{2 - \frac{42}{22}} \approx 22.$$

Увеличение молярного процента R"COOH с 4,8 до 9,1 снизило степень полимеризации почти вдвое.

Подобные монофункциональные вещества, блокирующие концевые группы макромолекул, и тем самым препятствующие их дальнейшему росту, называются стабилизаторами.

Приведенные расчеты, конечно, относятся к наипростейшим случаям. Дополнительно требуют рассмотрения полидисперсность полимера, соотношение мономеров в реакционной смеси и т. д. По рассмотренным формулам степень полимеризации не зависит от соотношения количества мономеров, а только от средней функциональности, что противоречит экспериментальным данным.

На практике чаще всего поликонденсация проводится с двумя различными мономерами, каждый из которых содержит функциональные группы только одного типа. Реакция между такими одинаковыми группами, если она вообще происходит, обычно носит характер побочного процесса, не приводящего к образованию высокомолекулярного соединения. Соотношение мономеров при этом небезразлично, так как при исчерпании одного мономера рост цепи прекратится. Следовательно, наиболее благоприятны условия, когда на каждую группу одного типа имеется другая разноименная, т. е. эквимолярное соотношение мономеров. Неэквивалентность функциональных групп характеризуется отношением концентраций функциональных групп $[M_1]/[M_2] \leq 1$.

Если степень завершенности реакции близка к 1, то:

$$\overline{n} = \frac{1 + \dfrac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - \dfrac{[M_1]}{[M_2]}},$$

т. е при $[M_1]/[M_2] \to 1$ $n \to \infty$. Но уже при избытке одного из мономеров всего 1 % n=200.

Повышение температуры и концентрации мономеров благоприятствует реакции поликонденсации, но одновременно сильно отражается на деструкции полимера. При каждой температуре между этими процессами устанавливается равновесие, от положения которого зависит молекулярная масса и фракционный состав полимера. Кроме того, повышение температуры ускоряет ряд нежелательных побочных реакций, приводящих к исчезновению концевых функциональных групп или изменению их химической природы, и, следовательно, к прекращению роста полимера.

Для ускорения обычной поликонденсации на практике широко пользуются катализаторами. В большинстве случаев это те же вещества, которые катализируют типичные реакции конденсации: минеральные кислоты, кислые соли, органические сульфокислоты, галогениды металлов, щелочи и т. д. Катализаторы также способствуют переходу циклических структур в полимер. Поскольку катализатор не смещает положение равновесия, его добавление не отражается на молекулярной массе полимера.

Так как на каждом этапе поликонденсации в реакции участвуют две функциональные группы, процесс должен подчиняться кинетическому уравнению второго порядка. Так, для смеси из эквимолярных количеств реагентов в присутствии катализатора — кислоты или основания:

$$-\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} = k_{\mathrm{p}}[\mathrm{M}]^2.$$

Интегрирование приводит к уравнению зависимости степени завершенности реакции от времени:

$$[\mathrm{M}_0]k_{\mathrm{p}}t = \frac{x}{1-x}.$$

Если в поликонденсации участвует кислота, то она является и мономером, и катализатором. Для таких систем:

$$-\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} = k_{\mathrm{p}}[\mathrm{M}]^3.$$

Скорость обратимой поликонденсации описывается такими уравнениями лишь на самой ранней стадии реакции. Далее она все больше определяется не кинетическим, а термодинамическим фактором, т. е. близостью системы к состоянию равновесия. По этой причине скорость обратимой поликонденсации относительно невелика, для большинства систем $k_{\mathrm{p}}=10^{-4}$–10^{-5} л/моль·с. Обратимая поликонденсация может быть как экзо-, так и эндотермической, ее энергия активации обычно высока (84–168 кДж/моль). Энергия активации необратимой поликонденсации невелика (8–42 кДж/моль), чаще всего эта реакция сопровождается выделением теплоты.

Степень полимеризации при обратимой поликонденсации определяется выражением:

$$\overline{n} = \sqrt{\frac{k_{\text{равн}}}{[S]}}.$$

где $[S]$ — равновесная концентрация низкомолекулярного продукта, $k_{\text{равн}}$ — константа поликонденсационного равновесия. Видно, что для получения высокомолекулярных соединений нужно удалять или химически связывать низкомолекулярный продукт. В этом случае условия процесса будут приближаться к условиям, характерным для необ-

ратимой поликонденсации, при которой степень полимеризации определяется степенью завершенности реакции и соотношением исходных мономеров. Так, если мономеры взяты в эквимолярных количествах, то:

$$\overline{n} = \frac{1}{1-x}.$$

Эту зависимость называют уравнением Карозерса (рис. 1.18):

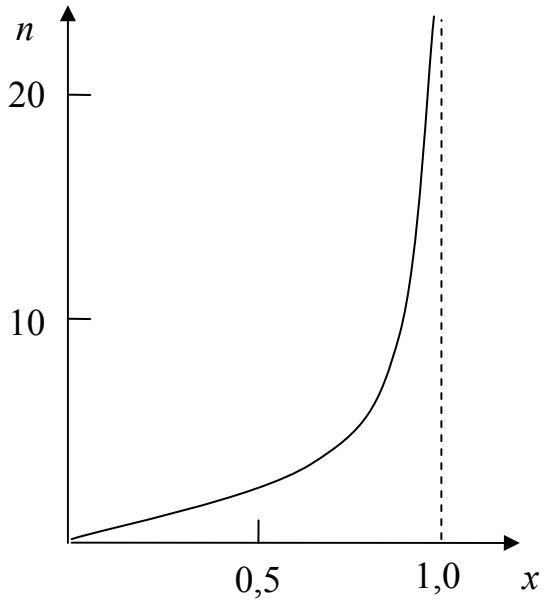


Рис. 1.18. Зависимость степени полимеризации *n* от глубины реакции *x* для линейной поликонденсации

Из формулы и рисунка следует, что если прореагируют 50 % функциональных групп, то степень полимеризации равна 2, при x=0,9 она равна 10, и лишь при x=0,99 и более получается действительно высокомолекулярное соединение. Из уравнения Карозерса и зависимости степени завершенности реакции от времени следует, что:

$$\overline{n} = k_{\text{р}}[\text{M}_0]t.$$

т. е. в простейших случаях степень полимеризации пропорциональна времени реакции.

Напомним, что при радикальной стационарной полимеризации на начальной стадии степень полимеризации от времени не зависит.

1.7.2. Сополиконденсация

С помощью процесса поликонденсации возможно получение сополимеров, как, например, в случае реакции в смеси диамина с двумя различными двухосновными кислотами или двухосновной кислоты с двумя гликолями и т. д. В общем виде такие процессы можно представить схемой:

$$X\text{–}R\text{–}X + Y\text{–}R''\text{–}Y \xrightarrow{k_1} X\text{–}R\text{–}R''\text{–}Y + XY.$$

$$X\text{–}R'\text{–}X + Y\text{–}R''\text{–}Y \xrightarrow{k_2} X\text{–}R'\text{–}R''\text{–}Y + XY.$$

Скорость этих реакций пропорциональна концентрации функциональных групп R'–X, R''–Y, R–X и определяется уравнениями:

$$-\frac{d[R-X]}{dt} = k_1[R-X]\cdot[R''-Y];$$

$$-\frac{d[R'-X]}{dt} = k_2[R'-X]\cdot[R''-Y].$$

При делении этих выражений друг на друга получим:

$$\frac{d[R-X]}{d[R'-X]} = \frac{k_1[R-X]}{k_2[R'-X]} = \alpha\frac{[R-X]}{[R'-X]}; \qquad \alpha = \frac{k_1}{k_2}.$$

Это дифференциальное уравнение зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, оно показывает, что составы сополимера и исходной смеси совпадают, только если α=1. Расчет состава

сополимера проводится с помощью интегральной формы уравнения (аналогично сополимеризации виниловых мономеров).

Получаемые при сополиконденсации макромолекулы построены из остатков всех компонентов реакционной смеси. Взаимное чередование мономерных остатков носит случайный характер и зависит от взятого соотношения мономеров, от их относительной активности в данной реакции и от условий поликонденсации.

Образование трехмерных сеток внешне выражается в том, что через определенное время после начала поликонденсации, зависящее от природы мономеров и условий реакции, происходит внезапное разделение смеси на две части: нерастворимый гель и растворимый золь, который может быть отделен от геля путем экстракции растворителями. Этот момент называется точкой гелеобразования.

1.7.3. Неравновесная поликонденсация

Некоторые процессы неравновесной конденсации протекают сравнительно медленно при высоких температурах (реакция дихлорэтана с металлическим натрием), однако наиболее характерны низкотемпературные быстрые реакции, приводящие к образованию полимеров с очень большой молекулярной массой. Мономерами при этом служат хлорангидриды (реже ангидриды) многоосновных кислот и полифункциональные соединения с подвижными атомами водорода (гликоли, диамины и др.). Высокая скорость и необратимость таких реакций обусловлены присутствием в реакционной смеси основания, мгновенно нейтрализующего выделяющийся хлороводород:

$$n\mathrm{ClCO}–R–\mathrm{COCl} + n\mathrm{HO}–R'–\mathrm{OH} \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathrm{H}–[\mathrm{O}–\mathrm{R}'–\mathrm{OOC}–\mathrm{R}–\mathrm{CO}]_n + 2n\mathrm{HCl}.$$

В связи с этим поликонденсация часто протекает в диффузионной области, т. е. общая скорость реакции лимитируется диффузионными процессами, идущими медленнее самой реакции.

Быструю неравновесную поликонденсацию можно проводить на поверхности раздела фаз, например, на поверхности, разделяющей раствор хлорангидрида в несмешивающемся с водой растворителе и водный раствор второго мономера, к которому добавлено основание. На поверхности раздела двух фаз практически мгновенно даже при комнатной температуре возникает пленка полимера, после чего реакция протекает очень медленно. Если непрерывно удалять пленку, отделяющую хлорангидрид от другого мономера, реакция будет продолжаться до исчерпания мономера. При перемешивании реакционной смеси полимер получается в виде порошка, а в случае подачи струи одного компонента в раствор второго в виде волокна. Подобный процесс синтеза полимера с одновременным формованием волокна является в какой-то степени подражанием природе, где образование волокнистых веществ и придание им структуры и формы происходят параллельно, как составные части процесса химического формования. Метод межфазной поликонденсации позволяет синтезировать полимеры, которые трудно или невозможно получить обычными методами, например, термостойкие волокнистые материалы.

Важную роль при межфазной поликонденсации играют скорость обновления поверхности путем перемешивания и наличие эмульгаторов, гидролиз хлорангидридов, ускоряющийся с повышением температуры и pH водной фазы, природа растворителя, от которой зависит набухаемость полимера и распределение реагирующих веществ между фазами. Поверхность раздела фаз выполняет, по-видимому, роль матрицы, где реагирующие молекулы мономера приобретают расположение, необходимое для синтеза.

Большая молекулярная масса получаемых полимеров, вероятно, обусловлена тем, что макромолекулы, пока они сравнительно невелики, остаются в растворе и продолжают расти. Только после достижения достаточно больших размеров они переходят в осадок.

1.8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

1.8.1. Типы химических реакций полимеров

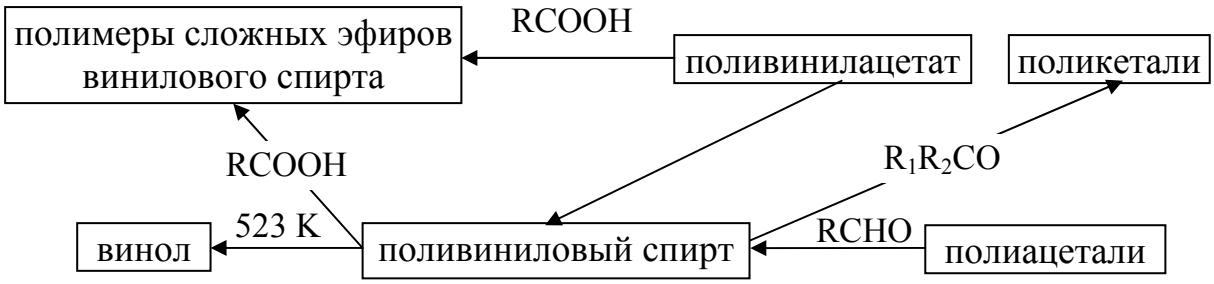
Различают три типа химических реакций полимеров: реакции без изменения степени полимеризации (полимераналогичные превращения); реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (структурирование, блок- и привитая сополимеризация) и к ее уменьшению (разрыв цепи при деструкции полимера).

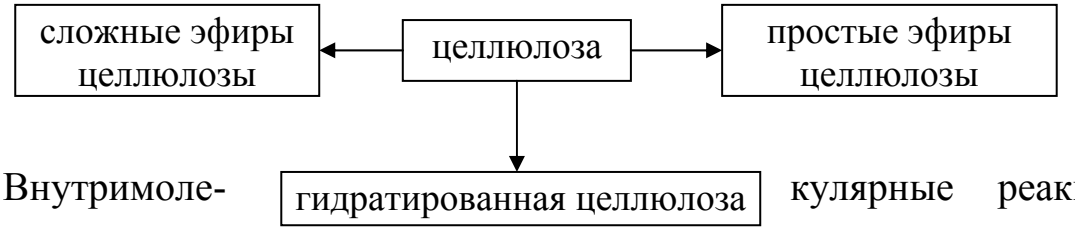
Реакционная способность функциональных групп макромолекул часто не отличается от реакционной способности таких же групп низкомолекулярных соединений (принцип равной реакционной способности П. Флори), поэтому с химической точки зрения функциональные классы высокомолекулярных соединений те же, что и низкомолекулярных (например, полиспирты, поликислоты и т.п.). Однако часто реакционная способность низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений различается, что связано с цепным строением макромолекул.

Для полимеров возможны реакции, не имеющие аналогов в химии низкомолекулярных соединений (цепная деполимеризация, внутримолекулярные реакции). Специфика полимеров также состоит в том, что скорость, а иногда и механизм реакций зависят от конфигурации и природы звеньев, соседних с реагирующим звеном. Соответствующие эффекты называются конфигурационными. К конфигурационным эффектам, в частности, относится так называемый эффект соседа. Так, скорость гидролиза эфирных групп поливинилацетата и полиметилметакрилата зависит от микротактичности исходных полимеров, что объясняется неодинаковыми стерическими условиями реакции гидролиза, протекающей в изо- и синдиотактических последовательностях звеньев. В ходе реакции окружение функциональных

групп изменяется, вследствие чего их реакционная способность тоже может измениться.

Химия полимераналогичных превращений довольно ограниченного набора исходных базовых полимеров в значительной степени обусловливает многообразие существующих в настоящее время полимерных материалов. В качестве примеров могут быть приведены полимераналогичные превращения поливинилового спирта и целлюлозы:



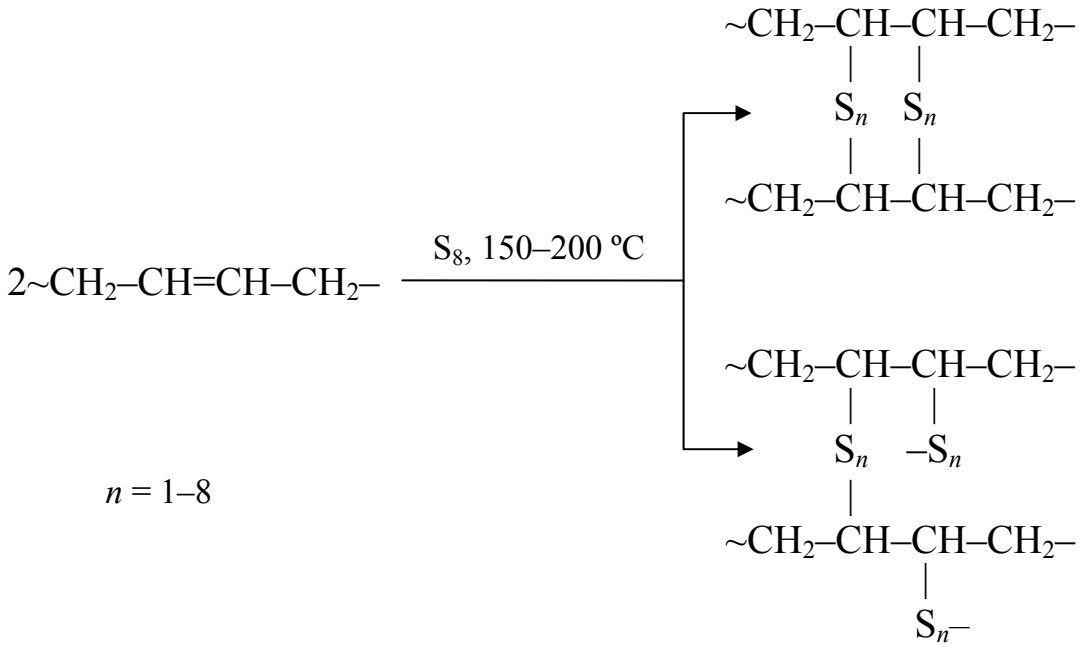


Внутримолекулярные реакции не приводят к изменению степени полимеризации полимера, однако они вызывают изменение скелета основной цепи, как, например, при циклизации полиакрилонитрила.

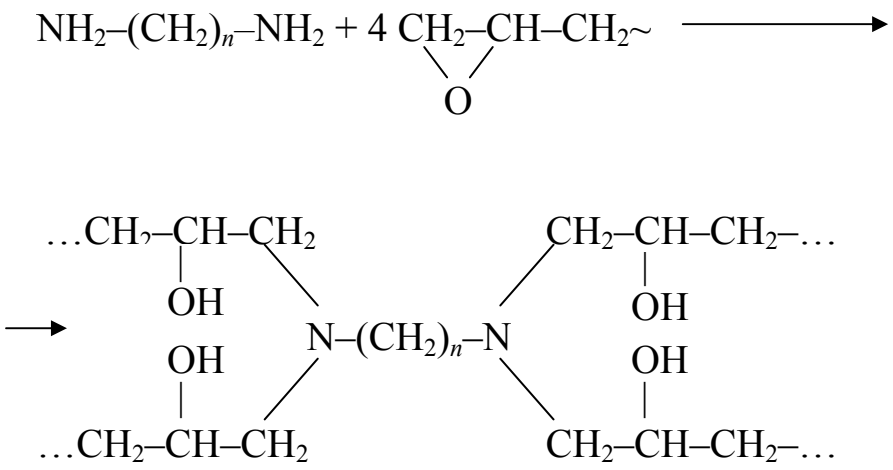
К увеличению степени полимеризации макромолекул приводят реакции их сшивки, привитой и блок-сополимеризации. Реакция сшивки макромолекул твердого полимера называется реакцией структурирования, поскольку в этом случае образуется трехмерная сетка, или структура, химических связей. Реакция сшивки макромолекул

жидкого полимера или олигомера является реакцией отверждения, так как приводит к потере текучести системы.

Наиболее известными реакциями сшивки, имеющими практическое значение, являются реакция структурирования, или вулканизации каучуков, и реакция отверждения эпоксидных смол. Вулканизация диеновых каучуков, приводящая к превращению каучука в резину, основана на использовании серы, при этом сшивки макромолекул представляют собой полисульфидные цепочки:



Структурирование также может быть осуществлено путем γ-облучения или с помощью пероксидных инициаторов. При этом сшивка происходит в результате рекомбинации радикалов, образующихся при воздействии γ-квантов или первичных радикалов на макромолекулы. Реакция отверждения эпоксидных смол происходит в результате их взаимодействия с соединениями, содержащими две или более функциональные группы, способные к присоединению к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины). Наиболее распространенный отвердитель — полиэтиленполиамин:



Реакции привитой и блок-сополимеризации инициируются радикальным или ионным центрами, связанными с макромолекулами. Когда активные макромолекулы возникают в среде другого мономера, образуются сополимеры. Если активные центры удалены от конца цепи, то в результате инициированной ими полимеризации мономера образуются привитые сополимеры:

$$\sim AA^{\cdot}AA\sim + nB \rightarrow \sim AAAA\sim \begin{array}{c} | \\ B \\ | \\ B \\ | \\ B\sim. \end{array}$$

Если активные центры находятся на конце цепи, то в присутствии мономера получаются блок-сополимеры:

$$\sim AA^{\cdot}\sim + nB \rightarrow \sim AABBB\sim.$$

Активные центры могут сохраняться после синтеза исходного полимера, как, например, у «живых» полимеров, получаемых анионной полимеризацией. Активные центры радикальной природы образуются при передаче цепи на полимер, воздействии γ-излучения, распаде пероксидных и гидропероксидных групп, связанных с макромолекулами.

При эксплуатации или хранении полимеры стареют, что проявляется в неблагоприятном изменении их свойств. Старение полимеров может быть следствием как физических процессов, например, самопроизвольной кристаллизации или «выпотевания» пластификатора, так и химических, среди которых наибольшее значение имеют структурирование и деструкция. Деструкция может протекать в результате разрыва или распада основной цепи (деполимеризация), а также отщепления или разрушения заместителей. Различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция протекает под действием тепла, света, излучений высокой энергии, при механическом воздействии и соответственно называется термической, фотохимической, радиационной, механохимической деструкцией.

Термическая деструкция полимеров протекает при высоких температурах в инертной атмосфере или в вакууме. Термический распад наименее термостойких полимеров — поливинилхлорида и полиметилметакрилата — начинается при 150 и 220 ^{o}C, а наиболее стойких — полисилоксана, политетрафторэтилена и полиимида — при 300, 400 и 450 ^{o}C соответственно. В большинстве случаев термический распад полимеров протекает как цепной радикальный процесс. Инициирование термического распада осуществляется за счет разрыва слабых химических связей (например, аллильных или пероксидных) и повторяющихся химических связей основной цепи. Поэтому термический распад большинства полимеров идет в две стадии, протекающие при разных температурах и с разными энергиями активации. Основная масса полимера, как правило, распадается на второй стадии.

Механодеструкция (разрыв макромолекул при действии больших механических напряжений) является специфической реакцией полимеров и связана с их цепным строением и относительно малой подвижностью макромолекул. Механодеструкция полимеров по меха-

низму близка к термодеструкции, и ее можно рассматривать как термическую деструкцию, активированную механическим напряжением, поскольку действие механических сил приводит к уменьшению прочности химических связей. В современной теории механической прочности полимерных материалов использованы представления о ведущей роли механодеструкции при механическом разрушении полимеров.

Наибольшее значение имеют термоокислительная и фотоокислительная деструкции. Термоокислительная деструкция может привести к быстрому разрушению полимера в процессе переработки или эксплуатации при повышенной температуре. Это цепной радикальный процесс, включающий стадии окисления и термического распада макромолекул. Окисление полимеров, содержащих связи С–Н, протекает аналогично цепному радикальному окислению углеводородов со стадиями инициирования, развития и обрыва кинетической цепи. Инициаторами обычно выступают радикалы, образующиеся в результате распада и превращения примесей (инициатор, оставшийся после синтеза, окисленные фрагменты макромолекул, ионы катализатора). Реакция развития цепи заключается во взаимодействии алкильных радикалов с молекулой кислорода, что приводит к образованию гидропероксидов. Распад гидропероксидов может проходить различным образом, но в любом случае приводит к дополнительному образованию свободных радикалов. Скорость окисления при этом увеличивается, и процесс приобретает автокаталитический характер. Разрыв цепей происходит вследствие разложения срединных алкоксильных радикалов, образовавшихся при распаде пероксидных групп, при этом возникают концевые алкильные радикалы. Их реакции наряду с реакциями срединных и пероксидных радикалов приводят к образованию продуктов, характерных для термического распада полимера — мономера, углеводородов и воды.

Фотоокислительная деструкция и фотодеструкция вызывают ухудшение свойств полимера при его эксплуатации в условиях естественного освещения. Эти виды деструкции можно рассматривать как окислительную деструкцию, инициируемую радикалами, возникающими при воздействии ультрафиолетового и видимого излучения на полимер. Если полимер содержит хромофорные группы — группы, поглощающие свет в указанных областях спектра, — то при поглощении фотона эти группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые фотохимические реакции распада, деполимеризации, изомеризации и др. Фотостарению под действием естественного освещения подвергаются практически все полимеры, так как в составе случайных примесей всегда содержатся хромофорные группы. Наиболее часто встречаются карбонильные и ароматические хромофоры.

С точки зрения старения процесс фотодеструкции нежелателен. Однако в некоторых случаях фотодеструкция полимеров используется с практическими целями. Примерами являются саморазлагающиеся упаковочные полимерные материалы, а также использование фотохимических процессов сшивания и деструкции фоторезистивных слоев при изготовлении электронных микросхем методом фотолитографии.

Химическая деструкция полимеров вызывается действием кислот, щелочей, воды, кислорода и других химических агентов. В реальных условиях деструкция обычно является результатом совместного действия нескольких факторов, что, как правило, приводит к увеличению скорости процесса. Очень распространенным видом химической деструкции является гидролитическая деструкция, играющая большую роль в процессах переработки и усвоения продуктов

питания живыми организмами. Гидролитическая деструкция приводит к разрыву связей основной цепи по случайному закону; она катализируется ионами H^+ или OH^-. Этому виду деструкции подвержены гетероцепные полимеры — полиэфиры, полиамиды (белки), полиацетали, полисахариды. Реакция гидролитической деструкции обратна реакции поликонденсации.

Поскольку наиболее интенсивно процессы разрушения полимеров протекают в результате термо- и фотоокислительной деструкции, необходимо предотвращение этих реакций с помощью ингибиторов (стабилизаторов). В качестве ингибиторов окисления (антиоксидантов) используются соединения, относящиеся к вторичным ароматическим аминам, фенолам, бисфенолам, фенолсульфидам. Молекулы ингибиторов обрывают кинетические цепи окисления, реагируя с пероксидными радикалами с образованием малореакционноспособных частиц. Как фотостабилизаторы применяют соединения, отражающие или поглощающие ультрафиолетовое излучение. К первым относятся неорганические пигменты, прежде всего оксиды металлов, например, оксид цинка. Широко применяемый органический стабилизатор — фенилсалицилат (салол). Стабилизаторы могут также принимать энергию возбуждения от макромолекулы и таким образом предохранять ее от разрушения.

1.8.2. Химические формулы некоторых наиболее распространенных полимеров

Рассмотрим химическое строение ряда наиболее часто используемых полимеров и попытаемся предварительно в самых общих чертах соотнести его с некоторыми физическими свойствами, присущими этим полимерам.

1. *Полиэтилен*: $(–CH_2–CH_2–)_n$

— имеет наиболее простое химическое строение. Это один из так называемых “крупнотоннажных” полимеров (по объему произ-

водства). Полиэтилен проявляет даже при комнатной температуре большие обратимые деформации. Плотность его может изменяться от 0,85 г/см^3 (полностью аморфный образец) до 1,0 г/см^3 (полностью кристаллический образец, который реально получить удается только в лабораторных условиях). Прочность этого полимера (если он не произведен или обработан специальным образом — например, путем ориентационной вытяжки) — сравнительно невысока. Температура плавления кристаллического полиэтилена (в зависимости от типа кристаллической структуры) заключена в интервале 110–140 °С. Температура стеклования полностью аморфного полимера, по-видимому, равна –80 °С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (с молекулярной массой более 10^6) применяется в имплантационной хирургии.

2. *Полипропилен*: $(–CH_2–CH(CH_3)–)_n$

— отличается от полиэтилена тем, что один атом водорода замещен метильной группой. Прочность при растяжении этого полимера в среднем несколько выше, чем у полиэтилена. Температуры стеклования и плавления также выше: $\rho = 0{,}92–0{,}93$ г/см^3, $T_{пл} = 172$ °С, $T_{ст} = –10…–20$ °С. Использование: пленки, трубы. Применяется в медицине.

3. *Полиизобутилен*: $(–CH_2–C(CH_3)_2–)_n$

— отличается по своему химическому строению от полипропилена тем, что в повторяющемся звене вместо одной содержатся две метильные группы. Однако по физическим свойствам это значительно отличающийся от полипропилена аморфный полимер. Например, при комнатной температуре он находится в высокоэластическом состоянии и легко изменяет свою форму даже под действием собственного веса, $\rho = 0{,}91–0{,}93$ г/см^{3,} $T_{ст} = –65$ °С. Используется в производстве электроизоляции, водостстойких тканей, в качестве клея.

4. *Поливинилхлорид*: $(–CH_2–CHCl–)_n$

— типичный полимер винилового ряда. Он отличается от полиэтилена тем, что в повторяющемся звене вместо одного из атомов водорода содержится атом хлора. Это отличие приводит к появлению совершенно иного полимера, более прочного, имеющего значительно более высокую температуру стеклования (80 ºС). $\rho = 1{,}35–1{,}43$ г/см^3, преимущественно аморфный. Использование: линолеум, пленки. Применяется в медицине.

5. *Полистирол*: $(–CH_2–CH(C_6H_5)–)_n$

— также является полимером винилового ряда и отличается от поливинилхлорида лишь типом заместителя в винильной группе (вместо атома хлора — фенильный радикал). Это прозрачный, прочный (≈ 50 МПа) и сравнительно хрупкий аморфный полимер, температура стеклования которого равна 100 °С, плотность $\rho = 1{,}05$ г/см^3. Изотактический полистирол кристаллизуется.

6. *Полиметилметакрилат*: $(–CH_2–C(CH_3)(C(O)OCH_3)–)_n$

— высоко прозрачный аморфный полимер высокой прочности (≈ 70 МПа), известный в обиходе как «оргстекло», $\rho = 1{,}2$ г/см^3. Конструкционный материал. Температура стеклования аморфного полиметилметакрилата ≈100 °С. Широко применяется в медицине.

7. *Политетрафторэтилен* («тефлон», «фторопласт»):

$(–CF_2–CF_2–)_n$

— имеет высокую для полимера плотность — от 2,0 г/см^3 (полностью аморфный образец) до 2,3 г/см^3 (полностью кристаллический). Этот полимер отличается исключительно высокой химической стойкостью, имеет высокую температуру плавления (327 °С) и низкую температуру стеклования (≈ –100 °С). Политетрафторэтилен уже при комнатной температуре обладает «хладотекучестью»: он легко деформируется под действием даже небольшой нагрузки. Такое поведение типично для некоторых низкомолекулярных веществ, так

называемых «пластичных кристаллов». Политетрафорэтилен — один из лучших диэлектриков, имеет высокую диэлектрическую прочность и наименьший тангенс угла диэлектрических потерь.

8. *Политрифторхлорэтилен*: $(–CF_2–CFCl–)_n$

— отличается от политетрафторэтилена тем, что один из атомов фтора в повторяющемся звене заменен атомом хлора. Такая замена приводит к резкому снижению температуры плавления (до 220 °С), возрастанию диэлектрических потерь, повышению механической прочности. Степень кристалличности этого полимера может изменяться от 0 до 80 %.

9. *Поливиниловый спирт*: $(–CH_2–CHOH–)_n$

— представляет собой кристаллический полимер, который используется для получения волокон и пленок. ρ = 1,2–1,3 г/см^3.

10. *Поликапроамид («капрон»)*: $(–NH–(CH_2)_5–C(O)–)_n$

— является представителем класса полиамидов. Этот кристаллический полимер (степень кристалличности 50–60 %), обладающий высокой прочностью, широко используется для получения пленок и волокон, в том числе и для медицинских применений.

Из рассмотренных примеров видно, что даже небольшое изменение в химической формуле повторяющегося звена приводит к существенному изменению физических свойств полимеров. Казалось бы, такое различие физических свойств у разных полимеров может сделать невозможным описание этих свойств с позиций единой физической теории. Однако существуют, по крайней мере, две области, в которых физические свойства полимеров могут быть описаны с единой точки зрения в рамках единой физической теории.

Во-первых, при низких температурах можно описать физические свойства как кристаллических, так и аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, используя идеи и представления современной физики твердого тела.

Во-вторых, поведение полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, может быть описано в рамках представлений статистической физики и термодинамики.

Хронологически раньше была разработана статистическая физика полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, которая позволила объяснить наиболее важную и специфическую особенность полимеров — способность испытывать большие обратимые деформации. Это оказалось возможным сделать в силу того, что у разных по химическому строению полимеров имеется одна общая особенность — в высокоэластическом состоянии у всех полимеров существует внутреннее вращение отдельных звеньев макромолекул относительно друг друга.

Следует заметить при этом, что использование основных представлений и математического аппарата статистической физики для описания полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, возможно в первую очередь благодаря тому, что полимерные молекулы состоят из очень большого числа одинаковых повторяющихся звеньев.

1.9. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исходными веществами для производства изделий из термопластмасс обычно являются полимерные порошки, гранулы, и пасты, а также жидкости, которые могут представлять собой расплавленные полимеры, полимерные эмульсии, олигомеры или мономеры. Конечный полимерный продукт может быть получен либо прямым превращением мономера в полимер, либо путем перевода полимерного вещества в полуфабрикат в виде пластин, трубок, прутков с последующей обработкой.

Практически все перечисленные процессы включают в себя стадию нагрева, в результате которого пластмасса находится в размягченном состоянии. Такие полужидкие пластмассы обладают, как правило, большой вязкостью. Поэтому необходимы усилия для заливки их в формы или пресс-формы. Чтобы изготовляемое изделие сохраняло требуемую форму, его необходимо охладить до извлечения. Наиболее часто для производства изделий из полимеров используют методы инжекционного формования, экструзии и каландрирования.

Инжекционное формование применяется для большинства видов термопластиков. Гранулы полимера разогревают в цилиндре до определенной температуры, при которой материал размягчается до такой степени, что может достаточно свободно течь. Затем под давлением его вводят в форму. Для каждого материала подбирают свою температуру и давление. Температуры заливаемого полимера и формы должны быть одинаковы или, по крайней мере, достаточно близки. Температура разогрева ограничивается с одной стороны достаточностью размягчения, а с другой стороны началом разложения полимера. Давление определяется вязкостью полимера, которая зависит от молекулярной массы, а также температурой плавления, скоростью заливки и геометрией формы.

Скорость охлаждения полимера в форме имеет принципиальное значение. С одной стороны, большая скорость означает более короткий цикл, и большую производительность, с другой стороны, регулирование скорости позволяет выбрать оптимальный режим с точки зрения физико-механических характеристик изделия. Известно, что, чем медленнее происходит охлаждение, тем более высокая степень кристаллизации достигается (у кристаллизующихся полимеров). Степень кристаллизации полиэтилена высокого давления может меняться на 10 % в зависимости от скорости охлаждения.

Большое значение имеет также равномерность охлаждения. Если одна часть изделия охлаждается быстрее, чем другая, например, вследствие разной толщины стенок, тогда степень кристалличности будет различной в различных частях изделия, а, значит, различной будет и усадка, т. е. изделие может покоробиться, а также может возникнуть неконтролируемый градиент физико-механических характеристик. Частично эта проблема может быть преодолена путем рекристаллизации после формования, когда кристаллическая структура изменяется в ходе отжига.

В процессе формования на полимер может быть оказано еще одно воздействие — ориентация молекул. В момент, когда полимер подается в форму, скорость движения материала у стенок ниже, чем в центре потока, что вызвано вязким сцеплением. Возникающий градиент скорости приведет к изменению конформации макромолекулы, так как один ее конец может находиться в области с низкой скоростью движения, а другой в середине потока. В результате этого часть молекул может оказаться ориентированной в направлении потока, что приведет в свою очередь к появлению анизотропии свойств материала.

Экструзия в принципе схожа с формованием, но имеет одно важное отличие: это непрерывный процесс, в котором расплавленный материал продавливается из нагревательного цилиндра через фильеру заданной формы. Продукт получается в виде изделия с постоянным поперечным сечением. Это могут быть трубы, стержни, пленка, волокна. Таким способом изготовляют полуфабрикаты, которые требуют дальнейшей обработки.

Простейший вид экструзионных машин — одновинтовой экструдер. Исходный материал заполняет цилиндр с вращающимся экструзионным винтом — шнеком. Шнек проталкивает массу в барабан, где

она размягчается и гомогенизируется под давлением. Затем масса продавливается через фильеру для придания ей необходимой геометрической формы. В случаях, когда пластмасса плохо поддается такой переработке, используется другая разновидность экструзии: материал поступает в форму в результате выталкивания винтом с поступательно ходящим поршнем. Эта технология применяется для термостойких смол, которые имеют плохую текучесть, а также для некоторых высокомолекулярных полимеров, как, например, полиэтилен.

Каландрирование — это способ производства, применяемый для изготовления пленки путем прокатывания размягченного материала между двумя валками. Каландрирование применяют чаще всего в тех случаях, когда недопустимы высокие температуры формования из-за опасности термодеструкции материала, например, при производстве пленки из поливинилхлорида.

Необходимо отметить, что каландрируемый материал, проходя через зазор между валками, подвергается интенсивной деформации сдвига. При этом вследствие развития значительной высокоэластической деформации в материале возникают высокие нормальные напряжения, ориентированные в направлении его движения. Поскольку скорость приема каландрированного листа обычно равна окружной скорости валков (или превышает ее), возникающие вследствие нормальных напряжений продольные деформации не успевают релаксировать и «фиксируются» в изделии. Продольная ориентация обуславливает заметную анизотропию свойств изделия (так называемый, каландровый эффект). Ориентацию каландрированных листов можно ликвидировать, выдерживая их в свободном состоянии в течение нескольких часов при температуре 50–60 ºС. Каландровый эффект можно уменьшить применением высоких температур каландрирования.

2. ФИЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

2.1. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Взаимосвязь между физическими свойствами и химическим строением полимеров очень сложна. Для понимания этой связи необходимо, прежде всего, рассмотреть такое понятие, как гибкость макромолекулы или гибкость цепи полимера.

Вплоть до 1934 г. существовало представление о макромолекулах, как об очень длинных жестких палочках. С точки зрения этих представлений невозможно было объяснить ряд очень важных свойств полимерных материалов. Поэтому, например, для объяснения способности каучука к очень большим обратимым деформациям, выдвигалась гипотеза о спиралевидной форме его макромолекулы, которая при приложении нагрузки распрямляется, а при снятии снова сворачивается в спираль.

Эти представления не были научно обоснованы.

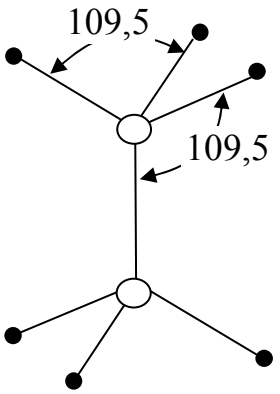
Правильное представление о форме макромолекулы появилось в связи с открытием особого вида теплового движения — внутреннего вращения отдельных частей молекулы относительно друг друга.

2.1.1. Внутреннее вращение в молекулах

Рассмотрим явление внутреннего вращения на примере простых органических соединений: этана и его производных.

В молекуле этана атомы углерода связаны с атомами водорода ковалентными связями (σ-связями). Это обусловливает тетраэдрическое расположение заместителей, причем угол между направлением σ-связей (валентный угол) составляет 109°28′. Схематическое изображение молекулы этана представлено на рис. 2.1.

Рис. 2.1.Схематическое изображение молекулы этана: ○ — атомы углерода, ● — атомы водорода



Еще в 1875 г. голландский химик Вант-Гофф высказал предположение о возможности неограниченного свободного вращения обеих метильных групп вокруг направления соединяющей их химической связи. Такое вращение одной части молекулы относительно другой получило название внутреннего вращения в молекуле. Свободное вращение — это вращение без изменения 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 одинаковой, т. е. 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 определенная величина потенциальной энергии молекулы, которая определяется всеми взаимодействиями между атомами, электронами и ядрами.

При повороте группы CH_3 молекулы этана вокруг линии, соединяющей атомы углерода, изменяется потенциальная энергия $U = f(\varphi)$, где φ — угол поворота.

Предположим, что при расположении атомов в молекуле этана так, как это показано на рис. 2.2*а*, величина потенциальной энергии

молекулы равна U_1. Чтобы перейти в новое положение, предельно отличное от данного, одна CH_3 группа должна повернуться относительно другой на 60° (рис. 2.2*б*).

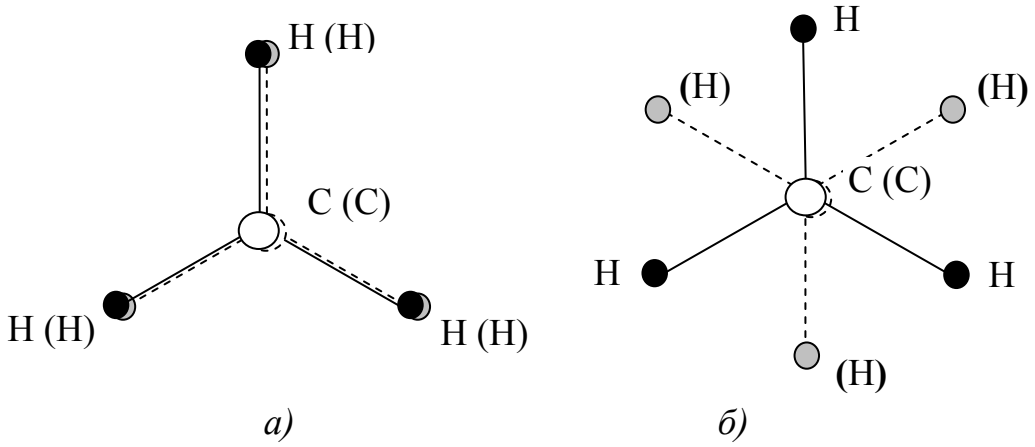


Рис. 2.2. Цис- (*а*) и транс- (*б*) формы молекулы этана (вид сверху вдоль оси С–С)

Этому новому расположению соответствует значение потенциальной энергии, равное U_2. При следующем повороте CH_3 группы на 60° молекула снова воспроизводит положение, представленное на рис. 2.2*а*.

Из геометрических соображений ясно, что различные положения одной метильной группы относительно другой энергетически не равноценны, т. е. $U_1 \neq U_2$. Самым невыгодным является положение, при котором атомы водорода двух метильных групп располагаются точно друг над другом так, как это показано на рис. 2.2*а*, 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*б*.

Если принять относительную потенциальную энергию молекулы при расположении атомов, отвечающем рис. 2.2*б*, равной 0, то потенциальная энергия, соответствующая модели рис. 2.2*а*, имеет макси-

мальное значение. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота φ метильной группы представлена на рис. 2.3.

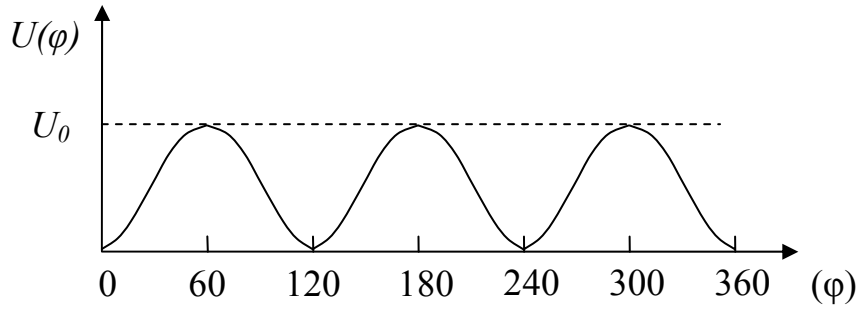


Рис. 2.3. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота φ метильной группы

Для молекул меньшей степени симметрии по сравнению с молекулой этана, таких как н-бутан ($CH_2(CH_3)$–$CH_2(CH_3)$) или дихлорэтан CH_2Cl–CH_2Cl, кривая $U = f(\varphi)$ имеет более сложную форму (рис. 2.4).

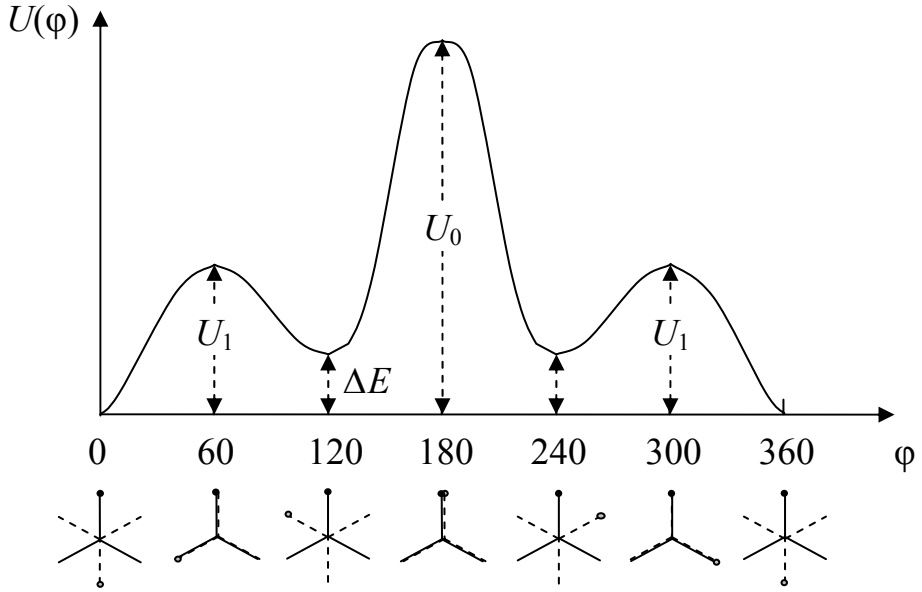


Рис. 2.4. Зависимость потенциальной энергии молекулы 1,2-дихлорэтана от величины угла поворота хлорметильных групп друг относительно друга

На этой кривой имеется три минимума, отвечающих углам φ = 0, 120 и 240°, но глубина этих минимумов неодинакова (внизу рисунка схематически изображены проекции молекулы соответствующие разному расположению атомов хлора и водорода в пространстве; жирные точки — атомы хлора)

Самый глубокий минимум соответствует плоской, так называемой, транс-форме, которая обладает центром симметрии. Два других минимума соответствуют скошенным формам, или гош-формам. Они получаются из транс-формы поворотом на ± 120° и являются зеркальным отображением друг друга. Энергии двух гош-форм одинаковы и превышают энергию транс-формы примерно на 2–3,3 кДж/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.

Вследствие наличия потенциального барьера, вращение групп в молекуле 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 (горб) возможен только в том случае, если кинетическая энергия молекулы превышает величину потенциального барьера.

При небольшом запасе кинетической энергии группы молекулы не могут выйти из положений, соответствующих минимуму потенциальной энергии (они как бы задерживаются в этих положениях). В том случае вращения не происходит, группы молекул 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 одинарной связи C–C, но и вокруг направления связей C–O,O–N, Si–O, и других, причем величина потенциального барьера вращения обычно обусловливается взаимодействием атомов, химически не связанных друг с другом, но связанных с атомами, образующими связь, вокруг которой происходит вращение.

Величины потенциальных барьеров U_0 рассчитаны на основе термодинамических свойств газов, т. е. для изолированных молекул. Приведенные ниже в табл. 2.1 значения U_0 показывают, что для большинства органических соединений величина потенциального барьера вращения составляет 4–18 кДж/моль:

Таблица 2.1

Соединение		U_0, кДж/моль
$H_3C–CH_3$	(этан)	11,7
$H_3C–C_2H_5$	(пропан)	14,2
$H_3C–CH=CH_2$	(пропилен)	8,2
$H_3C–CH(CH_3)_2$	(изобутан)	16,3
$H_3C–C(CH_3)_3$	(пентан)	18,4
$H_3C–CF_3$	(трифторбутан)	15,5
$H_3C–OH$	(метанол)	4,5
$H_3C–SH$	(метилмеркаптан)	4,5
$H_3C–NH_2$	(метиламин)	7,9
$H_3C–SiH_3$	(метилсилан)	7,1
$F_3C–CF_3$	(перфторэтан)	18,2

Для молекулы этана потенциальный барьер сравнительно невелик, и при комнатной температуре кинетическая энергия достаточна для осуществления свободного вращения ($кT \approx 2{,}4$ кДж/моль). Поэтому этан фактически представляет собой смесь молекул, атомы которых могут занимать различное пространственное положение. 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 в присутствии атомов хлора или фтора, расположенных несимметрично. Эти значения понижаются, если рядом с одинарной связью, вокруг направления которой происходит вращение, находится двойная связь (смотри, например, бутан и бутилен). Потенциальные барьеры вращения вокруг связей C–O, C–S, C–Si, и C–N сравнительно невелики.

2.1.2. Конфигурация и конформация молекул

Молекула любого вещества имеет химическое строение, которому соответствует строго определенное пространственное расположение атомов — определенная конфигурация. На рис. 2.5 схематически изображена конфигурация молекулы этилена:

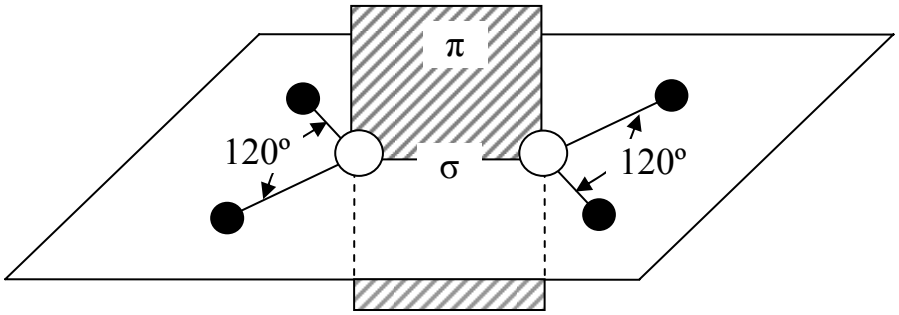


Рис. 2.5. Конфигурация молекулы этилена

Двойная связь осуществляется двумя парами электронов, принадлежащими связываемым углеродным атомам. Одна пара электронов образует обычную ковалентную σ-связь, вторая пара — так называемую π-связь. Особая конфигурация электронного облака π-связи обусловливает фиксированное направление остальных четырех кова-

лентных σ-связей при двух углеродных атомах. Эти связи расположены в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга и относительно направления σ-связи между атомами углерода, связанными двойной связью.

Соединения с двойной связью, в которых атомы углерода имеют два разных заместителя, обладают пространственной изомерией (стереоизомерией), обусловленной различным расположением заместителей относительно двойной связи. Это, упоминавшаяся выше цис-транс-изомерия.

Цис-транс-изомеры имеют разные физические и химические свойства:

цис-дихлорэтилен — полярный, $T_{кип}$ = 48 °С,

транс-дихлорэтилен — неполярный, $T_{кип}$ = 60 °С.

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 обусловлено очень быстро происходящим внутренним вращением групп относительно друг друга. Однако если потенциальные барьеры достаточно велики, то даже для насыщенных соединений оказывается возможным выделить молекулы с определенной пространственной конфигурацией.

Вокруг двойной связи также может происходить вращение отдельных групп, но для его осуществления необходимо разорвать π-связь, что, естественно, требует большой 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.

Таким образом, повороты одной части молекулы относительно другой могут сопровождаться и не сопровождаться разрывом химиче-

ских 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, или поворотными изомерами.

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

Рассмотрим изолированную цепь, в которой атомы углерода связаны только σ-связями. Вследствие теплового движения, каждое звено может вращаться относительно соседнего звена. Предположим, что валентные углы в цепи не фиксированы и вращение вокруг σ-связей является свободным. Такая модельная цепь называется свободно сочлененной. Очевидно, что звенья свободно сочлененной цепи могут принимать в пространстве произвольное положение, независимо от положения соседних звеньев. Такая цепь может принимать любые конформации, т. е. является предельно гибкой (рис. 2.6).

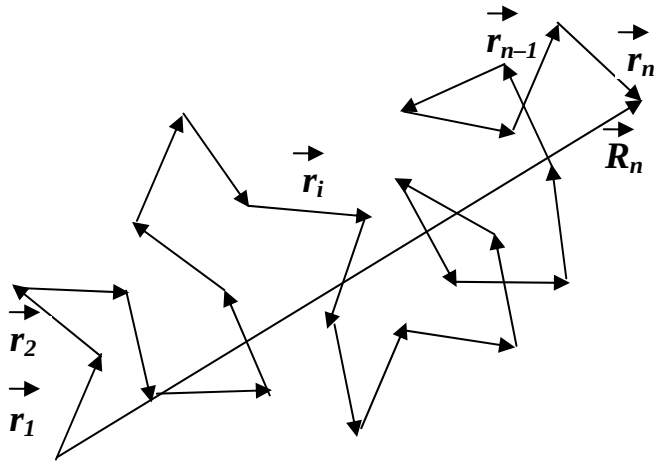


Рис. 2.6. Конформация свободно сочлененной цепи

Как уже упоминалось выше, в реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, которая при вращении может изменяться лишь незначительно. В цепи с фиксированным значением валентных углов положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. Поэтому, даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться.

С.Е. Бреслер и Я.И. Френкель показали, что 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).

Межмолекулярным принято называть взаимодействие между молекулами, химически не реагирующими друг с другом. Существует и внутримолекулярное взаимодействие, т. е. нехимическое взаимодействие звеньев молекулы. Эти взаимодействия принято делить на ионное, ориентационное, деформационное и дисперсионное. Кроме того, между соседними молекулами, а также между определенными группами одной и той же молекулы могут образовываться и водородные связи.

Ионное взаимодействие — это электростатическое притяжение или отталкивание заряженных частиц. Энергия ионного взаимодействия убывает обратно пропорционально расстоянию между ионами:

$$U \sim q^2/r,$$

где q — заряд ионов, r — расстояние между ионами. Такое взаимодействие проявляется на достаточно больших расстояниях (дальнодействующие силы).

Ориентационным называется взаимодействие между незаряженными молекулами дипольного строения. Энергия такого взаимодействия описывается формулой:

$$U_{ор} = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kTr^6},$$

где μ_1 и μ_2 дипольные моменты взаимодействующих молекул, r — (здесь и далее) расстояние между взаимодействующими частицами.

Деформационным называется взаимодействие между полярной молекулой и неполярной, поляризующейся в поле диполя. Поляризация проявляется в смещении электронов в неполярной молекуле и образовании так называемого наведенного диполя. Энергия такого взаимодействия записывается в виде:

$$U_{деф} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6},$$

где μ — дипольный момент, α — поляризуемость.

Рассмотренные виды взаимодействия относятся к электростатическому взаимодействию. Однако в отличие от ионного ориентационное и деформационное взаимодействия проявляются только на очень малых расстояниях, так как энергия этих взаимодействий убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами (близкодействующие силы).

Дисперсионное взаимодействие играет основную роль при отсутствии зарядов, дипольных или высших (квадрупольных) электрических моментов у взаимодействующих молекул. Оно существует всегда и связано с взаимодействием мгновенных электрических диполей и квадруполей, возникающих в молекулах вследствие вращательного движения электронов. Дисперсионные силы также относятся к близкодействующим силам, проявляющимся на расстояниях, сравнимых с межатомными (энергия взаимодействия также убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния).

Из всех приведенных выше, единственным видом взаимодействия, зависящим от температуры, является ориентационное. С повышением температуры тепловое движение нарушает ориентацию диполей, а абсолютное значение энергии взаимодействия уменьшается; при бесконечно большой температуре значение энергии становится равным нулю.

Дисперсионное взаимодействие проявляется между любыми молекулами, но у полярных молекул на него накладывается ориентационное взаимодействие. Поэтому общая энергия взаимодействия между полярными молекулами или полярными группами больше, чем между неполярными.

Особым типом взаимодействия, занимающим промежуточное положение между химическим и нехимическим, является взаимодействие атомов, приводящее к образованию водородной связи. Атом водорода имеет значительно меньший объем по сравнению с другими атомами, поэтому его ядро может на очень малое расстояние приблизится к атомам, связанным ковалентной связью. Если при этом атом водорода химически связан с каким-либо электроотрицательным атомом, то при сближении двух молекул до расстояния, на котором становится возможным переход протона, последний притягивается к обоим электроотрицательным атомам сближенных молекул. Такая форма связывания двух атомов разных молекул через водород называется водородной связью (рис. 2.7).

Энергия водородной связи больше энергии ориентационного или дисперсионного взаимодействия примерно в 2–3 раза и составляет ≈20÷40 кДж/моль. Водородную связь способны образовывать группы –OH, –COOH, –NHCO– и другие. Наличием водородных связей между молекулами обусловлена ассоциация молекул в жидком и в парообразном состоянии, увеличение вязкости жидкостей и изменение ряда других свойств веществ.

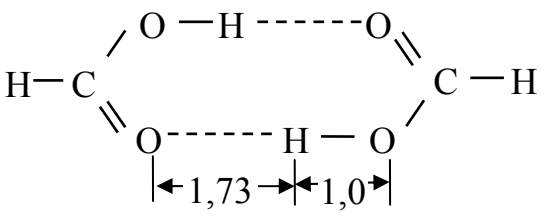


Рис. 2.7. Схема образования водородной связи между двумя молекулами муравьиной кислоты (приведенные на рисунке числа указывают длину ковалентной и водородной связей в ангстремах)

Известны также случая существования устойчивых внутримолекулярных водородных связей атомов одной и той же молекулы (например, в молекулах полиамидов, полиуретанов и др.).

В реальных системах молекулы полимеров окружены другими себе подобными молекулами, поэтому между ними всегда существует тот или иной вид межмолекулярного взаимодействия, который оказывает влияние на степень заторможенности вращения. Однако учет этого взаимодействия является сложной задачей. Поэтому для количественных расчетов ограничиваются учетом только внутримолекулярного взаимодействия химически не связанных между собой атомов и групп одной и той же цепной молекулы полимера. Различают два вида внутримолекулярного взаимодействия:

— взаимодействие ближнего порядка, т. е. взаимодействие атомов и групп, 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 случае, если длинная цепь свернута в клубок. Тогда звенья, разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться, и между ними может возникнуть притяжение или отталкивание.

Торможение свободного вращения вызывается взаимодействием ближнего порядка.

Потенциальная энергия молекулы полимера при конформационном повороте одной части молекулы относительно другой вследствие внутримолекулярного взаимодействия изменяется. Для каждой цепной молекулы можно в принципе построить график зависимости $U = f(\varphi)$. Вид кривой зависит от химического строения полимера. Обычно это кривые сложной формы с несколькими минимумами.

Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией U_1, а другое положение, которое звено принимает в результате теплового движения, энергией U_2, то энергия перехода из одного положения в другое равна разности $\Delta U = U_2 – U_1$ (рис. 2.8).

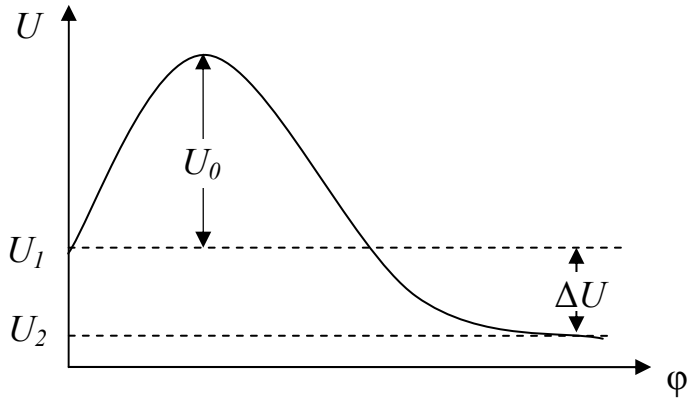


Рис. 2.8. Обобщенный вид изменения потенциальной энергии макромолекулы при повороте звеньев относительно друг друга

Разность энергий ΔU определяет гибкость цепи полимера, реализуемую при термодинамическом равновесии, — термодинамическую гибкость. Термодинамическую гибкость характеризуют отношением среднеквадратичных размеров свернутой в клубок макромолекулы (в θ-растворителе) к размерам клубка при абсолютно свободном вращении звеньев.

Термодинамическая гибкость цепи дает представление о способности цепи к конформационным превращения. Но, кроме способности изгибаться, существенна скорость перехода из одного положения

в другое. Скорость конформационных превращений зависит от соотношения величины активационного или потенциального барьера вращения U_0 и энергии внешних воздействий (тепловое движение, механические или другие силовые поля). Чем больше величина U_0, тем медленнее осуществляются повороты звеньев, тем меньше проявляется гибкость цепи полимера. Гибкость цепи, которая определяется величиной U_0, называется кинетической гибкостью. Термодинамическая и кинетическая гибкость могут не совпадать: при высокой термодинамической гибкости цепи скорость поворотов звеньев может быть невелика, т. е. цепь может вести себя, как жесткая.

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. При этом звенья в пространстве принимают не любые положения, а лишь некоторые, разрешаемые наличием взаимодействия. Таким образом, реальная цепь полимера, вследствие внутримолекулярного взаимодействия, принимает меньшее число конформаций, т. е. она менее гибкая, чем свободно сочлененная цепь, в которой происходит свободное вращение.

Однако если макромолекула не обладает необходимым запасом энергии, то повороты звеньев не происходят, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их крутильных колебаниях относительно положения с минимальной энергией. Эти колебания также обусловливают гибкость цепной макромолекулы; чем они интенсивнее, тем молекула более гибкая.

Длинная гибкая изолированная цепь вследствие теплового движения звеньев сворачивается; при одинаковой длине цепи, в зависимости от ее термодинамической гибкости, степень свернутости цепей различного химического строения может быть различной.

2.1.3. Размер полимерного клубка

Для того чтобы оценить средний размер клубка, изображенного на рис. 2.1.7, по-видимому, необходимо вычислить среднее значение радиуса-вектора $\boldsymbol{R}$, соединяющего начало и конец цепи.

Рассмотрим свободно сочлененную полимерную цепь из N звеньев. Напомним, что N в полимерах — большое число (может достигать 10000 и более). Контурная длина такой цепи составляет величину:

$$L = N \cdot l,$$

где l — длина одного звена.

Вектор $\boldsymbol{R}_N$, соединяющий концы этой цепи можно записать в следующем виде:

$$\boldsymbol{R}_N = \sum_{i=1}^{N} r_i \ .$$

Здесь i — порядковый номер звена вдоль цепи, N — число звеньев, а $\boldsymbol{r}_i$ — вектор, соединяющий начало и конец звена с номером i. Модули всех векторов $\boldsymbol{r}_i$ одинаковы и равны длине одного звена цепи: $|\boldsymbol{r}_i| = l$. Направления же векторов $\boldsymbol{r}_i$ случайны и независимы друг от друга.

Наряду с величиной $\boldsymbol{R}_N$, являющейся характеристикой N-звенной цепи, введем $\boldsymbol{R}_{N-1}$ — аналогичный вектор для отрезка цепи из N–1 звеньев. Имеем:

$$\boldsymbol{R}_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} r_i \ ,$$

$$\boldsymbol{R}_N = \boldsymbol{R}_{N-1} + \boldsymbol{r}_N.$$

Переходя к проблеме усреднения, т. е. к проблеме вычисления среднего расстояния между концами цепи, важно еще понять, какую величину вычислять. Ведь среднее значение вектора $\boldsymbol{R}_N$ или любой его компоненты равно нулю, $\langle \boldsymbol{R}_N \rangle = 0$, просто потому, что наряду с любым значением $\boldsymbol{R}_N$ с той же вероятностью может реализоваться

противоположное $-\boldsymbol{R_N}$. Размер клубка определяется поэтому средней длиной абсолютного значения вектора R_N, т. е. $\langle \left| \boldsymbol{R_N} \right| \rangle$. Но вычислять удобнее величину, которая тоже характеризует размер клубка.

$$\boldsymbol{R}^2_N \equiv \langle \boldsymbol{R}^2_N \rangle = \langle \boldsymbol{R_N} \cdot \boldsymbol{R}_N \rangle = \langle \left| \boldsymbol{R}_N \right|^2 \rangle,$$

Для $\boldsymbol{R}^2_N$ имеем:

$$\boldsymbol{R}^2_N = \boldsymbol{R}^2_{N-1} + 2\,\boldsymbol{R}_{N-1} \cdot \boldsymbol{r}_N + \boldsymbol{r}^2_N = \boldsymbol{R}^2_{N-1} + 2 \left| \boldsymbol{R}_{N-1} \right| l \cos\gamma_N + l^2,$$

где γ_N — угол между векторами $\boldsymbol{R}_N$ и $\boldsymbol{r}_N$, а l есть модуль вектора $\boldsymbol{r}_N$, т. е. $l = \left| \boldsymbol{r}_N \right|$. Для свободно сочлененной цепи направление вектора $\boldsymbol{r}_N$ не зависит от конформации всей остальной цепи, поэтому угол γ_N с равной вероятностью может принимать любое значение от 0 до 180^0; но это в свою очередь означает, что $\langle \cos\gamma_N \rangle = 0$, и тогда:

$$\langle \boldsymbol{R}^2_N \rangle = \langle \boldsymbol{R}^2_{N-1} \rangle + l^2.$$

Итак, добавление к цепочке одного звена приводит к возрастанию $\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle$ на l^2. Отсюда по индукции следует, что

$$\langle \boldsymbol{R}^2_N \rangle = Nl^2 = Ll.$$

И тогда средний размер клубка из N звеньев равен:

$$R_N = \langle \boldsymbol{R}^2_N \rangle^{1/2} = N^{1/2} l = L^{1/2} l^{1/2}.$$

2.1.4. Персистентная длина и эффективный сегмент

Следует заметить, что модель свободно сочлененной цепи является лишь первым и довольно грубым приближением. В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, которая при вращении может лишь незначительно изменяться. Поэтому, даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться, если ее длина достаточно велика.

Это значит, что для каждого полимера можно ввести такую величину $l_{эф}$, что участок короче $l_{эф}$ можно считать практически жестким, т. е. для него расстояние между концами примерно равно его контур-

ной длине (как у обычного мономерного звена). В то же время, разные участки длины $l_{эф}$ уже практически независимы друг от друга и могут принимать любые взаимные положения. Участки длины $l_{эф}$ называют эффективными сегментами или куновскими сегментами (по имени американского физико-химика Уорнера Куна, которому принадлежит излагаемое рассуждение).

Если контурная длина молекулы равна L, то число эффективных сегментов в ней $N_{эф} = L/l_{эф}$, а поскольку эффективные сегменты практически независимы друг от друга, то их можно считать сочлененными свободно и применять выведенную выше формулу для среднего размера клубка свободно сочлененной цепи:

$$R^2 = \langle \boldsymbol{R}^2 \rangle = N_{эф}\, l^2_{эф} = (L/l_{эф}) l^2_{эф} = L l_{эф}.$$

Это соотношение является, по сути дела, определением длины эффективного сегмента:

$$l_{эф} = R^2/L,$$

где R^2 — определяют, например, по светорассеянию, L — по степени полимеризации.

Эффективные сегменты конкретных полимерных цепей довольно сильно разнятся — от величин порядка 1 нм (сопоставимых с размерами мономерного звена для простых синтетических полимеров) до огромной по молекулярным масштабам длины 100 нм (для двойной спирали ДНК).

Можно считать, что величина $l_{эф}$ для каждой цепи является характеристикой ее гибкости. Представим себе, что направление начального участка цепи зафиксировано, и мы двигаемся вдоль цепи (рис. 2.9). Сначала направление цепи почти неизменно, т. е. имеется своего рода «память» о направлении; затем эта память постепенно нарушается, а на больших расстояниях «память» о первоначальном направлении полностью стирается.

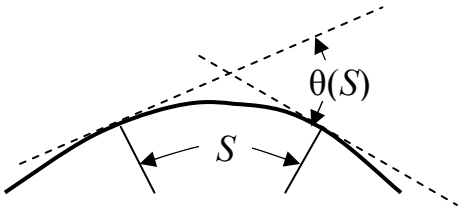


Рис. 2.9. Схематическое изображение участка полимерной цепи, имеющего контурную длину S

Чтобы описать этот эффект количественно, рассмотрим две точки полимерной цепи, разделенные участком длины s. За счет гибкости направления цепи в этих точках различны; обозначим угол между ними $\theta(s)$. Из-за флуктуаций (т. е. теплового движения) этот угол меняется. Важной величиной является среднее значение $\langle \cos\theta(s)\rangle$; можно показать, что при достаточно больших значениях s оно экспоненциально убывает с ростом s и равно:

$$\langle \cos\theta(s)\rangle = \exp(-s/\acute{l}).$$

Эта формула является точным определением важной, характерной для полимерной цепи длины $\acute{l}$, которая называется персистентной длиной цепи.

Обсудим физический смысл этой формулы. Рассмотрим сначала короткий по сравнению с $\acute{l}$ участок цепи. При $s \ll \acute{l}$ имеем $\langle \cos\theta(s)\rangle \approx 1$, т. е. угол $\theta(s)$ флуктуирует около нуля, а это и означает, что близкие (по сравнению с $\acute{l}$) участки цепи имеют почти одинаковое направление. Обратимся теперь к противоположному предельному случаю — очень длинного участка цепи: $s \gg \acute{l}$. В этом случае $\langle \cos\theta(s)\rangle \approx 0$, а это означает, угол $\theta(s)$ практически с одинаковой вероятностью принимает любое значение от 0 до 360°, т. е. память о направлении цепи на длине превышающей $\acute{l}$ отсутствует.

Из сказанного вытекает, что количественной характеристикой гибкости той или иной полимерной цепи служит персистентная длина $\acute{l}$. Смысл ее такой: память о направлении сохраняется на длинах меньших $\acute{l}$, и теряется на длинах, больших $\acute{l}$.

Поскольку память о направлении простирается в обе стороны вдоль цепи, то легко понять, что длина введенного выше эффективного сегмента $l_{эф}$ должна примерно в два раза превышать персистентную длину. Действительно, соотношение $l_{эф} = 2\acute{l}$ является точным для персистентной модели полимерной цепи; приближенно оно выполняется и для других моделей.

Конечно, персистентная длина, вообще говоря, зависит от температуры; чем выше температура, тем сильнее гнется цепь, т. е. тем меньше персистентная длина или эффективный сегмент. Однако в большинстве случаев зависимость персистентной длины от температуры не очень существенна из-за относительной узости температурного интервала, где существуют полимеры.

2.1.5. Статистика конформаций изолированной свободно-сочлененной цепи

Беспорядочно свернутую макромолекулу называют молекулярным статистическим клубком. Одно и то же расстояние R между концами молекулы может соответствовать различным конформациям. Предельно вытянутому состоянию цепи отвечает наибольшее значение R и наименьшее число возможных конформаций (одна!), предельно свернутому состоянию — наименьшее значение R и наибольшее число возможных конформаций.

Относительное число возможных конформаций одной изолированной цепи, которое отвечает данному расстоянию R — термодинамическую вероятность $W(R)$, можно рассчитать на основании законов статистической физики. В предположении совершенно случайного распределения звеньев в пространстве для свободно сочлененной цепи расчет производится с использованием формулы Гаусса. Пусть один конец цепи (A) закреплен в начале координат (0) (рис. 2.10).

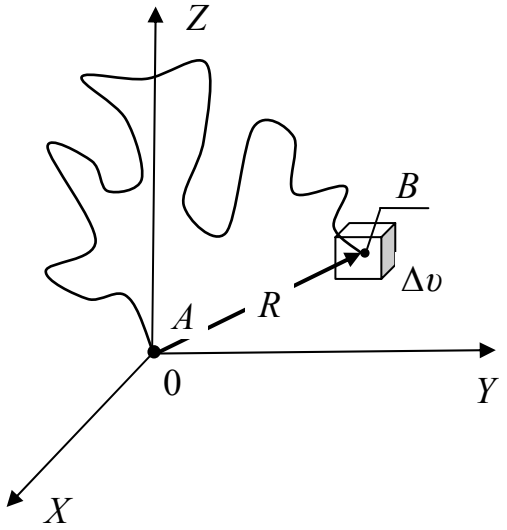


Рис. 2.10. Статистически изогнутая цепь

Выберем малый элемент объема $d\upsilon$ в окрестности любой точки B, положение которой в пространстве характеризуется радиус-вектором $R(x,y,z)$ (второй конец цепи). Вероятность того, что конец цепи будет находиться в этой точке, пропорциональна элементу объема $d\upsilon$ и некоторой функции $f(x,y,z) = f(R)$, представляющей собой плотность вероятности в точке B с координатами (x,y,z). Искомая плотность вероятности пропорциональна числу возможных конформаций цепи, концы которой отстоят друг от друга на расстоянии R. В соответствии с теоремой Ляпунова плотность вероятности в данном случае выражается формулой Гаусса:

$$f(R) = (3/2\pi Nl^2)^{3/2}\exp(-3R^2/2Nl^2),$$

где R — расстояние между концами свернутой цепи; N — число звеньев в цепи; l — длина эффективного звена.

В соответствии с этой формулой плотность вероятности максимальна в начале координат (т. е. в случае, когда концы цепей смыкаются). Но это не свидетельствует о том, что наиболее вероятное значение $|R|$ равно нулю. Для нахождения вероятности того, что конец

цепи расположен в интервале между R и $R+dR$, мы должны считать, что конец цепи B может находиться в любой точке между концентрическими сферами с радиусами R и $R+dR$, т. е. мы должны $f(R)$ умножить на величину $dv = 4\pi R^2 dR$. Отсюда искомая вероятность $W(R)$ определяется формулой:

$$W(R)dR = (3/2\pi Nl^2)^{3/2} 4\pi\, R^2 \exp(-3R^2/2Nl^2)dR,$$

График зависимостей $f(R)$ и $W(R)$ от нормированных величин R приведен на рис. 2.11.

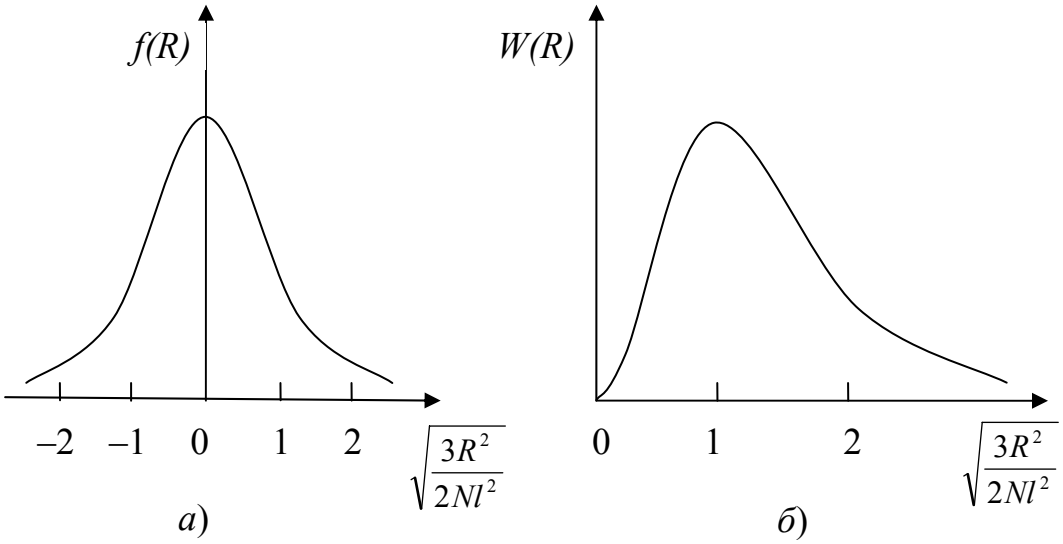


Рис. 2.11. Плотность вероятности $f(R)$ (*а*) и вероятность $W(R)$ (*б*) нахождения конца свободно сочлененной цепи в интервале между R и $R+dR$ от начала цепи

Пользуясь обычными правилами усреднения, можно показать, что среднее значение квадрата расстояния между концами цепи равно:

$$\langle R^2_N \rangle = \int_0^\infty R^2 W(R)dR = Nl^2.$$

Наиболее вероятное значение $R^2_{\text{вер}}$, отвечающее максимуму кривой распределения, можно вычислить из условия:

$$dW[R]/d(R^2) = 0.$$

В результате получим: $R^2_{\text{вер}} = 2Nl^2/3$ и, соответственно, $R_{вер} = \sqrt{\frac{2Nl^2}{3}}$. При этом значении $R^2_{\text{вер}}$ макромолекула может принять наибольшее число конформаций.

2.1.6. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера

Основными факторами, определяющими гибкость макромолекулы, являются величина потенциального барьера вращения, молекулярная масса полимера, размер заместителей, частота пространственной сетки и температура.

Потенциальный барьер вращения

Как уже указывалось выше, величина потенциального барьера вращения зависит от внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Поскольку учет межмолекулярного взаимодействия очень сложен, то при теоретических расчетах обычно рассматривают поведение изолированной макромолекулы и полагают, что значения потенциальных барьеров вращения в цепях полимеров равны величинам, рассчитанным на основе термодинамических свойств газообразных низкомолекулярных аналогов.

Следует заметить, что это не совсем корректный подход. Межмолекулярное взаимодействие, которое всегда наблюдается у реальных полимеров, может резко изменить величину потенциального барьера, рассчитанную из данных только внутримолекулярного взаимодействия. Поэтому цепи, жесткие в изолированном состоянии, будучи окружены себе подобными цепями, становятся более гибкими. Так, например, изолированные цепи полиакриловой и полиметакриловой кислот вследствие сильного внутримолекулярного взаимодействия групп –COOH должны быть жесткими. В конденсированной фазе межмолекулярное взаимодействие групп –COOH снижает потенци-

альный барьер вращения, цепи становятся гибкими и принимают свернутую глобулярную форму. Возможно и обратное явление, когда цепи, гибкие в изолированном состоянии, в конденсированной фазе вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия становятся более жесткими.

Однако, несмотря на сложность учета межмолекулярного взаимодействия, величины потенциальных барьеров, рассчитанные для низкомолекулярных газообразных соединений (они были приведены выше в табл. 2.1), позволяют сравнивать между собой и полимеры.

Рассмотрим это на конкретных примерах.

У предельных высокомолекулярных углеводородов значения ΔU и U_0 невелики, следовательно, их цепи обладают высокой термодинамической и кинетической гибкостью. К таким соединениям относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен. Особенно низки значения потенциальных барьеров вращения у полимеров, в цепи которых рядом с одинарной имеется двойная связь. Примерами таких полимеров являются полиизопрен, полибутадиен, обладающие очень гибкими цепями.

Введение в молекулы полимера заместителей, содержащих полярные группы, приводит к увеличению внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При этом большое значение имеет степень полярности введенных групп, расстояния между ними вдоль цепи и симметричность расположения. Наибольшей полярностью обладают группы –CN, $–NO_2$, имеющие дипольный момент $\mu \approx 3{,}4\ D$. Дипольный момент $\mu = ql$ измеряют в Дебаях; $1\ D = 10^{-10}$ эл.ст.ед.$\cdot 10^{-8}$ см = 10^{-18} эл.ст.ед.$\cdot$см = $0{,}33 \cdot 10^{-29}$ К$\cdot$м. Менее полярны группы –CCl, –OH ($\mu \approx 1{,}8–1{,}9\ D$). Поскольку группы –OH способны к образованию водородных связей, это приводит к повышенным значениям энергии как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия.

Если полярные группы расположены вдоль цепи настолько близко друг к другу, что между ними возможно взаимодействие, то некоторые расположения звеньев цепи в пространстве оказываются энергетически более устойчивыми. Переход в другие положения, т. е. изменение конформации цепей, требует преодоления больших потенциальных барьеров. Поэтому цепи этих полимеров являются наиболее жесткими. Примерами таких полимеров могут служить полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливиниловый спирт.

Если полярные группы расположены вдоль цепи редко (на больших расстояниях друг от друга), то взаимодействие между ними практически не проявляется. Значения потенциальных барьеров вращения в таких полимерах невелики и макромолекулы обладают высокой термодинамической и кинетической гибкостью (например, полихлоропрен, бутадиеннитрильный каучук и другие).

Влияние расстояния между полярными группами на гибкость цепи можно проследить на сополимерах бутадиена и акрилонитрила. У сополимера, содержащего 18 % акрилонитрила (СКН-18), гибкость цепи близка к гибкости полибутадиена. По мере увеличения числа нитрильных групп в молекуле полимера, гибкость уменьшается, цепь становится жестче.

Если полярные заместители расположены симметрично относительно какого-либо атома углерода, суммарный дипольный момент уменьшается. Поэтому такие полимеры, как политетрафторэтилен, поливинилиденхлорид, обладают достаточно гибкими цепями, несмотря на наличие большого числа полярных связей. Однако величина потенциального барьера вращения их молекул больше, чем у углеводородов, следовательно, цепи менее гибки.

В гетероцепных полимерах вращение происходит вокруг связей C–O, C–N, Si–O, C–C и так далее. Потенциальные барьеры вращения вокруг этих связей невелики, поэтому цепные молекулы полиэфиров,

полиуретанов, полиамидов, силиконовых каучуков, полиэпоксидов должны быть очень гибкими. Но их гибкость может быть ограничена сильным межмолекулярным взаимодействием, особенно в тех случаях, когда между звеньями соседних цепей возникают прочные водородные связи, например, у полиамидов. При образовании прочных межмолекулярных связей ограничивается подвижность не только тех звеньев, которые участвуют в образовании этих связей, но и звеньев, примыкающих к ним, т. е. уменьшается гибкость цепи. Так, цепи полиамидов отличаются значительно меньшей гибкостью, чем цепи полиэтилена.

Одним из наиболее жестких гетероцепных высокомолекулярных соединений является целлюлоза (полисахароза) $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, в которой содержится большое число групп OH, способных к образованию водородных связей. Для макромолекулы целлюлозы характерно значительное внутри- и межмолекулярное взаимодействие и высокий потенциальный барьер вращения.

Молекулярная масса полимера

Поскольку потенциальный барьер вращения обусловлен взаимодействием звеньев, расположенных на близких расстояниях, влияние на данное звено других звеньев этой же цепи не проявляется уже на расстоянии порядка нескольких звеньев. Отсюда следует, что возможность поворота звеньев в линейных полимерах одинакового химического строения не зависит от длины цепи. Итак, в полимергомологическом ряду величина потенциального барьера вращения не изменяется с увеличением молекулярной массы полимеров, но число возможных конформационных превращений при этом возрастает.

Покажем это на простом примере. Молекула, состоящая из трех звеньев, при неизменном валентном угле может принять лишь несколько конформаций. Молекула, состоящая из четырех звеньев, при-

нимает уже большее число конформаций. С увеличением числа звеньев, т. е. с повышением степени полимеризации, число конформаций, которые принимает цепь, возрастает. Поэтому, даже при высоких значениях потенциального барьера вращения цепь очень большой длины может иметь не палочкообразную, а свернутую форму.

Частота пространственной сетки

Сильное межмолекулярное взаимодействие уменьшает подвижность звеньев. Наличие химических связей между цепями (как это имеет место в сшитом полимере), которые являются более прочными, чем межмолекулярные, еще сильнее влияет на подвижность звеньев.

Если химические связи между цепями расположены редко, т. е. длина отрезков цепи между связями достаточно велика, то подвижность большинства звеньев остается неизменной, характерной для полимера данного строения. Это означает, что гибкость цепей полимера с редкой пространственной сшивкой практически такая же, как и соответствующего линейного полимера. Например, гибкость цепи слабо вулканизированного натурального каучука (2–3 % серы) такая же, как у невулканизированного. По мере увеличения числа поперечных связей величина отрезков, на которых может проявляться гибкость, становится меньше, и, наконец, в сетчатом полимере с очень частой пространственной сеткой гибкость цепей не проявляется совсем.

Размер заместителей

Большие по размерам и по массе заместители затрудняют вращение звеньев. Конформационные превращения цепей, содержащих такие заместители, требуют значительного времени и при недостаточно высоких температурах практически не происходят. Например, цепная молекула полистирола, в которую входят тяжелые фенильные заместители, при комнатных температурах практически не изменяет своих конформаций, т. е. ведет себя как жесткое образование.

Влияние числа тяжелых заместителей на гибкость цепи можно проследить на сополимерах бутадиена и стирола. При небольшом числе фенильных заместителей и достаточно редком расположении их вдоль цепи (СКС-10, СКС-30) они практически не влияют на гибкость цепи. По мере увеличения числа фенильных групп гибкость цепи уменьшается. У самого полистирола при высокой термодинамической гибкости кинетическая гибкость цепи при комнатной температуре очень невысока.

При наличии у одного и того же атома углерода двух заместителей, например, групп $–CH_3$ и $–C(O)CH_3$ гибкость цепи заметно уменьшается. Так, цепи полиметакрилатов более жестки, чем цепи соответствующих полиакрилатов. Цепи поли-α-метилстирола обладают большей жесткостью по сравнению с цепями полистирола.

Температура

С повышением температуры кинетическая энергия молекулы увеличивается. Пока значение $кT$ меньше величины потенциального барьера вращения, звенья цепи совершают только крутильные колебания, амплитуда которых тем больше, чем выше температура. Когда величина $кT$ становится соизмеримой с величиной энергии потенциального барьера, звенья начинают свободно вращаться относительно друг друга. Поэтому с повышением температуры вращение звеньев становится более свободным (менее заторможенным).

Следует отметить, что величина потенциального барьера вращения мало изменяется с температурой. Но при повышении температуры увеличивается скорость поворотов звеньев. Поэтому, у всех полимеров с повышением температуры увеличивается кинетическая гибкость цепи.

2.1.7. Практическое значение представлений о гибкости цепи

Гибкость цепи — это один из основных признаков, который может быть положен в основу деления полимеров на два больших класса: каучукоподобные полимеры и пластические массы.

К каучукоподобным полимерам обычно относят полимеры с очень гибкими цепями при комнатной температуре. Полимеры, цепи которых при комнатной температуре жесткие, называются пластическими массами. Такое деление полимеров разумеется условно, так как кинетическая гибкость цепи зависит от температуры. Например, пластические массы при нагревании могут превращаться в каучукоподобные полимеры (поливинилхлорид, полистирол и другие), а каучуки при понижении температуры — в твердые пластические массы. Условность такого деления еще резче проявляется у полимеров, которые могут даже при комнатной температуре быть как пластическими массами, так и каучукоподобными полимерами. Эти полимеры имеют гибкие цепи и поэтому легко кристаллизуются. Такие полимеры в кристаллическом состоянии — пластические массы, в аморфном — каучукоподобные полимеры.

Влияние кристаллической структуры на свойства полимеров будет рассмотрено ниже.

2.1.8. Плотность полимерного клубка и концентрационные состояния полимерного раствора

Модель свободно сочлененной цепи, введенная выше, позволяет произвести оценку плотности полимерного клубка и обсудить понятие концентрации звеньев в растворах полимеров.

Будем исходить из того, что размер клубка, состоящего из N эффективных сегментов длины l, равен:

$$R_N = \langle \boldsymbol{R}^2_N \rangle^{1/2} = N^{1/2} l.$$

При таком размере объем клубка V можно оценить как:

$$V = 4/3\pi R^3 \sim R^3 \sim l^3 N^{3/2}.$$

(При грубых оценках порядков величин числовые множители типа $4/3\pi$ роли не играют и опускаются).

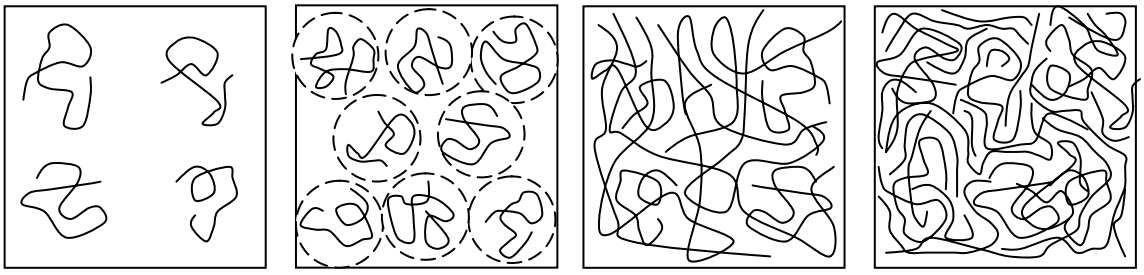
Зная объем клубка V и число звеньев N, легко определить среднюю концентрацию звеньев в клубке (среднее число звеньев в единице объема внутри полимерного клубка):

$$\hat{c} = N/V \sim N/(l^3 N^{3/2}) = l^{-3} N^{-1/2}.$$

Из этого выражения видно, что для достаточно длинных цепей (N>>1) концентрация $\hat{c}$ звеньев становится очень малой.

Можно утверждать, что если общая концентрация полимера в растворе, $c<\hat{c}$, то отдельные клубки практически не перепутываются и раствор напоминает разреженный газ клубков (рис. 2.12*а*).

Если же $c>\hat{c}$, то клубки в растворе сильно пронизывают друг друга и цепочки перепутываются (рис. 2.12*в*). Концентрация $c = \hat{c}$ отвечает пограничному режиму (рис. 2.12*б*). То обстоятельство, что при больших значениях N величина $\hat{c}$ очень мала, позволяет сделать вывод, что полимерный раствор может существовать как система не перекрывающихся клубков только при очень низких концентрациях.



а) *б*) *в*) *г*)

Рис. 2.12. Различные возможные концентрационные состояния полимерных растворов: *а*) — разбавленный раствор ($c < \hat{c}$); *б*) — переход от разбавленного к полуразбавленному раствору ($c = \hat{c}$); *в*) — полуразбавленный раствор ($c > \hat{c}$) *г*) — концентрированный раствор ($c >> \hat{c}$)

Еще нагляднее это утверждение выглядит, если ввести пропорциональную концентрации c величину — так называемую объемную долю Φ полимера в растворе. Если собственный объем одного звена (или эффективного сегмента) равен υ и число таких звеньев в единице объема есть c, то доля занятого звеньями объема составляет $\Phi = c\upsilon$. Удобство введения величины Φ состоит в том, что эта величина безразмерна. Например, отсутствию растворителя, т. е. полимерному расплаву, где молекулы полимера занимают, естественно, весь объем отвечает $\Phi = 1$.

Если обозначить характерную толщину полимерной цепи через d, то объем эффективного сегмента υ можно оценить как объем цилиндра диаметра d и высоты l:

$\upsilon \sim ld^2$, (опять опускаем в этой оценке числовой множитель $\pi/4$).

Для объемной доли Φ^*, отвечающей переходному режиму, изображенному на рис. 2.12б, имеем:

$$\Phi^* = \sim \hat{c}\upsilon \sim (d/l)^2 N^{-1/2}, \qquad d/l \leq 1.$$

Отношение l/d для реальных полимеров изменяется от числа порядка единицы (2 … 3) для гибких синтетических цепей, до 50 для двойной спирали ДНК. Приведенная оценка означает, что если число звеньев в гибкой цепи равно, например, 10^4, то клубки начинают перекрываться тогда, когда объемная доля полимера в растворе порядка 10^{-2}, т. е. объем занимаемый звеньями полимера, составляет всего ~1 % от объема раствора.

Отсюда можно сделать вывод, что при $N >> 1$ должна существовать широкая область концентраций $\Phi^* << \Phi << 1$ ($\hat{c} << c << l^{-3}$) , в которой, с одной стороны, клубки сильно перепутаны ($\Phi^* << \Phi$), но, с другой стороны, полимера в растворе все еще мало ($\Phi << 1$). Такой полимерный раствор называется полуразбавленным_(он изображен на рис. 2.12*в*).

Если же Ф~1, т. е. объемные доли полимера и растворителя одного порядка, то полимерный раствор называют концентрированным.

Отметим, что существование области полуразбавленного раствора, разделяющей разбавленный и концентрированный растворы, есть специфическая особенность, связанная с тем, что полимерные цепи содержат большое число звеньев (N>>1). Действительно, легко видеть, что при N~1 (т. е. когда в растворителе растворены не полимерные цепи, а малые молекулы) неравенства $\Phi^* \sim N^{-1/2} << \Phi << 1$ не могут быть реализованы одновременно. Следовательно, в этом случае раствор либо разбавленный (Ф<<1), и тогда его молекулы можно считать почти невзаимодействующими, либо концентрированный (Ф~1) с сильно взаимодействующими молекулами.

2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

2.2.1. Агрегатные и фазовые состояния веществ

Известно, что вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом (два последних относят к конденсированному состоянию). Агрегатные состояния определяются характером теплового движения молекул или атомов, из которых состоит вещество, и различаются плотностью упаковки частиц.

Для газообразного агрегатного 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 агрегатного состояния характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки). Поступательное и вращательное движение молекул практически отсутствуют.

Молекулы или атомы колеблются около неподвижных центров равновесия (друг относительно друга) 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 состояниями. 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 меняют положение. Поэтому жидкость легко меняет форму — течет под действием небольших напряжений.

Различие в подвижности молекул обусловливает разный механизм диффузии в жидком и твердом состояниях. Для жидкого и газообразного состояний характерен так называемый групповой механизм диффузии, заключающийся в том, что молекулы перемещаются 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 несовершенного строения реальных кристаллов. Поэтому диффузия в твердых телах протекает значительно медленнее, чем в жидкостях и газах. Коэффициент диффузии при испарении веществ изменяется очень незначительно, а при плавлении — в сотни тысяч раз.

Плотность упаковки молекул в жидком и твердом состояниях примерно одинакова и резко отлична 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 моле-

кул — 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 составить ясное представление о фазовом состоянии вещества, необходимо рассмотреть понятие «фаза». Существует структурное и термодинамическое понимание термина «фаза» (для низкомолекулярных веществ эти понятия совпадают).

В термодинамике фазой называют часть системы, отделенную от другой части поверхностью раздела и отличающуюся от нее термодинамическими свойствами. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других термодинамических свойствах фазы. Фазы должны отделяться друг от друга.

С точки зрения структуры фазы различаются порядком в 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, соблюдающийся 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 дальнего трехмерного порядка. Такое фазовое состояние 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 (постоянство координационных чисел, координационное окружение).

Можно считать, что в жидком фазовом состоянии находятся все конденсированные вещества при температуре выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества (например, обыкновенное силикатное стекло, канифоль и другие). Поскольку силикатное стекло не имеет кристаллической решетки, принято все твердые аморфные вещества называть стеклообразными или стеклами. Как стеклообразные, так и кристаллические тела находятся в твердом агрегатном состоянии и почти не различаются по подвижности молекул и по плотности их упаковки.

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 присущи два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

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.

Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема; при этих переходах происходит поглощение или выделение тепла (теплоты перехода). К таким переходам относятся процессы плавления, испарения, сублимации и многие переходы из одной кристаллической модификации в другую. В условиях равновесия мольные и удельные

термодинамические потенциалы фаз равны, следовательно, термодинамический потенциал при переходе первого рода изменяется непрерывно, но его производные $dG/dP = V$ и $dG/dT = -S$ испытывают скачок. Скачок энтропии ΔS равен теплоте перехода, деленной на температуру dQ/T, но при условии равенства термодинамических потенциалов фаз в точке фазового перехода (в частности свободной энергии) скачок энтропии ΔS равен изменению внутренней энергии деленному на температуру, т. е. $\Delta S = \Delta U/T$.

Фазовыми переходами второго рода называются такие переходы, для которых внутренняя энергия и удельный объем изменяются плавно, теплота не выделяется и не поглощается, но первые производные внутренней энергии и объема, т. е. теплоемкость $(\partial U/\partial T)_V$ и сжимаемость $(\partial V/\partial P)_T$ в точке перехода изменяются скачком. Другими словами в точке фазового перехода второго рода непрерывны не только термодинамические потенциалы, но и их первые производные $(\partial G/\partial P)_T$ и $(\partial G/\partial T)_P$; однако вторые производные $\partial^2 G/\partial P^2 = (\partial V/\partial P)_T$; $\partial^2 G/\partial P \partial T = (\partial V/\partial T)_P$; $\partial^2 G/\partial T^2 = c_P/T$ изменяются скачком.

Примеры таких переходов: переход жидкого гелия (I) в жидкий гелий (II), многие превращения в кристаллах, переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние и другие.

Кристаллизация и стеклование

Поскольку твердые тела могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии, существует 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 легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т. е. с сохранением ближнего порядка; следовательно, стеклование не является фазовым переходом.

Кристаллизация низкомолекулярных веществ обычно происходит при строго определенной температуре (температура кристаллизации или плавления), ниже которой равновесным состоянием является кристаллическое, так как термодинамический потенциал кристалла меньше, чем жидкости.

Однако при температуре ниже температуры кристаллизации это же вещество можно получить в жидком, так называемом переохлажденном состоянии. Переохлажденная жидкость всегда находится в неравновесном состоянии, и иногда достаточно незначительных изменений внешних условий, чтобы вызвать в ней процесс кристаллизации.

При охлаждении жидкости (особенно при переохлаждении) увеличивается ее коэффициент вязкости и уменьшается энергия теплового движения ($E = \kappa T$). Это препятствует перегруппировке молекул, необходимой для образования кристаллической решетки. При некоторой температуре коэффициент вязкости жидкости приближается к 10^{13} Пз, что соответствует значению коэффициента вязкости твердого тела. Пуаз — единица динамической вязкости (1 Пз = 0,1 Н·сек/м^2) — равен вязкости жидкости, оказывающей сопротивление силой в одну дину взаимному перемещению двух слоев жидкости площадью 1 см^2, находящихся на расстоянии 1 см с относительной скоростью 1 см/сек. Переохлажденная жидкость отвердевает, но кристаллической решетки не образуется — вещество переходит в стеклообразное состояние — застекловывается. Температура, при которой вязкость аморфного вещества становится равной 10^{13} Пуаз, называется температурой стеклования и обозначается T_c (или T_g). При стекловании все свойства

вещества изменяются: теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и вещество приобретает свойство твердого тела. Эти изменения происходят не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур, охватывающей примерно 10–20 ºС. Поэтому температура стеклования — это не точка, а средняя температура этой области.

2.2.2. Особенности упорядоченного состояния полимеров

Полимерные вещества имеют большую молекулярную массу, и, следовательно, их температуры кипения должны быть очень высокими. При нагревании полимеры разлагаются, причем их температуры разложения всегда намного ниже температур кипения. Поэтому полимерные вещества не могут быть переведены в газообразное состояние, они могут находиться только в конденсированном состоянии: жидком или твердом. При изучении фазовых состояний и упорядоченности полимеров обнаруживается ряд особенностей, связанных с большим размером молекул.

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

Теоретически можно предположить существование дальнего порядка в расположении и цепей, и звеньев. Дальний порядок звеньев в одном измерении может существовать в длинной молекулярной цепи, которая имеет молекулярное строение. Наличие такого дальнего по-

рядка — обязательное условие для кристаллизации полимеров. Однако это условие является необходимым, но недостаточным. Для образования кристаллического полимера необходим дальний порядок в расположении не только звеньев, но и цепей в трех измерениях. На рис. 2.13 показаны три возможности степени упорядоченности длинных цепей и звеньев (по А.И. Китайгородскому).

Упорядоченность малых структурных элементов (звеньев) может быть обнаружена электронографически, упорядоченность длинных цепей при помощи электронного микроскопа. Из сопоставления данных электронографических и электронно-микроскопических исследований полимеров следует, что упорядоченные образования цепей (пачки, о которых речь пойдет ниже) наблюдаются при отсутствии кристаллических интерференций на электронограммах. Это свидетельствует о возможности высокой степени упорядоченности при отсутствии кристаллической решетки (рис. 2.13*б*). Кристаллическая структура полимера создается при наличии дальнего трехмерного порядка, как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (рис. 2.13*а*). В этом случае строение упорядоченных участков можно характеризовать параметрами элементарной ячейки так же, как и для низкомолекулярных кристаллов.

Из всего изложенного следует, что у полимеров высокая степень упорядоченности может достигаться двумя путями: кристаллизацией или взаимной ориентацией цепей при отсутствии ориентации звеньев. 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.

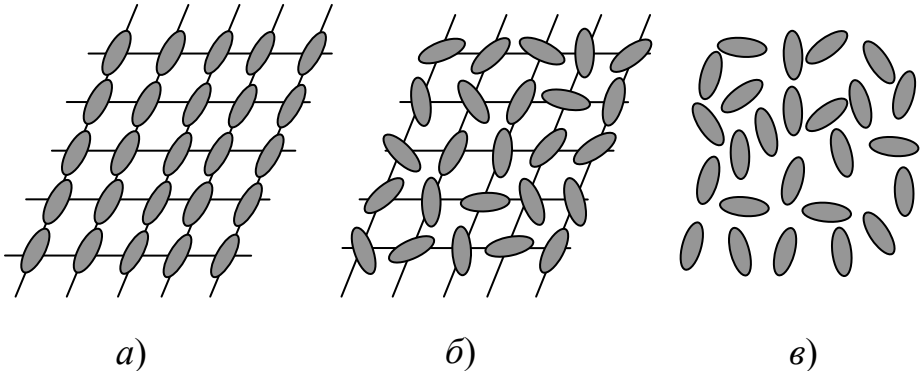


Рис. 2.13. Три вида возможной упорядоченности полимерных макромолекул (овалом обозначены проекции звеньев цепи полимера): *а*) дальний порядок размещения и цепей и звеньев в трех измерениях; *б*) упорядоченное расположение центров сечения звеньев при беспорядочной ориентации сечений (оси цепей образуют правильную решетку, звенья расположены беспорядочно); *в*) «жидкостное» расположение цепей

Кристаллизация полимеров — это фазовый переход. Ориентация цепей, не сопровождающаяся ориентацией звеньев, т. е. переход от состояния «*в*» на рис. 2.13 к состоянию «*б*» не является фазовым переходом. Полимер остается аморфным.

Аморфные линейные полимеры, в зависимости от температуры, могут находиться в трех состояниях, которые принято называть физическими состояниями полимера: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствуют.

Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться (см. раздел о гибкости макромолекул).

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы как целого.

При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев, и только при более высокой температуре — движение цепей. Следовательно, при повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается не при какой-нибудь определенной температуре, а в некотором диапазоне температур; при этом наблюдается постепенное изменение его термодинамических свойств. Средние температуры областей перехода называются температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) — это температура стеклования $T_с$; температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее — это температура текучести $T_т$.

Эти три физических состояния возможны как у кристаллизующихся, так и у некристаллизующихся полимеров.

При температуре выше и ниже температуры стеклования полимер находится в одном и том же состоянии — аморфном.

2.2.3. Способность полимеров к кристаллизации

Применительно к полимерам необходимо различать понятия «кристаллический» и «способный к кристаллизации», поскольку мно-

гие полимеры ни при каких условиях не способны к кристаллизации. В этом случае при охлаждении они по мере уменьшения интенсивности теплового движения звеньев отвердевают без образования кристаллической решетки, т. е. стеклуются.

Если жидкий расплавленный полимер, способный к кристаллизации, быстро охладить до температуры ниже его температуры кристаллизации, то его можно получить в стеклообразном состоянии. Температура стеклования такого полимера ниже его температуры кристаллизации ($T_с < T_{крист}$).

Способность полимеров к кристаллизации зависит от их химического строения и определяется рядом факторов, характерных и для низкомолекулярных веществ (плотностью упаковки, энергией межмолекулярного взаимодействия и соотношением ее с энергией теплового движения), а также специфическими особенностями строения цепи полимера (регулярность и гибкость цепей).

Регулярность цепи полимера

Кристалл должен иметь дальний порядок в трех измерениях, одно из которых совпадает с осью макромолекулы. Следовательно, в этом направлении должен существовать дальний порядок, т. е. сама цепь должна быть построена достаточно регулярно. Иногда даже значительная нерегулярность в цепях может не нарушать процесса кристаллизации, но статистические сополимеры или атактические полимеры не кристаллизуются ни при каких условиях.

Гибкость цепи полимера

Тепловое движение влияет на процесс кристаллизации двояким образом: с одной стороны, при нагревании увеличивается скорость перемещения элементов структуры, способствуя кристаллизации, с другой стороны, расстраивается установившийся порядок, и кристаллы разрушаются. Тепловое движение больших линейных молекул ни-

чтожно мало, и их способность к кристаллизации зависит главным образом от теплового движения звеньев, т. е. от гибкости цепи. Кристаллизоваться могут только полимеры с достаточно гибкими цепями; кристаллизация полимеров с жесткими цепями затруднена.

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 температура стеклования намного выше комнатной, то для получения полимера в кристаллическом состоянии его следует нагреть выше температуры стеклования. Например, температура стеклования изотактического полистирола около 100 ºС. Ниже этой температуры он не кристаллизуется, выше 100ºС образуются кристаллы, которые плавятся при 220 ºС. Поэтому монокристаллы изотактического полистирола получают только из горячих растворов.

Плотность упаковки молекул и энергия межмолекулярного взаимодействия

Одним из важнейших принципов кристаллохимии является принцип плотнейшей упаковки, согласно которому наиболее вероят-

ной и, следовательно, наиболее устойчивой структуре соответствует плотная укладка ионов, атомов или молекул в кристалле. Тогда 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 так называемых глобулярных белков, глобулы которых остаются устойчивыми даже при непосредственном контакте друг с другом. Возможность образования кристаллической структуры при этом обусловлена одинаковым размером всех шариков, 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.

И, наконец, третья возможность — это упаковка длинных распрямленных цепей, характерная для полиамидов, полиуретанов и других полимеров. В этом случае существенна конфигурация цепи: боковые заместители не должны препятствовать правильной укладке соседних цепей. При наличии больших разветвлений кристаллизация затруднена.

Наряду с конфигурацией для образования плотной упаковки очень важны конформационные возможности цепи. Плотная упаковка может быть реализована гибкими цепями, способными перемещаться по частям. Введение в цепь полимера полярных групп вызывает два противоположных эффекта. С одной стороны, увеличивается межмо-

лекулярное притяжение, что способствует образованию плотной упаковки. С другой стороны уменьшается термодинамическая гибкость цепи; цепь становится жестче, что затрудняет ее перемещение по частям, т. е. затрудняет образование плотной упаковки. Скорость образования равновесной плотной упаковки зависит от величины обоих эффектов. В случае полярных групп (OH, CN) превалирующим, по-видимому, является притяжение и, несмотря на значительную жесткость цепей, такие полимеры, как поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, при охлаждении упаковываются довольно плотно. Жесткие цепи могут плотно упаковываться только в распрямленном состоянии, поэтому плотно упакованные полимеры с жесткими цепями всегда высокоориентированы.

2.2.4. Механизм и кинетика кристаллизации и плавления полимеров

Рассмотрим вначале картину кристаллизации низкомолекулярных веществ.

Согласно современным представлениям, механизм кристаллизации при охлаждении жидкого вещества состоит в образовании зародышей новой кристаллической фазы (центров кристаллизации) в аморфной фазе и в росте этих зародышей. При достаточно высокой температуре в каждой жидкости или в расплаве имеются локальные упорядоченные области (ближний порядок), но они постоянно перестраиваются в результате теплового движения, и образование устойчивых зародышей кристаллической фазы маловероятно.

При охлаждении вероятность образования устойчивых кристаллических зародышей увеличивается, поскольку уменьшается разрушающая эти зародыши энергия теплового движения. Температура, при которой возникают такие устойчивые зародыши, называется температурой кристаллизации данного вещества.

Скорость кристаллизации, т. е. количество вещества, закристаллизовавшегося в единицу времени, зависит от скорости образования и роста зародышей, которая определяется интенсивностью теплового движения.

Рассмотрим явления, происходящие при температурах ниже температуры кристаллизации. С понижением температуры уменьшается интенсивность теплового движения и резко возрастает вязкость системы. При охлаждении в интервале температур, в котором вязкость не очень высока, перегруппировка молекул еще возможна, а тепловое движение все в меньшей степени разрушает образовавшиеся упорядоченные области. Поэтому с понижением температуры в этом диапазоне скорость образования зародышей и их роста увеличивается. При переходе же в область температур, в которой вязкость очень высока, перегруппировка молекул затрудняется, вследствие чего при дальнейшем понижении температуры скорость кристаллизации уменьшается. Следовательно, зависимость скорости кристаллизации от температуры должна выражаться кривой с максимумом (рис. 2.14).

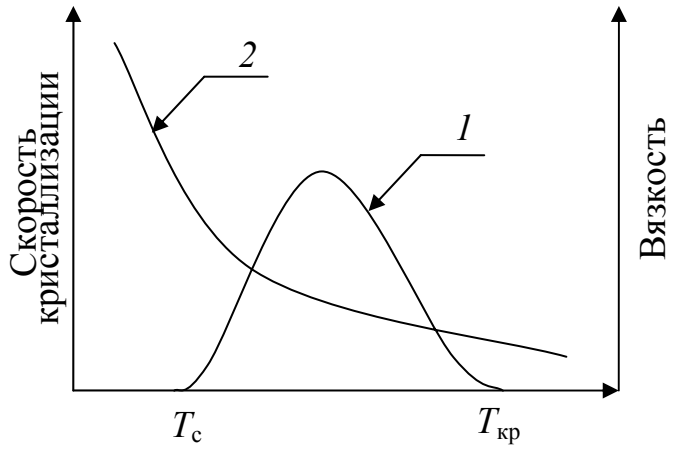


Рис. 2.14. Температурные зависимости скорости роста кристалла (*1*) и вязкости расплава (*2*); $T_с$ — температура стеклования, $T_{кр}$ — температура начала кристаллизации

Температура, при которой достигается наибольшая скорость кристаллизации (максимум на кривой), всегда ниже равновесной температуры кристаллизации вещества.

Кристаллизация обычно начинается не при температуре плавления, а ниже этой температуры, после некоторого переохлаждения. В результате выделения теплоты кристаллизации температура повышается до температуры плавления, затем в течение всего процесса кристаллизации остается постоянной. При дальнейшем охлаждении вещества скорость кристаллизации резко уменьшается и при некоторой температуре (температура стеклования) становится равной нулю. Ниже температуры стеклования практически нельзя получить вещество в кристаллическом состоянии.

Таким образом, кристаллизация застеклованного полимера невозможна, и стеклообразное состояние, являясь в термодинамическом смысле неравновесным, может существовать практически сколь угодно долго.

Механизм кристаллизации полимеров принципиально тот же, что и низкомолекулярных веществ. В расплаве или в растворе полимеров возникают зародыши кристаллизации; рост более крупных из них происходит за счет расплавления или растворения более мелких. Но кристаллизация полимерного вещества всегда начинается в очень многих случайно распределенных по объему точках. Кристаллиты растут навстречу друг другу случайным образом, и поэтому кристаллические полимеры никогда не бывают закристаллизованы полностью на 100 %.

Наиболее распространенным методом исследования фазовых превращений полимеров и определения температур кристаллизации является дилатометрия, т. е. наблюдение за изменением объема полимера при изменении температуры. При определенной для каждого кристаллизующегося полимера температуре его объем изменяется

скачком — наблюдается фазовый переход первого рода, однако этот скачок, как правило, растянут во времени.

На рис. 2.15 приведены кривые изменения удельного объема натурального каучука во времени при различных температурах.

Из рисунка видно, что в определенном интервале температур (от –22 до –33 ºС) довольно быстро происходит резкое изменение объема. При более высоких и более низких температурах эти изменения происходят медленнее.

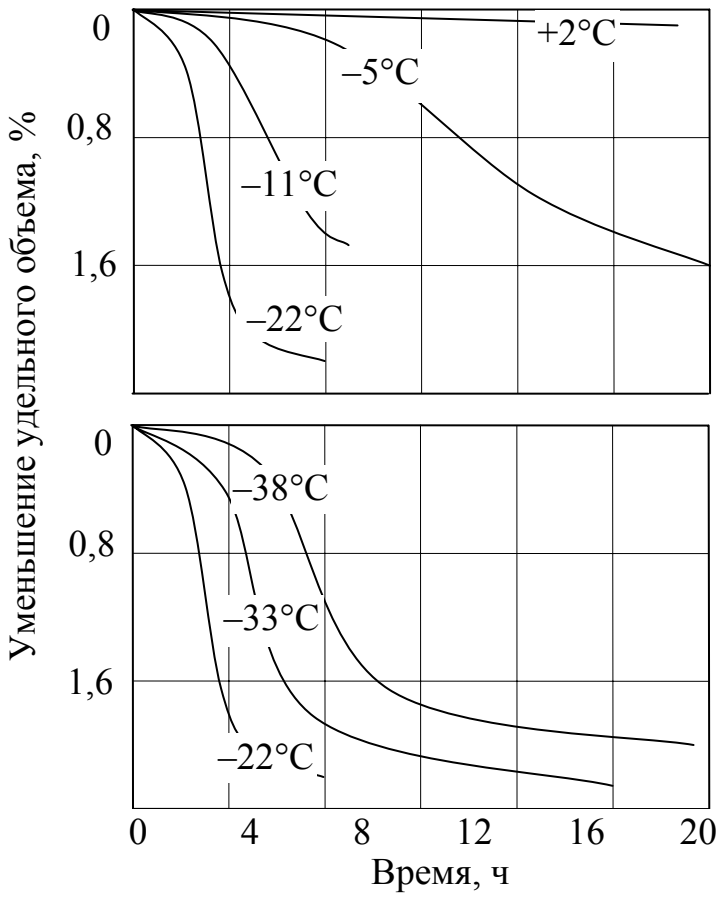


Рис. 2.15. Относительное изменение удельного объема каучука во времени при разных температурах

Пользуясь данными этого рисунка можно построить кривую зависимости скорости кристаллизации натурального каучука от температуры (рис. 2.16). Эта кривая напоминает кривую *1* на рис. 2.14. Следовательно, для полимеров, так же как и для низкомолекулярных веществ, при некоторой температуре наблюдается максимальная скорость кристаллизации. Из этого рисунка видно, что при температуре выше +5 °С скорость кристаллизации натурального каучука равна нулю, — очевидно, что тепловое движение нарушает образующийся порядок. Температуру +5 ºС и принимают за равновесную температуру кристаллизации натурального каучука.

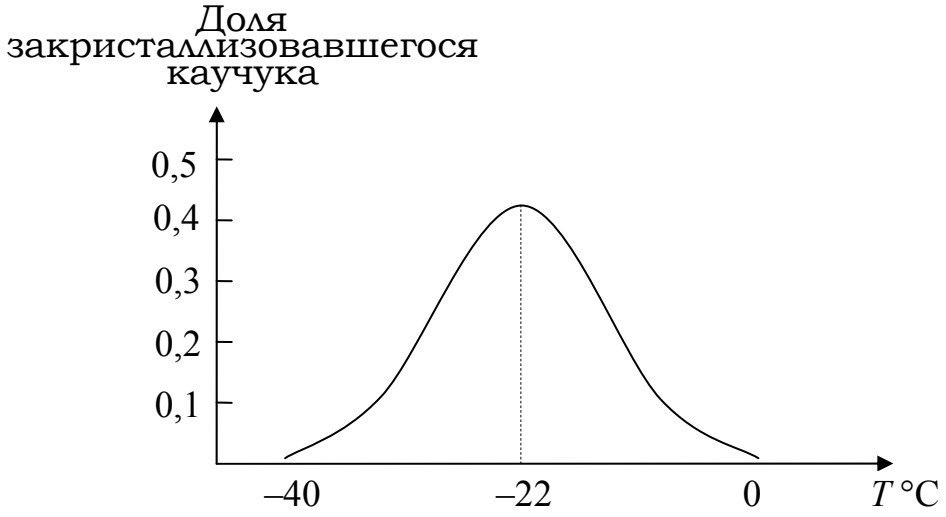


Рис. 2.16. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры (время выдержки при каждой температуре одинаковое)

Скорость кристаллизации натурального каучука максимальна при –22 ºС. При этой температуре в течение нескольких часов закристаллизовывается около половины всего объема каучука. При температуре ниже –50 °С натуральный каучук практически не кристаллизуется. Это характерный случай переохлаждения аморфного вещества, по-

скольку при такой температуре подвижность цепей и звеньев слишком мала, чтобы могли образоваться кристаллы.

Кристаллизация полимера часто связана с распрямлением макромолекул. Распрямлению цепей способствуют внешние растягивающие усилия, поэтому для полимеров очень характерно явление кристаллизации при растяжении (у некристаллизующихся полимеров растяжение вызывает только взаимную ориентацию цепей). Закристаллизовать полимер при растяжении можно и выше температуры кристаллизации. В зависимости от степени растяжения можно получить образцы полимера разной степени кристалличности, т. е. с разным соотношением кристаллических и аморфных областей.

При растяжении полимеры кристаллизуются быстрее, чем при охлаждении, и содержание закристаллизовавшейся части больше. Долгое время считалось, что полиизобутилен — полимер регулярного строения — кристаллизуется только при растяжении. Позже, однако, было показано, что его можно закристаллизовать и при охлаждении, но даже при оптимальной температуре этот процесс протекает в течение очень длительного времени (несколько месяцев). Таким образом, кинетические факторы в этом случае оказываются определяющими. Известны полимеры с регулярной структурой, которые до сих пор не были закристаллизованы только потому, что для них не удавалось найти подходящих условий кристаллизации. Это поли-м-фторстирол, поли-п-хлорстирол, поли-2-винилнафталин и др.

Для полимеров очень характерно отсутствие определенной температуры плавления. Процесс плавления происходит в некотором температурном интервале, ширина которого зависит от предыстории образца. Так, например, если образец натурального каучука закристаллизовать при температурах от –25 до –45 °С, то плавление его полностью заканчивается при 0 °С (рис. 2.17). Образцы, закристаллизованные при температуре –5 °С, плавятся в интервале температур от

0 до +16 °С. Образцы, длительно находившиеся в закристаллизованном состоянии, могут плавиться и при более высоких температурах, например, при 40 °С.

Резкий переход из кристаллического в расплавленное состояние может наблюдаться лишь при условии совершенного порядка в кристаллической фазе, т. е. при высокой степени кристалличности. Кроме того необходимо, чтобы кристаллы были достаточно больших размеров; в этом случае несущественна роль поверхностной свободной энергии. Несоблюдение этих условий должно неизбежно приводить к расширению температурного интервала плавления. Однако в случае медленной кристаллизации и очень медленного плавления сравнительно легко получить равновесную температуру плавления, не зависящую от термической предыстории образца.

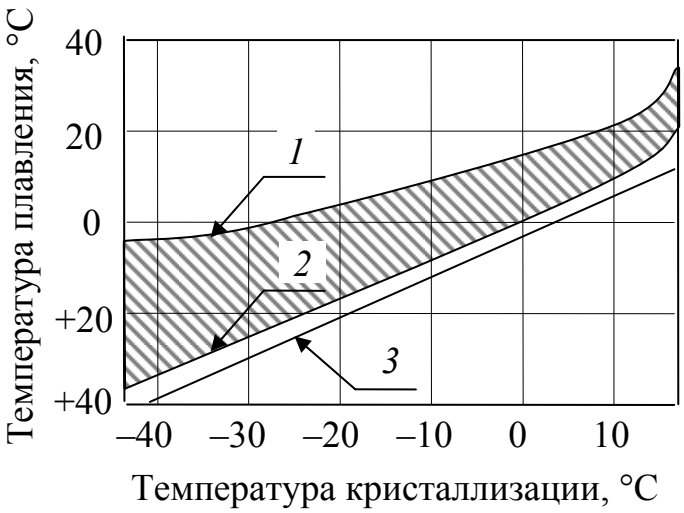


Рис. 2.17. Температура плавления кристаллического каучука как функция температуры кристаллизации: (*1* — конец плавления, *2* — начало плавления, *3* — кристаллизация)

Температура плавления полимера, так же как и низкомолекулярного вещества, зависит от энергии межмолекулярного взаимодейст-

вия (энергии когезии[1]) и внутренней подвижности молекул, т. е. способности их к конформационным превращениям.

Согласно современным представлениям кристалл плавится, если амплитуда колебаний атомов или молекул, увеличивающаяся с повышением температуры, достигает критической величины, определяемой расстоянием между соседними молекулами. Это происходит при температуре плавления, которая тем выше, чем больше энергия когезии и чем меньше внутренняя подвижность молекул.

По порядку величины энергии когезии различных молекулярных групп соизмеримы с величинами потенциальных барьеров вращения. Поэтому в каждом конкретном случае температура плавления определяется соотношением этих величин. Так политетрафторэтилен имеет температуру плавления 330 ºС, а полиэтилен около 135 ºС. Низкомолекулярные фторпарафины плавятся также при более высоких температурах, чем соответствующие им углеводородные парафины. Энергии когезии групп $–CH_2–$ и $–CF_2–$ очень близки (2,84 и 3,18 кДж/моль соответственно) и не могут обусловить такие различия в температурах плавления. В то же время потенциальный барьер вращения в молекуле $CF_3–CF_3$ больше, чем в молекуле $CH_3–CH_3$ (4,3 и 3,0 кДж/моль соответственно). По-видимому, это и объясняет разницу в температурах плавления полиэтилена и политетрафторэтилена.

Кристаллизация полимеров сопровождается выделением теплоты плавления $\Delta H_{пл}$, которая представляет собой разность энтальпий полимеров в расплавленном и кристаллическом состояниях. Теплота

[1] Когезия (от лат. *cohaesus* — связанный, сцепленный) — сцепление молекул (атомов, ионов) под действием сил притяжения. Это или межмолекулярные взаимодействия, водородные связи или химические связи. Они определяют совместимость физико-химических свойств вещества (агрегатные состояния, летучесть, растворимость). Мерой интенсивности межмолекулярных взаимодействий служит плотность энергии когезии. Она эквивалентна работе удаления взаимодействующих частиц на бесконечность.

плавления связана с температурой плавления и энтропией плавления $\Delta S_{пл}$ соотношением:

$$T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл},$$

Энтропия плавления — это разность между величинами энтропии расплавленного и кристаллического полимера.

Корреляции между температурой и теплотой плавления не существует. Так, например, полимеры могут иметь очень высокие теплоты плавления и при этом сравнительно низкие температуры плавления. Низкие значения $T_{пл}$, как уже указывалось выше, обычно связаны с повышенной гибкостью цепей и возможностью образования большого количества конформаций в расплавленной фазе. Это приводит к высоким значениям энтропии плавления. В тех случаях, когда энтропия плавления мала, наблюдаются высокие температуры плавления.

2.2.5. Надмолекулярные структуры в полимерах

На протяжении многих лет изучение упорядоченности расположения макромолекул сводилось, главным образом, к выяснению возможности получения полимера в кристаллическом или аморфном состоянии и к исследованию типа кристаллической решетки. Одной из первых теорий строения полимеров была так называемая мицеллярная теория, господствовавшая в 30-е годы XX века. Согласно этой теории предполагалось, что высокомолекулярные соединения построены из мицелл, представляющих собой пучки жестких макромолекул. Мицелла — отдельная частица дисперсионной фазы, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсной средой. Состоит из ядра (кристаллической или аморфной структуры) и поверхностного слоя, включающего сольватно связанные молекулы жидкости. В каждую мицеллу плотно укладывается по 40–50 макромолекул. Мицеллярная теория была не в состоянии объяснить многие

свойства полимеров и совершенно неправильно интерпретировала процессы их растворения.

Развитие представлений о гибкости цепей полимеров, накопление большого экспериментального материала по изучению их структур привели к созданию иных представлений о взаимном расположении молекул в полимере. Так, аморфный каучукоподобный полимер стали рассматривать как совокупность очень длинных, гибких, перепутанных между собой цепей, которые под влиянием теплового движения звеньев непрерывно изменяют свою форму. Модель кристаллического полимера предусматривала существование в нем кристаллических и аморфных областей, причем принималось, что одна цепь может проходить через ряд кристаллических и аморфных областей. Согласно этой модели, в аморфных областях участки цепей могут взаимно перепутываться.

Полученные позднее экспериментальные данные и развитие теоретических представлений заставили подвергнуть критике и эту модель строения полимеров, долгое время остававшуюся общепринятой.

В.А. Каргин, А.И. Китайгородский и Г.Л. Слонимский в 1957 г. выдвинули ряд соображений, которые могут быть сформулированы следующим образом:

— хаотически перепутанные гибкие цепные молекулы не могут упаковываться достаточно плотно, в то время как имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о высокой плотности упаковки полимеров;

— легкость фазовых превращений, в случае кристаллических полимеров происходящих при их нагревании или охлаждении, совершенно несовместима с представлением о перепутанных цепях;

— невозможно построить модель полимера, в которой цепи выходили бы из упорядоченной области, перепутывались и затем те же самые цепи снова образовывали упорядоченную область.

В последующее время на основании результатов электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований возникли новые представления о надмолекулярных структурах в полимерах. Под этим термином понимают любые структуры, образованные в результате различной укладки макромолекул. Установлено, что полимеры характеризуются многообразием надмолекулярных структур в кристаллическом состоянии и способностью к упорядочению и «самоорганизации» уже в аморфном состоянии.

Надмолекулярные структуры в аморфных полимерах

Рассмотрим вначале несколько подробнее представления Каргина, Китайгородского и Слонимского. Они считали, что первичными элементами для образования надмолекулярных структур еще в аморфном состоянии (например, в расплаве) являются или глобулы (свернутые в плотный клубок молекулы) или развернутые линейные макромолекулы. При контактировании глобул могут возникать полимолекулярные глобулярные структуры, содержащие не одну, а значительно большее число макромолекул (до тысячи), или пачки, образованные разворачивающимися глобулами. Пачки могут возникать и в результате контактирования первичных жестких линейных цепей как при формовании полимера из растворов и расплавов, так и при полимеризации.

Пачка намного длиннее макромолекулы. Это означает, что пачка может состоять из нескольких рядов цепей, в которых цепи расположены примерно так, как это показано на рис. 2.18.

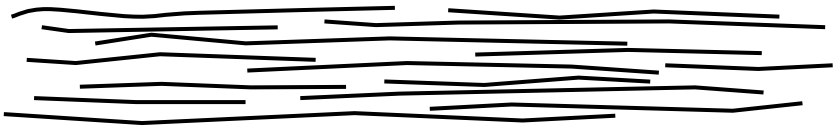


Рис. 2.18. Схематическое изображение пачки макромолекул

Судя по наблюдаемым толщинам пачек, они составлены из небольшого числа молекул. В определенных условиях при достаточной гибкости макромолекул пачки могут изгибаться, что отчетливо видно на электронно-микроскопических снимках.

Способность цепей укладываться в пачки определяется их гибкостью и величиной межмолекулярного взаимодействия. Гибкие цепи легко укладываются в пачки благодаря тому, что они могут менять конформации и перемещаться по частям. Укладыванию в пачки жестких цепей способствует молекулярное взаимодействие полярных групп, присутствие которых и обусловливает жесткость цепи. Пачки образуются в аморфном состоянии полимера и характеризуются наличием ближнего порядка в расположении цепей. Упорядочение цепей в пачках может быть более или менее совершенным.

Пачки полимерных цепей — это простейшие первичные надмолекулярные образования, существование которых (как считали Каргин и соавторы) наблюдается у некристаллизующихся и кристаллизующихся полимеров.

При температурах ниже температуры стеклования, в особенности у полимеров с жесткими цепями и сильным межмолекулярным взаимодействием, пачки очень устойчивы. Они агрегируются, создавая более крупные образования — аморфные фибриллы, или дендриты.

При температурах выше температуры стеклования, когда подвижность макромолекул велика, пачки сливаются друг с другом, образуя так называемые полосатые структуры. Это типично для полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, если их молекулы не свернуты в глобулы.

Кроме электронно-микроскопических фотографий в пользу пачечной модели аморфного состояния говорит и ряд других факторов: небольшое (~10 %) различие в плотности между кристаллическими и аморфными областями одного и того же полимера, высокая скорость

кристаллизации некоторых гибкоцепных полимеров (например, полиэтилена). Все это наводило на мысль, что упорядоченные области, которые являются заготовками для будущих кристаллитов, должны содержаться и у полимера, находящегося в аморфном состоянии. Однако, по мнению последующих исследователей, микрофотографии, приводившиеся в доказательство пачечной модели, нельзя считать убедительными — они могут быть следствием так называемых артефактов[2] — влиянием паразитных факторов, приводящих к неверной интерпретации наблюдавшихся изображений структур. Поэтому пачечная модель подверглась впоследствии критическому пересмотру.

Были предложены новые модели надмолекулярной организации аморфного полимера. Используя результаты электронно-микроскопических исследований ряда аморфных полимеров, Йех предположил, что аморфное состояние полимеров характеризуется наличием упорядоченных областей — доменов («зерен»), образованных молекулами, имеющими складчатые конформации. Домены соединяются между собой с помощью проходных цепей (рис. 2.19).

Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, а также включают в себя проходные цепи и свободные концы цепей, не вошедшие в домены.

Были предложены и другие модели (фибриллярная, кластерная, разупорядоченного кристалла).

Очень важные результаты были получены в экспериментах по определению размеров молекулярных клубков непосредственно в массе аморфного полимера. Для этого смешивали в растворе обыч-

[2] Артефакт (от лат. *arte* — искусственно и + *factus* — сделанный) — эффекты, возникающие при исследовании объекта, вследствие воздействия на него самих условий исследования.

ный полистирол и полистирол, где часть атомов водорода была заменена в процессе синтеза на дейтерий.

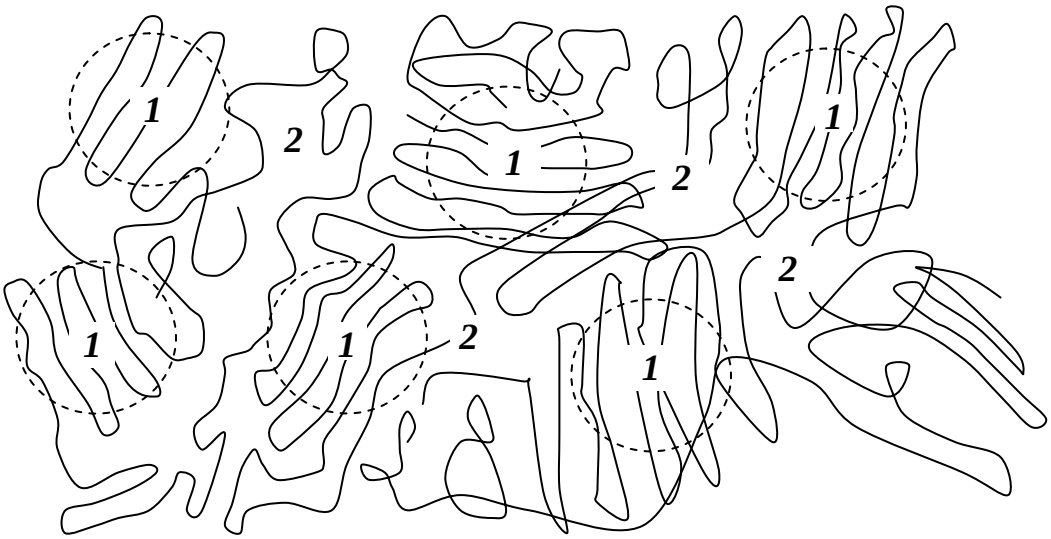


Рис. 2.19. Модель структуры аморфного полимера по Йеху:
1 — домены, *2* — проходные цепи

В пленке полимера, полученной из раствора, содержание дейтерированного компонента составляло около 1 %, т. е. образец представлял собой разбавленный твердый раствор одного компонента в другом. Измерение интенсивности рассеяния нейтронов в такой системе позволило определить среднеквадратичные размеры клубка дейтерированного полистирола в среде обычного полистирола. Оказалось, что размеры молекулярных клубков этого полимера, находящегося в среде себе подобных, в пределах ошибки опыта совпадают с размерами этих же молекул в θ-растворителе (θ-растворитель — это такой растворитель, в котором взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворенного вещества равно взаимодействию между молекулами растворенного вещества друг с другом, т. е. можно считать, что в θ-растворителе молекулы ведут себя как идеальный клубок). Таким образом, в массе аморфного полимера полимерные моле-

кулы находятся в виде рыхло свернутых клубков, так же как и в разбавленном растворе.

Отсюда следуют важные выводы.

Во-первых, молекулы в аморфном полимере находятся в перепутанном состоянии. Это следует из того, что внутрь клубка одной макромолекулы обязательно должны входить (и выходить из клубка) другие макромолекулы. Если клубок каждой макромолекулы рыхлый, как в θ-растворителе, то он должен быть заполнен соседними молекулами, иначе плотность полимера, как это указывалось выше, составляла бы 0,01 г/см^3 вместо величины, близкой к 1,0 г/см^3. Заполнение клубков соседними молекулами, также имеющими форму клубков, неизбежно приводит к общей перепутанности макромолекул, к образованию пространственной сетки зацеплений.

Во-вторых, результаты опытов по определению размеров клубков макромолекул в массе аморфного полимера показывают, что наличие флуктуаций плотности (что, собственно, и является причиной рассеяния) не ведет к заметному отклонению формы молекулярных клубков от среднестатистической. Это возможно только в том случае, если ассоциаты, имеющие повышенную плотность упаковки, образованы не целыми макромолекулами, а сегментами макромолекул.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом: ассоциаты наряду с зацеплениями являются узлами пространственной «физической» сетки, которая связывает макромолекулы в единое целое. Весьма вероятно образование ассоциатов складчатой структуры, когда макромолекула, складываясь, несколько раз входит в один и тот же ассоциат.

Узлы пространственной сетки в аморфном полимере при температуре выше температуры стеклования не являются строго фиксированными. Они могут разрушаться и возникать вновь под действием теплового движения и внешних механических сил. Поэтому про-

странственная сетка, узлы которой образованы зацеплением макромолекул и ассоциатами сегментов, называется флуктуационной сеткой. Исследование температурной или частотной зависимости модуля упругости аморфных полимеров позволяет рассчитать число узлов флуктуационной сетки.

На рис. 2.20*а* показано строение узлов флуктуационной сетки аморфного полимера. Схема эта является лишь предположительной. Она отражает наличие двух типов узлов — ассоциатов сегментов и зацеплений макромолекул. Флуктуационная сетка может быть смоделирована, как это показано на рис. 2.20*б*, некоторой совокупностью узлов, связанных проходными макромолекулами, т. е. макромолекулами, участвующими в построении нескольких узлов.

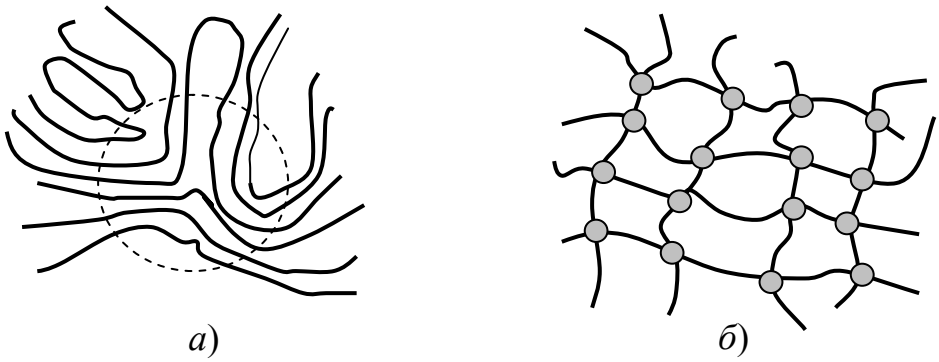


Рис. 2.20. Флуктуационная сетка и возможное строение ее узлов: *а*) узел (ассоциат с параллельной укладкой); *б*) модель флуктуационной сетки

Время жизни флуктуаций плотности (ассоциатов и узлов зацеплений) может быть велико при обычной температуре. Так, время оседлой жизни сегмента, не входящего в узел флуктуационной сетки, составляет при 20 ºС 10^{-6}–10^{-4} сек в неполярном эластомере, а время оседлой жизни сегментов, входящих в узлы сетки, равно 10–10^4 сек, т. е. достигает почти 3 часов. Это время оседлой жизни меньше, чем время релаксации (перегруппировки) химических связей (20000

дней ≈ 55 лет), однако же достаточно велико, чтобы наличие флуктуационной сетки обусловливало упругие, обратимые деформации даже в линейном полимере, особенно при малом времени действия силы.

Разумеется, модель флуктуационной сетки не исключает существование более сложных надмолекулярных структур. Особенно это относится к сильно полярным полимерам, где существование отдельных макромолекул в виде рыхлых клубков не является доказанным.

Все специалисты признают (на основании рентгеновских исследований), что в аморфных полимерах (как, впрочем, в обычных жидкостях и других аморфных веществах) имеются области ближнего порядка, в которых на расстоянии в 10–15 Å от любой точки сохраняется однотипная пространственная упорядоченность. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные данные, по-видимому, не позволяют однозначно судить о морфологии полимерных цепей в аморфном состоянии.

Значительно более определенны представления о надмолекулярной структуре кристаллических полимеров, хотя и в этом случае установлено многообразие структурных элементов, соответствующих различным уровням надмолекулярной организации.

Надмолекулярные структуры в кристаллических полимерах

Как уже неоднократно указывалось выше, важной особенностью кристаллических полимеров является то, что они состоят не только из кристаллических, но и из аморфных областей. При этом необходимо помнить, что представление о структуре кристаллического полимера как о совокупности четко разделенных фаз является известной идеализацией. На самом деле между кристаллическими и аморфными областями существуют участки с промежуточной степенью упорядочения. Резкая граница между кристаллитами (наименьшими образова-

ниями, в которых сохраняется дальний порядок) и аморфными областями, как правило, отсутствует. Это в немалой степени связано с тем, что одна и та же макромолекула может находиться в нескольких кристаллитах, проходя при этом через несколько аморфных областей. Существование таких проходных цепей является характерной чертой кристаллических полимеров. Именно проходные цепи, в конечном счете, ответственны за механическую прочность полимера, они в первую очередь принимают на себя основную нагрузку при деформировании полимера.

Иногда считают, что кристаллический полимер можно рассматривать как аморфную матрицу, в которой хаотически распределены небольшие кристаллиты. Очевидно, что для высококристаллических полимеров (со степенью кристалличности 70–90 %) такая модель явно непригодна. Высококристаллический полимер более естественно рассматривать как некоторую (достаточно дефектную) кристаллическую решетку, пустоты в которой заполнены аморфным веществом. Роль аморфных областей могут играть места, насыщенные дефектами кристаллов, перегибы цепей, образующих складчатые кристаллы и тому подобные дефекты.

Для кристаллических полимеров характерно многообразие структурных элементов, соответствующих различным уровням надмолекулярной организации.

Основным элементом структуры кристаллического полимера является кристаллит. Обычно в образовании кристаллитов принимают участие лишь небольшие регулярные участки макромолекул, длина которых не превышает сотен ангстрем. В результате своеобразной «сборки» кристаллитов могут быть получены более сложные надмолекулярные образования. Долгое время считалось, что кристаллиты в полимерах образованы только выпрямленными полимерными цепями (так называемые структуры КВЦ). Действительно, существование та-

ких структур считается надежно установленным, но такая морфология характерна только для жесткоцепных полимеров. Гибкоцепные же полимеры при кристаллизации обычно образуют так называемые складчатые кристаллы. На рис. 2.21 показана схема формирования такого кристаллического образования (КСЦ), представляющего собой пластинку и называемого ламелью. Понятие о кристаллических ламелях (пластинах), толщина которых определяется длиной складки полимерной цепи, является одним из важнейших в морфологии кристаллических полимеров. Толщина пластин зависит от температуры и длительности кристаллизации и увеличивается при возрастании последних, а также при длительном отжиге в интервале между температурами кристаллизации и плавления.

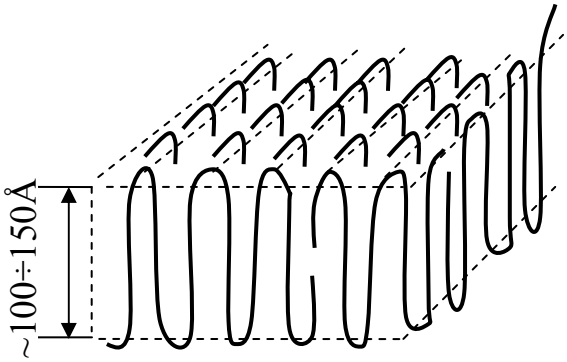


Рис. 2.21. Схема образования ламели из сложенных цепей

Обычно единичные пластинчатые кристаллы образуются в переохлажденных очень разбавленных растворах. Из расплавов их практически не удается вырастить, так как сразу образуется большое число центров нуклеации, и взаимные помехи приводят к так называемому дендритному росту. В результате возникают новые более сложные надмолекулярные структуры — сферолиты, представляющие собой «сборные конструкции» из лучей (фибрилл), в свою очередь образованных чередованием кристаллических и аморфных участков

(рис. 2.22). При приложении внешних полей (например, при растяжении) можно, в принципе, заставить гибкоцепные полимеры вести себя аналогично жесткоцепным, т. е. получить фибриллярные структуры, основными элементами которых являются микрофибриллы. Микрофибриллы похожи на неразветвленные лучи сферолитов, но отличаются от них обычно большей длиной, а, главное, тем, что в складчатых кристаллитах, сочлененных аморфными прослойками, цепи ориентированы осями «*c*» вдоль главных осей микрофибрилл. Важной особенностью микрофибрилл является существование у них достаточно четких боковых границ (рис. 2.22*б*). В ориентированных кристаллических полимерах микрофибрилла имеет сложное строение и состоит из чередующихся кристаллитов и аморфных областей.

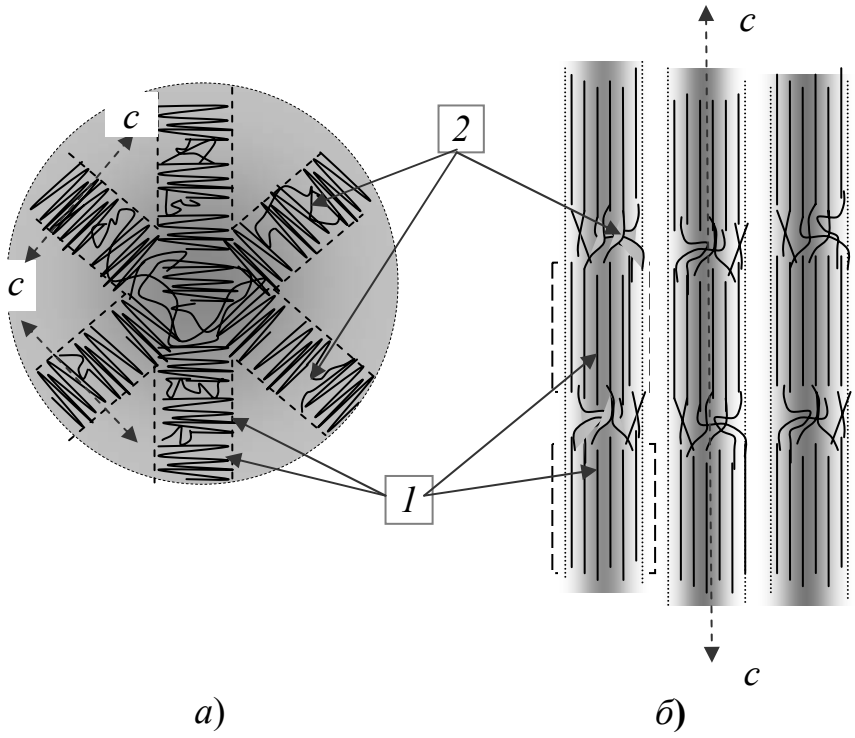


Рис. 2.22. Некоторые схематические формы надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров: *а*) — сферолиты; *б)* — фибриллы *1* — кристаллиты; *2* — «проходные» цепи (аморфные

участки) *c—c* — направление оси симметрии кристаллита

Характерно, что кристаллические участки в этих фибриллах ориентированы своими осями «*c*» (совпадающими с главной осью макромолекулы) перпендикулярно направлению луча. Существует несколько моделей, иллюстрирующих возможную морфологию цепей в микрофибриллах. Рентгенографические исследования приводят к выводу, что одним из способов надмолекулярной организации цепей, образующих микрофибриллу, является чередование складчатых кристаллов с неупорядоченными аморфными областями, через которые проходит сравнительно небольшое число цепей, соединяющих соседние кристаллы (рис. 2.23).

На этом рисунке изображены три возможные модели микрофибриллы: Хоземанна-Бонара, Херла и Стэттона.

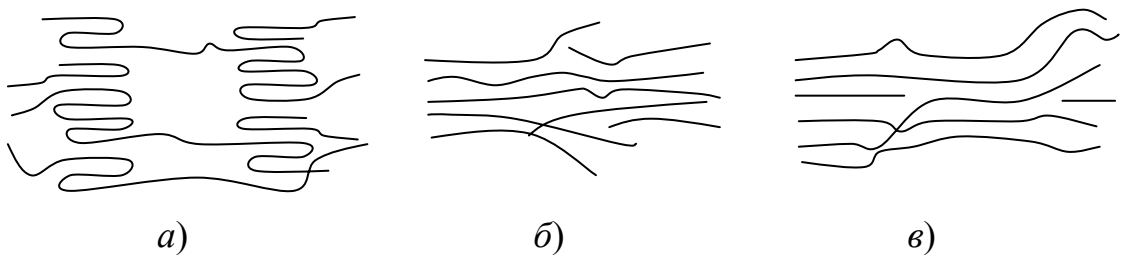


Рис. 2.23. Возможные модели морфологии микрофибрилл в ориентированных макромолекулах *а*) модель Хоземанна-Бонара; *б*) модель Херла; *в*) модель Стэттона

Однако, прямыми структурными методами в настоящее время еще не удалось экспериментально доказать существование той или иной формы надмолекулярной организации внутри микрофибриллы и сделать выбор между различными предлагаемыми моделями.

Многократные разветвления лучей подчеркивают дендритный характер роста сферолитов (рис. 2.24).

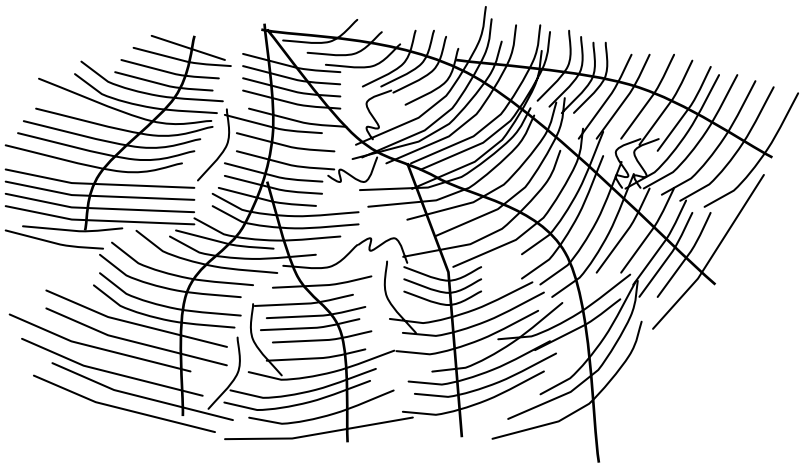


Рис. 2.24. Схематическое изображение дендритной структуры сферолитов

В заключение этого раздела можно сделать вывод, что для кристаллических полимеров характерно большое многообразие морфологических форм. В таблице 2.2.1. собраны некоторые данные о типичных размерах структурных образований в кристаллических полимерах.

Таблица 2.2.

	Наименьший размер, Å	Наибольший размер, Å
Молекулы	2–5	10^3–10^5
Кристаллиты	20–100	100–500
Кристаллиты вместе с аморфной частью	200–1000	40–1000
Монокристаллы (ламели)	100	10^4–10^5
Фибриллы в сферолитах	10^3–$5\cdot10^4$	10^5–10^6
Сферолиты		10^5–10^6 и более

2.2.6. Свободный объем и плотность упаковки полимеров

Многие свойства веществ, в частности полимерных, связаны с так называемым свободным объемом. Обычно под свободным объе-

мом жидкости понимают пустые пространства, имеющиеся между молекулами, т. е. неплотности или «дырки» молекулярных (мономерных) размеров, связанные с нерегулярной упаковкой молекул. Я.И. Френкель на основании термодинамических соображений показал, что в реальных кристаллах также могут быть молекулярные неплотности. Однако свободные объемы кристалла и жидкости имеют различную природу. Свободный объем кристалла обусловлен асимметрией колебания частиц и распределен между ними непрерывно (рис. 2.25*а*). Это — так называемый «колебательный объем».

Свободный объем жидкости складывается из двух частей: непрерывной части, за которую ответственны колебания частиц в жидкости, и дискретной части, обусловленной существованием пустот (рис. 2.25*б*). Дискретная часть делает возможным постоянный обмен местами частиц, т. е. «дырки» в жидкости носят флуктуационный характер.

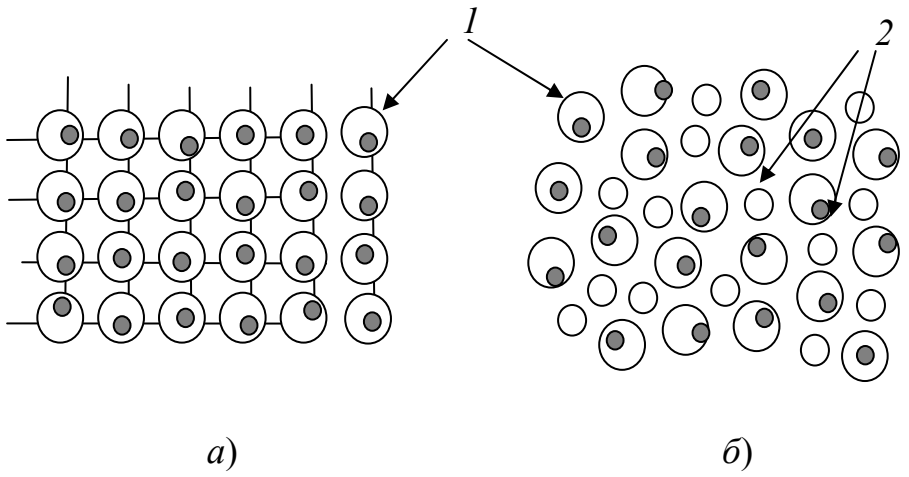


Рис. 2.25. Схематическое изображение кристаллической и жидкой структур: *а*) кристалл; *б*) жидкость; *1* — непрерывный свободный объем; *2* — дискретный свободный объем

С повышением температуры свободный объем возрастает. Коэффициент термического расширения веществ, в сущности, зависит от

изменения свободного объема. У жидкостей он всегда больше, чем у кристаллических тел.

Экспериментальное определение свободного объема является сложной задачей. Его обычно рассчитывают, пользуясь графической зависимостью удельного объема вещества от температуры (рис. 2.26). Прямая АБ соответствует изменению удельного объема жидкости с температурой. В точке Б происходит фазовое превращение — образуется кристаллическая фаза, объем изменяется скачкообразно до точки В (объем кристалла). С дальнейшим охлаждением объем изменяется по прямой ВГ. Прямая АБ имеет больший наклон, чем прямая ВГ. Можно предположить, что с приближением к температуре абсолютного нуля свободный объем становится равным нулю, т. е. весь объем тела занят. Поэтому значение занятого объема получают экстраполяцией прямой ВГ к оси ординат.

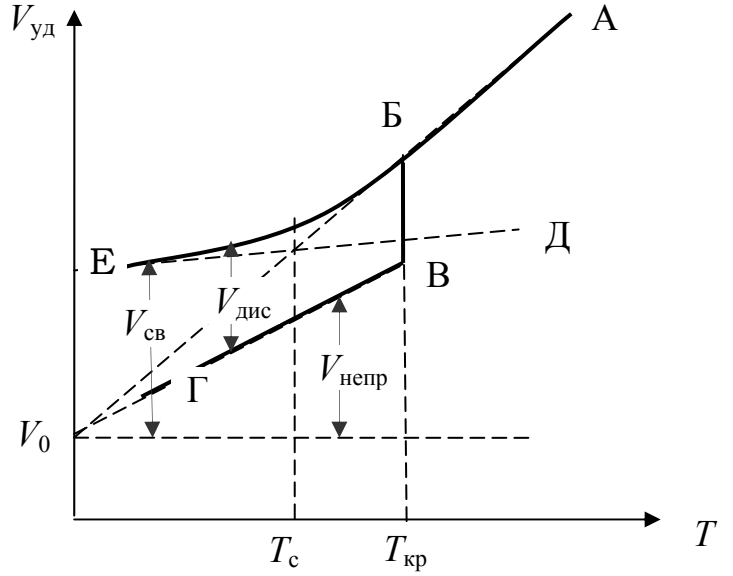


Рис. 2.26. Зависимость удельного объема вещества от температуры: $T_с$ — температура стеклования; $T_{кр}$ — температура кристаллизации; V_0 — удельный объем при абсолютном нуле

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, свободный объем $V_{св}$ равен разности удельного объема вещества при данной температуре и его объема при абсолютном нуле:

$$V_{св} = V_{уд} — V_0$$

При быстром охлаждении мономерной или полимерной жидкости ниже $T_{кр}$ ее можно получить в переохлажденном состоянии. При дальнейшем охлаждении она твердеет без образования кристаллической решетки, т. е. застекловывается; объем при этом изменяется постепенно. Точка пересечения прямых АБ и ДЕ отвечает температуре стеклования, которая всегда ниже температуры кристаллизации данного вещества. Из рис. 2.26, приведенного выше, видно, что при одной и той же температуре свободный объем вещества, находящегося в неравновесном стеклообразном состоянии, больше свободного объема кристаллического тела.

Понятие о свободном объеме вещества тесно связано с понятием плотности упаковки его молекул.

Плотность упаковки вещества количественно оценивается так называемым коэффициентом упаковки, который представляет собой отношение собственного объема молекул к истинному объему тела, составленного из этих молекул. Собственный объем молекул рассчитывается теоретически, исходя из определенного химического строения вещества, т. е. по известным значениям радиусов атомов, входящих в состав молекул, при условии, что все атомы касаются друг друга. Истинный молярный объем вещества V вычисляется на основе экспериментальных значений его плотности по формуле $V = M/d$ (где M — молекулярная масса вещества, d — его плотность). Если обозначить молекулярную массу звена полимера через M и плотность полимера через $d_п$, то истинный объем, занимаемый одним молем звеньев полимера, составит $V_п = M/d_п$.

Пусть собственный объем одного моля звеньев полимера равен $V'_п$. Тогда коэффициент упаковки полимера $K_п = V'_п/V_п$.

Другой важной величиной, характеризующей плотность упаковки полимеров, является величина ΔV, равная разности истинных мольных объемов полимера $V_п$ и мономера $V_м$. Плотность полимера всегда больше, чем плотность мономера, т. е. при полимеризации вещество уплотняется. Такое уплотнение является следствием сближения молекул мономера от межмолекулярных расстояний, обусловленных ван-дер-ваальсовскими силами взаимодействия (3–4 Å), до расстояний валентных связей (~1,54 Å). Поэтому мольный объем полимера всегда меньше мольного объема мономера, т. е. $\Delta V<0$. Таким образом, процесс полимеризации сопровождается усадкой — контракцией мономера.

Уплотнение, которое происходит при полимеризации, по существу означает уменьшение свободного объема. Свободный объем полимера всегда меньше свободного объема мономера.

Поскольку при полимеризации всех мономеров межмолекулярные связи заменяются на валентные, то, казалось бы, что сжатие у всех полимеров должно быть одинаковым. Разные значения ΔV свидетельствуют о том, что плотности упаковки цепей различных полимеров отличаются друг от друга. Большие величины сжатия характеризуют более плотную упаковку полимера, малые степени сжатия — менее плотную или, иначе, более рыхлую упаковку. Так, на основании экспериментальных данных по контракции можно утверждать, что полиэтилен, например, имеет более плотную упаковку, чем полистирол.

Особенно большая плотность упаковки макромолекул наблюдается у кристаллических полимеров, для которых соблюдается принцип наиплотнейшей упаковки. Различия в плотности между кристал-

лической и аморфной фазой одного и того же полимера достигает 10 %.

2.2.7. Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимера

Учение о фазовых и физических состояниях полимеров имеет большое практическое значение для технологии переработки и для эксплуатации полимерных материалов. Взаимное расположение цепей определяет все механические характеристики волокон, пленок, каучуков, пластических масс, и задача получения материалов с заданными свойствами в очень сильной степени зависит от структуры, которая придается материалу в технологических процессах.

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 эксплуатационных свойств, их теплостойкость. Для пластмасс и волокон температуры стеклования или плавления должны быть на 60–80 ºС выше температуры эксплуатации.

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 не пригоден для эксплуатации (ввиду высокой хрупкости). Следовательно, для каучуков температура стеклования или кристаллизации должна быть как можно более низкой. Температура стеклования современных высококачественных каучуков, так называемых морозостойких, лежит в области от –70 до

–90 ºС. Каучуки с температурой стеклования от –20 до –40 ºС относятся к неморозостойким.

При нагревании стеклообразных или кристаллических пластмасс выше температуры стеклования или плавления они приобретают каучукоподобные свойства, а каучуки при охлаждении отвердевают.

Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. В большинстве случаев полимеры перерабатывают в изделия из вязкотекучего состояния.

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 состояния в другое.

2.3. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Высокоэластическое состояние (являющееся одним из трех физических состояний полимеров) характеризуется способностью веществ, находящихся в этом состоянии, к очень большим обратимым деформациям. Считается, что наиболее типичным представителем полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии при комнатной температуре, является натуральный (изопреновый) каучук. Для того чтобы эти деформации действительно были обратимыми, натуральный каучук должен иметь структуру слабо сшитой сетки, что достигается посредством специальной обработки — вулканизации. Суть вулканизации заключается в образовании химических связей — «перемычек» между линейными молекулами полиизопрена. Назначение этих перемычек — препятствовать смещению линейных макромолекул как целого при растяжении. Такое смещение привело бы к

необратимости деформации, т. е. к течению вещества. Однако при большом количестве перемычек (часто сшитая сетка) полимер переходит в стеклообразное состояние (свойства стеклообразного состояния полимеров будут рассматриваться ниже).

2.3.1. Особенности деформационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии

Для того чтобы стали ясны специфические упругие свойства каучука, целесообразно провести их количественное и качественное сравнение с соответствующими характеристиками обычных не полимерных твердых тел, например, стали. На рис. 2.27 приведены графики зависимости напряжения σ от относительной деформации растяжения $\varepsilon = \Delta l/l$ для стержня из стали (*а*) и каучука (*б*).

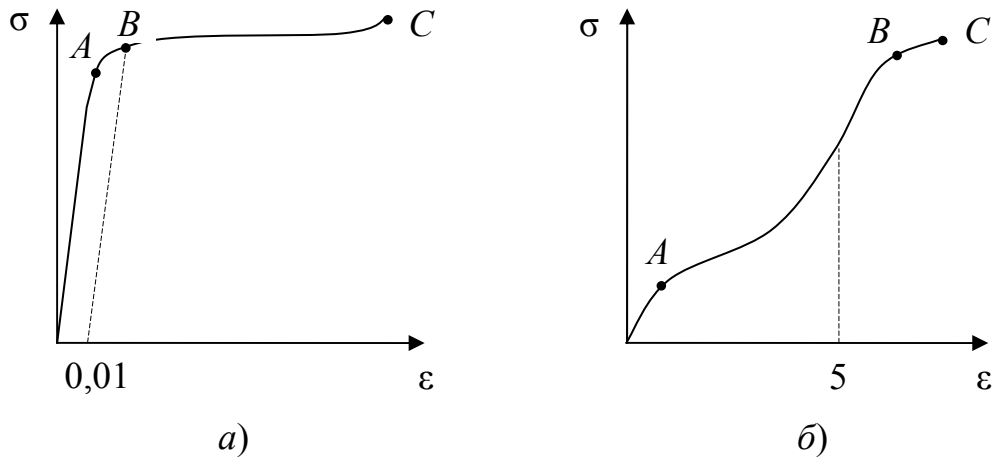


Рис. 2.27. Зависимость напряжения от относительной деформации: *а*) для стали, *б*) для натурального каучука

Отметим сначала общие черты этих двух графиков. И в том и в другом случае при малых деформациях напряжение σ зависит от ε линейно, т. е. выполняется закон Гука. Такие деформации являются практически полностью обратимыми. Линейность сохраняется вплоть

до точки *A* на обоих графиках. В интервале между точками *A* и *B* деформации становятся существенно нелинейными (графики зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$ искривляются), но остаются обратимыми. Точка *B* — точка потери обратимости деформации; если напряжение превышает то, которое соответствует этой точке, возникают так называемые пластическое течение образца и пластические деформации. Эти деформации необратимы: при снятии нагрузки они сохраняются в ненапряженном образце, так что в этом случае материал не возвращается к своему первоначальному состоянию. Наконец, точка *C* соответствует разрыву образца.

Несмотря на то, что точки *A*, *B* и *C* можно выделить на обоих графиках, взаимное положение этих точек, а также характерные масштабы напряжений и деформаций для стали и каучука существенно различаются. Для стали до точки разрыва деформации не превышают нескольких процентов, а удлинения (ε), которые можно считать обратимыми, не превышают 1 %. В то же время образец каучука может растягиваться в 8 раз по отношению к своей первоначальной длине (на 700 % !), и такие деформации вполне обратимы. Напряжения, отвечающие точке разрыва, также несопоставимы: $2\cdot10^9$ Па ($2\cdot10^4$ кг/см^2) для стали и $3\cdot10^7$ Па ($3\cdot10^2$ кг/см^2) для каучука.

Несоответствие характерных масштабов напряжений и деформаций ведет и к существенно различным значениям модуля Юнга *E*, которые в соответствии с законом Гука ($\sigma = E\varepsilon$) определяются наклоном линейных участков приведенных выше графиков: для стали $E \approx 2\cdot10^{11}$ Па, а для каучука $E \leq 10^6$ Па, т. е. различие составляет более пяти порядков.

Отметим также очень широкую область нелинейных, но обратимых деформаций для каучука и отсутствие такой области для стали. Наоборот, на кривой $\sigma = f(\varepsilon)$ для стали имеется относительно широкая область пластических деформаций (между точками *B* и *C*), тогда как

при возникновении пластических деформаций в каучуке практически сразу же происходит его разрыв.

Именно отмеченные отличия каучука от стали и других подобных твердых материалов неполимерного происхождения и имеют в виду, говоря о высокоэластичности каучука. Таким образом, можно несколько расширить данное выше определение высокоэластичности: высокоэластичность есть свойство тела претерпевать очень большие нелинейные, но обратимые деформации при умеренных (сравнительно малых) нагрузках.

Для выяснения природы деформации полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, необходимо воспользоваться основными термодинамическими соотношениями. Вспомним некоторые из них.

2.3.2. Изменение внутренней энергии и энтропии при равновесной деформации

Первый закон термодинамики — это закон сохранения (эквивалентности) энергии, указывающий на то, что изменение внутренней энергии системы U складывается всегда из количества теплоты Q, подведенной к системе извне, и величины работы A, совершаемой над системой. Понятие работы охватывает все виды энергии, кроме тепловой (работа механических, электрических и других сил). Таким образом, в любом процессе:

$$U = Q + A.$$

То же самое можно сказать и о бесконечно малом изменении внутренней энергии:

$$dU = dQ + dA.$$

Второй закон термодинамики утверждает, что внутренняя энергия состоит всегда из двух частей: энергии свободной — F и энергии

связанной, причем в самопроизвольном процессе освобождается только первая.

Величина связанной энергии (это всегда тепловая энергия) определяется параметром, известным в термодинамике под названием энтропия — S. Это параметр, характеризующий степень упорядоченности микроэлементов в системе, степень устойчивости данного состояния.

Рассмотрим пример. Энтропия системы из двух соприкасающихся кусков металла, нагретых до разных температур, невелика, так как состояние это неустойчиво. В этой объединенной системе наблюдается известный порядок в расположении составляющих ее микроэлементов (атомов): «холодные» атомы с одной стороны, «горячие» — с другой. В самопроизвольном процессе выравнивания температур энтропия возрастает — система становится более устойчивой — «холодные» и «горячие» атомы распределятся равномерно.

Если вначале мы могли из неравновесной системы в самопроизвольном процессе получить полезную энергию для совершения работы (например, в виде термоэлектрической энергии), то после выравнивания температур мы ее не получим: внутренняя энергия объединенной системы не изменилась, но доля связанной энергии в ней возросла пропорционально возрастанию энтропии. Величина связанной энергии (зависящей от абсолютной температуры тела) увеличилась от TS_1 до TS_2, ее изменение оказалось равным $T\Delta S$.

Математически второй закон термодинамики для систем, сохраняющих объем и температуру постоянными, запишется так:

$$F = U - TS,$$

а в дифференциальной форме:

$$dF = dU - TdS.$$

При деформировании на dr тонкого волокна эластомера длиной r_0 работа деформации может быть записана в виде fdr, где f — деформирующая сила.

Следует отметить, что при деформации растяжения эластомеров (как и при деформации любых других тел) возникают также напряжения в направлении, перпендикулярном направлению растяжения. Эти напряжения, называемые нормальными напряжениями, обусловливают гидростатическое давление, приводящее к некоторому увеличению объема образца (в основном это характерно для некристаллизующихся полимеров). Полная работа деформации поэтому меньше, чем fdr на величину pdV, где p — внешнее давление (обычно это атмосферное давление), против которого и совершается работа расширяющимся образцом:

$$dA = fdr - pdV.$$

Однако dV обычно весьма незначительно, так что практически pdV меньше fdr на три или четыре порядка, поэтому величиной pdV в данном случае можно пренебречь, в результате чего имеем:

$$dA = fdr,$$

и, согласно первому закону термодинамики, можно записать:

$$dU = fdr + dQ.$$

Так как мы рассматриваем равновесный процесс деформирования, а из термодинамики известно, что для равновесного процесса

$$dQ = TdS,$$

то:

$$dU = fdr + TdS.$$

Отсюда имеем:

$$dF = fdr.$$

При постоянных T и V получим для деформирующей силы:

$$f = (\partial F/\partial r)_{T,V}.$$

Это означает, что деформирующая сила равна изменению свободной энергии в расчете на единицу удлинения.

Подставив в это выражение величину F (см. второй закон термодинамики), имеем:

$$f = (\partial U/\partial r)_{T,V} - T(\partial S/\partial r)_{T,V}.$$

Это уравнение дает общую картину изменения энергетического состояния полимера при его деформировании: меняются как запас внутренней энергии, так и величина энтропии.

Экспериментальные данные по деформированию каучуков с редкой пространственной сеткой в максимально достижимых условиях равновесия показывают, что в определенных условиях изменение внутренней энергии незначительно или его практически может не быть вовсе, поэтому:

$$(\partial U/\partial r)_{T,V} = 0.$$

В этом случае говорят, что каучук ведет себя как идеальный. Для идеального каучука все напряжение, возникающее при деформации, обусловлено изменением энтропии:

$$f = -T(\partial S/\partial r)_{T,V}.$$

Это выражение показывает, что изменение порядка в системе само по себе способно создать действующее напряжение. В данном случае при приложении силы к образцу уменьшается энтропия, т. е. увеличивается порядок в расположении микроэлементов системы. Освободим образец из зажимов, и возникшее в нем напряжение произведет работу сокращения, энтропия снова увеличится параллельно с разупорядочением элементов системы.

Заметим, что изменение термодинамических параметров при деформации идеального каучука качественно такое же, как и в идеальном газе. Действительно, в последнем при изотермическом сжатии увеличивается давление, исключительно благодаря уменьшению эн-

тропии, как и при изотермическом растяжении каучука ($p = T(\partial S/\partial r)_{T,V}$).

Если в идеальном газе или идеальном каучуке упругость обусловлена только изменением энтропии (порядка в расположении микроэлементов системы), то в идеальном кристалле упругость обусловлена только изменением расстояний между узлами кристаллической решетки, которое сопровождается изменением внутренней энергии $f = (\partial U/\partial r)_{T,V}$ при сохранении порядка в расположении микроэлементов в системе.

Заметим, что понятия идеального газа, идеального кристалла и, конечно, идеального каучука являются условными и лишь приближенно описывают реальные объекты.

2.3.3. Энтропийная упругость полимерной цепи

Вернемся к высокоэластичности. Из всего вышесказанного ясно, что для идеальной цепи внутренняя энергия остается неизменной при растяжении цепи до размеров, не превышающих ее контурную длину, $\Delta U = 0$, энергетический вклад в упругость также равен нулю и упругость имеет чисто энтропийную природу. По мере растяжения цепи мы переходим от более вероятного конформационного состояния, реализуемого большим числом возможных конформаций, к менее вероятному, с меньшим числом возможных конформаций. Клубок частично распутывается, и для полностью вытянутой цепи остается всего одна возможная конформация.

Энтропию идеальной цепи мы можем найти, воспользовавшись основным соотношением статистической термодинамики (формулой Больцмана), которое связывает энтропию системы с вероятностью ее состояния:

$$S = k \ln W,$$

где k — постоянная Больцмана.

Выражение для термодинамической вероятности состояния статистического клубка с заданным расстоянием между его концами мы уже приводили выше. Напомним его:

$$W(R) = (3/2\pi Nl^2)^{3/2} 4\pi R^2 \exp(-3R^2/2Nl^2),$$

где R — расстояние между концами свернутой цепи; N — число звеньев в цепи; l — длина эффективного звена.

После логарифмирования этого выражения и умножения на постоянную Больцмана получим:

$$S(R) = -k\,(3R^2/2Nl^2) + const.$$

Воспользовавшись выведенной выше формулой:

$$f = -T(\partial S/\partial r)_{T,V}.,$$

найдем силу упругости:

$$f = 3kTR/Nl^2.$$

Как видно из этого выражения, сила f оказалась пропорциональной «смещению» R, т. е. можно утверждать, что деформация идеальной цепочки подчиняется закону Гука. При этом модуль упругости идеальной полимерной цепи (коэффициент пропорциональности между силой f и деформацией R) оказался равным:

$$E = 3kT/Nl^2.$$

Отметим, во-первых, что модуль упругости пропорционален $1/N$, т. е. для длинных цепей он очень мал. Это означает, что полимерные цепи очень податливы к внешним усилиям: в конечном счете, это обстоятельство и определяет свойство высокоэластичности каучука и подобных ему полимерных материалов. Во вторых, если в кристаллических телах модуль упругости уменьшается при повышении температуры, то в случае макромолекулярного клубка модуль увеличивается. Это обусловлено тем, что с ростом температуры увеличивается интенсивность теплового движения сегментов и для перевода клубка в вытянутое состояние, т. е. для его деформации требуется большее напряжение. Эта особенность еще раз напоминает об аналогии меха-

низма проявления упругости каучука и газов, в которых давление растет при повышении температуры.

2.3.4. Энтропийная упругость полимерной сетки

Естественно предположить, что упругость полимерной сетки, состоящей из большого числа редко сшитых макромолекул, складывается из упругостей отдельных субцепей (под субцепями мы будем понимать отрезки макромолекул между узлами сшивки). Однако, поскольку в реальном высокоэластическом твердом теле (например, в резине) макромолекулы сильно взаимодействуют в плотноупакованном состоянии, то может возникнуть вопрос, насколько допустимо в таких условиях вычислять упругие свойства каждой субцепи в предположении ее идеальности, т. е. отсутствия объемных взаимодействий.

Ответ на этот вопрос утвердительный. Ясно, конечно, что характер теплового движения цепей в плотном высокоэластическом полимере не может быть таким, как для идеальной макромолекулы — например, колебания и вращения атомных групп в пределах звена существенно изменяются в плотном состоянии по сравнению с отдельной полимерной цепью. Но свойства клубка как целого — его запутанность (т. е. пропорциональность размера клубка квадратному корню из величины контурной длины макромолекулы), гауссово распределение его размеров — эти и подобные крупномасштабные свойства характерны для субцепей плотного высокоэластического полимера так же, как и для идеальных цепей. Это утверждение часто называют теоремой Флори (оно впервые было высказано в 1949 г. П. Флори — крупнейшим специалистом по физике полимеров). Качественно теорему Флори можно пояснить так: в однородном аморфном веществе все конформации выделенной цепи равновероятны (в том смысле, что они отвечают одной и той же энергии взаимодействия с

другими цепями), поскольку окружение каждого звена в любом месте в среднем одинаково. Но только это допущение и использовалось при анализе природы упругости идеальной цепочки.

Рассмотрим теперь растяжение полимерной сетки, считая ее совокупностью идеальных субцепей. Для определенности будем предполагать, что каждая субцепь состоит из N свободно сочлененных сегментов длины l, т. е. будем пренебрегать полидисперсностью субцепей. При растяжении сетки все субцепи также в среднем растягиваются; их энтропия уменьшается (так как увеличивается расстояние между концами субцепей R) и возникает сила энтропийной упругости.

Пусть полимерная сетка представляет собой прямоугольный параллелепипед, вдоль сторон которого мы направим оси декартовых координат x, y и z. Пусть мы растянули сетку вдоль этих осей в λ_x, λ_y, λ_z раз соответственно. При этом, если размер сетки до деформации, например, вдоль оси x, был равен a_{0x}, то после растяжения этот размер стал равным $\lambda_x a_{0x}$ и так далее. Следующее допущение состоит в том, что при таком растяжении места расположения сшивок деформируются афинно вместе со всей сеткой. Это означает, что если радиус-вектор, соединяющий концы некоторой субцепи R_0 имел компоненты R_{0x}, R_{0y}, R_{0z}, то после деформации компоненты соответствующего вектора R равны:

$$R_x = R_0\lambda_x,\ R_y = R_{0y}\lambda_y,\ R_z = R_{0z}\lambda_z.$$

В соответствии с полученным выше выражением для энтропии как функции R изменение энтропии каждой субцепи может быть записано в виде:

$$\Delta S(R) = S(R) - S(R_0) =$$
$$= -3k/2Nl^2[(R^2_x - R^2_{0x}) + (R^2_y - R^2_{0y}) + (R^2_z - R^2_{0z})] =$$
$$= -3k/2Nl^2[(\lambda^2_x - 1)R^2_{0x} + (\lambda^2_y - 1)R^2_{0y} + (\lambda^2_z - 1)R^2_{0z}].$$

Чтобы получить изменение энтропии ΔS все полимерной сетки, это выражение нужно просуммировать по всем субцепям сетки, т. е.,

другими словами, усреднить по всем возможным значениям R_0 и умножить на полное число субцепей в сетке νV, где V — объем образца, а ν — число субцепей в единице объема:

$$\Delta S = -3k\nu V/2Nl^2[(\lambda^2_x - 1)\langle R^2_{0x}\rangle + (\lambda^2_y - 1)\langle R^2_{0y}\rangle + (\lambda^2_z - 1)\langle R^2_{0z}\rangle].$$

Учтем теперь, что

$$\langle R^2_0\rangle = \langle R^2_{0x}\rangle + \langle R^2_{0y}\rangle + \langle R^2_{0z}\rangle = Nl^2$$

и что в недеформированном образце все три координатных направления равноправны, поэтому

$$\langle R^2_{0x}\rangle = \langle R^2_{0y}\rangle = \langle R^2_{0я}\rangle = Nl^2/3.$$

Теперь получим окончательно:

$$\Delta S = -k\nu V(\lambda^2_x + \lambda^2_y + \lambda^2_z - 3)/2.$$

Отметим, что конечный результат для изменения энтропии при деформации полимерной сетки оказался независящим от параметров N и l, характеризующих свойства субцепи. Это является указанием на то, что данное соотношение универсально — оно не зависит ни от деталей субструктуры цепи (т. е. от того, является ли она свободно сочлененной, персистентной или другой), ни от ее длины, ни от длины куновского сегмента. Анализируя приведенный выше вывод, можно заключить, что этот универсальный результат является прямым следствием предположения об идеальности субцепей, составляющих полимерную сетку.

Данное выражение может быть использовано для вычисления напряжений, обусловленных энтропийной упругостью и возникающих при самых разнообразных деформациях полимерных сеток. Одним из самых важных частных случаев деформации является одноосное растяжение (или одноосное сжатие). Проанализируем этот случай с помощью полученного выражения.

Пусть мы растянули образец полимерной сетки вдоль оси x в λ раз, т. е. $\lambda_x = \lambda$. При этом размеры сетки вдоль осей y и z меняются свободно. Для полимерного вещества в высокоэластическом состоя-

нии величины λ_y и λ_z можно определить, исходя из условия, что объем образца при растяжении не меняется. Это может быть только в том случае, если размеры образца вдоль осей y и z уменьшаются в $\lambda^{1/2}$ раз: $\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$. Действительно, при этом условии объем останется прежним:

$$V = \lambda_x a_{0x}\, \lambda_y a_{0y}\, \lambda_z a_{0z} = \lambda_x\, \lambda_y\, \lambda_z V_0 = V_0 = const.$$

Физическую сущность постоянства объема при деформации высокоэластических полимеров можно попытаться объяснить с помощью следующих рассуждений. Вспомним, что полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии можно уподобить квазижидкости, состоящей из цепей, которые соединены валентными химическими связями. Поэтому при всестороннем сжатии такой полимер должен вести себя примерно так же, как обычная жидкость: изменения объема всего на 1 % можно достичь при сжимающем давлении ~ 10^7 Па. В то же время из-за малой величины упругости высокоэластичного полимера его можно растянуть на несколько сотен процентов, приложив гораздо меньшее напряжение (~ 10^5 … 10^6 Па). Ясно, что при таких малых растяжениях, характерных для одноосного растяжения каучуков, объем образца действительно можно считать неизменным. В этом отношении высокоэластические полимеры отличаются от обычных кристаллических и стеклообразных твердых тел, объем которых увеличивается примерно симбатно с удлинением образца. Молекулярный смысл этого различия состоит в том, что растяжение обычных твердых тел идет за счет увеличения межатомных расстояний, тогда как растяжение высокоэластических полимеров — за счет вытягивания отдельных субцепей при неизменных межатомных расстояниях.

Подставим теперь $\lambda_x = \lambda$., $\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$ в полученное выше выражение для изменения энтропии при одноосном растяжении. В результате получим:

$$\Delta S = -\tfrac{1}{2} k\nu V(\lambda^2 + 2/\lambda - 3)$$

Растягивающую силу можно вычислить по формуле:

$$f = -T\Delta S/\Delta a_x = -T/a_{0x}\cdot\Delta S/\Delta\lambda = -T/a_{0x}\cdot\acute{S}_\lambda,$$

где $\acute{S}_\lambda$ — производная энтропии деформированного тела по λ.

Чтобы найти напряжение, нужно поделить силу на площадь исходного поперечного сечения:

$$\sigma = f/(a_{0y}a_{0z}) = -T\acute{S}_\lambda/(a_{0x}a_{0y}a_{0z}) = -T\acute{S}_\lambda/V.$$

После дифференцирования окончательно получим:

$$\sigma = kT\nu(\lambda - \lambda^{-2}). \ (*)$$

Эта формула является одним из основных результатов классической теории высокоэластичности полимерных сеток. При малых растяжениях, т. е. при значениях λ близких к единице, по этой формуле можно определить модуль Юнга E полимерной сетки. Действительно, при малых λ, близких к единице, имеем:

$$\lambda - \lambda^{-2} = (\lambda - 1) + (1 - \lambda^{-1})(1 + \lambda^{-1}) \approx (\lambda - 1) + 2(\lambda - 1)/\lambda \approx 3(\lambda - 1).$$

Величина:

$$\lambda - 1 \equiv (a_x - a_{x0})/a_{x0}$$

— есть не что иное, как относительное удлинение, т. е. играет роль относительной деформации $\varepsilon = \Delta l/l$ в законе Гука ($\sigma = E\varepsilon$). Отсюда получаем для модуля Юнга следующее выражение:

$$E = 3kT\nu.$$

Отметим, что величина E оказалась равной давлению идеального газа, в котором концентрация молекул равна 3ν — в три раза больше, чем концентрация сшивок. Отсюда ясно, что чем меньше степень сшивания полимерных цепей в высокоэластичном теле, тем меньше упругость этого тела. Поэтому величина E не является хорошей характеристикой для высокоэластичных полимеров: варьируя степень сшивания, можно получать самые разнообразные значения модуля Юнга.

Существенно, однако, не только то, что это соотношение можно использовать для получения E (или, наоборот, для контроля за степе-

нью сшивки по результатам измерения деформационных характеристик), — важно, что эта формула описывает и нелинейную упругость, т. е. обширный участок кривой зависимости напряжений от деформаций от точки *A* потери линейности до точки *B* потери обратимости (см. приведенную выше кривую деформации высокоэластических полимеров на рис. 2.27*б*). Полученное соотношение применимо и для одноосного сжатия — в этом случае надо просто считать, что величина λ меньше единицы; сжатие вдоль оси x сопровождается соответствующим растяжением вдоль осей y и z. Формулы, подобные данной (для одноосного растяжения), описывающие нелинейные зависимости напряжений от деформаций, могут быть получены из общего выражения для изменения энтропии и для других типов деформации (кручения, двуосного растяжения, сдвига и так далее).

2.3.5. Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными

Чтобы убедиться в справедливости предпосылок и допущений, положенных в основу статистической теории высокоэластичности, необходимо быть уверенным, что основные уравнения этой теории правильно описывают экспериментальные результаты. На рис. 2.28 приведены экспериментальные и теоретические кривые деформации для вулканизированного натурального каучука при одноосном растяжении.

Экспериментальную кривую здесь, правда, нельзя считать вполне равновесной. Она была получена нагружением возрастающими грузами, которые подвешивались к нижнему зажиму, и время действия каждого груза не превышало 1 минуты. Теоретическая кривая строилась так, чтобы ее начальный участок совпадал с соответствующим участком экспериментальной кривой. Такое совпадение было обеспечено при значении $E = 4$ кг/см^2 ($4 \cdot 10^5$ Па).

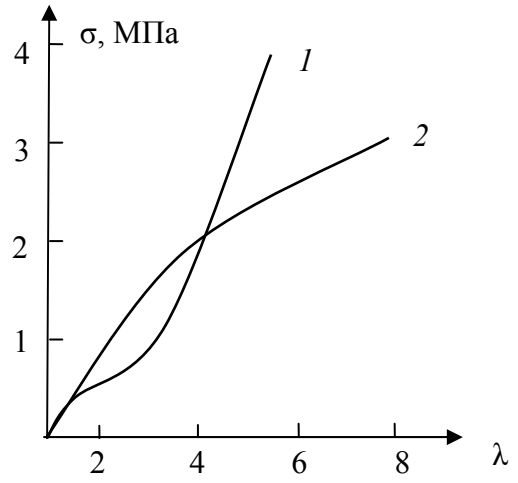


Рис. 2.28. Зависимости напряжения от степени растяжения для натурального вулканизированного каучука: *1* — экспериментальная; 2 — теоретическая, рассчитанная по формуле (*)

Из рисунка видно, что совпадение между теоретической и экспериментальной зависимостями наблюдается только на сравнительно небольшом начальном участке нагружения. В средней области растяжения (при умеренных λ: 1,2< λ <5) экспериментальная кривая ложится ниже теоретической (отклонения не превышают 20 %), зато при больших удлинениях (λ>5) экспериментальные значения условного напряжения намного выше теоретических. Отклонения возрастают по мере приближения к разрушающему напряжению.

Аналогично можно сравнивать экспериментальные и теоретические зависимости «нагрузка — удлинение» и при других видах деформации. Всегда наблюдаются заметные отклонения экспериментальных данных от теоретических.

Во всех случаях проявляются отклонения двух типов, как и на приведенном рисунке: во-первых, при средних деформациях экспериментальные напряжения ниже теоретических значений, и, во-вторых, при очень больших деформациях экспериментальное напряжение может значительно превышать теоретические значения.

Последний из этих эффектов наиболее понятен: он возникает вследствие конечной растяжимости сетки, когда при сильной ориентации отрезков цепей (даже в отсутствие кристаллизации, которая

может иметь место при растяжении и вносит свой вклад в упрочнение) заметную роль начинает играть деформация валентных углов и увеличение межатомных расстояний. Вообще при больших степенях растяжения отрезки цепей не подчиняются гауссовой статистике и ее нельзя использовать при анализе конформации.

Менее надежные объяснения имеются в настоящее время для первого эффекта. В ряде экспериментов по изучению влияния набухания сетки в растворителе на форму деформационной кривой на начальном участке было обнаружено, что отклонение от теоретической кривой уменьшается по мере увеличения набухания. Это можно предположительно связать с уменьшением степени ближнего порядка при набухании в растворителе, что и обеспечивает лучшее совпадение с теорией. Фактически это представление аналогично представлению о существовании флуктуационной сетки зацеплений, создающей помехи достижению равновесия в образце.

Несмотря на указанные отклонения экспериментальных данных от теоретических значений, предсказываемых статистической теорией высокоэластичности, эта теория сыграла огромную роль в развитии представлений о механизме упругости высокой эластичности полимеров: она впервые позволила рассчитать величину равновесного модуля каучука и объяснить причины его роста с увеличением температуры.

Разумеется, в настоящее время не прекращаются попытки развить теоретические представления и добиться лучшего совпадения экспериментальных и теоретических результатов. Не углубляясь в эти попытки, укажем только на соображения Флори по учету неидеальности реальных пространственных полимеров. Он указал, в частности, на три возможных типа дефектов пространственной сетки (рис. 2.29).

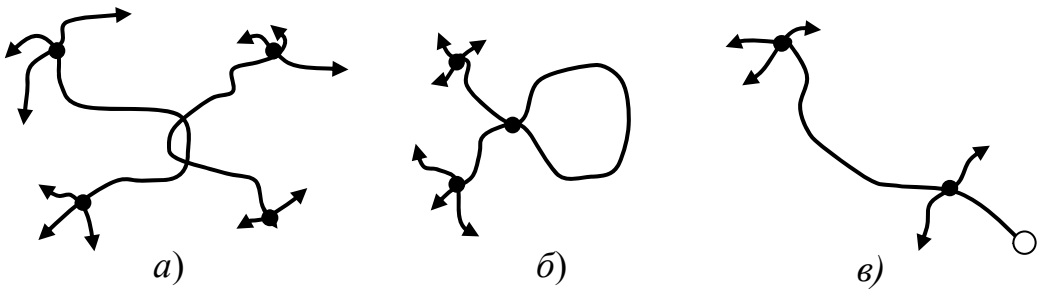


Рис. 2.29. Типы дефектов пространственной сетки (по Флори): *а*) — захлестывание; *б*) — сшивка одной и той же цепи; *в*) — отрезки цепи, прикрепленные к цепи только одним концом (○ — концевая группа)

Первый тип возникает вследствие возможности захлестывания или перепутывания цепей. Такого рода захлестывание в процессе деформации играет роль добавочного узла пространственной структуры, так как оно уменьшает число конформаций, которые могли бы иметь перепутавшиеся отрезки молекул.

Второй тип дефектов обусловлен сшивкой разных участков одной и той же цепи, такая сшивка ничего не вносит в общую величину упругой реакции сетки. Связи этого типа не должны учитываться при вычислении модуля.

И, наконец, третий, наиболее важный тип дефектов вызван наличием отрезков цепей, прикрепленных к сетке только одним концом. Поскольку реальная макромолекула не бесконечна, она обязательно имеет (при отсутствии разветвлений) два конца. Таких концов тем больше, чем больше молекул в данном объеме, т. е. чем меньше молекулярная масса полимера.

Учет последнего типа дефектов важен еще и потому, что позволяет понять причину влияния молекулярно-массового распределения эластомеров на свойства их вулканизатов. Действительно, хотя в сеточной структуре фактически понятие макромолекулы и ее размеров теряет обычный смысл, тем не менее, исходная молекулярная масса

оказывает влияние на количество свободных концов макромолекул в сеточной структуре, и с уменьшением молекулярной массы каучука ухудшаются физико-механические свойства его вулканизатов при неизменной густоте сшивок.

1.3.6. Тепловые явления при деформации каучука

До сих пор в полученном соотношении, описывающем кривую напряжения при деформации каучука, мы в основном обращали внимание на зависимость $\sigma(\lambda)$ при $T = const$. Проанализируем теперь зависимость упругих характеристик высокоэластических полимерных сеток от температуры.

Предположим, что мы растягиваем резиновую нить грузом данной массы и повышаем при этом температуру. Согласно полученным выше соотношениям при $\sigma = const$ и увеличении температуры величина λ должна уменьшаться. Таким образом, растянутая резиновая нить сокращается при нагревании, а не удлиняется, как большинство неполимерных материалов. Этот эффект был обнаружен еще в 1805 году Гухом в экспериментах с полосками натурального каучука. Через полвека Джоуль провел серию тщательных измерений и подтвердил вывод Гуха. В настоящее время данное явление называется в литературе эффектом Гуха-Джоуля.

Эффект Гуха-Джоуля наиболее ярко демонстрирует энтропийную природу упругости каучука и других высокоэластических полимеров. Действительно, с повышением температуры уменьшается роль всех энергетических взаимодействий (поскольку из соображения размерности ясно, что характерная энергия U таких взаимодействий входит во все соотношения лишь в виде комбинации U/kT). С другой стороны, роль энтропийного фактора при этом возрастает (из полученных выше соотношений следует, что энтропийная упругая сила пропорциональна температуре). Отсюда ясно, что увеличение упругой воз-

вращающей силы каучука при нагревании прямо указывает на доминирующую роль энтропии полимерных цепей при формировании этой силы.

Отметим также, что когда при охлаждении происходит частичная кристаллизация каучука, эффект Гуха-Джоуля изменяется на обратный: частично кристаллический каучук расширяется при нагревании. Это еще раз говорит, что только полимер в высокоэластическом состоянии обладает столь специфической энтропийной упругостью.

В эффекте Гуха-Джоуля речь идет об изменении размеров натянутой высокоэластической нити при изменении температуры. Естественно, что можно наблюдать и обратное явление — изменение температуры нити при быстром ее растяжении или сокращении. Если прикоснуться губами к быстро растянутой резиновой полоске, то можно почувствовать ее нагревание. Наоборот, при быстром сокращении полоска заметно охлаждается. Такое поведение обратно поведению идеального газа, который при быстром сжатии нагревается, а при быстром расширении — охлаждается.

Несмотря на такое различие в знаке эффекта, природа этих явлений для идеального газа и каучука общая. При быстром растяжении (расширении) и сжатии по ходу процесса теплообмен с окружающей средой произойти не успевает — значит, эти процессы можно считать адиабатическими.

Идеальный газ при адиабатическом сжатии нагревается потому, что в ходе этого процесса над газом совершается работа, которая вся идет на увеличение внутренней энергии (и температуры) газа, так как теплообмен отсутствует.

Точно так же при адиабатическом (быстром) растяжении резины внешние силы совершают работу, которая идет на увеличение внутренней энергии (нагревание) резины. Наоборот, при быстром сокращении резины или расширении идеального газа работа производится

самой системой и энергия, необходимая для осуществления этой работы, черпается из внутренней энергии, в результате чего система (идеальный газ или резина) охлаждается.

2.4. ПРОБЛЕМА ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА

2.4.1. Приближение идеализированной модели полимерной молекулы

Опыт показывает, что успех теоретического исследования в решающей степени определяется тем, удалось ли найти хорошую идеализированную модель изучаемой реальной системы. В природе, конечно, никакие идеалы в чистом виде не встречаются, но мы можем вообразить себе идеальный газ (в котором молекулы совсем не взаимодействуют), идеальную жидкость (в которой совсем отсутствуют силы трения), идеальный кристалл (в котором совсем нет отклонений от строгого порядка в расположении атомов) и так далее. Все эти модели, в самом деле, идеальные, т. е. наилучшие для физика, потому, что они простейшие, и без умения их описывать невозможно дальнейшее продвижение в соответствующих разделах физики.

Формирование идеализаций тесно связано с возможностью характеризовать систему безразмерными, большими или малыми, параметрами. Например, газ можно считать идеальным, если объемная доля, занимаемая в пространстве молекулами газа, намного меньше единицы. Приближение идеальной жидкости можно применять, если энергетические потери, связанные с преодолением сил внутреннего трения, намного меньше кинетической энергии жидкости. В кристалле, близком по свойствам к идеальному, отклонения атомов от положений равновесия в ходе теплового движения должны быть намного меньше расстояний между атомами.

Какими большими или малыми безразмерными параметрами можно охарактеризовать полимерную систему? Об одном таком параметре, большом числе звеньев (N>>1) в полимерной цепи, уже шла речь выше. Было показано, что именно благодаря большому значению N концентрация звеньев в полимерном клубке мала, что существуют полуразбавленные растворы, реализуется свойство высокоэластичности и так далее.

Существование другого характерного параметра связано с определенной иерархией взаимодействий: энергии ковалентных связей E_1 каждого звена с соседями по полимерной цепи имеют порядок 5 эВ ~ $0{,}8\cdot10^{-18}$ Дж; они гораздо больше характерных энергий E_2 всех других взаимодействий — звеньев с молекулами растворителя, с не соседними звеньями той же цепи, со звеньями других цепей и так далее (E_2 ~ 0,1 эВ ~ $1{,}6\cdot10^{-20}$ Дж). Таким образом, E_2/E_1<<1 — это и есть искомый малый параметр, позволяющий ввести приближение идеальной полимерной цепи.

Действительно, при температурах порядка комнатной $kT \sim 3\cdot10^{-2}$ эВ (~ $5\cdot10^{-20}$ Дж), а именно в этой области температур свойства полимеров наиболее интересны, ковалентные связи практически не могут разрываться ни за счет тепловых флуктуаций (так как E_1/kT>>1), ни за счет взаимодействий. Это означает, что последовательность звеньев вдоль цепи фактически зафиксирована большими энергиями продольных валентных связей, каждое звено как бы запоминает тот номер в цепи, который оно получило в процессе образования молекулы. Другими словами, полимерная цепь обладает зафиксированной линейной памятью.

2.4.2. Понятие об объемных взаимодействиях и исключенном объеме

Все взаимодействия звеньев, не сводящиеся к ковалентным связям с соседями по цепи, называются объемными взаимодействиями. Эти взаимодействия с характерной энергией E_2 гораздо слабее тех, которые формируют линейную память. В самом грубом приближении ими вообще можно пренебречь, и тогда мы получим то, что называется идеальной полимерной цепью. Мы видели, что с помощью этого приближения можно описать довольно многое — от запутывания полимерной цепи в рыхлый клубок до энтропийной упругости высокоэластических полимерных материалов.

Однако для понимания многих других явлений в полимерных системах приближение идеальной цепи недостаточно: свойства реальных полимерных систем несравненно богаче и разнообразнее свойств идеальных полимерных цепей. Поэтому, чтобы понять весь спектр разнообразных свойств реальных полимерных систем, необходим учет объемных взаимодействий — как взаимодействий звеньев разных макромолекул, так и взаимодействий сблизившихся не соседних звеньев одной полимерной цепи.

Разумеется, объемные взаимодействия зависят от типа полимерной цепи, в которую включены звенья, а также от типа растворителя. Однако если между звеньями нет никаких специфических взаимодействий, то потенциальная энергия взаимодействия звеньев U как функция расстояния r между ними, имеет обычный вид (рис. 2.30). При малых значениях r функция $U(r)$ положительна, и ее значения очень велики, что можно трактовать как отталкивание или полную непроницаемость звеньев друг для друга — т. е. каждое звено, имея свой собственный объем, исключает соответствующую область пространства для расположения других звеньев (исключенный объем).

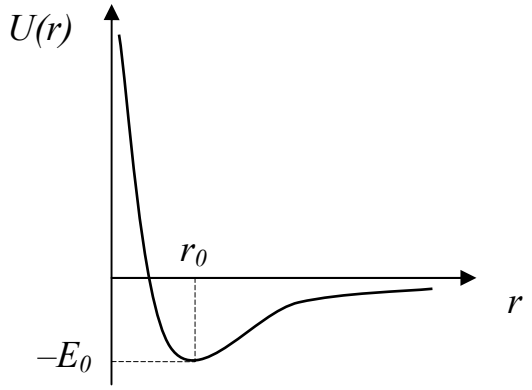


Рис. 2.30. Типичная зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц (здесь — ближайших друг к другу звеньев разных макромолекул) от расстояния между ними

При больших значениях r, как правило, имеет место притяжение частиц друг к другу — этому отвечает область справа от минимума, где потенциальная энергия U отрицательна. Расстояние r_0, отвечающее минимуму потенциальной энергии взаимодействия ($-E$), того же порядка, что и размер мономерного звена ($r_0 \sim 10$Å).

Переходя к анализу влияния взаимодействия звеньев на конформацию отдельной изолированной полимерной цепи в разбавленном растворе, зададимся прежде всего вопросом: к чему приводят объемные взаимодействия — к набуханию клубка, или, наоборот к его сжатию? По-видимому, это зависит от температуры.

Если характерная энергия притяжения ε велика по сравнению с тепловой энергией kT, то силы притяжения между звеньями играют основную роль, и макромолекула должна сжиматься относительно размеров идеального клубка. При этом она переходит в так называемое состояние полимерной глобулы. Если же $\varepsilon<kT$, то притяжение звеньев играет второстепенную роль. В этом случае во взаимодействии звеньев доминирует отталкивание на малых расстояниях и полимерный клубок набухает. Поскольку отталкивание при малых r связа-

но с объемом, который исключает одно звено для расположения других звеньев, набухание клубка за счет взаимной непроницаемости звеньев называется эффектом исключенного объема, а проблема определения такого набухания — проблемой исключенного объема.

В принципе проблема исключенного объема для изолированной полимерной цепи может быть сформулирована как чисто геометрическая задача. Действительно, траектория идеальной полимерной цепи в пространстве эквивалентна траектории броуновской частицы, совершающей случайные блуждания. Но в случае реальной полимерной цепи с исключенным объемом траектория такой цепи не может пересекать сама себя. Если сопоставить это условие с задачей о случайных блужданиях броуновской частицы, то можно сказать, что траектория полимерной цепи с исключенным объемом эквивалентна траектории гипотетической броуновской частицы, которая не может пересекать свой след. Двумерный вариант такой траектории изображен на рис. 2.31.

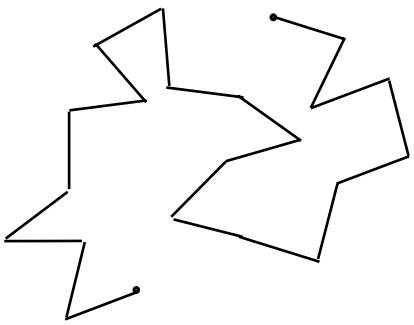


Рис. 2.31. Траектория без самопересечений

Для решения задачи о нахождении средних размеров клубка с непересекающейся траекторией можно очень эффективно использовать методы математического моделирования. Простейшая схема расчета выглядит так: с помощью датчика случайных чисел на ЭВМ выбирают ориентацию последующих звеньев по отношению к исходному звену и строят траекторию цепи. Если в такой траектории встречается первое же самопересечение, его отбрасывают и по датчику слу-

чайных чисел выбирают другое направление очередного звена, которое не приводит к самопересечению цепи. И так поступают в случае всех последующих самопересечений траектории.

Результаты такого моделирования показали, что наличие исключенного объема весьма сильно меняет конформационные свойства полимерного клубка: клубки становятся более рыхлыми (разреженными), флуктуации концентрации звеньев в них усиливаются. Среднеквадратичные размеры клубка при этом увеличиваются; более того, оказывается, что зависимость величины среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы от числа звеньев в цепи изменяется. Вместо $\langle R^2 \rangle \sim N$, характерного для идеальной цепи, получается другая зависимость:

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{6/5}.$$

(Разумеется, в экспериментах по математическому моделированию нельзя получить точное значение показателя степени 6/5, можно лишь утверждать, что с той или иной степенью погрешности этот показатель близок к данному значению).

Из полученного нового соотношения видно, что полимерный клубок с исключенным объемом действительно набухает относительно размеров идеального клубка, причем так называемый коэффициент набухания α, определяемый соотношением:

$$\alpha^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0,$$

увеличивается с ростом N как $N^{1/5}$, поскольку размер идеального полимерного клубка $\langle R^2 \rangle_0 = Nl^2$.

2.4.3. Набухание полимерного клубка с исключенным объемом

Перейдем теперь к построению количественной теории набухания полимерного клубка с исключенным объемом.

Итак, средний линейный размер для набухающего клубка с исключенным объемом:

$$R \sim \alpha l N^{1/2} > l N^{1/2}.$$

Следовательно, полимерный клубок занимает объем:

$$V \geq l^3 N^{3/2},$$

(множитель $4\pi/3$, как и другие числовые множители, не меняющие порядка оценок и не влияющие на функциональный вид зависимости, здесь и во всех дальнейших расчетах будем опускать).

Как уже было показано выше, полимерная цепь не заполняет собой весь объем клубка. Действительно, если собственный объем звена обозначить через v, то общий объем макромолекулы (собственный, а не занимаемый клубком) равен Nv. При N>>1 имеем:

$$V > N^{3/2} l^3 >> Nv.$$

Другими словами, доля объема Ф, занятого звеньями внутри клубка, очень мала:

$$\Phi \sim Nv/V < Nv/(N^{3/2} l^3) \sim N^{-1/2}(v/l^3) << 1.$$

То же можно сказать и о средней концентрации звеньев внутри клубка:

$$n \sim N/V < N^{-1/2} l^{-3}.$$

На первый взгляд может показаться, что это означает, что полимерный клубок с исключенным объемом всегда идеальный: раз концентрация звеньев мала, то их столкновения редки и их взаимодействиями можно пренебречь. На самом деле это не совсем так.

Оценим грубо число одновременно происходящих столкновений звеньев в объеме полимерного клубка, считая клубок облаком независимых частиц-звеньев, распределенных в объеме V. Сделаем умозрительно мгновенную пространственную фотографию такого облака и посмотрим, сколько частиц участвовало в этот момент в столкновениях по две по три и так далее. Число двойных (или парных столкновений) можно оценить так: имеется N частиц, возле каждой с вероятно-

стью Ф имеется партнер, следовательно, число двойных столкновений порядка $N\Phi$. Аналогично число тройных столкновений порядка $N\Phi^2$ и так далее. Число р-кратных столкновений Y_p порядка $N\Phi_p$ или, с учетом полученного выше выражения для Ф:

$$Y_p \sim N\Phi^{p-1} < N^{(3-p)/2}(v/a^3)^{p-1}.$$

Как видим, многократные столкновения действительно редки, т. е. $Y_p \ll 1$ при $p>3$. Даже число трехкратных столкновений в набухающем полимерном клубке может быть в лучшем случае порядка единицы на всю длинную цепь, так что эти столкновения не могут влиять существенным образом на конформацию клубка. Но число одновременно происходящих двойных столкновений оказывается порядка $N^{1/2}$, т. е. хотя оно и мало по сравнению с N (каждое звено сталкивается редко), но велико по сравнению с 1.

С другой стороны, как было показано выше, длинная полимерная цепь очень податлива, ее модуль упругости очень мал ($\sim 1/N$). Поэтому можно ожидать (и это будет показано дальше), что именно парные столкновения (взаимодействия) звеньев приводят к существенному набуханию полимерного клубка с исключенным объемом.

При наличии взаимодействия звеньев свободная энергия полимерного клубка F включает не только энтропийное слагаемое $-TS$ (это слагаемое является единственным для идеальной цепи), но и слагаемое U внутренней энергии взаимодействия звеньев, ответственное за набухание клубков с исключенным объемом. Количественный вклад парных столкновений во внутреннюю энергию полимерного клубка можно определить следующим образом. При малых значениях числа частиц (звеньев) в единице объема n (а выше было показано, что концентрация звеньев в клубке действительно очень мала) величина U может быть разложена в ряд по степеням n:

$$U = VkT(n^2B + n^3C + \ldots),$$

где V — объем системы, а B и C — коэффициенты разложения, называемые вириальными коэффициенты (B — второй вириальный коэффициент, C — третий и так далее). Эти коэффициенты полностью определяются видом потенциала взаимодействия частиц U(r) и значением температуры T. Легко понять, что первое слагаемое в этом выражении описывает вклад парных столкновений (поскольку оно пропорционально n^2 — вероятности такого столкновения, второе слагаемое — вклад тройных и так далее).

Итак, энергия парных взаимодействий звеньев в объеме клубка есть:

$$U = VkTn^2B,$$

где $n \sim N/R^2$ — средняя концентрация звеньев в клубке.

Хороший растворитель, плохой растворитель, θ-условия

Выше мы уже отмечали, что если потенциал взаимодействия звеньев имеет вид, изображенный на рис. 2.30, то при высоких температурах (при $\varepsilon \ll kT$) во взаимодействии звеньев доминирует отталкивание (эффект исключенного объема), а при низких температурах ($\varepsilon \gg kT$) доминирует притяжение. Это означает, что при высоких температурах внутренняя энергия клубка U, а с нею и второй вириальный коэффициент B положительны, поскольку наиболее важны те значения r, где функция $U(r)>0$. Наоборот, при низких температурах величины U и B должны быть отрицательны, так как наиболее важна “притягательная” часть $U(r)$, где эта функция меньше нуля. Об этих двух возможностях говорят как о ситуациях соответственно хорошего и плохого растворителя. Действительно, вполне понятно, что если звенья в основном отталкиваются друг от друга в данном растворителе, то макромолекулы растворяются в нем. Наоборот, если звенья притягиваются, то макромолекулы склонны слипаться, т. е. выпадать в осадок и не растворяться.

При изменении температуры или состава растворителя качество растворителя может измениться. При этом в некоторой точке второй вириальный коэффициент обращается в нуль: $B = 0$. Эту точку принято называть θ-точкой (если величина B обращается в нуль при изменении температуры T, то значение T, при котором $B = 0$, называется θ-температурой). В θ-точке притяжение и отталкивание звеньев точно компенсируются, и клубок ведет себя как идеальный. При $T>\theta$ доминирует отталкивание между звеньями — эффект исключенного объема (область хорошего растворителя), при $T<\theta$ — притяжение (область плохого растворителя или осадителя). Таким образом, поставленная задача о набухании полимерного клубка с исключенным объемом есть, говоря другими словами, задача о набухании в хорошем растворителе — при $T>\theta$.

Можно задаться вопросом: почему возможна точная компенсация притяжения и отталкивания, почему возможны θ-условия? Ответ таков: компенсация возможна благодаря несущественности тройных и более многочастичных столкновений звеньев в клубке. Действительно, вклад в U от этих столкновений всегда мал; что касается вклада, связанного с парными столкновениями, то он пропорционален B и, следовательно, обращается в нуль в θ-точке. Соответственно в свободной энергии клубка при $T = \theta$ остается лишь энтропийное слагаемое и клубок ведет себя как идеальный.

Таким образом, существование θ-точки, в которой взаимодействия звеньев не влияют на конформацию клубка, есть специфическое полимерное свойство, связанное с малостью концентрации звеньев в клубке ($n \sim N^{-1/2}$). Для сравнения отметим, что обычный реальный газ при $B = 0$ вовсе не становится идеальным, поскольку многократные столкновения остаются нескомпенсированными. У реального газа компенсация притяжения и отталкивания при одной определенной температуре, очевидно, вообще невозможна.

Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе

Перейдем теперь непосредственно к решению проблемы исключенного объема для отдельной цепи, т. е. к определению коэффициента набухания α полимерного клубка в области хорошего растворителя $B>0$. Впервые эта величина была вычислена в работе П. Флори в 1949 году. Рассуждения Флори состояли в следующем. Основным фактором, способствующим набуханию полимерного клубка, являются отталкивательные взаимодействия звеньев в пределах клубка (парные столкновения). Фактором, препятствующим набуханию, являются силы энтропийной упругости, которые обсуждались выше; эти силы возникают из-за обеднения набора возможных конформаций при растяжении или набухании макромолекулы. Согласно Флори, равновесный коэффициент набухания α получается из условия баланса отталкивательных сил и сил упругости.

Оба этих фактора определяют соответствующие вклады в свободную энергию полимерного клубка, набухающего с коэффициентом набухания α:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha).$$

Отталкивательные взаимодействия звеньев задают энергию $U(\alpha)$:

$$U(\alpha) = VkTn^2B \sim kTR^3BN^2/R^6 \sim kTBN^{1/2}/(l^3\alpha^3).$$

Здесь использованы следующие соотношения:

$V \sim R^3$, $n \sim N/R^3$, $\alpha = R/R_0 = R/N^{1/2}l$, ($R_0 \sim N^{1/2}l$ — размер идеального клубка). Здесь и в дальнейшем, как уже указывалось выше, опускаются числовые коэффициенты.

С силами упругости связана энтропия набухающего клубка $S(\alpha)$, которую можно оценить, пользуясь выведенной ранее формулой:

$$S(\alpha) = const - k3R^2/2Nl^2 = const - k3Nl^2\alpha^2/2Nl^2 = const - 3/2(k\alpha^2).$$

Отсюда получаем для свободной энергии $F(\alpha)$:

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha) = const + KkTBN^{1/2}/l^3\alpha^3 + 3/2(kT\alpha), \quad (*)$$

где *const* — слагаемое, не зависящее от α, а *K* — константа порядка единицы (не учитывавшийся выше числовой фактор).

Примерный график зависимости $F(\alpha)$ приведен на рис. 2.32.

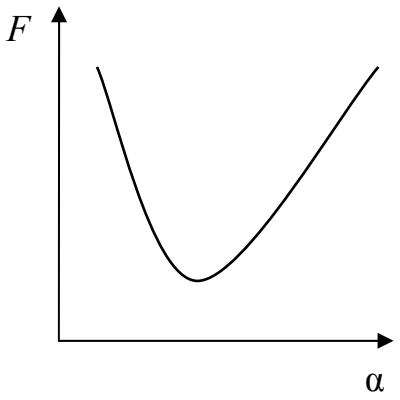


Рис. 2.32. Зависимость $F(\alpha)$,
задаваемая соотношением (*)

Видно, что при определенном значении α эта функция имеет минимум. Точка минимума и задает равновесное значение коэффициента набухания полимерного клубка α, поскольку в состоянии равновесия свободная энергия системы должна принимать наименьшее возможное значение.

Приравняв нулю первую производную по α, получим:

$$F'(\alpha) = -3KkTN^{1/2}B/l^3\alpha^4 + 3kT\alpha = 0.$$

Отсюда:

$$\alpha^5 = KBN^{1/2}/l^3, \text{ т. е. } \alpha \sim (N^{1/2}B/l^3)^{1/5}.$$

В последней формуле мы опять опустили числовой фактор *K*, так как он все равно не может быть точно определен в рамках изложенной весьма приближенно теории Флори. Эта теория претендует толь-

ко на определения показателя степени в формуле зависимости размеров клубка от числа звеньев в составе макромолекулы. В результате получаем:

$$R \sim \alpha R_0 \sim \alpha N^{1/2} l \sim l N^{3/5} (B/l^3)^{1/5}.$$

Это соотношение полностью согласуется с приведенным выше результатом, полученным в экспериментах по математическому моделированию на ЭВМ полимерных цепей с исключенным объемом.

Итак, для цепи с исключенным объемом средний размер клубка R оказывается пропорциональным не $N^{1/2}$, как для идеальной цепи, а $N^{3/5}$. Следовательно, как и ожидалось, несмотря на чрезвычайную рыхлость клубка и малую вероятность столкновений, эффект исключенного объема очень велик: при $N \to \infty$ коэффициент набухания неограниченно возрастает.

2.4.4. Клубки и глобулы. Переход клубок — глобула

Выше мы подробно рассмотрели проблему исключенного объема, т. е. вопрос о набухании клубка за счет отталкивания звеньев, имеющих собственный объем. Оказалось, что отталкивание доминирует во взаимодействии звеньев в случае так называемого хорошего растворителя. Качество растворителя может ухудшаться, например, при добавлении в раствор осадителя или изменении температуры. Можно попытаться выяснить, что будет происходить с клубком при переходе через θ-точку, когда в парном взаимодействии звеньев начинает превалировать притяжение, т. е. сталкивающиеся попарно звенья как бы слипаются.

Ясно, что когда притяжение звеньев станет достаточно сильным, в макромолекуле должен произойти переход типа газ — жидкость: участки полимерной цепи «сконденсируются сами на себя» и вместо весьма разреженного полимерного клубка возникнет плотная сконденсированная «капля» — полимерная глобула. На рис. 2.33 приведе-

ны типичные конформации полимерной глобулы и клубка с исключенным объемом, полученные при моделировании макромолекулы на ЭВМ.

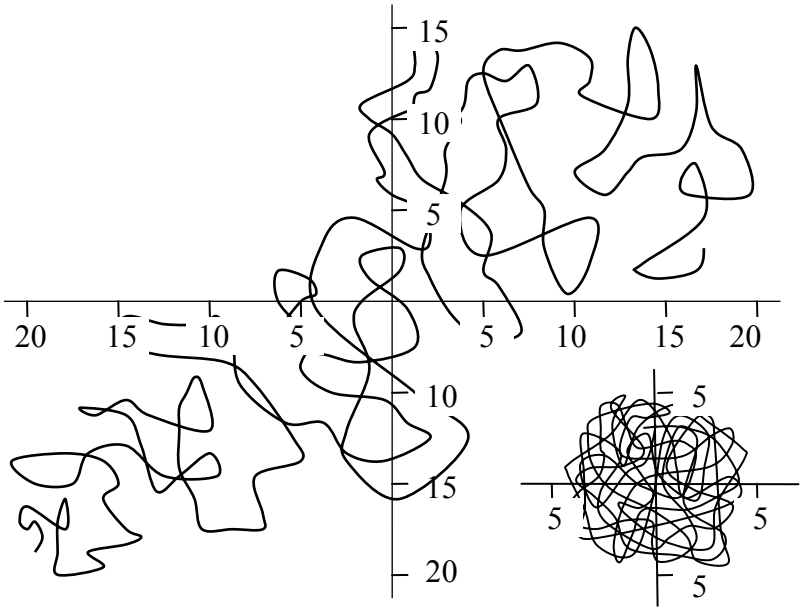


Рис. 2.33. Типичная конформация полимерной глобулы (в правом нижнем углу) и клубка с исключенным объемом

Интерес к полимерным глобулам и переходам клубок — глобула был первоначально вызван потребностями молекулярной биофизики, поскольку макромолекулы белков-ферментов обычно существуют в живой клетке в виде плотных глобул. При нагревании или изменении состава растворителя, в котором находятся белки, они могут денатурировать — резко терять свою биохимическую активность. Денатурация белков является, как правило, весьма резким кооперативным конформационным переходом с выраженным тепловым эффектом. Считалось, что изучение этого перехода клубок — глобула поможет понять механизм денатурации белков.

Впоследствии выяснилось, однако, что нельзя провести однозначного соответствия между переходом клубок — глобула и денатурацией белков. Вместе с тем оказалось, что сам по себе переход клубок — глобула весьма своеобразен и необычен, и это стимулировало незатухающий интерес к изучению его проявлений в самых разных полимерных системах. Сегодня известно, что глобулярные состояния встречаются очень часто не только у белков, но и во многих других системах — от ДНК до макроскопических полимерных сеток. Соответственно, многие распространенные явления в физике полимеров — от образования компактной формы ДНК до коллапса полимерных сеток — могут быть описаны как переходы типа клубок — глобула.

Перейдем теперь к количественному описанию этого перехода в отдельной макромолекуле.

Свободная энергия глобулы

В последующем анализе будем использовать упрощенный подход, аналогичный методу Флори, примененному при вычислении набухания полимерного клубка с исключенным объемом. Напомним, что в этом методе свободная энергия клубка, разбухающего в α раз относительно размеров идеального клубка, $F(\alpha)$, представляется в виде суммы двух слагаемых: свободной энергии (энтропийной ее части) $U_s = -TS(\alpha)$ упругого растяжения клубка в α раз и энергии $U(\alpha)$, описывающей взаимодействие звеньев в клубке. После этого равновесное значение коэффициента набухания клубка α определяется из условия минимума функции $F(\alpha)$. Ясно, что такое разделение можно провести при рассмотрении не только набухания полимерного клубка ($\alpha>1$), но и его сжатия ($\alpha<1$), т. е. при рассмотрении перехода к глобулярной конформации в плохом растворителе.

Итак, запишем свободную энергию полимерного клубка с коэффициентом набухания α в виде:

$$F(\alpha) = U_s(\alpha) + U(\alpha).$$

Если мы хотим описать не только область набухания ($\alpha>1$), но и область глобулизации ($\alpha<1$), то оба слагаемых в этом выражении должны быть несколько модифицированы по сравнению с выражениями, использовавшимися выше.

Энергия взаимодействия звеньев

Начнем с энергии $U(\alpha)$. Ранее мы учитывали только парные взаимодействия, которые описываются вторым вириальным коэффициентом B. Так можно было поступать из-за малости средней концентрации звеньев в идеальном (и тем более в набухшем) клубке. Но при сжатии макромолекулы (т. е. при $\alpha<1$) концентрация звеньев возрастает, и могут стать существенными не только парные, но и многозвенные (многочастичные) контакты. Поэтому в разложении U по степеням n, вообще говоря, нельзя ограничиваться первым членом. В нашем рассмотрении перехода клубок — глобула мы учтем первые два слагаемых этого разложения, т. е. запишем свободную энергию взаимодействия звеньев в макромолекуле в виде:

$$U(\alpha) \sim VkT(Bn^2 + Cn^3) \sim R^3kT(B(N/R^3)^2 + C(N/R^3)^3) \sim kT(BN^{1/2}/(\alpha^3 l^3) + C/(l^6\alpha^6))$$

где $R \sim \alpha N^{1/2} l$ пространственный размер макромолекулы, C — третий вириальный коэффициент, характеризующий тройные столкновения звеньев. В этой формуле по-прежнему опущены все числовые коэффициенты порядка единицы. Подробный анализ показывает, что учет только парных и тройных взаимодействий вполне достаточен для правильного описания перехода клубок — глобула. Учет следующих слагаемых в принципе нужен для описания плотной глобулы, но, как мы увидим, перед переходом к клубку глобула существенно набухает,

так что в области самого перехода она является довольно разреженной.

Обсудим еще, каковы должны быть знаки у двух слагаемых в нашем выражении для свободной энергии в области перехода клубок глобула. Поскольку этот переход происходит в плохом растворителе (т. е. ниже θ-температуры), то второй вириальный коэффициент $B<0$, т. е. парные взаимодействия отвечают притяжению. Что же касается третьего вириального коэффициента C, то в области перехода, как правило, $C>0$, т. е. при тройных столкновениях звеньев доминируют силы отталкивания. Вообще, чем выше кратность столкновений (взаимодействий), тем шире область условий, при которых они приводят к эффективному отталкиванию. Факт этот можно грубо пояснить так: если частица (звено, молекула, атом) взаимодействует с m-частичным комком, то исключенный для нее объем $\sim m$, а притяжение имеет место только в поверхностном слое объемом $\sim m^{2/3}$, поэтому при достаточно большом m всегда доминирует отталкивание. Это, впрочем, и понятно — в противном случае любое вещество не могло бы быть устойчивым и неудержимо сжималось бы. Итак, энергия $U(\alpha)$ может быть записана в вышеприведенном виде, причем в интересующем нас случае $B<0$, $C>0$.

Энтропийный вклад

Рассмотрим теперь энтропийный вклад в свободную энергию $U_s(\alpha)$. Для случая набухания клубка ($\alpha>1$) этот вклад дается формулой, приводившейся выше:

$$U_s(R) = -kT(3R^2/2Nl^2) + const.$$

Однако эта формула неприменима при $\alpha<1$. Действительно, данное выражение — это свободная энергия клубка, концы которого поддерживаются на расстоянии $R \sim \alpha l N^{1/2}$ друг от друга. Но в случае сжатия полимерного клубка ($\alpha<1$) недостаточно, чтобы концы цепи

находились на расстоянии $\sim R$ друг от друга, надо еще, чтобы вся цепь умещалась в области размером $\sim R$ (рис. 2.34).

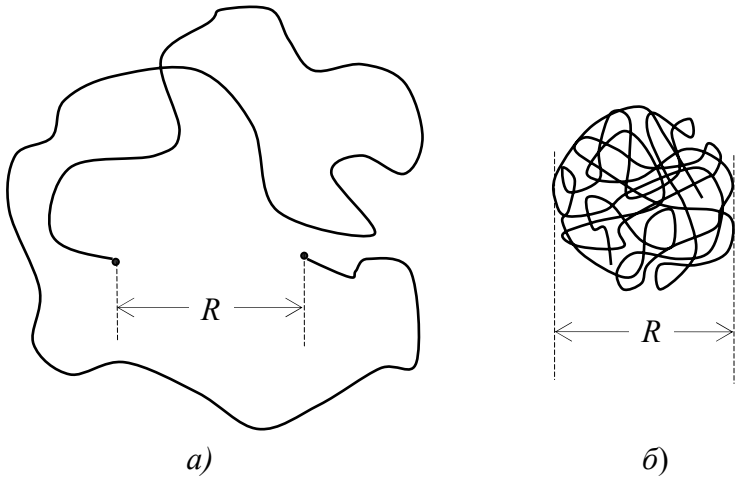


Рис. 2.34. *а*) идеальная макромолекула, у которой концы находятся на малом расстоянии R друг от друга; *б*) цепь, всесторонне сжатая до размеров $\sim R$

Поэтому вышеприведенное соотношение, качественно правильно описывая энтропийные потери при набухании клубка, существенно занижает их для случая $\alpha<1$.

Чтобы найти правильную оценку для $U_s(\alpha)$ при $\alpha<1$, нужно учесть, что согласно основной формуле Больцмана энтропия и, в частности, потери энтропии при сжатии цепочки не зависят от причины сжатия. Поэтому мы оценим $U_s(\alpha)$ не для реальной цепочки с притягивающимися звеньями, а для идеальной цепочки с невзаимодействующими звеньями, но сжатой в микрополости размером $R = \alpha a N^{1/2}$.

Рассмотрим для этого какое-либо звено цепочки, находящееся в данный момент не около стенки полости: участок цепи вблизи этого звена «не чувствует» ни стенок полости (они далеко), ни присутствия других участков цепи (цепь идеальна), поэтому ведет себя как простой гауссов клубок, и характерный размер такого g-звенного участка $lg^{1/2}$. Конечно, это справедливо только при $lg^{1/2}<R$, т. е. при $g<$

$g^* \sim (R/l)^2$. Звенья внутри g-звенного участка могут иметь любую конформацию, и, следовательно, никакого вклада в потерю энтропии (т. е. в потерю числа доступных конформаций) не дают. В то же время концы этих участков находятся вблизи стенок, для них запрещены конформации с выходом из полости, поэтому каждый из них теряет энтропию порядка единицы (ведь если число конформаций данного звена W уменьшается вдвое, то энтропия уменьшается на величину $k \ln 2 \approx 0{,}76k$). Так как число g^*-звенных участков в N-звенной цепи порядка N/g^*, то общая потеря энтропии дается соотношением:

$$U_s(\alpha) = -TS(\alpha) \sim kTN/g^* \sim kTNa^2/R^2 \sim kT/\alpha^2.$$

Вспомним также, что при набухании полимерного клубка, т. е. при $\alpha>1$, мы получали:

$$U_s(\alpha) \sim kT\alpha^2.$$

Здесь опущены постоянное слагаемое и числовой множитель, поскольку они не влияют на качественный результат.

Итак, известно, как выглядит функция $U_s(\alpha)$ при $\alpha<<1$ и при $\alpha>1$. Чтобы написать выражение, которое было бы верно и в промежуточной области $\alpha \sim 1$, можно использовать для получения качественного результата простейшую интерполяционную формулу:

$$U_s(\alpha) \sim kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}).$$

Это выражение верно при $\alpha<<1$ и при $\alpha>1$ и дает правильный по порядку величины результат при $\alpha\sim1$. Кроме того, следует отметить, что функция $U_s(\alpha)$имеет минимальное значение при $\alpha = 1$. Это соответствует тому, что когда $F = U_s(\alpha)$ (т. е. в отсутствие объемных взаимодействий, $U(\alpha) \equiv 0$, клубок принимает идеальные размеры, $\alpha =1$, как и должно быть.

Коэффициент набухания α

Таким образом, с учетом всего вышесказанного, можно записать для свободной энергии $F(\alpha)$ макромолекулы размера $R = \alpha N^{1/2} l$ с объемными взаимодействиями следующее выражение:

$$F(\alpha) = kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}) + kTBN^{1/2}/(l^3\alpha^3) + kTC/(l^6\alpha^6).$$

В этой формуле опять опущены все числовые коэффициенты порядка единицы, которые должны стоять перед каждым из трех слагаемых. Эта формула качественно справедлива как при $\alpha>1$, т. е. в области набухания полимерного клубка, так и при $\alpha<1$, т. е. в области перехода клубок — глобула. Следующий шаг должен состоять в минимизации этого выражения по α: из условия минимума $\partial F(\alpha)/\partial\alpha = 0$ определяется равновесное значение α. Вычислив производную, получим для определения равновесного значения α уравнение:

$$\alpha^5 - \alpha = x + y\alpha^{-3}, \qquad (*)$$

где $x \equiv K_1BN^{1/2}/l^3$, $y \equiv K_2C/l^6$, K_1 и K_2 — числовые константы порядка единицы. Это уравнение задает размер клубка $R = \alpha N^{1/2}l$ как функцию двух характерных параметров x и y. Вычисленные согласно этому уравнению зависимости $\alpha(x)$ при различных значениях y приведены на рис. 2.35.

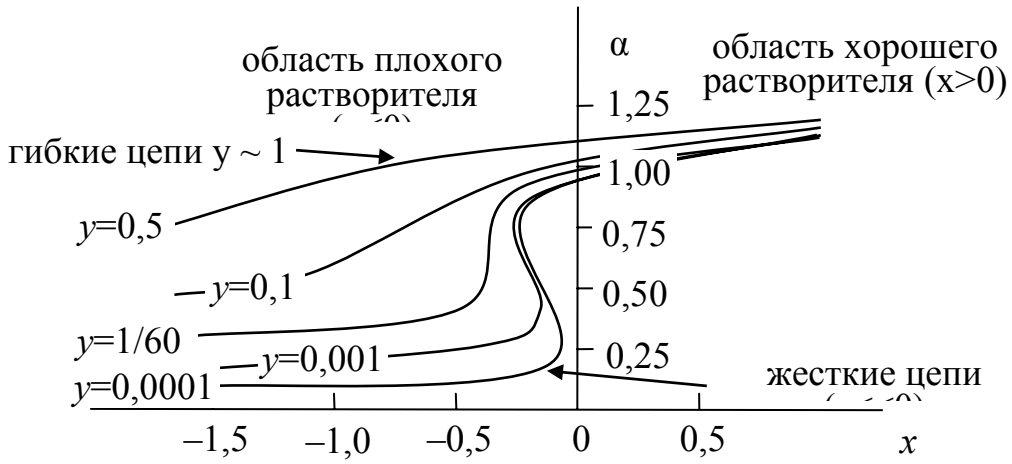


Рис. 2.35. Зависимость $\alpha(x)$, задаваемая соотношением (*) при различных значениях y

Чтобы получить кривые на этом рисунке, проще строить не функцию $\alpha(x)$, а обратную функцию $x(\alpha)$; при данных значениях y и α величина x задается данным уравнением вполне однозначно.

Проанализируем, от каких физических характеристик зависят параметры x и y. Знак параметра x определяется знаком второго вириального коэффициента взаимодействия звеньев B. В хороших растворителях $B>0$, $x>0$; в θ-точке $B=0$, $x=0$; в плохих растворителях (осадителях) $B<0$, $x<0$.

Что касается параметра x, то вполне хорошим растворителям (т. е. когда коэффициент B не имеет никакой специальной малости) отвечают значения x, намного превышающие единицу ($x>>1$). Действительно, $x \sim N^{1/2}$, $N>>1$. Следовательно, если $|x| \sim 1$, то это означает, что мы находимся достаточно близко к θ-точке. Из изложенного можно сделать вывод, что параметр x непосредственно связан с качеством растворителя: изменение x от $-\infty$ до $+\infty$ означает изменение качества растворителя от вполне плохого ($|x|>>1$, $x<0$) к умеренно (слабо) плохому ($|x| \sim 1$, $x<0$), затем к θ-растворителю ($x=0$). Далее, при $x \sim 1$, $x>0$ имеем дело с хорошим растворителем, а при дальнейшем повышении x с вполне хорошим. Изменение качества растворителя, как это уже указывалось выше, может происходить и при изменении температуры, поэтому параметр x можно также считать связанным с температурой. Области $x<0$ отвечает температура $T<\theta$, а области $x>0$ — температура $T>\theta$. Таким образом, x является монотонно возрастающей функцией температуры. Соответственно, функцию $\alpha(x)$, изображенную на рисунке, можно трактовать как зависимость коэффициента набухания макромолекулы от температуры или качества растворителя.

Как видно из рисунка, основные характерные изменения происходят с функцией $\alpha(x)$ при $|x| \sim 1$, т. е. вблизи θ-температуры. В этой области, как правило, параметр $y = K_2C/l^6$ изменяется слабо и его можно положить равным некоторой постоянной величине (как это и сделано на рисунке). Эта величина зависит, разумеется, от третьего вириального коэффициента взаимодействия звеньев C, т. е. от кон-

кретной атомной структуры полимерной цепи. Исследование коэффициента C для звеньев различного типа показало, что для гибких полимерных цепей (когда длина куновского сегмента l того же порядка, что и характерная толщина цепи d) $C \sim l^6$, т. е. $y \sim 1$. Для жестких же цепей (d<<l) $C<<l^6$, т. е. $y<<1$. Это означает, что чем выше жесткость цепи, тем меньше параметр y. Таким образом, различные кривые на рисунке соответствуют различным жесткостям полимерной цепи.

Из рисунка видно, что в зависимости от жесткости полимерной цепи функция $\alpha(x)$ может быть двух качественно различных типов. При $y>y_{кр} = 1/60$ (т. е. для достаточно гибких цепей) величина α всюду монотонно возрастает с ростом x , хотя скорость этого возрастания разная: относительно медленные изменения при $|x|>>1$, $x<0$ и при $x>0$ и более резкий подъем вверх функции $\alpha(x)$ при $|x| \sim 1$, $x<0$, т. е. несколько ниже θ-температуры.

Если же $y<y_{кр}$, то в области чуть ниже θ-температуры образуется характерная петля, похожая на те, которые имеются на изотермах газа Ван-дер-Ваальса, т. е. функция $\alpha(x)$ становится неоднозначной: одному значению x соответствуют сразу три значения α. Это означает, что в этой области функция $F(\alpha)$ имеет сразу три экстремума — два локальных минимума и один максимум (рис. 2.36).

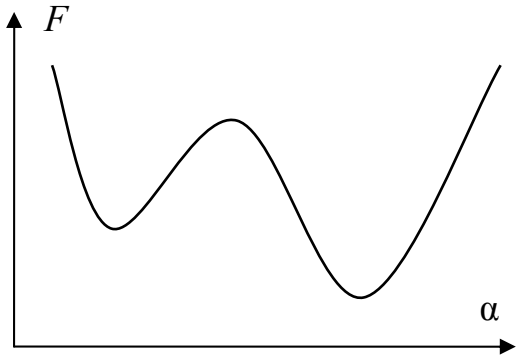


Рис. 2.36. Зависимость $F(\alpha)$ для случая, когда функция $\alpha(x)$ неоднозначна

Интересующие нас локальные минимумы свободной энергии отвечают наибольшему и наименьшему из трех значений α, получающихся при данном x. Сравним значения F в локальных минимумах и выделим минимум, соответствующий абсолютно минимальному значению свободной энергии — он и будет определять равновесный коэффициент набухания α.

Результат этой операции представлен на рис. 2.37.

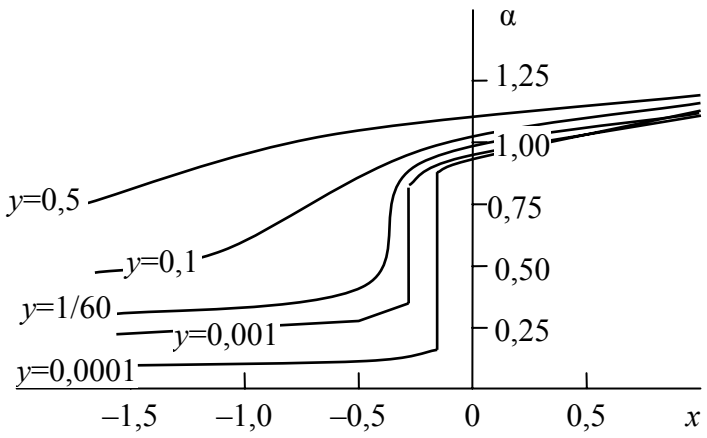


Рис. 2.37. Зависимости α(x), изображенные на рис. 2.4.6, с учетом отбора решений, отвечающих минимальной свободной энергии

Видно, что при значениях x, меньших некоторого критического $x_{кр}$, равновесный коэффициент набухания отвечает одной из ветвей «петли», затем происходит мгновенный перескок на другую ветвь. Таким образом, при наличии «петли» (т. е. при $y<y_{кр}$, что соответствует достаточно жесткой полимерной цепи) конформационные изменения макромолекулы при понижении температуры ниже θ-точки сопровождаются скачком ее размеров; этот скачок тем более выражен, чем меньше значение параметра y.

Переход клубок — глобула

Рассмотрим несколько более подробно задаваемую уравнением (*) зависимость $\alpha(x)$ при $y < y_{кр}$. При $x>0$ (в области хорошего растворителя) эта зависимость качественно правильно описывает набухание полимерного клубка с исключенным объемом. При этом $\alpha>1$ и можно пренебречь вторыми слагаемыми в правой и левой частях уравнения (*); тогда получим:

$$\alpha \sim (BN^{1/2}/l^3)^{1/5}, \text{ т. е. } R \sim \alpha l N^{1/2} \sim l N^{3/5}(B/l^3)^{1/5},$$

в полном соответствии с полученным ранее результатом для размеров клубка с исключенным объемом.

Обратимся теперь к области $x<0$. Анализ уравнения (*) показывает, что при $x>x_{кр}$, т. е. при температурах, превышающих ту, при которой происходит скачок размеров макромолекулы, величина α близка к единице, т. е. макромолекула принимает конформацию идеального гауссова клубка, практически не возмущенного объемными взаимодействиями. Если же $x<x_{кр}$ (нижняя ветвь петли), то, как правило, равновесный коэффициент набухания оказывается настолько малым ($\alpha<<1$), т. е. макромолекула настолько сжимается силами притяжения звеньев относительно размеров идеального клубка, что слагаемые в левой части уравнения (*) оказываются намного меньше тех, которые стоят в правой части. Вспомнив происхождение этих слагаемых (нужно сравнить выражения для $U(\alpha)$ и для $U_s(\alpha)$), можно сделать вывод, что при $x<x_{кр}$ энтропийный вклад в свободную энергию несущественен, и равновесный размер макромолекулы определяется исключительно свободной энергией взаимодействия звеньев $U(\alpha)$. Пренебрегая в уравнении (*) слагаемыми в левой части, получим для этого случая:

$$\alpha \sim C^{1/3}/((-B)^{1/3}N^{1/6}l),$$

(при $x<x_{кр}<0$ второй вириальный коэффициент B отвечает притяжению звеньев, т. е. отрицателен, поэтому α положителен). Соответственно равновесный размер макромолекулы при $x<x_{кр}$ есть:

$$R \sim \alpha N^{1/2} l \sim (C/(-B))^{1/3} N^{1/3}.$$

При этом концентрация звеньев n внутри области, занятой макромолекулой, равна:

$$n \sim N/R^3 \sim (-B)/C.$$

Из двух последних равенств можно заключить, что при $x<x_{кр}$ конформация макромолекулы существенно отличается от типичной конформации полимерного клубка. Концентрация звеньев в ней не имеет никакой малости по параметру N, размер макромолекулы R растет пропорционально $N^{1/3}$ (тогда как для идеального клубка $R \sim N^{1/2}$, для клубка с исключенным объемом $R \sim N^{3/5}$). Эти свойства аналогичны тем, которые имеет жидкая капля постоянной плотности. Поэтому естественно предположить (и это оказывается действительно так), что конформация макромолекулы при $x<x_{кр}$ — это конденсированная глобулярная конформация макромолекулы, типа изображенной на одном из приводившихся выше рисунков.

2.5. КИНЕТИКА ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

2.5.1. Понятие о релаксации

Всякий самопроизвольный процесс, происходящий в той или иной системе, в конечном итоге приводит систему в состояние равновесия. Если изменяются внешние условия существования системы, то в ней сразу же начинается процесс перехода в новое состояние равновесия. Так, если к образцу полимера приложена нагрузка, равновесие образца нарушается. Те конформации, которые были для исходного

состояния равновесными, в изменившихся условиях окажутся неравновесными. Под действием растягивающей нагрузки более свернутые конформации будут переходить в менее свернутые. Макромолекулы или их отрезки будут распрямляться. В данном случае не имеет принципиального значения то, что эти молекулы могут являться составной частью надмолекулярных образований.

В общем виде все явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным в результате действия внутренних сил, называются релаксационными. Все релаксационные явления имеют общую природу, так как в основе их лежит тепловое движение частиц, образующих систему. При одной и той же величине отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет к равновесию та система, у которой либо выше температура, либо меньше размер частиц, из которых она состоит, либо меньше энергия взаимодействия этих частиц и так далее. Изменяя внешние условия существования системы, мы изменяем начальное и, следовательно, конечное состояние. Время протекания процесса перехода от одного равновесного состояния к другому определяется тепловым движением частиц, из которых состоит система.

В случае простых релаксирующих систем, когда частицы, образующие систему, все похожи друг на друга и внутренним тепловым движением в этих частицах можно пренебречь, состояние системы можно характеризовать одним параметром y.

Если отклонение от равновесия мало, то можно считать, что скорость приближения системы к равновесию dy/dt пропорциональна величине отклонения:

$$dy/dt = -y/\tau,$$

где τ^{-1} — коэффициент пропорциональности, значение которого определяется природой системы и внешними условиями.

Проинтегрировав это уравнение, получим:

$$y = y_0 \exp(-t/\tau),$$

где y_0 — начальное значение параметра y; τ — время, в течение которого начальное значение параметра уменьшится в e раз.

В разных системах время достижения равновесного состояния различно. В обычных низкомолекулярных жидкостях примерная длительность таких процессов составляет 10^{-8}–10^{-10} сек, тогда как в полимерах равновесие иногда не достигается в течение многих суток и даже месяцев.

Величина τ, называемая временем релаксации, более удобна для характеристики процесса, чем полная продолжительность последнего, поэтому она широко употребляется при анализе релаксационных явлений, несмотря на известную условность этой величины.

2.5.2. Релаксационный характер процессов деформации

Очевидно, большую роль при исследовании релаксационных свойств материала играет скорость того или иного воздействия на материал, скорость изменения внешних условий. Если речь идет о деформировании полимера, то когда скорость приложения силы существенно меньше, чем скорость релаксационных процессов, последние успевают закончиться за время опыта и можно измерить величину равновесной деформации, соответствующей величине приложенного усилия. Следовательно, равновесный процесс деформирования можно осуществить лишь в случае, когда время наблюдения несравненно больше, чем время релаксации. Если снова обратиться к примеру низкомолекулярной жидкости, то при ничтожном времени релаксации в ней явления релаксации практически не заметны. При обычно принятых скоростях деформации перегруппировка частиц низкомолекулярной жидкости произойдет в очень малые промежутки времени.

Если экспериментально получаемое отношение напряжения к деформации является функцией только времени, а не напряжения, то

независимо от типа деформации (сдвиг, всестороннее сжатие, растяжение) имеет место так называемое линейное вязкоупругое поведение. Тогда деформация ε(t), развивающаяся в полимерном теле к моменту времени действия постоянного напряжения, может быть рассчитана, если известно деформирующее напряжение и закон изменения во времени модуля упругости:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0/E(t) = \sigma_0 J(t),$$

где E — модуль; J — податливость материала; t — время, прошедшее с начала приложения деформирующего напряжения.

Но может быть приложено напряжение не σ_0, а $\sigma_0 + \sigma_1$. Тогда в предположении линейного вязкоупругого поведения тела пропорционально увеличится и деформация:

$$\varepsilon(t) = (\sigma_0 + \sigma_1)J(t).$$

Однако дополнительное напряжение σ_1 может быть приложено не в момент времени $t = 0$, а в момент t_1. Тогда, согласно принципу суперпозиции Больцмана, деформация будет складываться из деформации, развившейся за время t под действием напряжения σ_0, и деформации, развившейся за время $(t - t_1)$ под действием напряжения σ_1. Это напряжение приложено не одновременно с σ_0, а спустя время t_1, поэтому в функции $J(t)$ аргумент уменьшают на время, в течение которого дополнительное напряжение на испытуемое тело не действовало. Тогда можем записать:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t) + \sigma_1 J(t - t_1).$$

В общем виде можно себе представить, что через определенные (не обязательно равные) промежутки времени к телу будут прикладываться дополнительные напряжения σ_1, σ_2, … σ_i. В результате можем записать:

$$\varepsilon(t) = \sum \sigma_i J(t - t_i).$$

Если напряжение изменяется непрерывно, то:

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma_0 + \int_0^\infty \sigma(S)\{dJ(S)/dS\}dS,$$

где $S = t - t_i$.

Таким образом, в каждый момент времени на деформацию, развившуюся к этому моменту, накладывается дополнительная деформация, обусловленная дополнительным напряжением.

Как уже указывалось выше, время релаксации в полимерах может измеряться часами, днями и даже месяцами, поэтому при обычных скоростях деформирования полимеров порядка 200–500 мм/мин, как правило, не удается получить равновесную кривую «нагрузка — деформация». При нагружении образца его деформация в этих условиях не успевает развиться полностью, следовательно, значения деформации будут меньше равновесных. При разгрузке образца он не успевает сократиться полностью, и в каждый момент времени, значение деформации больше, чем равновесное. Поэтому при неравновесной деформации кривые «нагрузка — удлинение» и «разгрузка — удлинение» не совпадают (рис. 2.38).

При разгрузке одним и тем же значениям нагрузки соответствуют бóльшие значения удлинения, чем при нагружении. График, выражающий эти зависимости, имеет вид петли, которая называется петлей гистерезиса.

Кривая разгрузки полимера (особенно невулканизированного каучука) не попадает в начало координат, что указывает на наличие остаточной деформации, которая при длительном хранении образца постепенно уменьшается. Со временем деформация может исчезнуть совсем, если при деформации не произошло вязкого течения в образце. Такая деформация может быть названа кажущейся остаточной деформацией.

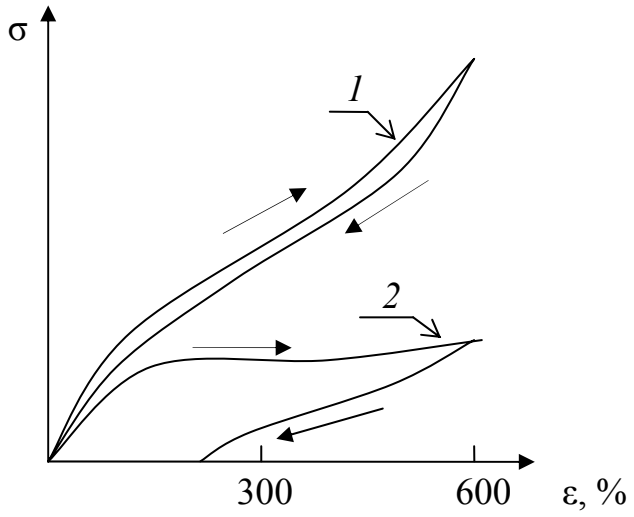


Рис. 2.38. Типичные кривые «напряжение — деформация» для вулканизированного (*1*) и не вулканизированного (*2*) натурального каучука

Большое значение имеет площадь петли гистерезиса $S_п$ (рис. 2.39).

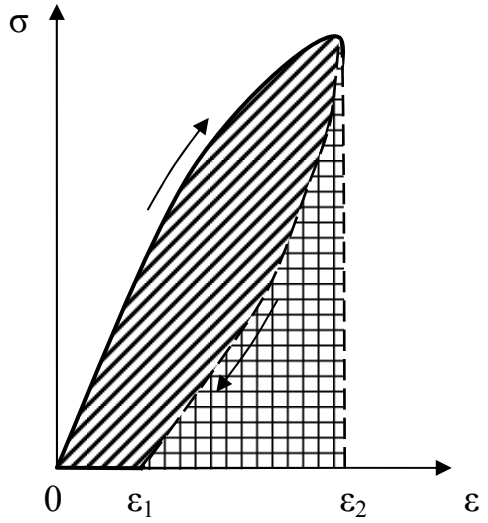


Рис. 2.39. Петля гистерезиса при деформировании эластомеров

Она может быть представлена в виде алгебраической суммы двух интегралов:

$$S_п = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon ,$$

здесь σ — функция относительного удлинения ε. Находящееся под знаком интеграла произведение σdε имеет размерность работы, отнесенной к единице объема (f — деформирующая сила, а S — площадь поперечного сечения образца):

$$\sigma d\varepsilon = (f/S)\cdot(dl/l_0) = f\cdot dl/V.$$

Таким образом, площадь петли гистерезиса есть разность между удельной работой, затраченной при нагружении, и удельной работой, полученной при разгрузке. Работа разгрузки отрицательна (работа не затрачивается, а выделяется).

Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергии остается в образце после деформации: эта энергия превратится в теплоту, пойдет на активацию химических процессов и тому подобное. Как всякий механический релаксационный процесс, упругий гистерезис сопровождается потерями механической энергии, превращающейся в тепловую, что и вызывает нагревание образца, особенно в результате многократно повторяющихся циклов деформации. Площадь петли гистерезиса зависит от скорости приложения силы и от температуры, при которой происходит деформация. Чем медленнее ведется процесс деформации, тем ближе значения σ и ε к равновесным, тем теснее друг к другу располагаются кривые нагрузки и разгрузки. И наоборот, если скорость нагружения очень велика, элементы структуры полимера не успевают перегруппироваться. Деформация при этом мала (материал деформируется не за счет перегруппировки кинетических единиц, а за счет изменения расстояния между частицами) и значения деформации при нагрузке и разгрузке близки.

Таким образом, площадь петли гистерезиса мала как при очень больших, так и при очень малых скоростях приложения силы, и мак-

симальна для тех значений времени действия силы, которые сопоставимы со значениями времени релаксации.

Аналогично для данной скорости деформации площадь петли гистерезиса максимальна при температуре, обеспечивающей такую подвижность элементов структуры, при которой время релаксации сопоставимо с временем действия силы при деформации.

Итак, скорость приложения напряжения и температура оказывают сходное влияние на гистерезис. Это объясняется тем, что при упругом гистерезисе существенным является соотношение скоростей внешнего воздействия и перегруппировок элементов структуры полимера, и несущественно, каким способом достигнуто это соотношение — изменением скорости приложения этих сил или изменением температуры.

2.5.3. Релаксация напряжения и ползучесть в эластомерах

В общем случае в процессе деформирования полимерных материалов (например, при растяжении образца на динамометре) одновременно изменяются удлинение образца и деформирующая сила. При этом также может меняться температура как внутри образца, так и в окружающей среде. В этом случае изучение процесса релаксации напряжения представляет известные трудности. Легче и нагляднее изучать релаксационные явления, когда изменяется только один из параметров: относительное удлинение либо деформирующее напряжение (деформирующее усилие, отнесенное к величине площади поперечного сечения образца).

Рассмотрим вначале вариант, когда изменяется только деформирующее напряжение, т. е. процесс релаксации напряжения в образце при условии неизменного относительного удлинения: $\varepsilon = const$.

Растянем образец эластомера быстро до какой-то определенной длины и закрепим в этом положении. Если образец закреплен в дина-

мометре, то показываемые динамометром значения напряжения с течением времени будут уменьшаться. Уменьшение напряжения обусловлено следующими причинами.

Выше говорилось, что наличие узлов зацеплений и ассоциатов макромолекул в полимерах, приводит к тому, что даже в линейных несшитых полимерах существует так называемая флуктуационная сетка. Процесс релаксации напряжений является процессом перегруппировки подвижных узлов этой сетки. При быстром растяжении полимера макромолекулы его ориентируются в направлении растяжения, переходя от более свернутых конформаций к более вытянутым. Такое изменение конформаций происходит благодаря наличию флуктуационной сетки, узлы которой за малые промежутки времени, в течение которых осуществляется процесс растяжения, не успевают перегруппироваться. С течением времени узлы сетки (зацепления макромолекул и ассоциаты) распадаются под действием теплового движения и возникают в других местах, что приводит к ослаблению напряжения, действующего в образце. С точки зрения изменений в структуре это обусловлено переходом макромолекул во все более свернутые состояния. Падение напряжения до нуля соответствует полному восстановлению структуры, когда макромолекулы принимают ту форму, которая была до деформации.

В отличие от линейного полимера, где существует только флуктуационная сетка, в пространственно сшитом полимере, кроме того, имеется сетка химических связей, которые не разрушаются при обычных температурах. Падение напряжения идет лишь до тех пор, пока будет разрушаться флуктуационная сетка. Не разрушенная сетка химических связей будет нести остаточное напряжение, величина которого тем больше, чем “гуще” сетка химических связей. После длительного наблюдения мы можем прийти к равновесию в образце, получив равновесное значение напряжения (рис. 2.40).

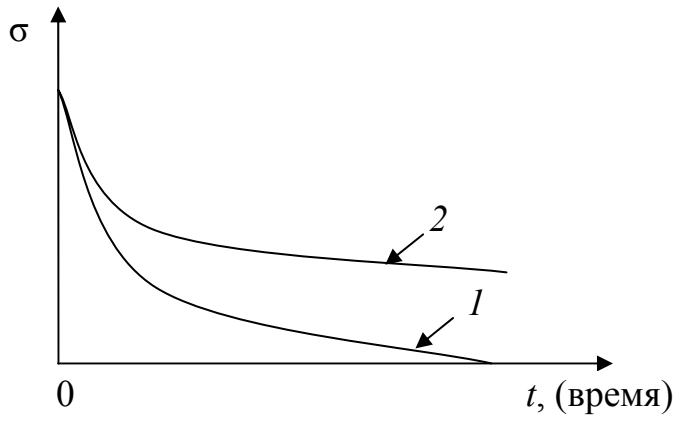


Рис. 2.40. Схематическое изображение релаксации напряжения в растянутом линейном (*1*) и химически сшитом (*2*) полимере

Чем выше скорость деформации, тем меньше успевает перегруппироваться флуктуационная сетка межмолекулярных связей, тем больше напряжение в образце отличается от равновесного, и тем больше динамический модуль, являющийся производной напряжения по деформации.

Иногда на физическую релаксацию в сшитых полимерах накладывается химическое течение, выражающееся в том, что химические связи, препятствующие развитию деформации (или релаксации напряжения), разрываются. Таким образом, в процессе деформации могут развиваться химические процессы, активированные работой деформирующей силы и приводящие к увеличению истинно необратимой доли общей деформации, развивающейся за определенный промежуток времени.

Если образец линейного полимера освободить из зажимов до того, как закончится процесс релаксации, то он, сократившись, частично восстановит свою форму. Восстановление будет тем более полным, чем меньше успели развиться процессы вязкого течения во время действия напряжения. В сшитом полимере отсутствует необратимое

перемещение макромолекул, и поэтому после освобождения образца из зажимов он восстанавливает первоначальную форму, хотя для этого может потребоваться значительный промежуток времени.

Чем интенсивнее тепловое движение частиц, тем быстрее протекает релаксация напряжения в образце, поэтому скорость релаксации тем больше, чем выше температура и меньше величина межмолекулярного взаимодействия.

Можно изучать релаксационные явления в деформированном полимере и при условии, когда $\sigma = const$, а релаксационные процессы проявляются в изменении деформации образца. Прибор, позволяющий осуществить это условие, изображен на рис 2.41.

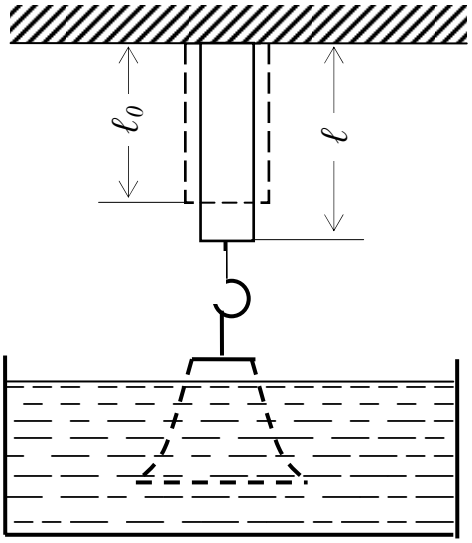


Рис. 2.41. Схема прибора Андраде для исследования ползучести

Если к полоске линейного эластомера подвесить груз, то длина полоски не установится сразу, а будет увеличиваться с некоторой скоростью. Деформация образца под действием постоянного груза может продолжаться месяцы или даже годы. Это явление было открыто более ста лет тому назад и получило название крип или ползучесть.

Чем больше удлинение образца, тем меньше становится его поперечное сечение и тем больше величина напряжения, приходящаяся

на единицу площади его поперечного сечения. Поэтому, в соответствии с выражением

$$\sigma = f/S$$

для соблюдения условия $\sigma = const$ необходимо уменьшить деформирующую нагрузку во столько раз, во сколько уменьшилось сечение S. Форма груза рассчитывается так, чтобы при погружении в жидкость потеря его веса позволяла соблюдать условие $\sigma = const$.

На рис. 2.42 приведено изменение относительного удлинения для линейного и пространственно-сшитого полимеров в зависимости от времени наблюдения при условии $\sigma = const$.

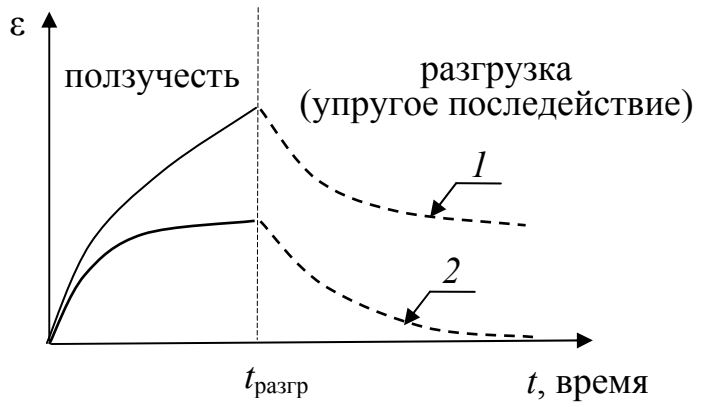


Рис. 2.42. Изменение относительного удлинения образца линейного (*1*) и пространственно сшитого (*2*) полимера со временем при действии на него постоянного напряжения и после разгрузки

Как и в случае релаксации напряжения, лишь в пространственно сшитом полимере устанавливается предельное значение деформации. Эта величина при одном и том же напряжении зависит только от степени поперечного сшивания, так же как и предельное значение усилия в опыте по релаксации напряжения.

Если внезапно снять нагрузку после того, как в течение некоторого времени в образце под действием напряжения протекал процесс

ползучести, то тело постепенно в той или иной степени будет возвращаться к своему первоначальному состоянию, т. е. стремиться к восстановлению своей формы. Это явление обратной деформации называется упругим последействием. Упругие свойства материалов выявляются не сразу, а постепенно, иногда в течение длительного времени с момента приложения деформирующей силы.

Механизм явления ползучести легко понять исходя из общих представлений о механизме релаксационных процессов в полимерах. Действительно, после приложения нагрузки к образцу макромолекулы начинают принимать более вытянутые формы, и этот процесс будет идти до тех пор, пока не установится равновесие между механическим напряжением и тепловым движением сегментов. Одновременно с этим будут происходить необратимые перемещения центров тяжести макромолекул относительно друг друга.

Общая величина деформации в любой момент времени состоит из следующих составляющих: обратимой высокоэластической (в результате частичного выпрямления макромолекул) и необратимой деформации, возникшей благодаря относительному перемещению центров тяжести молекул или их ассоциатов. Третьим слагаемым — упругой деформацией, обусловленной изменением межчастичных расстояний и валентных углов, можно пренебречь, так как она очень незначительна.

После снятия нагрузки образец эластомера быстро сокращается только за счет исчезновения высокоэластической части общей деформации. Остается лишь та часть общей деформации, которая возникла вследствие вязкого течения образца, т. е. истинно необратимая деформация.

Естественно, что в пространственных полимерах, где процесс вязкого течения не развивается, после снятия нагрузки восстанавливаются прежние размеры образца.

Изменение размеров линейного и пространственно-сшитого полимера после снятия нагрузки, конечно, связано с тепловым движением сегментов макромолекул. Как и при нагружении образца, равновесие устанавливается не сразу, поэтому такой процесс также может быть назван упругим последействием.

В каучукоподобных сшитых полимерах релаксация напряжения подразделяется на три стадии. Первая, очень быстро протекающая стадия, обусловлена движением и ориентацией сегментов макромолекул. Характеризующие эту стадию времена релаксации лежат в пределах 10^{-4}–10^{-6} с, если процесс протекает при комнатной температуре. Вторая, менее быстрая стадия обусловлена перегруппировкой элементов надмолекулярной структуры. Средние значения времен релаксации, характеризующих эту стадию, лежат в пределах 10^{-2}–10^{-4} с. Третья, самая медленная, стадия релаксации связана с химическими процессами. Характеризующие ее времена релаксации имеют значения 10^{7}–10^{9} с.

2.5.4. Модельный метод изучения кинетики высокоэластической деформации

Если механизм явлений, происходящих при деформации полимерных материалов, стал выясняться сравнительно недавно, то сам факт сочетания в высокополимерах упругих и вязких свойств известен со времен Максвелла, т. е. уже более ста лет. Практически трудно дать в общем виде соотношение между напряжением, временем его действия и деформацией, однако удается составить дифференциальные уравнения для этих величин, которые решаются в зависимости от выбора условий эксперимента.

Дифференциальное уравнение обычно составляется на основе описания свойств физически обоснованных моделей, состоящих из элементов, законы деформации которых известны. Принятые для со-

ставления уравнений модели лишь приближенно воспроизводят свойства реальных полимеров. Тем не менее, правильный выбор модели и математическое описание ее свойств позволяют глубже изучить закономерности деформации полимерных материалов, а также предсказать поведение этих материалов в определенных условиях эксплуатации.

Модель Максвелла

Наиболее простой моделью, сочетающей упругие и вязкие свойства, является модель Максвелла (рис. 2.43).

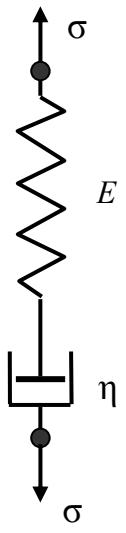


Рис. 2.43. Модель Максвелла

Максвелл обратил внимание на то, что в природе существуют тела, сочетающие в себе свойства упругости и вязкости. При быстром нагружении они оказываются малодеформируемыми и стремятся упруго восстановить свою форму. Их механическое противодействие (появление возвращающей силы) прямо пропорционально деформации (закон Гука). При медленном нагружении эти тела текут, причем скорость деформации прямо пропорциональна приложенному напряжению (закон Ньютона).

В качестве примера можно рассмотреть поведение воды под действие деформирующих сил. При обычных скоростях нагружения вода течет и можно сравнительно несложными экспериментами определить коэффициент вязкости воды, например, по скорости опускания камня на дно. Однако если бросать в воду камни, то при известных условиях они отталкиваются от ее поверхности, как от поверхности твердого тела, и отлетают рикошетом. Таким образом, при медленном нагружении вода ведет себя, как жидкое тело, при быстром — как упругое.

Предложенная Максвеллом модель воспроизводит (с определенной степенью точности) поведение упруговязких тел при деформации. Эта модель представляет собой последовательное соединение идеально упругой пружины и демпфера, т. е. тела, погруженного в вязкую жидкость, течение которой подчиняется закону Ньютона. Очевидно, что сразу же после приложения силы наступит упругая деформация пружины, а затем в течение всего времени действия силы будет развиваться вязкое течение, следствием которого является необратимая часть общей деформации, та часть, которая не исчезает после прекращения действия силы. Таким образом, в каждый момент времени имеем:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

где ε_1 — упругая деформация пружины, а ε_2 — необратимая деформация вязкого элемента. Однако для упругой пружины, согласно закону Гука, деформация связана с напряжением следующим соотношением:

$$\varepsilon_1 = \sigma/E,$$

где E — модуль упругости, а $1/E$ податливость пружины.

Упругая деформация возникает мгновенно при каждом данном значении напряжения, и скорость изменения деформации определяется поэтому скоростью изменения напряжения:

$$d\varepsilon/dt = 1/E \cdot d\sigma/dt.$$

Благодаря тому, что оба элемента модели соединены последовательно, напряжение на вязком элементе будет таким же, как и на упругом. По закону Ньютона, при увеличении силы σ, приложенной к жидкости пропорционально увеличивается скорость ее течения υ:

$$\sigma = \eta\upsilon,$$

где η — вязкость жидкости, заполняющей демпфер. Учитывая, что $\upsilon = d\varepsilon/dt$, получим:

$$d\varepsilon_2/dt = \sigma/\eta\ ,$$

и тогда можно записать:

$$d\varepsilon/dt = 1/E\cdot d\sigma/dt + \sigma/\eta.$$

Покажем значение этого уравнения на примерах.

Пусть мы имеем дело с процессом релаксации напряжения при сохранении постоянного удлинения. Выше указывалось, что напряжение в образце линейного полимера в конце концов упадет при этом до нуля. Поскольку по условиям опыта $d\varepsilon/dt = 0$, то:

$$d\sigma/\sigma = -E/\eta\cdot dt,$$

и после интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 \exp((-E/\eta)\cdot t) \text{ или } \sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau),$$

где $\tau = \eta/E$ — суть не что иное, как время релаксации напряжения в образце (по определению), т. е. время, за которое напряжение уменьшится в e раз. Величину времени релаксации τ можно определить экспериментально, прологарифмировав полученное выше уравнение: $\ln\sigma = \ln\sigma_0 - t/\tau$ и построив зависимость $\ln\sigma = f(t)$ (рис. 2.44). Тангенс угла наклона этой зависимости (tg α) будет равен $1/\tau$.

Вторым примером может служить описание вышеприведенным дифференциальным уравнением для модели Максвелла эффекта ползучести при $\sigma = const$. В этом случае $d\sigma/dt = 0$, и тогда:

$$d\varepsilon/dt = \sigma/\eta,$$

что является одной из форм выражения закона Ньютона. В полимерном материале под действием постоянного напряжения происходит вязкое течение во время действия силы.

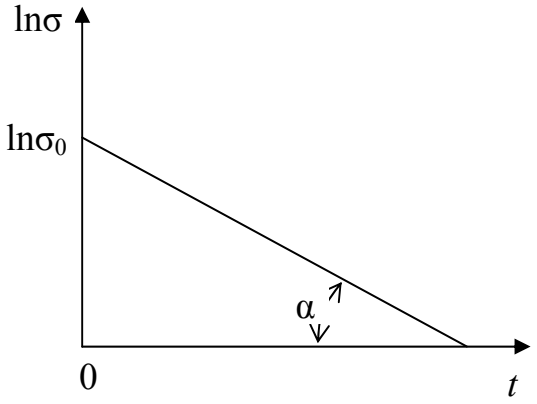


Рис. 2.44. Экспериментальный метод определения времени релаксации

Модель Кельвина-Фогта

Модель Максвелла совершенно не учитывает наличия в полимерных материалах упругости, отличной от гуковской, т. е. упругости, возникающей за счет развертывания молекул. Основной особенностью этого вида упругости является необходимость определенного промежутка времени для ее развития. Это обстоятельство может быть учтено в модели, рассматривающей деформацию пружины в вязкой среде, что является хорошей аналогией картине развертывания молекул, находящихся в вязкой среде. Тогда «запаздывающая» упругая реакция может быть описана моделью, предложенной Кельвином и независимо от него Фогтом (рис. 2.45).

Модель представляет собой параллельное жесткое соединение упругого и вязкого элемента. Если считать жидкость несжимаемой, мгновенное нагружение не вызовет в вязком элементе никакой деформации. Упругая деформация здесь возникает только через опреде-

ленный промежуток времени, необходимый для соответствующего перемещения демпфера.

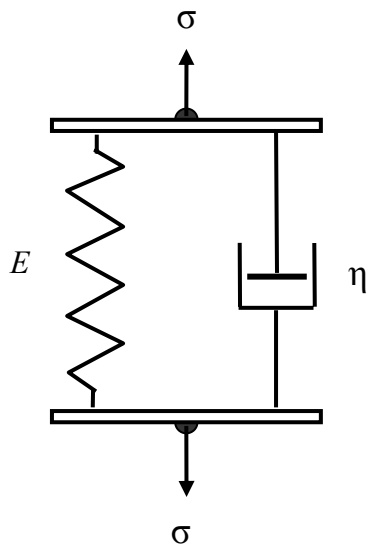


Рис. 2.45. Модель Кельвина-Фогта

В отличие от модели Максвелла величина удлинения здесь одинакова для обоих элементов, а общее напряжение складывается из напряжений, возникающих в каждом из элементов:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2,$$

где σ_1 и σ_2 — напряжения на упругом и вязком элементе соответственно. С учетом того, что $\sigma_1 = E\varepsilon$, а $\sigma_2 = \eta\upsilon = \eta \cdot d\varepsilon/dt$, дифференциальное уравнение, описывающее процесс деформации модели Кельвина-Фогта, примет вид:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \cdot d\varepsilon/dt.$$

Проинтегрируем это уравнение, введя промежуточную переменную $y = \sigma/E - \varepsilon$ и обозначив, как и раньше, $\eta/E = \tau$. В результате получим:

$$\varepsilon = \sigma/E(1 - \exp(-t/\tau)).$$

Основываясь на полученных уравнениях, можно проанализировать влияние времени действия силы на характер деформации.

Если в дифференциальном уравнении все члены умножить на t и разделить на η, получим:

$$\sigma t/\eta = \varepsilon t/\tau + t \cdot d\varepsilon/dt.$$

Если $t \ll \tau$, первым слагаемым в правой части уравнения можно пренебречь, тогда после сокращения на t получим формулу закона Ньютона:

$$\sigma = \eta \cdot d\varepsilon/dt.$$

Если же $t \gg \tau$, то из интегрального уравнения имеем закон Гука:

$$\varepsilon = \sigma/E.$$

Таким образом, деформация модели Кельвина-Фогта за малый промежуток времени будет определяться только величиной смещения поршня в демпфере. Действительно, какую бы большую нагрузку мы ни приложили, упругая деформация не появится раньше, чем разовьется пластическая, а общая скорость деформации определится скоростью вязкого течения.

Если время действия силы достаточно велико, деформация вязкого течения успеет развиться полностью, и процесс деформирования прекратится лишь тогда, когда действующая сила уравновесится модулем пружины.

Из всего вышесказанного следует, что развитие деформации во времени в моделях Максвелла и Кельвина-Фогта отличаются радикальным образом. На рис. 2.46 приведены в общем виде зависимости деформации от времени при постоянном напряжении для идеального упругого тела, для идеальной жидкости и для двух рассмотренных моделей вязкоупругих тел (при мгновенном нагружении и мгновенном разгружении).

Сравнение теории, основанной на модели Максвелла или на модели Кельвина-Фогта, с результатами эксперимента показало, что обе эти модели только качественно передают поведение полимеров при деформации, причем первая модель более пригодна для описания деформации линейного полимера, а вторая для описания деформации сшитого полимера.

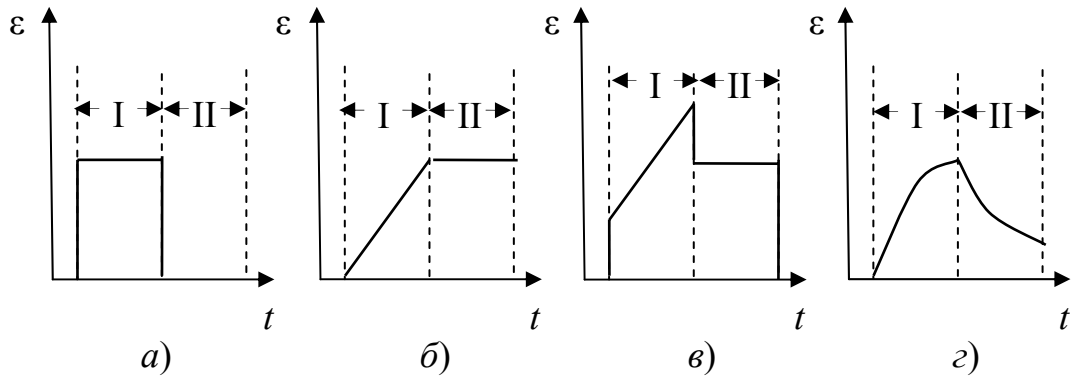


Рис. 2.46. Зависимость деформации ε от времени *t* при постоянном напряжении (интервал I) и последующем мгновенном разгружении (интервал II) *а*) для идеально-упругого материала; *б*) для идеальной жидкости; *в*) для модели Максвелла; *г*) для модели Кельвина-Фогта.

Практика работы с полимерами показывает, что в действительности общая деформация полимера складывается из истинно упругой деформации, подчиняющейся закону Гука и моделируемой поэтому упругой пружиной, из деформации необратимой, моделируемой вязким элементом — демпфером, и, наконец, из упругой, развивающейся во времени, или высокоэластической деформации моделируемой элементом Кельвина-Фогта. Очевидно, удачно подобранное сочетание всех указанных элементов может позволить создать модель более адекватно передающую закономерности деформации полимеров.

Одной из наиболее физически обоснованных является модель Догадкина, Бартенева, Резниковского. Высокоэластический элемент Кельвина-Фогта не учитывает, что время релаксации зависит не только от температуры и структуры полимера, но и от величины приложенного напряжения. В самом деле, чем больше напряжение, приложенное к полимеру, тем выше скорость перегруппировки сегментов цепей под действием этого напряжения. В процессе релаксации, однако, напряжение ослабляется, и, следовательно, увеличивается энер-

гия, необходимая для перегруппировки сегментов, увеличивается и время релаксации. При данной температуре через определенное время установится какое-то значение напряжения σ_∞, практически мало меняющееся в дальнейшем. Такое состояние полимера можно считать «равновесным», откуда следует, что в течение опыта фактически релаксационные процессы определились действующей разностью напряжений: напряжения в данный момент времени и «равновесного» $(\sigma - \sigma_\infty)$.

На рис. 2.47 изображена модель, воспроизводящая релаксационные свойства, использованная Догадкиным, Бартеневым, Резниковским для физически обоснованного описания деформационных свойств эластомера. Благодаря тому, что кинетика развития деформации определяется свойствами последовательно соединенных пружины E_1 и демпфера η_1, уравнение релаксации имеет вид, аналогичный уравнению Максвелла:

$$d(\sigma - \sigma_\infty)/dt = E_1 \cdot d\varepsilon/dt - (\sigma - \sigma_\infty)/\tau.$$

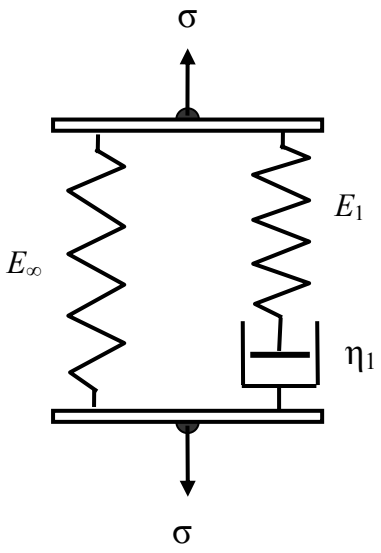


Рис. 2.47. Модель Догадкина, Бартенева, Резниковского

Физический смысл соединения элементов E_1 и η_1 заключается в том, что межмолекулярные связи, которые преодолеваются в результате перемещения сегментов, являются в известной мере локализованными (флуктуационная сетка). После приложения нагрузки деформируется флуктуационная сетка, образованная такими непрочными межмолекулярными связями (пружина E_1), последние постепенно рвутся, и напряжение релаксирует, что на модели показано введением вязкого элемента η_1. В результате этого процесса напряжение уменьшается, но не от σ до 0, а от σ до σ_∞, что и отражено в формуле.

Высокоэластический элемент Догадкина, Бартенева, Резниковского, как и разобранные выше, не дает точного количественного описания релаксационных процессов, однако представляет собой важный шаг вперед в деле изучения процессов, происходящих в полимерах при их деформировании.

2.6. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

2.6.1. Переход полимеров из высокоэластического в стеклообразное и вязкотекучее состояние

Как уже неоднократно указывалось выше, полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, обладает достаточно большой подвижностью звеньев, что обусловливает конформационные превращения его цепей. При быстром охлаждении полимера вследствие резкого возрастания времени релаксации изменение конформации цепей, а, следовательно, и кристаллизация затрудняются. В некоторой температурной области полимер отвердевает без образования кристаллической решетки — застекловывается.

Стекловаться могут как кристаллизующиеся, так и некристаллизующиеся полимеры, которые при охлаждении из высокоэластического состояния переходят в стеклообразное, а при нагревании — в

вязкотекучее (если это линейные или хотя бы не частосшитые полимеры). Эти переходы характеризуются температурами стеклования и текучести соответственно.

Процесс стеклования полимера, т. е. его переход из высокоэластичного в стеклообразное состояние сопровождается постепенным изменением его физических свойств (объема, плотности, диэлектрических и механических свойств, теплоемкости и других свойств). Изучая изменение этих свойств в зависимости от температуры, можно определить температуру стеклования и установить механизм процесса стеклования и природу стеклообразного состояния. Наибольшее распространение получили методы исследования следующих характеристик (в процессе перехода в стеклообразное состояние): удельного объема, теплоемкости, модуля упругости, деформации.

Измерение удельного объема (дилатометрический метод)

Типичная кривая зависимости удельного объема аморфного полимера от температуры представлена на рис. 2.48.

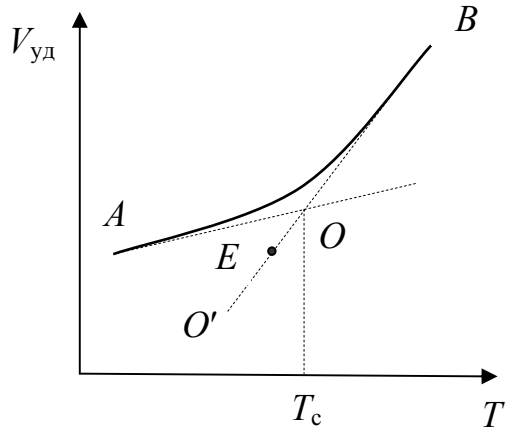


Рис. 2.48. Зависимость удельного объема полимера от температуры

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 расширения меньше, чем для высокоэластического состояния. Поэтому угол наклона прямой *AO* к оси температур меньше, чем угол наклона прямой *OB*. Переход от значений коэффициентов объемного расширения, характерных для высокоэластического состояния, к коэффициентам, характерным для твердого тела, происходит не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур. Средняя температура этой области обычно и принимается за температуру стеклования данного полимера.

При определении зависимости удельного объема полимера от температуры наблюдается характерное явление: так же как и у низкомолекулярных веществ, температура стеклования полимера зависит от скорости его охлаждения. Чем медленнее охлаждается полимер, тем ниже температура стеклования. Это явление связано с тем, что не при любой температуре за время опыта устанавливается равновесная структура вещества.

Для низкомолекулярных жидкостей при достаточно высоких температурах время релаксации очень мало и составляет $\sim 10^{-10}$ с. Поэтому при изменении температуры структура жидкости изменяется практически мгновенно, и удельный объем, измеренный при каждой температуре, является равновесным.

При охлаждении вещества время релаксации увеличивается очень быстро, перегруппировки молекул сильно замедляются, и для установления равновесной структуры требуется значительно больше времени. При кратковременном пребывании вещества в новых температурных условиях в ходе понижения температуры его структура и объем оказываются неравновесными, они сохраняют способность из-

меняться во времени. Достижение равновесной величины удельного объема во времени называется релаксацией объема.

Аналогичная картина (но только в намного более резкой форме) наблюдается и при стекловании полимеров. Мономерные звенья в цепи полимера соединены химическими связями, поэтому общая подвижность частиц в системе 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 высокоэластичных полимеров при применяемых обычно скоростях охлаждения успевает установиться равновесная структура. Следовательно, прямая ОВ отвечает равновесному состоянию.

При понижении температуры интенсивность теплового движения звеньев уменьшается, а время релаксации увеличивается с уменьшением температуры по экспоненциальному закону:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/RT),$$

где τ_0 — период колебания атомов, равный $\sim 10^{-13}$ с, ΔU — энергия активации, т. е. разность активного (промежуточного) и исходного состояния молекул. В этом случае равновесная структура не успевает установиться, и, следовательно, отрезок ОА соответствует неравновесным значениям объемов.

Приведенная выше формула вытекает из формулы Больцмана, описывающей вероятность перегруппировки молекулярных роев:

$$W = \nu_0 \exp(-\Delta U/RT),$$

где ν_0 — собственная частота колебаний молекулы ($\sim 10^{13}$ с$^{-1}$). Если учесть, что время релаксации — величина, обратная вероятности, то и получим написанную выше формулу для времени релаксации.

Если бы можно было охлаждать материал так, чтобы при каждой температуре достигалось равновесие, то зависимость $v = f(T)$ выража-

лась бы прямой *O′B*. Из рисунка видно, что измеренные значения удельных объемов (прямая *OA*) 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 время отжига.

При достаточно медленном охлаждении полимера можно получить его в равновесном состоянии ниже температуры стеклования (точка *E* на прямой зависимости удельного объема полимеров от температуры — рис. 2.48). Необходимое для этого время тем больше, чем ниже температура. Экспериментально выявлено, что для установления равновесной структуры высокомолекулярного полистирола при 60 ºС требуется 17 часов. При более низких температурах это время значительно больше, что можно показать с помощью следующей оценки.

Если в выражение для зависимости времени релаксации от температуры подставить значение $\Delta U = 250$ кДж/моль (энергия активации высокоэластической деформации) и принять, что время релаксации при 60 ºС равно 17 часам, то время релаксации при 20 ºС окажется равным приблизительно 10^{10} с или 100 годам. Поэтому ясно, что при температурах много ниже температуры стеклования никакой, даже самый медленный отжиг не может привести полимер в равновесное состояние. Но чем длительнее отжиг, тем больше полимер приближается к этому состоянию.

Таким образом, из всего сказанного следует, что чем медленнее проводится охлаждение, тем ниже температура стеклования. Однако, для заметного изменения T_c требуется очень большое время охлаждения. Так, например, при изменении скорости охлаждения на один порядок температура стеклования изменяется всего на несколько граду-

сов. Поэтому числовые значения T_c, определенные различными исследователями дилатометрическим методом при обычных скоростях охлаждения, как правило, очень близки.

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). Поэтому при нагревании жидкости поглощаемое тепло расходуется на большее число степеней свободы, т. е. теплоемкость вещества в жидком состоянии всегда больше, чем в твердом.

При охлаждении теплоемкость вещества уменьшается. Если охлаждение сопровождается кристаллизацией, то при температуре кристаллизации теплоемкость изменяется скачкообразно. Процесс стеклования характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой (рис. 2.49).

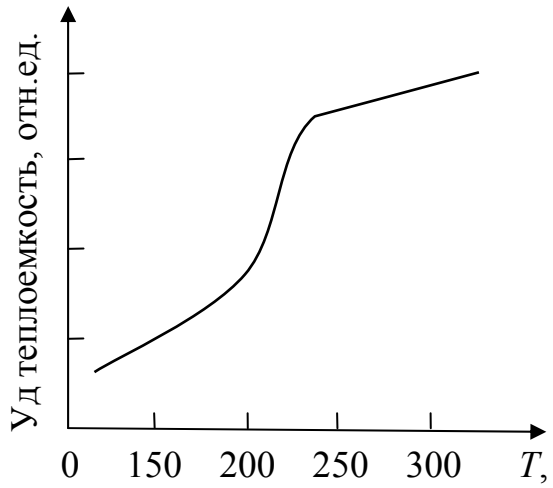


Рис. 2.49. Зависимость удельной теплоемкости C_P от температуры для полиизобутилена

Иногда при стекловании аморфных полимеров наблюдается изменение теплоемкости с температурой, описываемое кривыми с максимумами (рис. 2.50).

Такой характер зависимости теплоемкости от температуры типичен для фазовых переходов второго рода, но в тех случаях положение максимума на кривой (по оси температур) не зависит от скорости нагревания. При стекловании же полимеров (например, поливинилацетата, полиметилметакрилата и других) высота и положение максимума кривых $c_p = f(T)$ очень сильно зависят от скорости нагревания. На приведенном рисунке видно, что чем больше скорость нагревания образца, тем больше высота пика. При медленном нагревании максимумы полностью исчезают. Это означает, что наблюдаемый характер зависимости теплоемкости полимера от температуры является результатом релаксационных процессов, происходящих в полимере.

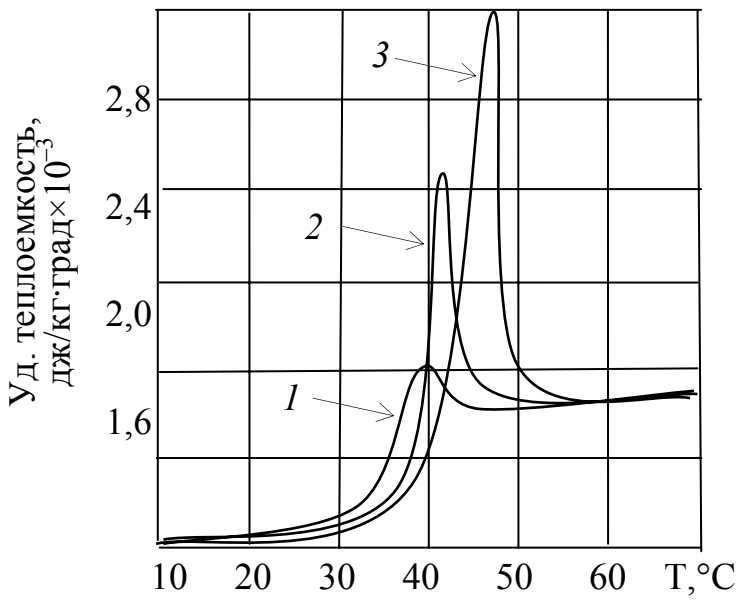


Рис. 2.50. Зависимость удельной теплоемкости C_P поливинилацетата от температуры при различных скоростях нагрева:
1 — 0,1 град/мин; *2* — 0,4 град/мин; *3* — 1,5 град/мин.

Рассмотрим это явление более подробно.

При нагревании тела поглощаемое тепло затрачивается на перегруппировку молекул. Если время, необходимое для этих перегруппировок (время релаксации) 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 оно 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 — т. е. на кривой появляется максимум. Чем быстрее нагревать полимер, тем выше температура, при которой мгновенно происходят перегруппировки звеньев, и тем больше высота максимума кривой. 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.

Измерение модуля упругости

В высокоэластическом состоянии величина модуля упругости полимера очень мала. Стеклообразное состояние характеризуется большими значениями модуля упругости.

Переход полимеров из высокоэластического состояния в стеклообразное сопровождается изменением величины модуля на несколько порядков (рис. 2.51). Средняя температура в области резкого изменения модуля упругости обычно и принимается за температуру стеклования. Форма кривых температурной зависимости модуля упругости для большинства аморфных полимеров примерно одинакова и их можно совмещать горизонтальным сдвигом вдоль оси температур до совпадения T_c.

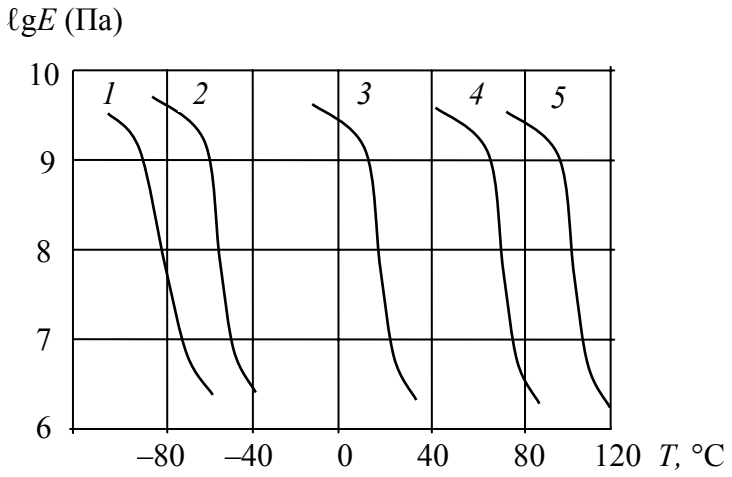


Рис. 2.51. Температурная зависимость релаксационного модуля упругости для бутадиен-стирольных каучуков; соотношение бутадиен — стирол: *1* — 100/0, *2* — 75/25, *3* — 30/70, *4* — 10/90, *5* — 0/100.

Измерение величины деформации

Для высокоэластического состояния характерны большие деформации при малых напряжениях. Величина равновесной высокоэластической деформации не зависит от температуры, однако, при низких температурах высокоэластическая деформация вследствие ее ре-

лаксационного характера не успевает развиться (рис. 2.52). Поэтому величина деформации $\varepsilon_{вэ}$ с понижением температуры уменьшается, и при некоторой температуре небольшие напряжения могут вызвать только небольшие упругие деформации. Температура, при которой величина деформации становится равной упругой деформации, т. е. та температура, при которой материал полностью теряет свои высокоэластические свойства, соответствует температуре стеклования полимера.

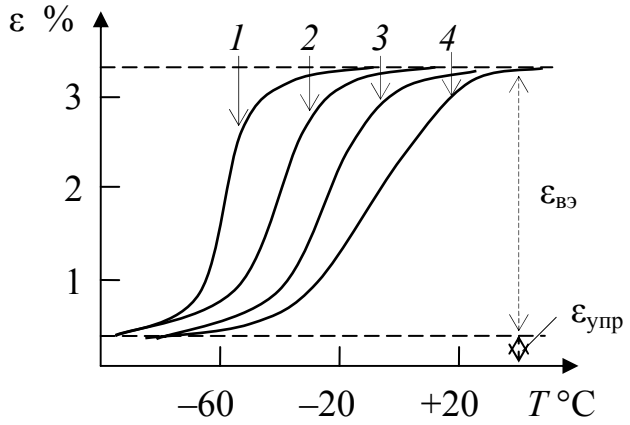


Рис. 2.52. Зависимость деформации сжатия от температуры для натурального каучука при разных частотах воздействия и одинаковой величине напряжения: *1* — 1 Гц; *2* — 10 Гц; *3* — 100 Гц; *4* — 1000 Гц

Следует, однако, указать, что эта температура в сильной степени зависит от частоты деформации. Чем больше частота воздействия, или скорость деформации, тем выше температура стеклования. Отсюда вытекает очень важный практический вывод: один и тот же материал при малых частотах деформации (большие времена воздействия) может проявлять высокоэластические свойства, а при больших частотах вести себя как стеклообразный. Это обстоятельство следует учитывать при эксплуатации изделий из полимерных материалов (напри-

мер, резиновых изделий), которые подвергаются динамической или ударной нагрузке при низких температурах. Испытания, проводимые в статических условиях, могут поэтому не отвечать условиям эксплуатации и неверно характеризовать возможности материала при заданных условиях эксплуатации.

В заводской практике морозостойкость резин очень часто характеризуют так называемым коэффициентом морозостойкости, или морозоустойчивости, равным соотношению величин деформации при некоторой пониженной температуре и при комнатной температуре, например:

$$K = \varepsilon_{-40}/\varepsilon_{+20},$$

где ε_{-40} и ε_{+20} — деформации при –40 ºС и при +20 ºС соответственно. Испытания при этом проводят в условиях медленного растяжения. 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 действия деформирующей силы.

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 для эксплуатации. Поэтому можно определять температуру, при которой величина деформации уменьшается вдвое по сравнению с первоначальной, — так называемую температуру половинной деформации.

2.6.2. Релаксационный характер процесса стеклования

Из изложенного выше следует, что температуру стеклования можно определять по изменению различных физических свойств по-

лимера в зависимости от температуры. При этом, принимая во внимание релаксационный характер процесса стеклования, необходимо учитывать временной фактор (скорость нагревания или охлаждения, время действия силы и так далее). При достаточно медленном охлаждении или достаточно большом времени воздействия силы значения температур стеклования для одного и того же полимера, полученные разными методами, обычно совпадают. Так, излом на кривых изменения удельного объема при изменении температуры происходит в той же области температур, что и резкое увеличение модуля. Это свидетельствует о сходстве характера молекулярных перегруппировок, происходящих при охлаждении и при высокоэластических деформациях. 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_c.

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 ºС.

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 молекулярные 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 остается равновесной.

Выше обосновывалось утверждение, что стеклование не является фазовым переходом, так как этот процесс не сопровождается фазовым превращением и не имеет многих важнейших признаков этого превращения. 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 известные отечественные специалисты в области физики полимеров В.А. Каргин и П.П. Кобеко. Впоследствии и другие исследователи признали ошибочность такой аналогии. Флори высказал утверждение, что стеклообразное состояние полимера — это состояние замороженного беспорядка. Однако было установлено, что беспорядок этот весьма относителен, так как даже у аморфных полимеров имеются организованные надмолекулярные структуры, о чем говорилось выше.

При переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое характер надмолекулярных структур может измениться, но фазовое состояние остается тем же, и тепловой эффект перехода отсутствует.

Стеклообразный полимер отличается от высокоэластического 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 и, как было показано, значение самой температуры стеклования зависит от времени охлаждения и частоты механического поля, что и является основным аргументом против трактовки этого перехода как фазового.

2.6.3. Механизм процесса стеклования

Одна из первых попыток объяснить механизм стеклования принадлежит С.Н. Журкову. 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 его цепей.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на способность полимеров к стеклованию можно проследить на примере полярных полимеров, так как энергия взаимодействия между полярными группами в несколько раз больше, чем между неполярными. Например, энергия взаимодействия между атомами хлора соседних цепей составляет 25 кДж/моль, а групп CH_2 — только 4,2 кДж/моль. Поэтому связи между атомами хлора или между другими полярными группами (CN, OH и другими) 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 легко возникают и разрушаются. Среднее время пребывания групп в связанном положении с понижением температуры уве-

личивается 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 T_c полимер приобретает свойства твердого тела. При нагревании полимерного тела выше T_c поперечные молекулярные связи разрушаются, вследствие чего увеличивается подвижность звеньев и гибкость цепей — полимер переходит в высокоэластическое состояние. Поскольку прочные узлы образуются именно между полярными группами, то температура стеклования полимера должна быть тем выше, чем больше полярных групп имеется в цепи полимера, что и наблюдается в действительности.

С помощью ИК спектроскопии, которая позволяет регистрировать концентрацию водородных межмолекулярных связей, была также доказана роль водородных связей в образовании локальных узлов при температурах ниже температуры стеклования. Этот механизм стеклования характерен для полимеров, содержащих гидроксильные группы (например, поливиниловый спирт) или атомы фтора.

2.6.4. Химическое строение полимеров и температура стеклования

Из всего вышесказанного следует, что температура стеклования должна зависеть от строения и полярности полимера, т. е. именно тех

факторов, которые влияют как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия.

Действительно неполярные полимеры, как правило, обладают высокой гибкостью цепи и, поскольку величина потенциального барьера вращения невелика, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких температур. Поэтому неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования. Примеры: натуральный каучук — –70 ºС, полиизобутилен — –75 ºС, полиизопрен (каучук СКИ) — –70 ºС, политетрафторэтилен — –150 ºС, силиконовый каучук — –120 ºС и так далее.

И наоборот, жесткоцепные полимеры, полимеры, содержащие полярные группы или способные образовывать водородные связи, имеют существенно более высокие температуры стеклования. Примеры: полистирол — от +81 до 100 ºС, поливинилхлорид — +80 ºС, полиметилметакрилат — от +100 до 125 ºС, поливинилацетат — +28 ºС, поливиниловый спирт — от +85 до 135 ºС и так далее.

Следует заметить, что приведенные здесь величины взяты из конкретных работ, где определение температуры стеклования производилось каким-либо одним методом. В работах, где использовались другие методы, можно встретить и другие значения, причем различия могут достигать 20–30 ºС и даже более. Тем не менее, указанные тенденции надежно сохраняются.

Большое значение имеет расположение полярных групп: если электрические поля полярных групп взаимно компенсируются, то цепи обладают достаточной гибкостью и, следовательно, низкой температурой стеклования. Это положение можно проиллюстрировать следующими примерами. Сравним поливинилхлорид ($–CH_2–CHCl–$) и поливинилиденхлорид ($–CH_2–CCl_2–$). У первого полярные связи C–Cl расположены несимметрично, цепи жесткие, и температура стеклова-

ния равна +80 ºС. У второго полярные связи С–Cl расположены симметрично, цепь гибкая и температура стеклования равна –17 ºС. Температура стеклования политетрафторэтилена, т. е. полимера, у которого все полярные связи С–F расположены симметрично, равна –150 ºС. У сильно полярных полимеров с несимметрично расположенными полярными группами (целлюлоза, полиакрилонитрил и другие) температуры стеклования лежат в области очень высоких температур, часто даже выше температуры их разложения.

На величину температуры стеклования влияет присутствие больших по размеру заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, отчего гибкость цепи практически не проявляется. Очевидно, для проявления гибкости цепи в этом случае требуется нагревание до более высоких температур, т. е. температура стеклования таких полимеров должна быть довольно высокой (T_c полистирола ≈100 ºС). В сополимерах бутадиена и стирола (…–CH_2–CH=CH–CH_2–CH_2–CH(C_6H_5)–…) СКС температура стеклования постепенно повышается по мере увеличения количества фенильных остатков в цепи:

Таблица 2.3.

	T_c, ºС
СКС-10	–80
СКС-30	–72
СКС-50	–46
СКС-70	–4
СКС-90	+34

В таблице 2.3. числами указано процентное содержание стирольных звеньев в сополимере. Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и тоже атоме углерода приводит к еще бóльшим пространственным затруднениям и повышению температуры стекло-

вания. Так, поли-α-метилстирол имеет более высокую температуру стеклования, чем полистирол. То же самое наблюдается у полимеров, в звеньях которых у одного атома углерода имеется и метильный радикал и группа –COOR. Температура стеклования полиметакрилатов значительно выше, чем полиакрилатов:

Таблица 2.4.

	T_c,ºC
Полиметакрилат	+7
Полиэтилакрилат	–20
Полибутилакрилат	–40
Полиметилметакрилат	+100
Полиэтилметакрилат	+50
Полибутилметакрилат	+8

Экранирование полярных групп неполярными уменьшает величину энергии межмолекулярного взаимодействия и понижает температуру стеклования. Этим можно объяснить низкую температуру стеклования силиконовых каучуков, межмолекулярное взаимодействие у которых мало (взаимодействуют алкильные группировки).

Сильная разветвленность цепей также вызывает стерические затруднения, поэтому, например, разветвленные полибутадиены, обладают более высокими температурами стеклования, чем линейные.

Для сополимеров температуры стеклования можно рассчитать по формуле:

$$1/T_c = \varphi_1/T_{c1} + \varphi_2/T_{c2},$$

где T_{c1} и T_{c2} — температуры стеклования соответствующих гомополимеров в К, φ_1 и φ_2 — весовые доли мономерных звеньев в сополимере.

Температуры стеклования кристаллических полимеров всегда ниже их температуры кристаллизации. Большей частью T_c (К) кристаллического полимера составляет 0,5 — 0,67 его температуры кристаллизации. Однако температуры стеклования некоторых кристаллических полимеров, например, политетрафторэтилена, значительно ниже, чем следует из этого соотношения.

Влияние молекулярной массы на температуру стеклования

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. 2.53.

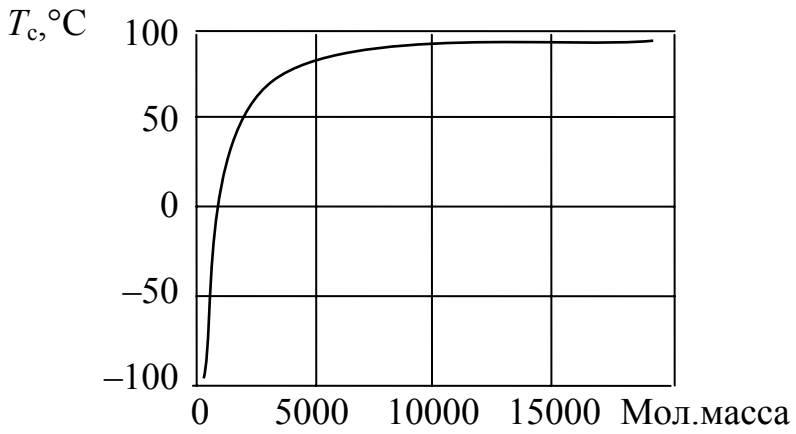


Рис. 2.53. Зависимость температуры стеклования от молекулярной массы полистирола

Для описания этой зависимости было предложено два соотношения:

$$T_c = T_{c,\infty} - c/M,$$

или:

$$1/T_c = 1/T_{c,\infty} + \acute{c}/T,$$

где T_c — абсолютная температура стеклования полимера данной молекулярной массы M; $T_{c,\infty}$ — предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи; c и $\acute{c}$ — постоянные.

Молекулярная масса, при которой достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями (полиизобутилен) температура стеклования приобретает постоянное значение, начиная с $M = 1000$; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при $M = 12000–20000$ и выше.

2.6.5. Термомеханический метод исследования полимеров

Низкомолекулярные вещества и, следовательно, низкомолекулярные полимеры из стеклообразного состояния переходят в жидкое. Высокомолекулярные вещества из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое состояние, и при дальнейшем нагревании — в вязкотекучее состояние. Поэтому у высокополимеров в отличие от низкомолекулярных веществ температуры текучести и стеклования не совпадают.

Переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее по кривым температурного изменения объема или теплоемкости обнаружить не удается. Этот переход обнаруживается достаточно хорошо при исследовании температурной зависимости деформации.

Метод, состоящий в измерении зависимости деформации полимера от температуры, называется термомеханическим методом.

Кривая зависимости деформации от температуры при постоянной нагрузке называется термомеханической кривой.

Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров

Для аморфных линейных полимеров высокой молекулярной массы термомеханическая кривая имеет три участка, соответствующих трем физическим состояниям (рис. 2.54).

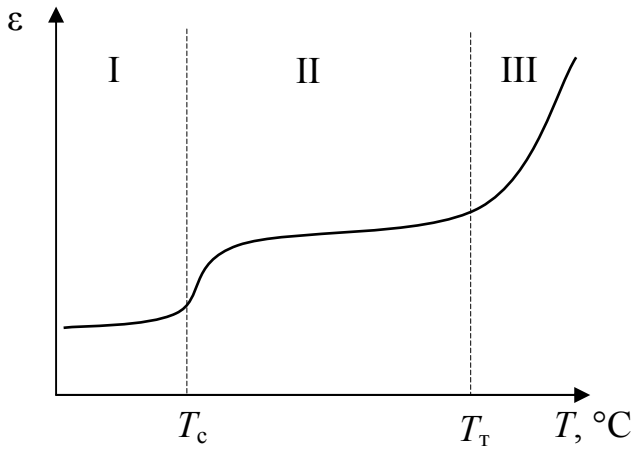


Рис. 2.54. Термомеханическая кривая аморфного полимера:
I — стеклообразное состояние; II — высокоэластическое состояние; III — вязкотекучее состояние

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 относительные перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает так называемое истинное течение полимера. Полимер переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Это переход сопровождается резким увеличением деформации (участок III).

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (температура текучести $T_т$) не является определенной точ-

кой: 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 $\varepsilon = f(T)$ является следствием 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 при одних и тех же условиях (одинаковые напряжения, скорости нагрева и другие условия). При этом наблюдается определенная зависимость температуры текучести от молекулярной массы полимера, его полимолекулярности и полярности.

Влияние молекулярной массы полимера на температуру текучести

Влияние молекулярной массы на температуру текучести полимеров впервые было изучено Каргиным и Соколовой. Термомеханические кривые одного полимергомологического ряда схематически представлены на рис. 2.55. 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 $T_с$ и $T_т$ — на кривой появляются три участка.

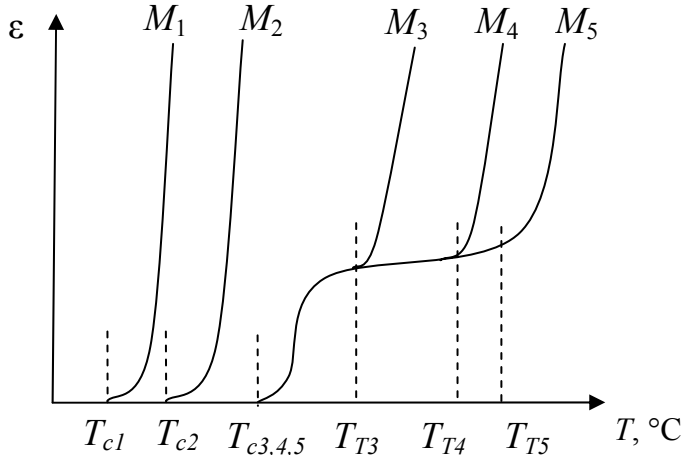


Рис. 2.55. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда: ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$); $T_с$ и T_T — температуры стеклования и текучести полимергомологов с соответствующей молекулярной массой

С дальнейшим увеличением молекулярной массы температура стеклования остается постоянной, а температура текучести продолжает увеличиваться, следовательно, разность $T_т - T_с$, характеризующая температурный диапазон эластичности, тем больше, чем больше молекулярная масса полимера. Закономерность, представленная на этом рисунке, является общей для всех аморфных линейных полимеров. При этом величина молекулярной массы, начиная с которой температура перехода «расщепляется» на $T_с$ и $T_т$, зависит от гибкости цепи: чем жестче цепь, тем выше молекулярная масса соответствующей «расщеплению» температуры перехода. Так у полиизобутилена уча-

сток высокоэластической деформации появляется уже при молекулярной массе $M \approx 1000$, а у полистирола при $M \approx 40000$.

Таким образом, высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования и высокими температурами текучести, т. е. широким интервалом высокоэластичности (от –70 ºС до +200 ºС). Высокомолекулярные полимеры с более жесткими цепями имеют высокие температуры стеклования и небольшой интервал высокоэластичности (от +100 до +160 ºС).

Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высокие значения $T_с$, но разность $T_т - T_с$ 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.

Влияние полимолекулярности и полярности полимеров на температуру текучести

Термомеханические кривые полимолекулярных полимеров несколько отличаются от термомеханических кривых полимеров сравнительно однородных по молекулярной массе. Для полимолекулярных полимеров термомеханическая кривая приобретает размытый характер (рис. 2.56). Это объясняется тем, что фракции полимера с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах.

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.

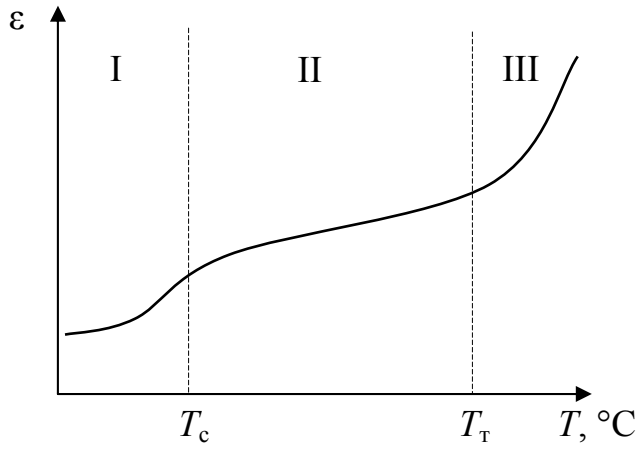


Рис. 2.56. Термомеханическая кривая полимолекулярных полимеров (обозначения те же, что и на рис. 2.54)

Термомеханическая кривая кристаллических полимеров

Кристаллические полимеры при нагревании их выше температуры кристаллизации также переходят в зависимости от величины молекулярной массы в высокоэластическое или вязкотекучее состояние. Так, высокомолекулярный кристаллический полиэтилен при нагревании до температуры, превышающей $T_{кр}$, переходит в высокоэластическое состояние, а полиамиды сравнительно невысокой молекулярной массы переходят при этом в вязкотекучее состояние.

Естественно, что кристаллический полимер ниже $T_{кр}$ ведет себя при малых напряжениях как твердое тело (величина его деформации сравнительно мала); выше температуры кристаллизации деформация резко возрастает. Термомеханические кривые кристаллических и

аморфных полимеров значительно отличаются друг от друга (рис. 2.57).

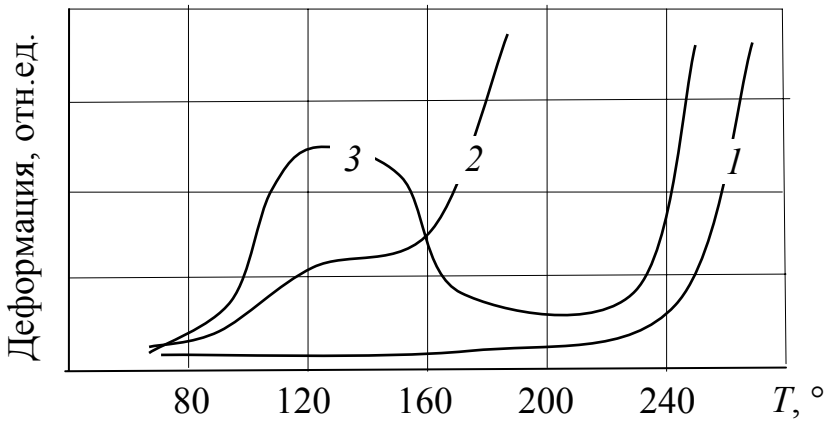


Рис. 2.57. Термомеханические кривые изотактического и атактического полистирола: *1* — изотактический кристаллический полистирол; *2* — атактический полистирол; *3* — изотактический аморфный полистирол

Наиболее специфический вид на этом рисунке имеет термомеханическая кривая аморфного изотактического полистирола (кривая *3*). Такой полистирол может быть получен в аморфном состоянии путем быстрого охлаждения расплава. Из рисунка следует, что, подобно атактическому (т. е. аморфному) полистиролу, аморфный изотактический полистирол при температуре порядка 80–100 ºС переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое; при температуре 130–140 ºС наблюдается уменьшение деформации, которое происходит вплоть до 220 ºС, т. е. до температуры кристаллизации, выше которой деформация снова увеличивается. Уменьшение деформации свидетельствует об отвердевании полимера в этой области температур, причем согласно рентгеновскому исследованию, отвердевание происходит с образованием кристаллической решетки.

Таким образом, аморфный изотактический полистирол при температуре ниже T_c находится в стеклообразном состоянии. При этом

подвижность его звеньев очень мала и кристаллизации не происходит. При температуре выше T_c подвижность звеньев возрастает, и благодаря регулярной структуре изотактический полистирол кристаллизуется. Будучи закристаллизован, он сохраняет свою кристаллическую структуру вплоть до температуры плавления.

Термомеханические кривые для сетчатых полимеров

Термомеханические кривые, представленные на вышеприведенных рисунках, выражают зависимость деформации от температуры только для линейных полимеров, не претерпевающих при нагревании никаких химических превращений. Для структурирующихся полимеров термомеханические кривые имеют иной вид, причем характер кривых зависит от того, в какой области температур реакции сшивания протекают с заметными скоростями.

Реакциями сшивания (структурирования) называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого строения. Реакции могут протекать в процессе синтеза полимеров, а также при переработке уже полученных линейных полимеров. При синтезе полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом получаются нерастворимые и неплавкие продукты, которые трудно извлечь из реактора. Поэтому при полимеризации и поликонденсации обычно получают полимеры линейного или разветвленного строения. При изготовлении из таких полимеров изделий в некоторых случаях возможно специально провести реакции сшивания (структурирования). В резиновой промышленности эти реакции называют вулканизацией, в промышленности пластических масс — отверждением. Такие реакции могут протекать при воздействии ионизирую-

щих излучений или при нагревании (иногда при этом используют специальные вулканизирующие агенты, которые вводят в систему).

Сшивание полимеров под влиянием ионизирующих облучений называется радиационным сшиванием. Этот процесс наиболее полно изучен на примере полиэтилена, при облучении которого происходит выделение водорода с одновременным увеличением степени ненасыщенности молекул. Механизм процесса сводится к следующему. При действии на молекулу полиэтилена γ-лучей генерируются свободные радикалы, которые реагируя с молекулой или с другим макрорадикалом, образуют разветвление или мостик (сшивку). В результате отрыва атома водорода от метиленовой группы образуются двойные и поперечные мостиковые связи. По количеству выделяющегося водорода можно определить число сшивок. Радиационное сшивание позволяет получать материалы с повышенной термостойкостью, нерастворимые в органических растворителях и обладающие рядом других ценных свойств.

Поперечные химические связи в полимерах могут образовываться непосредственно между атомами углерода соседних макромолекул без применения других веществ или при помощи различных соединений, специально вводимых в систему. Такие вещества называются вулканизующими или отвердителями.

Полимеры, образующие пространственные сетки, принято называть термореактивными или термоотверждаемыми.

Полимеры, у которых при нагревании не образуется поперечных связей и которые при некоторой определенной температуре размягчаются и переходят из твердого в пластическое (вязкотекучее) состояние, называются термоплавкими или термопластичными.

Иногда сам полимер не является термореактивным, а смесь такого полимера с вулканизирующим агентом (отвердителем) термореак-

тивна. В термореактивных полимерах (или смесях) поперечные связи могут образовываться и при комнатных температурах, но скорость сшивания при этом, как правило, очень невелика. Это имеет большое значение для хранения термореактивных смесей.

С повышением температуры скорость большинства известных реакций сшивания резко увеличивается. Поэтому на практике реакции вулканизации и отверждения проводят обычно при нагревании. Однако в настоящее время уже синтезированы системы полимер — вулканизирующий агент, отверждающиеся с высокими скоростями и на холоде (холодная вулканизация, холодное отверждение).

Если сшивание интенсивно происходит при температуре выше температуры текучести, то полимер переходит в вязкотекучее состояние, но по мере образования поперечных химических связей величина деформации течения уменьшается (рис. 2.58, кривая *1*).

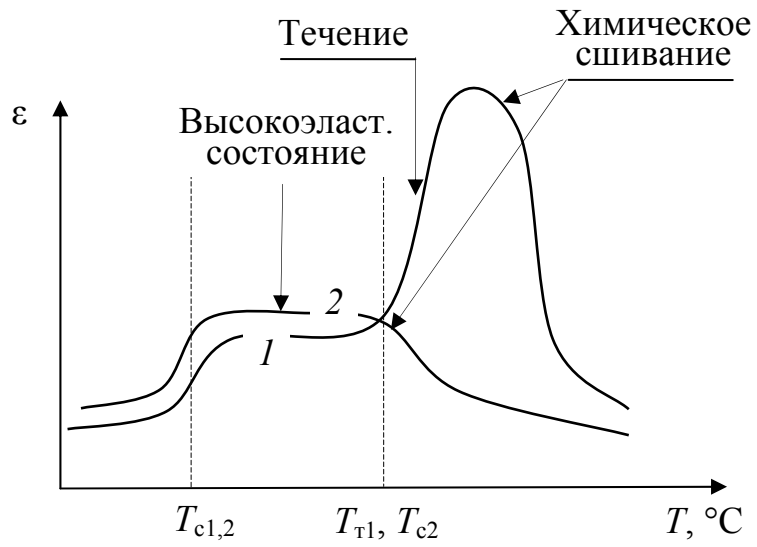


Рис. 2.58. Термомеханические кривые структурирующихся полимеров: *1* — структурирование (сшивание) после наступления текучести; *2* — структурирование в высокоэластическом состоянии

При достаточном числе этих связей течение становится невозможным: полимер из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое, и, наконец, в стеклообразное состояние. 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, величина высокоэластической деформации уменьшается, и полимер переходит в стеклообразное состояние (рис. 2.58, кривая *2*). Таким образом, сшитый полимер может находиться только в двух состояниях: высокоэластическом и стеклообразном.

Практическое значение термомеханического метода

Термомеханический метод получил большое распространение при изучении свойств полимеров. Достоинства метода заключаются в его простоте и возможности быстрого определения таких важных характеристик полимерных материалов, как температуры стеклования и текучести. Термомеханический метод позволяет выяснить способность полимера 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.

При изучении реакций поликонденсации и полимеризации термомеханический метод имеет огромное преимущество по сравнению 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. Влияние содержания уротропина на процесс отверждения феноло-формальдегидных олигомеров иллюстрирует рис. 2.59.

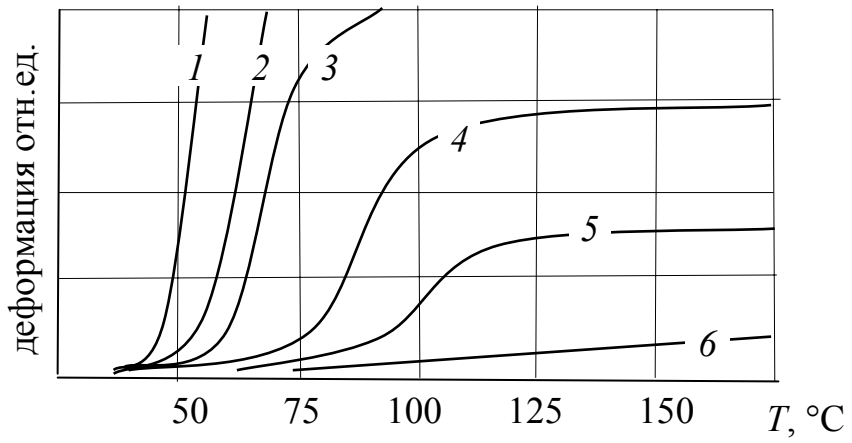


Рис. 2.59. Влияние содержания уротропина на отверждение феноло-формальдегидных олигомеров

Из рисунка видно, что при содержании уротропина, равном 1,1 %, полимер еще сохраняет способность переходить в вязкотекучее состояние. При бóльших количествах уротропина полимер теряет текучесть вследствие образования пространственной сетки. По мере увеличения количества введенного отвердителя $T_{ст}$ сдвигается в сторону более высоких температур; при этом происходит одновременное возрастание модуля упругости. При 11 % содержания 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 также использован для определения влияния γ-излучения на силиконовые каучуки. Было показано,

что под влиянием γ-лучей в силиконовых каучуках образуются сетки, которые предотвращают кристаллизацию этих каучуков, обычно происходящую при –45 ºС. Облученные сшитые полимеры при этой температуре сохраняют высокоэластические свойства до T_c = –125 ºС.

2.7. ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

2.7.1. Деформационные свойства стеклообразных полимеров

Явление вынужденной эластичности

Для стеклообразного состояния полимеров характерны малые величины деформации при небольших напряжениях. Однако в отличие от простых низкомолекулярных стекол (канифоль, силикатное стекло) стеклообразные полимеры при приложении больших усилий сохраняют в некотором интервале температур способность к значительным деформациям, достигающим иногда сотен процентов.

Высокомолекулярные стекла приобретают хрупкость лишь при температурах намного более низких, чем температуры стеклования. Считалось даже, что высокомолекулярные стекла обладают так называемой «холодной текучестью». Однако было показано, что при нагревании до температуры, лишь незначительно превышающей T_c, деформация в таком стекле после снятия нагрузки почти полностью исчезает, то есть деформация не является истинно пластической. Поэтому термин «холодная текучесть» искажает смысл наблюдаемого явления.

Обратимый (после отжига) характер больших деформаций у высокомолекулярных стекол и отсутствие таких деформаций у низкомолекулярных стекол дают основание связать эти явления с гибкостью

макромолекул, которая наиболее ярко проявляется в высокоэластичном поведении полимеров выше температуры стеклования. Различие состоит лишь в том, что в стеклообразном состоянии времена релаксационной перестройки молекулярной структуры намного выше, чем в высокоэластическом состоянии.

Согласно приводившемуся выше уравнению (в разделе, посвященном анализу закономерностей стеклования) время релаксации определяется температурой и энергией, необходимой для перегруппировки молекул (энергией активации):

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/RT),$$

где τ_0 — период атомов, равный ~ 10^{-13} с, ΔU — энергия активации, то есть разность активного (промежуточного) и исходного состояния молекул.

А.П. Александров в 1945 г. высказал предположение, что на энергию активации молекулярных перегруппировок влияет не только природа полимера, но и величина приложенного деформирующего напряжения, понижающего энергию активации и тем самым уменьшающего время релаксации. Он предложил формулу, описывающую зависимость времени релаксации от приложенного механического напряжения и от температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp\{(\Delta U - \alpha\sigma)/kT\},$$

где α — постоянная.

При малых напряжениях, когда $\alpha\sigma \ll \Delta U$, это уравнение переходит в обычное, приведенное чуть выше, то есть в этом случае величина напряжения не влияет на время релаксации (а поскольку это время в стеклообразном состоянии очень велико, то высокоэластическая деформация невозможна). При больших напряжениях τ становится меньше и проявляется высокоэластическая деформация.

Большие деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах лишь под действием значительных напряжений, но близкие по своей природе к высокоэластическим, были названы вынужденно-эластическими (А.П. Александровым), а само явление — вынужденной эластичностью.

После прекращения действия деформирующего усилия скорость исчезновения вынужденно-эластических деформаций очень мала и при температуре ниже температуры стеклования они не снимаются. При температуре выше T_c образец полностью восстанавливает свои размеры. Таким образом, вынужденно эластическая деформация стеклообразных полимеров всегда носит обратимый характер.

Зависимость деформации от напряжения

При деформации многих стеклообразных полимеров (полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид и другие) при некотором значении напряжения в деформируемом образце возникает (скачкообразно) участок со значительно уменьшенным поперечным сечением, получивший название «шейки». Деформация растяжения, сопровождаемая образованием шейки, как правило, описывается кривой, представленной на рис. 2.60(*а*).

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. 2.60*б*).

Кривую $\varepsilon = f(\sigma)$ можно разделить на несколько участков, характеризующих различные стадии процесса деформации.

Начальная область (О*А*), представляющая собой прямолинейный участок, соответствует деформации, которая формально подчиняется закону Гука. В области (*АВ*) тангенс угла наклона кривой к оси абс-

цисс с увеличением напряжения уменьшается. Это связано с началом развития в образце вынужденной эластичности.

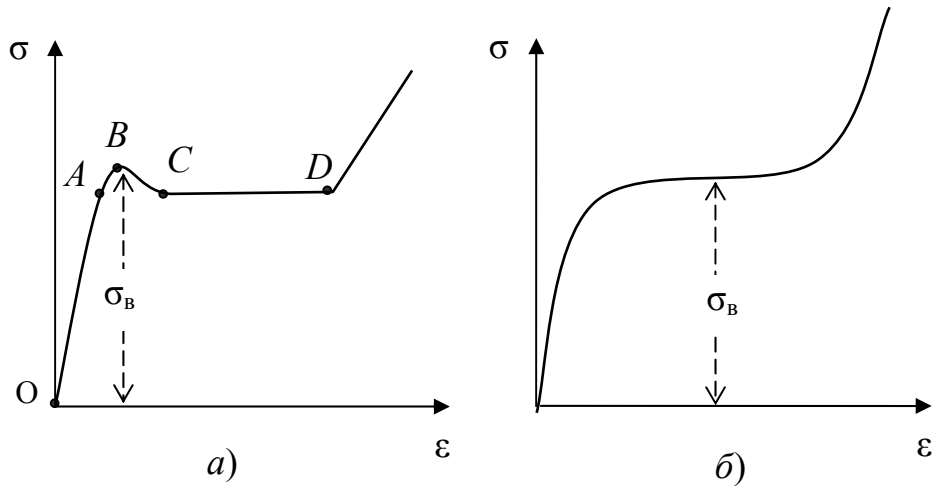


Рис. 2.60. Зависимость относительного удлинения ε от напряжения σ для стеклообразных полимеров: *а*) — деформация с образованием шейки; *б*) — деформация без образования шейки

С ростом напряжения скорость развития вынужденно-эластической деформации быстро увеличивается, что приводит к дальнейшему уменьшению тангенса наклона кривой растяжения. В максимуме касательная к кривой горизонтальна, то есть скорость вынужденно-эластической деформации становится равной полной скорости деформации. Напряжение, при котором это происходит, называется пределом вынужденной эластичности $\sigma_в$. Вблизи максимума и в области спада напряжения замечается начало образования шейки. К концу спада напряжения формирование шейки заканчивается. Область (*CD*) — часть кривой, параллельная оси абсцисс, — соответствует удлинению шейки за счет соседних, мало деформированных частей образца ($\sigma = const$). В точке (*D*) рост шейки прекращается, то есть толщина всего образца становится равной толщине шейки. Область (*DE*) соответствует дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения. Здесь снова наблюдается рост напряжения по

мере увеличения деформации. Следует отметить, что приведенные на рисунке кривые построены в координатах: деформация — условное напряжение. Условное напряжение — это напряжение в расчете на площадь поперечного сечения до начала деформирования. Истинное напряжение можно рассчитать, определяя реальную (истинную) площадь сечения образца в каждый момент деформации. Истинную площадь S можно вычислить, исходя из условия неизменности объема при деформировании:

$$Sl = S_0 l_0,$$

где S_0 и l_0 — исходные площадь и длина недеформированного образца. Тогда:

$$S_0/S = l/l_0 = (l_0 + \Delta l)/l_0 = 1 + \varepsilon,$$

где ε — относительная деформация растяжения. Отсюда имеем:

$$S = S_0/(1 + \varepsilon).$$

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. На основании обработки большого количества экспериментальных данных была предложена эмпирическая зависимость между $\sigma_в$ и скоростью деформации v:

$$\sigma_в = B + C \cdot \ln v,$$

где B и C — константы.

Температурная зависимость предела вынужденной эластичности.

На рис. 2.61 представлены типичные кривые зависимости $\varepsilon = f(\sigma)$ для типичного стеклообразного полимера — поливинилхлорида при

разных температурах. Из рисунка видно, что по мере понижения температуры предел вынужденной эластичности постоянно возрастает.

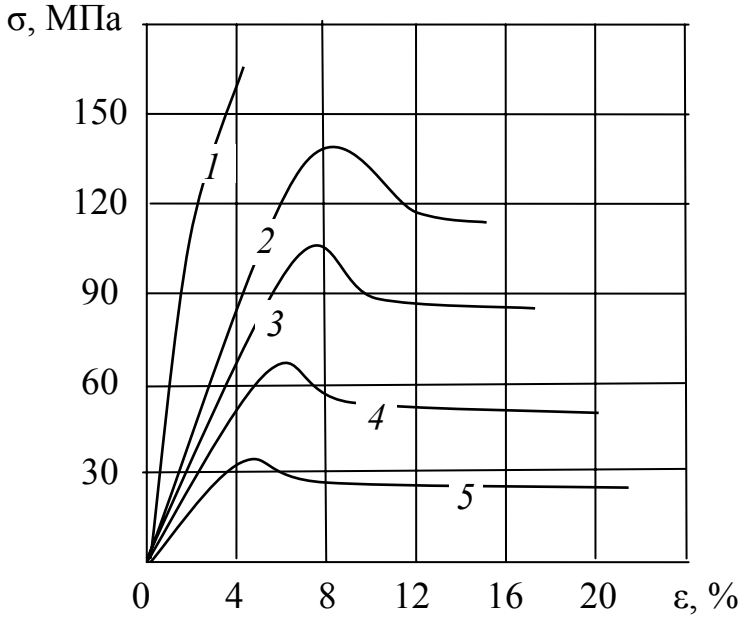


Рис. 2.61. Зависимость относительной деформации от напряжения для поливинилхлорида при различных температурах: *1* — –175 °С; *2* — –66 °С; *3* — –18,5 °С; *4* — +31 °С; *5* — +73,5 °С.

Температурная зависимость предела вынужденной эластичности при разных скоростях деформации представлена на рис. 2.62. Из этого рисунка видно, что величина $\sigma_в$ зависит не только от температуры, но и от скорости приложения напряжения, то есть, подтверждается релаксационный характер вынужденной эластичности. Прямая $\sigma_в = f(T)$ пересекается с осью абсцисс в точке, соответствующей температуре стеклования полимера. При этой температуре $\sigma_в = 0$; в образце уже при малых напряжениях развивается высокоэластическая деформация.

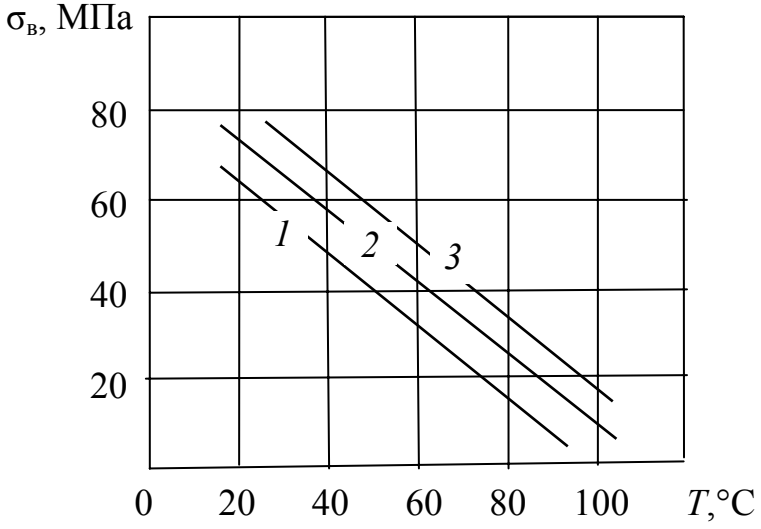


Рис. 2.62. Температурная зависимость предела вынужденной эластичности полиметилметакрилата при различных скоростях деформации: 1 — $v = 5{,}3 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$; 2 — $v = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$; 3 — $v = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$.

При понижении температуры величина $\sigma_в$ возрастает, так как для перегруппировки цепей требуются все большие напряжения. Пока долговечность материала велика (время, необходимое для достижения разрыва при заданном напряжении), развивается вынужденно эластическая деформация. При некоторой достаточно низкой температуре напряжение, необходимое для перегруппировки участков цепи, соответствует уже настолько малой долговечности, что величина σ достигает значения хрупкой прочности ($\sigma_в = \sigma_{хр}$), и происходит хрупкое разрушение материала. Температура, ниже которой полимер разрушается под действием этого напряжения, называется температурой хрупкости ($T_{хр}$). При температуре хрупкости предел вынужденной эластичности равен хрупкой прочности.

Температуру хрупкости можно определить графически по температурной зависимости хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности (рис. 2.63).

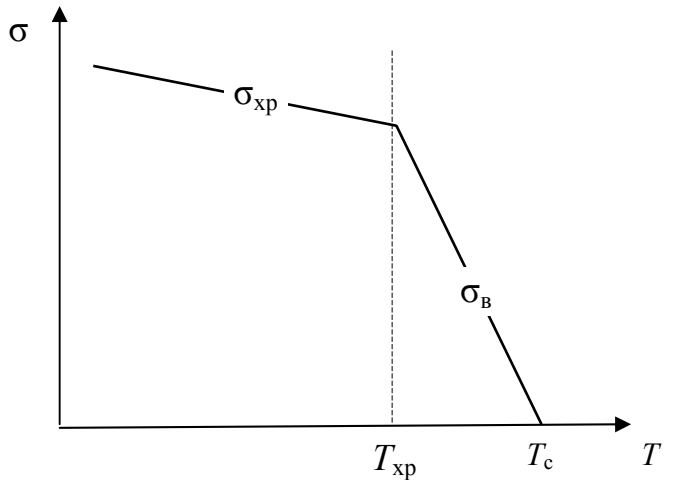


Рис. 2.63. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности от температуры

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 прямой $\sigma_в = f(T)$ всегда больше, чем прямой $\sigma_{хр} = f(T)$. Точка пересечения этих двух прямых, в которой $\sigma_в = \sigma_{хр}$, определяет температуру хрупкости материала. (Для реальных полимеров наблюдается более плавный переход прямых температурных зависимостей $\sigma_в$ в прямые $\sigma_{хр} = f(T)$).

Следует отметить, что температура хрупкости имеет еще более условный характер, чем температура стеклования, так как ее положение зависит не только от скорости воздействия силы, но и от вида деформации (сжатие, растяжение, сдвиг).

Для высокомолекулярных стекол температуры хрупкости и стеклования, определенные при одинаковых скоростях деформации, не совпадают (первая всегда лежит ниже второй). Разность $T_с - T_{хр}$ опре-

деляет температурный интервал вынужденной эластичности. Если от температуры стеклования зависит верхний предел возможности 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 $T_с$ до $T_{хр}$. Поэтому большой температурный интервал вынужденной эластичности является ценным свойством полимера.

Таблица 2.5.

Полимер	$T_с$ ºС	$T_{хр}$ ºС	$T_с$–$T_{хр}$ (ºС)
Полистирол	100	90	10
Полиметилметакрилат	100	10	90
Полиметилметакрилат, растянутый на 100 %	110	–50	160
Поливинилхлорид	81	–90	171
Резина на основе НК, ненаполненная	–62	–80	18
Резина на основе СКБ, ненаполненная	–39	–112	73
Резина на основе СКС-30, ненаполненная	–49	–135	86
Резина на основе СКН-40, ненаполненная	–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. Очень большая разность между $T_с$ и $T_{хр}$ наблюдается у поливинилхлорида. Резины теряют свое основное эксплуатационное качество — высокую эластичность — при температурах, лежащих в области от –20 до –70 ºС. Однако некоторые резины (на основе 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 для применения при очень низких температурах лучше изготовлять из каучука СКН-40, а не из натурального каучука.

Интервал вынужденной эластичности определяется, главным образом, значением температуры хрупкости, которое зависит от величины прочности материала при хрупком разрыве ($\sigma_{хр}$) и от характера изменения $\sigma_в$ с температурой.

Высокая температура хрупкости материала может быть обусловлена двумя причинами: низкой хрупкой прочностью материала и резким увеличением предела вынужденной эластичности с понижением температуры (рис. 2.64).

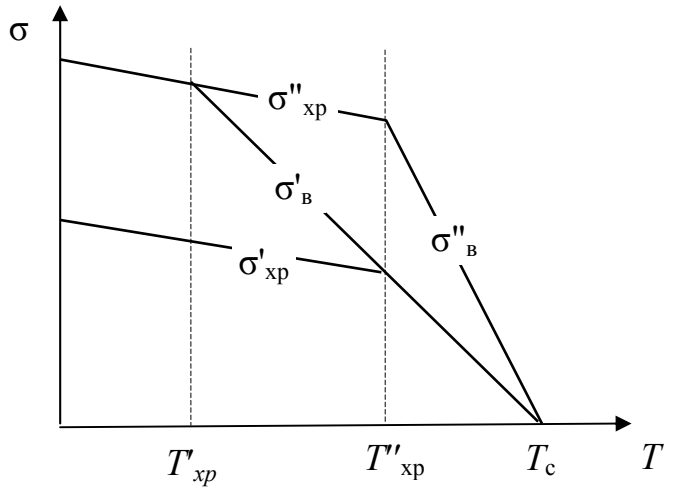


Рис. 2.64. Значение температуры хрупкости в зависимости от величины хрупкой прочности и изменения предела вынужденной эластичности

У высокомолекулярных соединений хрупкая прочность обычно очень высока, следовательно, решающим фактором является второй: чем резче увеличивается $\sigma_в$ с понижением температуры, тем меньше температурный интервал вынужденной эластичности.

Характер температурной зависимости $\sigma_в$ определяется природой полимера: энергией межмолекулярного взаимодействия, плотностью упаковки макромолекул и молекулярной массой.

Влияние энергии межмолекулярного взаимодействия

С усилением межмолекулярного взаимодействия температурный интервал вынужденной эластичности расширяется. Это объясняется образованием за счет полярных групп прочных связей (узлов) между цепями, в результате чего происходит увеличение хрупкой прочности. В то же время эти связи достаточно лабильны (нестойкие, изменчивые), 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 $\sigma_в = f(T)$ имеет небольшой наклон. И, как следует из вышеприведенного рисунка, в этом случае наблюдается низкая температура хрупкости.

Влияние молекулярной массы полимера

Тангенс угла наклона кривой $\sigma_в = f(T)$ в области высоких значений молекулярных масс практически не зависит от молекулярной массы полимера, однако молекулярная масса влияет на хрупкую прочность и температуру стеклования. Температура стеклования может повышаться с увеличением молекулярной массы до степени полимеризации $n \approx 200$, а хрупкая прочность до $n \approx 600$. Отсюда следует, что с увеличением степени полимеризации до $n = 200$ возрастают и $T_{хр}$ и $\sigma_{хр}$, в результате чего температура хрупкости повышается (рис. 2.65).

С дальнейшим увеличением степени полимеризации $T_с$ остается постоянной, а $\sigma_{хр}$ продолжает увеличиваться, поэтому температура

хрупкости понижается. Начиная со степени полимеризации $n \approx 600$, температура хрупкости сохраняет постоянное значение.

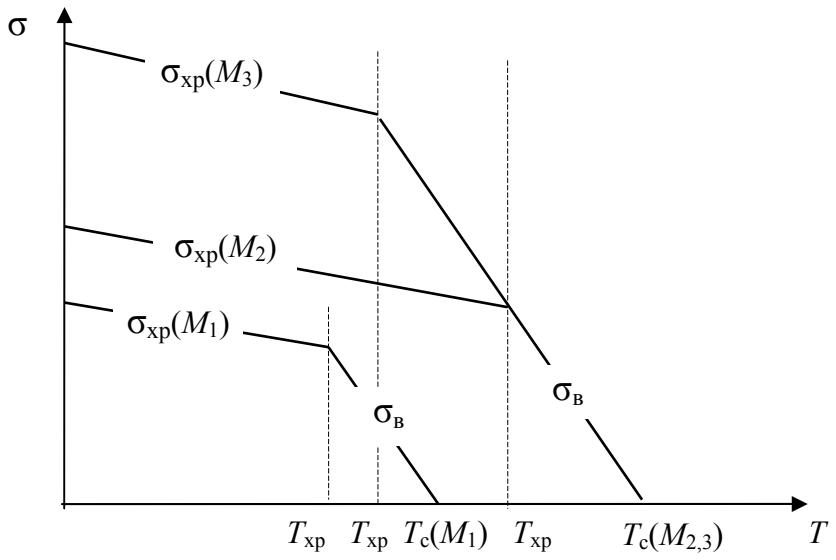


Рис. 2.65. Хрупкая прочность и температура стеклования полимеров одной природы, но с различной молекулярной массой: $M_3 > M_2 > M_1$

На рис. 2.66 показано изменение $T_т$, $T_с$, и $T_{хр}$ в зависимости от молекулярной массы полимера. 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. Температура хрупкости с возрастанием молекулярной массы повышается, проходит через максимум и снова снижается.

Выше температуры текучести находится область вязкотекучего состояния, между $T_т$ и $T_с$ — вынужденной эластичности и ниже $T_{хр}$ — полимер находится в хрупком состоянии.

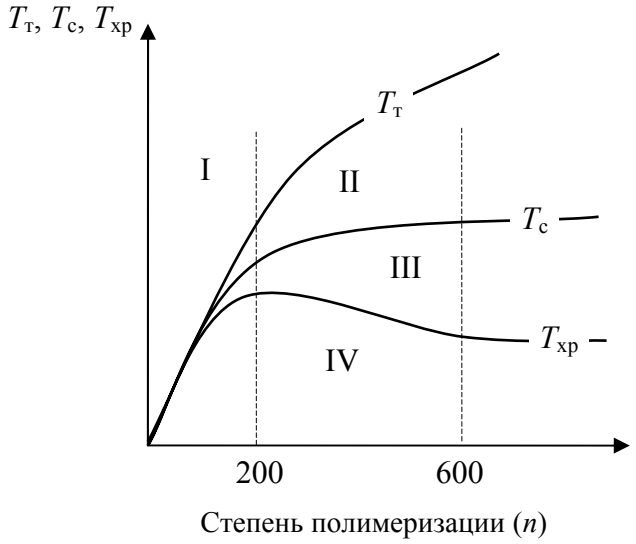


Рис. 2.66. Изменение температур текучести, стеклования и хрупкости в зависимости от молекулярной массы полимера: (I — область текучести; II — область высокоэластического состояния; III — область вынужденной эластичности; IV — область хрупкого состояния)

2.7.2. Деформационные свойства кристаллических полимеров

Кристаллические полимеры под действием приложенного напряжения могут деформироваться до весьма значительных величин (до 1000%).В течение длительного времени полагали, что деформация кристаллических полимеров (например, полиамидов) носит в основном необратимый характер, то есть, обусловлена развитием процессов течения. Это заключение основывалось на том, что растянутый образец полимера при нагревании выше температуры плавления не восстанавливал своих первоначальных размеров. Однако это не является доказательством необратимого характера деформации полиамида, поскольку, вследствие сравнительно невысокой молекулярной массы этого полимера при нагревании он переходит не в высокоэластическое, а в вязкотекучее состояние, характеризующееся необратимыми деформациями. Если образец полиамида после вытяжки при

комнатной температуре обработать формальдегидом, то вследствие образования пространственной сетки, он при нагревании переходит не в вязкотекучее, а в высокоэластическое состояние, и холодная вытяжка оказывается полностью обратимой. Следовательно, большие деформации кристаллических полимеров могут быть и обратимыми.

Полимеры, способные к кристаллизации, обладают большей частью высокой температурой плавления, а потому при комнатной температуре их легко получить в кристаллическом состоянии. Однако при быстром охлаждении расплавы кристаллизующихся полимеров переходят в стеклообразное состояние. Температуры их стеклования всегда лежат ниже температур плавления, причем у одних полимеров, T_c ниже комнатной температуры (полиэтилен, полиамиды, поливинилиденхлорид), у других T_c выше комнатной температуры (полиэтилентерефталат, изотактический полистирол). При деформации кристаллических полимеров (также как и некоторых стеклообразных) при определенной величине приложенного напряжения в образце внезапно образуется участок со значительно уменьшенным поперечным сечением — шейкой.

Зависимость относительной деформации ε от напряжения σ для кристаллических полимеров выражается не плавными кривыми, как в высокоэластическом или в вынужденно-эластическом состоянии, а ломаной линией, состоящей из трех отрезков (рис. 2.67). Каждый из этих отрезков соответствует определенному физическому процессу, происходящему в деформируемом кристаллическом полимере.

Участок 0А отвечает упругой деформации, формально подчиняющейся закону Гука, причем образец удлиняется как целое на очень небольшую величину. Точка А соответствует скачкообразному началу образования шейки.

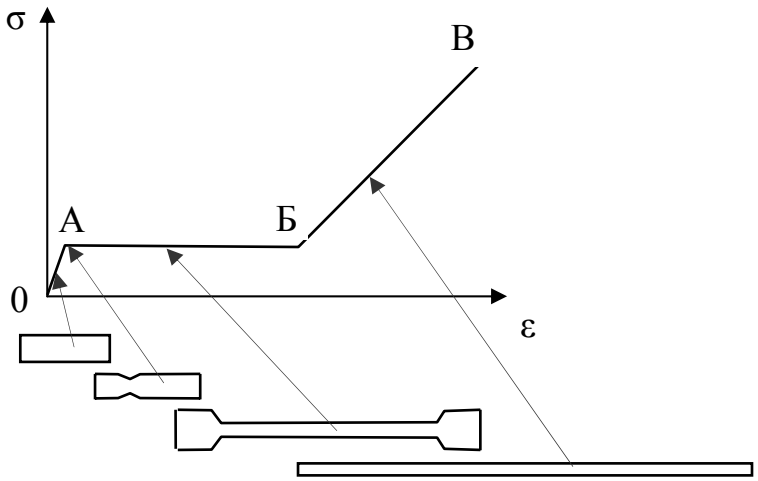


Рис. 2.67. Кривая растяжения кристаллического полимера при комнатной температуре

Участок АБ соответствует увеличению размера узкой части образца за счет сокращения широкой. На этой стадии деформации в исходном изотропном образце кристаллического полимера при постоянном напряжении обычно происходит ориентация кристаллитов, что подтверждается рентгеновскими данными. Если исходный образец анизотропен и деформируется в направлении, перпендикулярном направлению первоначальной ориентации кристаллитов, то на участке АБ происходит процесс переориентации кристаллитов. Процесс ориентации (или переориентации) кристаллитов начинается в точке А и заканчивается в точке Б; при этом весь образец переходит в шейку. Участок БВ соответствует удлинению переориентированного образца как целого, причем величина деформации на этом участке больше, чем на участке ОА.

При деформации анизотропного кристаллического полимера образец в исходном и конечном состояниях обладает совершенно одинаковыми структурой и свойствами; различие состоит только в том,

что направления ориентации кристаллитов у них взаимно перпендикулярны.

Рассмотрим влияние температуры на механические свойства кристаллических полимеров на примере полиамида.

По мере понижения температуры (ниже 20 ºС) горизонтальная площадка располагается выше и третий участок становится короче (рис. 2.68). Следовательно, с понижением температуры для переориентации требуется все более высокое напряжение; при этом разрыв происходит при меньших удлинениях. Дальнейшее охлаждение приводит к еще большему увеличению высоты горизонтальной площадки и уменьшению ее протяженности. Это значит, что разрушение образца происходит при незаконченной переориентации. При –60º С горизонтальная площадка полностью исчезает и остается только первый участок. При температурах от –70 до –80 ºС 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 $\sigma = f(\varepsilon)$ наблюдается небольшой максимум. С повышением температуры (выше 20ºС) напряжение, при котором начинается образование шейки, и разрывное напряжение понижаются, но протяженность отдельных участков на кривой практически не изменяется.

Напряжение рекристаллизации с повышением температуры снижается настолько, что при 216–218 ºС (температура, близкая к температуре плавления кристаллитов полиамидов) небольшой образец начинает деформироваться с образованием шейки под влиянием собственного веса. Приведенные закономерности наблюдаются для полиэтилена, поливинилиденхлорида, гуттаперчи, кристаллического каучука, политетрафторэтилена, полиамидов.

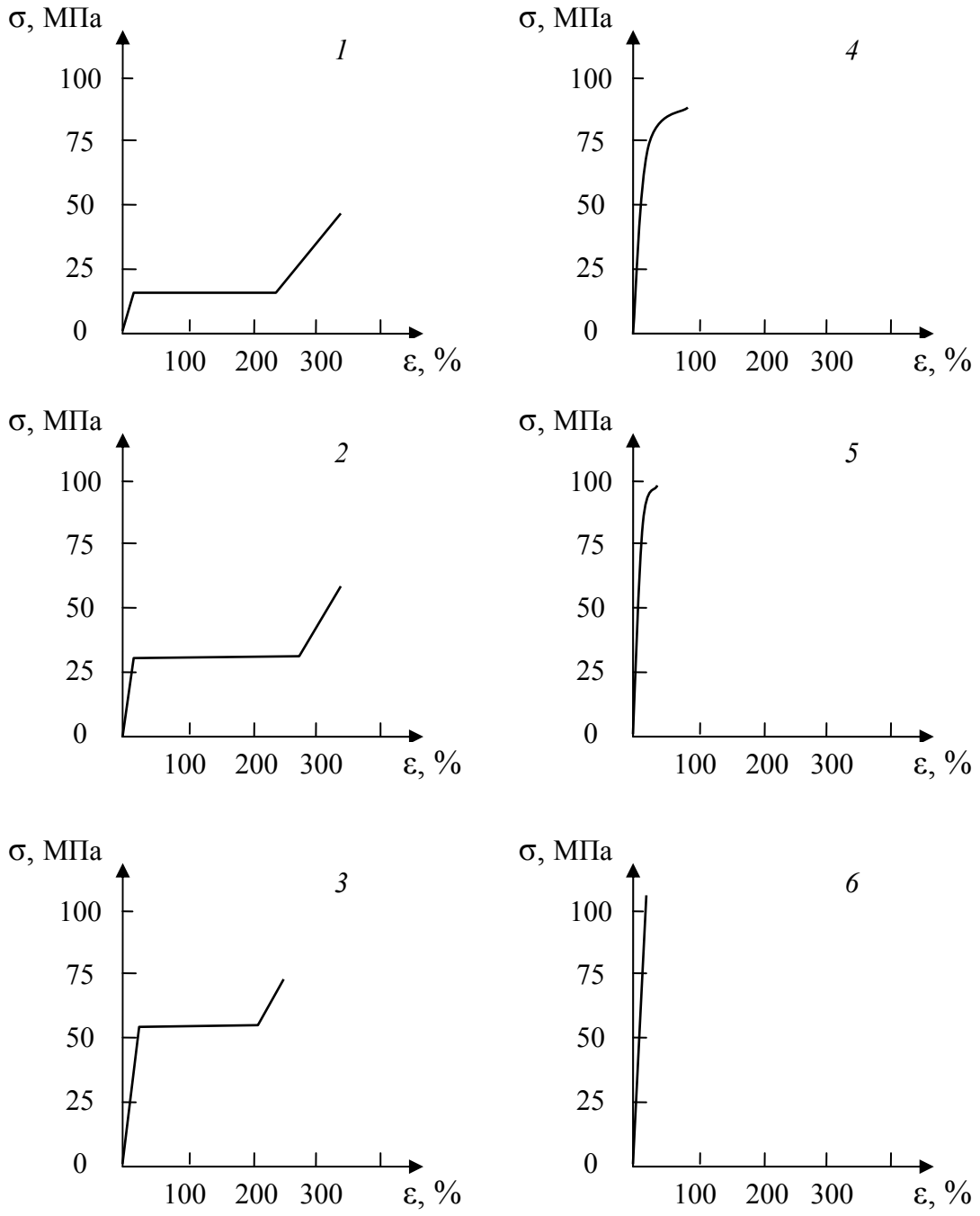


Рис. 2.68. Кривые растяжения изотропного кристаллического полиамида при различных температурах: *1* — 100 °С; *2* — 20 °С *3* — –10 °С; *4* — –20 °С; *5* — –60 °С; *6* — –80 °С

Абсолютные значения напряжений, при которых образуется шейка, и разрывных напряжений при любых температурах зависят от типа кристаллического полимера. При температурах, близких к температурам плавления, наблюдается изменение характера деформации, и деформационная кривая имеет вид, характерный для аморфных полимеров.

Переориентацию кристаллитов, происходящую под влиянием приложенного напряжения, можно представить так, что кристаллиты полимера, ориентированные в одном направлении, плавятся, и возникают новые аналогичные по структуре кристаллы, ориентированные в другом направлении. В этом случае промежуточная стадия процесса должна соответствовать образованию аморфного полимера. Однако при исследовании кристаллического полиэтилена или полиамидов рентгеноструктурными методами в них не удалось обнаружить образования аморфной структуры. Это объясняется тем, что исследование зависимости $\varepsilon = f(\sigma)$ полимеров проводилось при температурах, значительно превышающих их температуры стеклования, когда подвижность звеньев цепи достаточно велика. В этих опытах в образовавшемся под влиянием механического поля аморфном полимере очень быстро возникают новые кристаллы в направлении внешнего поля.

Если T_c кристаллизующихся полимеров равна ~ 100 ºС, то, будучи аморфизованными под влиянием механического поля, эти полимеры при комнатных температурах не кристаллизуются. Рентгенографическим анализом шейки образца кристаллического полиэтилентерефталата, растянутого при комнатных температурах, была обнаружена аморфная структура. С повышением температуры ориентация аморфного образца в шейке делается все более совершенной, но кристаллиты не образуются. Эффект кристаллизации становится заметным только при достижении области температур стеклования. При

этом образуются кристаллиты, которые могут быть или ориентированы или расположены хаотически.

Таким образом, приведенный выше экспериментальный материал свидетельствует о том, что разрушению всех полимерных материалов предшествуют очень большие обратимые деформации, имеющие характер эластических или вынужденно-эластических деформаций. Без предварительной деформации, то есть хрупко, полимеры разрушаются только ниже температуры хрупкости. При этом они полностью теряют специфические «полимерные свойства».

2.7.3. Механическая прочность и долговечность полимеров

Под механической прочностью понимают способность тела противостоять разрушению, происходящему в результате действия внешних механических сил.

На прочность изделий из полимерных материалов влияют:

— технология получения (режим полимеризации или поликонденсации, природа катализатора, соотношение компонентов в смеси — инициатора, ингибитора, регулятора, растворителя);

— технология переработки (экструзия, прессование, вытяжка, кручение);

— конструкция изделия.

Весьма существенно, чтобы эксплуатация полимерного материала велась именно в тех условиях (температура, скорость деформации), в которых в наиболее полном виде реализуется его способность противостоять разрушению. При этом весьма важной является возможность предсказать срок работы изделия, изготовленного из данного материала.

Конструирование изделий из полимерных материалов требует хорошего знания специфических механических свойств полимеров и связи этих свойств если не с химическим строением, то с типом по-

лимера. Следует также помнить, что прочность одного и того же полимерного материала может быть различной в зависимости от состояния, в котором находится полимер. Ясно, что прочность полиметилметакрилата в застеклованном состоянии намного выше, чем когда он размягчен вследствие нагревания. Поэтому сравнение прочности твердого и размягченного полиметилметакрилата лишь показывает, насколько уменьшилась прочность при повышении температуры. Сравнивая же два полимера при одинаковой температуре, нельзя забывать, что при данной температуре эти полимеры могут находиться в различных состояниях. В связи с этим сравнение характеристик прочности различных полимеров целесообразно проводить не при одинаковых температурах, а при одинаковых состояниях, определяемых, например, по температуре стеклования.

Определенное влияние на прочность полимерных материалов оказывают условия формирования надмолекулярных структур. Из одного и того же химически идентичного полимерного материала, можно изготовить образцы, характеризующиеся различным типом надмолекулярных структур. В зависимости от типа надмолекулярной структуры такие образцы будут отличаться друг от друга по прочности.

Основные характеристики прочности и методы их оценки

Для количественной оценки прочности используют несколько характеристик. Одной из самых важных считается разрушающее (в случае разрыва — разрывное) напряжение $\sigma_р$. Эту величину называли раньше пределом прочности. В настоящее время считают, что выражение «предел прочности» лишено физического смысла, поскольку, как это будет показано ниже, разрушение может происходить под действием как бóльших, так и меньших напряжений в зависимости от длительности их приложения. Разрушающее напряжение может опре-

деляться при различных видах деформации: растяжение, сжатие, изгиб и так далее.

Следующей характеристикой прочности является максимальное значение деформации, развивающейся к моменту разрыва — максимальная относительная деформация ε_p. Значение ε_p также как и σ_p зависит от вида деформации, скорости деформации и температуры. По величине ε_p в известной мере можно судить о том, в каком состоянии находился полимер в момент разрушения. При разрыве хрупкого тела значение ε_p не превышает долей процента. Развитие высокоэластической деформации характеризуется значением ε_p, достигающим сотен процентов.

При заданных значениях σ_p (или ε_p) время воздействия деформирующей силы, при которой происходит разрушение образца, не является произвольным (об этом пойдет речь далее). Поэтому прочность может характеризоваться также долговечностью τ_p — временем с начала действия деформирующей силы до разрушения образца. Определение долговечности обычно производится при постоянном значении действующего напряжения. Если условие $\sigma = const$ не соблюдается, то временная характеристика прочности называется статической усталостью.

При переработке полимеров и в ряде других случаев особое значение приобретает определение удельной работы деформации до разрыва:

$$A\text{p} = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon .$$

Если разрушение образца происходит при ударе, то работу, затраченную на разрушение и отнесенную к единице поверхности разрушения, называют удельной ударной вязкостью.

В связи со всем вышесказанным естественно ожидать, что σ_p у различных полимеров, пребывающих в различных состояниях и нагружаемых в различных условиях, может изменяться в очень широких пределах. Тем не менее, можно указать, что наибольшие значения σ_p у неориентированных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии могут достигать величины 10^8 Па (10^3 кг/см^2), что на порядок меньше, чем у стали. Ясно, что разрыв сплошности мономеров и низкомолекулярных полимеров не требует приложения значительных напряжений. Механическая прочность у полимеров проявляется только начиная с определенного значения молекулярной массы. С увеличением степени полимеризации прочность материала сначала повышается, а затем, при $n = 600$ приобретает практически постоянное значение.

Как уже отмечалось выше, ранее в течение длительного времени полагали, что потеря 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 внешних сил разрушаются при напряжениях, величина которых значительно меньше напряжений, вызывающих разрушение при быстром воздействии силы. Это означает, что величина сопротивления разрыву зависит от времени воздействия силы.

Зависимость прочности полимеров, от их молекулярной массы представлена в общем виде на рис. 2.69. Временная зависимость прочности полимеров была детально изучена С.Н. Журковым и его сотрудниками, которые исследовали долговечность полимерных материалов в условиях статического нагружения.

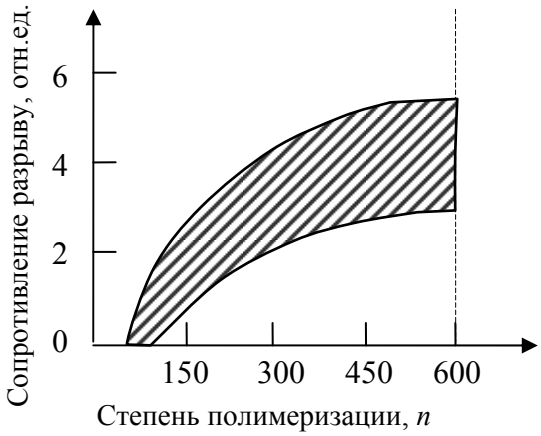


Рис. 2.69. Изменение сопротивления разрыву
в зависимости от степени полимеризации

Разрывное напряжение подбиралось так, чтобы долговечность исследуемых материалов изменялась на 5–10 порядков. Полученные результаты представлены на рис. 2.70, из которого следует, что зависимость логарифма долговечности от напряжения выражается прямой линией, описываемой уравнением:

$$\tau = A \exp(-\alpha\sigma),$$

где σ — напряжение; A и α — постоянные величины, зависящие от природы материала.

Следует заметить, что представленные на этом рисунке зависимости, при приближении σ к нулю не сохраняются, иначе получилось бы абсурдное положение: при отсутствии нагрузки тело может существовать лишь ограниченное время. Опыт показывает, что при стремлении σ к нулю прямая переходит в кривую, асимптотически приближающуюся к оси ординат. Однако для весьма широкого диапазона напряжений зависимость логарифма долговечности от напряжения остается линейной.

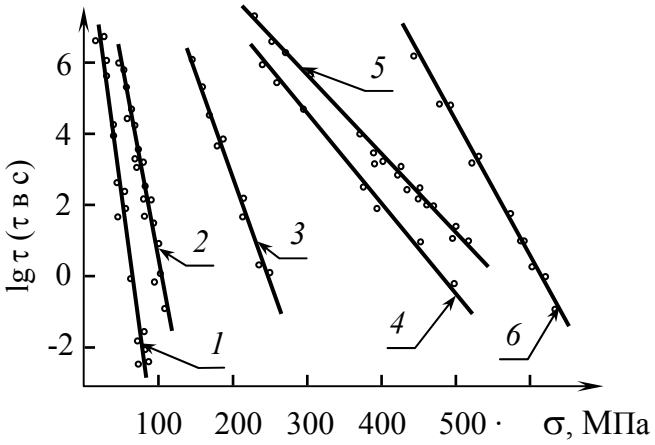


Рис. 2.70. Зависимость долговечности полимеров от напряжения при комнатной температуре: *1* — полиметилметакрилат (неориентированный); *2* — полистирол. Ориентированные волокна: *3* — поливинилхлоридные; *4* — вискозные; 5 — полиамидные (капрон); *6* — полипропиленовые

Такой характер зависимости долговечности от напряжения наблюдается в очень широком интервале температур (рис. 2.71)

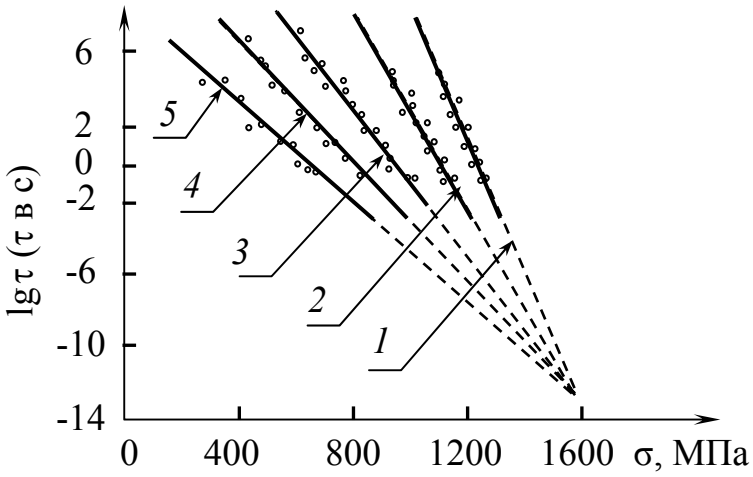


Рис. 2.71. Зависимость долговечности ориентированных молекул поликапроамида от напряжения при разных температурах, (°С): *1* — –110; *2* — –60; *3* — +18; *4* — +80; *5* — +130

. Чем ниже температура, тем больше тангенс угла наклона прямой, то есть тем больше величины A и α.Из этого рисунка следует, что при достаточно низких температурах зависимость $\lg \tau = f(\sigma)$ изображается очень крутой прямой, то есть небольшое изменение σ в сторону уменьшения приводит к астрономическим значениям τ или при ничтожном возрастании σ делает величину τ чрезвычайно малой, что и создает впечатление мгновенного разрыва. Отсюда можно понять появление представлений о критическом разрушении и пределе прочности.

Изучение температурно-временной зависимости прочности полимеров позволило обнаружить связь между разрывным напряжением σ, долговечностью τ и абсолютной температурой T. Эта зависимость выражается следующим уравнением (формула Журкова):

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp((U_0 - \gamma\sigma)/kT),$$

где k — константа Больцмана; U_0, γ, τ_0 — параметры, определяющие прочностные свойства полимерного материала. Формула Журкова переходит в уравнение, приведенное выше, при $A = \tau_0 \exp(U_0/kT)$ и $\alpha = \gamma/kT$. Постоянные τ_0, U_0 и γ можно определить из экспериментальных данных. Для этого исследуют зависимость долговечности от разрывного напряжения при разных температурах. Если эти данные представить в виде зависимости логарифма долговечности от обратной температуры, получим серию прямых, сходящихся при экстраполяции в одну точку — полюс, расположенный на оси ординат (рис. 2.72).

Очевидно, уравнение этих прямых можно получить, логарифмируя формулу Журкова:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + (U_0 - \gamma\sigma)/2{,}3k \cdot 1/T.$$

Следовательно, отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат — это $\lg \tau_0$.

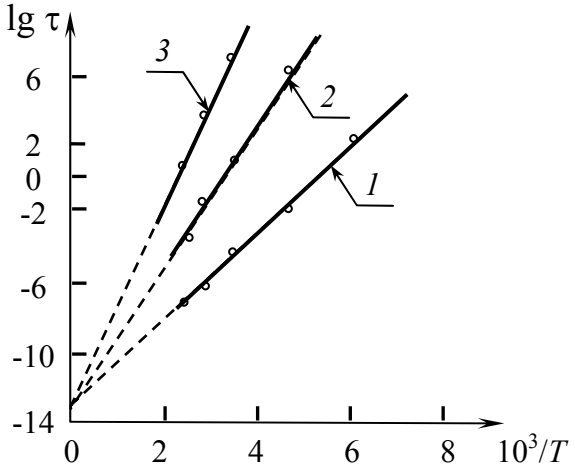


Рис. 2.72. Зависимость долговечности ориентированных волокон поликапроамида от температуры при различных напряжениях: *1* — 1200 МПа; *2* — 900 МПа; *3* — 600 МПа

Формула Журкова не является просто эмпирическим соотношением, она имеет глубокий физический смысл, что становится очевидным при ее сравнении с фундаментальной формулой Больцмана-Френкеля:

$$\tau_{эфф} = 1/\nu_0 \exp(\Delta U/kT),$$

где $\tau_{эфф}$ — эффективное время протекания любых активационных процессов, то есть процессов, при которых атомы должны преодолевать активационный барьер; ν_0 — частота тепловых колебаний атомов в твердом теле около положения равновесия, равная $\sim 10^{13}$ с$^{-1}$; kT — средняя энергия таких колебаний; ΔU — потенциальный (активационный) барьер, зависящий от взаимодействия между атомами.

Совершенно очевидно, что активационные барьеры могут преодолевать не все атомы, а только те их них, у которых $kT > \Delta U$, то есть

атомы, обладающие избыточной кинетической энергией, или «энергией флуктуации», вызванной неизбежной неравномерностью распределения энергии по атомам.

Для большинства твердых тел, в том числе для большинства полимеров, $\tau_0 = 10^{-12}$–10^{-13} сек$^{-1}$. Это не случайно, поскольку τ_0 величина, обратная ν_0, то есть это время равно периоду тепловых колебаний атомов в твердых телах. Тогда и величина $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$ — эффективный потенциальный барьер, определяющий скорость механического разрушения твердого полимера, а сам процесс разрушения — типичный активационный процесс, происходящий во времени.

Величину эффективного потенциального барьера ΔU легко определить по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \tau$ от обратной абсолютной температуры.

Как следует из соотношения:

$$\Delta U = U_0 - \gamma\sigma,$$

зависимость ΔU от разрывного напряжения должна выражаться прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок равный U_0, с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным γ. Таким способом на основании экспериментальной зависимости долговечности от температуры и напряжения можно определить прочностные параметры полимера U_0 и γ (рис.2.73).

U_0 — это начальный активационный барьер, по величине которого можно судить о том, какие именно связи разрываются при деформировании тела. В таблице 2.6 приведены значения начальных активационных барьеров U_0 некоторых полимеров, рассчитанные описанным выше способом. Как следует из таблицы, по порядку величины они соизмеримы с величиной энергий активации E реакции термической деструкции этих же полимеров (и вообще с энергией активации химических реакций). Это дает основание считать, что ответственны-

ми за разрыв являются химические связи между атомами в макромолекуле полимера. Такое утверждение тем более справедливо, что опыт показывает независимость этих величин от структурных изменений полимера, вызванных ориентацией или пластификацией.

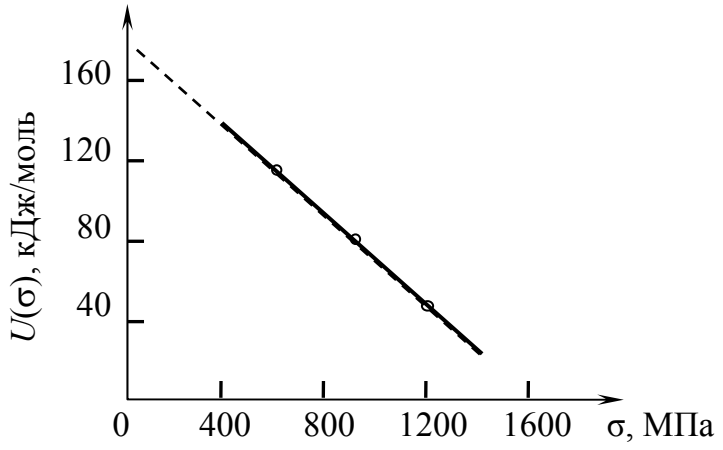


Рис. 2.73. Зависимость энергии активации процесса разрушения от напряжения для ориентированных волокон поликапроамида

Таблица 2.6.

Характеристики U_0 и E для некоторых полимеров

Полимер	U_0, кДж/Моль	E, кДж/моль
Тетрафторэтилен (волокно)	314	337
Полипропилен изотактический (волокно)	234	242
Поливинилхлорид (волокно)	146	134
Поликапроамид (ориентированный)	188	184

Второй прочностной параметр — γ, наоборот, зависит от структуры полимера, поэтому он получил название структурно-чувствительного коэффициента. Коэффициент γ показывает темп

снижения начального активационного барьера U_0 с увеличением напряжения. При одном и том же значении ΔU разрывное напряжение, то есть прочность, тем больше, чем меньше γ.

Физический смысл этой величины становится ясным из следующих рассуждений: $\gamma\sigma$ — это та часть работы, которую выполняют внешние силы при разрыве тела. Если предположить, что разрыв связей между атомами наступает при удвоении расстояния между их центрами (при их раздвижении на диаметр атома l), то работа внешней силы, затраченная на разрыв связей двух атомов равна:

$$\gamma\sigma = f_a l,$$

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 σl^2. Тогда:

$$\gamma \approx l^3 \approx V_a,$$

где V_a — объем атома, примерно равный 10^{-23} см^3.

Величина γ действительно имеет размерность объема. Но для различных материалов γ 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. В этой связи отношение γ/V_a можно рассматривать как «коэффициент перенапряжения». Такие перенапряжения могут возникать из-за неоднородностей, всегда существующих в реальных твердых телах. Эти неоднородности имеют значительно бóльшие размеры, чем атомы и их ближайшее окружение, то есть они относятся к категории надатомных и надмолекулярных структур.

Все изложенное выше полностью справедливо только для твердых полимеров, а для полимеров, находящихся в высокоэластическом

состоянии, в частности для резин, как показал Г.М. Бартенев с сотрудниками, лучше оправдывается уравнение:

$$\tau = B\sigma^{-b},$$

где B и b — постоянные, причем b практически от температуры не зависит, а зависимость от температуры содержится в множителе B, в виде:

$$B = C \exp (U_0/kT).$$

Здесь U_0 и C — постоянные, зависящие от химической природы эластомера и вулканизата. Таким образом, для резин в отличие от твердых тел напряжение практически не влияет на энергию U_0, но изменяет значение предэкспоненциального члена. Величина U_0 для резин из СКС-30, например, равна 55 кДж/моль. Низкие значения этой энергии свидетельствуют о том, что кинетику разрушения резин определяют не только химические, но и межмолекулярные связи.

Все изложенное свидетельствует о временном характере прочности полимерных материалов. Поэтому такие понятия как предел прочности, разрывное напряжение и тому подобные, становятся условными. Нельзя решить вопрос о том, какую нагрузку может выдержать тот или иной полимерный материал, не указывая времени, в течение которого образец должен сохраняться неразрушенным.

Механизм разрушения полимеров
(флуктуационная теория прочности)

Как уже было показано выше, разрыв полимерных материалов — это процесс, развивающийся во времени. В течение всего времени нахождения под нагрузкой в материале возникают необратимые изменения, о чем свидетельствует независимость долговечности от способа нагружения образцов. Так при непрерывном пребывании образца под нагрузкой или при нагружении того же образца через некоторые промежутки времени долговечность при одном и том же напряжении

одинакова. Это означает, что изменения, происходящие в твердом теле под действием растягивающих напряжений, не восстанавливаются при последующем снятии нагрузки (отдыхе), то есть, являются необратимыми. Эти необратимые изменения в материале, находящемся под нагрузкой, обусловлены образованием микротрещин.

Гипотеза о влиянии поверхностных трещин на прочность реальных низкомолекулярных соединений была выдвинута Гриффитсом еще в 1921 году, а затем развита А.П. Александровым и С.Н. Журковым в 30-е – 50-е годы. Правильность этих представлений была подтверждена в работах А.Ф. Иоффе и его учеников. Так, при разрыве образцов каменной соли при одновременном растворении поверхностного слоя с трещинами разрывное напряжение повышалось (при одинаковых прочих условиях опыта) от 4 до 1500 МПа. Установлено было также, что прочность стеклянных нитей, предварительно протравленных фтористоводородной кислотой для снятия поверхностного слоя, также резко возрастает.

При механическом воздействии на изделия из полимерных материалов наблюдается явление растрескивания, причем обычно оно начинается с наиболее напряженных мест, например, с отверстий, служащих для крепления деталей. Явления растрескивания приобретают особое значение 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 (при рассматривании детали под определенным углом наблюдается яркий блеск поверхности).

Растрескивание происходит под влиянием как внешних, так и внутренних напряжений. Внутренние напряжения — это напряжения, возникшие в процессе изготовления образца и взаимно уравновешен-

ные в нем. Иногда растрескивание полимерного материала происходит только под влиянием таких внутренних напряжений. Например, образец полистирола, в котором имеются внутренние напряжения, растрескивается при погружении в растворитель или при последующем испарении этого растворителя.

При исследовании под микроскопом образования и роста поверхностных трещин в полимерах было установлено, что трещины 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 см^2 поверхности за 1 сек) и скорость роста некоторых из них (увеличение длины видимой в микроскоп трещины за 1 сек) зависят от напряжения и температуры. С повышением температуры и с увеличением напряжения скорость обоих процессов возрастает. При достижении некоторого предела число трещин больше не растет, однако их размер продолжает увеличиваться.

Образование микротрещин приводит к последующему разрушению полимерных материалов. Этот процесс можно разделить на две стадии.

Первая — возникновение и рост первичных трещин.

Вторая — быстрое прорастание этих трещин через все сечение образца в результате перенапряжения на их концах.

Микротрещины образуются не только на поверхности, но и во всем 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, и вблизи T_c 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. Если растяжение стеклообразного полимера прекратить задолго до разрыва, нагреть образец выше T_c, затем снова охладить до начальной температуры и вновь подвергнуть деформации, то окажется, что полимер обладает такими же механическими свойствами, как и при первом испытании (до нагрева). Отсюда следует, что при малых деформациях микротрещины, по-видимому, не образуются или очень малы по размерам.

При растяжении образцов до разрыва или почти до разрыва наблюдается образование значительных трещин, не «залечивающихся» при прогреве выше T_c. Даже если эти трещины после отжига становятся настолько малыми, что невидимы в микроскоп, потом, во время опыта, материал все равно растрескивается. Следовательно, происходят необратимые изменения механических свойств.

Растрескивание полимерных материалов в значительной степени зависит от способа их переработки. Наибольшее растрескивание вызывают растягивающие напряжения, остающиеся 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, при тех же условиях не растрескиваются. Предварительный отжиг полимерного материала всегда повышает его стойкость к растрескиванию.

Причиной образования первичных трещин в полимерном материале, согласно представлениям Журкова и его школы, являются тепловые флуктуации, то есть локальные резкие возрастания внутренней энергии отдельных атомов, вызывающие разрывы химической связи в основной цепи полимера. Атомы цепных молекул колеблются около своих равновесных положений с частотой 10^{12}–10^{13} сек$^{-1}$. В том месте, где тепловые флуктуации становятся больше энергии химических связей, последние разрываются. При сравнительно невысоких температурах тепловые флуктуации приводят к разрыву некоторых химических связей, но процесс распада компенсируется восстановлением связи (так называемый «эффект клетки»). Приложенное напряжение создает возможность накопления флуктуаций, поскольку препятствует рекомбинации разорванных связей.

Вероятность разрыва определяется множителем $\exp((U_0-\gamma\sigma)/kT)$, величина которого зависит от приложенного напряжения. Растягивающее напряжение снижает величину энергии активации на $\gamma\sigma$, тем самым увеличивается вероятность разрыва связей, ответственных за прочность. Чем сильнее напряжены полимерные молекулы, тем вероятнее разрушение в них связей и тем скорее тело разрывается. Таким образом, разрушение полимеров в основном обусловлено тепловыми флуктуациями, которыми «управляют» внешние силы, создающие направленность процесса.

Изложенные представления, называемые флуктуационной теорией прочности, подтверждаются большим экспериментальным материалом. Так, при помощи метода инфракрасной спектроскопии было показано, что под влиянием нагружения появляются напряжения в

химических связях основной цепи полимера. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что при нагружении образуются свободные радикалы, причем в процессе нагружения их количество увеличивается. Масс-спектрометрические исследования продуктов термодеструкции и механической деструкции одного и того же полимера показали, что спектры, полученные в обоих процессах совершенно идентичны. Энергии активации термической деструкции в вакууме практически равны энергиям активации разрыва (что уже было проиллюстрировано выше в таблице 2.6).

Возникшие при разрыве свободные радикалы способны к самым разнообразным реакциям, которые могут приводить к образованию полимеров разветвленного и даже сшитого строения. Вследствие большой вязкости полимеров вероятность столкновения радикалов, способных реагировать друг с другом, мала. Поэтому при однократной деформации процесс структурирования полимеров протекает сравнительно медленно. Многократная деформация повышает вероятность столкновения радикалов, что вызывает ускоренное структурирование. Таким образом, чтобы предотвратить утомление полимерных материалов, необходимо создать условия, при которых было бы невозможно образование и накопление свободных радикалов.

Все изложенное относится не только к простейшим видам деформации (растяжению), но и к деформации кручения и к более сложным случаям разрушения (например, к истиранию), которые также являются термоактивационными процессами.

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 механи-

ческими характеристиками, не решается только синтезом новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая придается полимерам 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, наполнения, пластификации и других факторов. Кроме того, механические свойства пространственных полимеров зависят от частоты сетки.

Влияние ориентации на механические свойства полимеров

Одним из наиболее распространенных способов изменения структуры полимерного материала с целью упрочнения является его вытяжка в процессе переработки. При этом происходит ориентация цепей и надмолекулярных структур. В случае регулярного строения молекул аморфного полимера при вытяжке возможна его кристаллизация.

В ориентированных полимерах энергия взаимодействия между звеньями соседних цепей суммируется по длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие молекул ориентированного образца больше, чем у неориентированного. Это приводит к уменьшению коэффициента γ в уравнении Журкова и, соответственно, к повышению прочности. Поскольку в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей (если при разрыве нет скольжения). Следовательно, разрывное напряжение при деформации в направлении ориентации очень велико — значительно больше, чем для неориентированного образца и для ори-

ентированного в направлении перпендикулярном направлению приложенной силы. Относительное удлинение при разрыве ориентированного образца в направлении ориентации, напротив, всегда меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей возможностью дополнительно распрямляться.

Таким образом, ориентированные полимеры обладают анизотропией механических свойств, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимерных материалов в процессе их переработки (например, при каландровании). Прочность каландрованного материала всегда больше в направлении каландрования, чем в перпендикулярном направлении (каландровый эффект). Анизотропия наблюдается также у полимерных материалов, подвергнутых холодной вытяжке.

Предварительная ориентация стеклообразных полимеров приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности. Это связано с тем, что хрупкая прочность при ориентации повышается больше, чем предел вынужденной эластичности, поэтому температура хрупкости понижается. Поскольку ориентация практически не влияет на температуру стеклования, с понижением температуры хрупкости расширяется температурный интервал вынужденной эластичности. Так например, температурный интервал вынужденной эластичности неориентированного полиметилметакрилата составляет 100 ºС, а предварительно растянутого на 100 % образца равен 160 ºС (см. приведенную выше табл. 2.5). На рис. 2.74 представлены деформационные кривые для предварительно ориентированного полиамида.

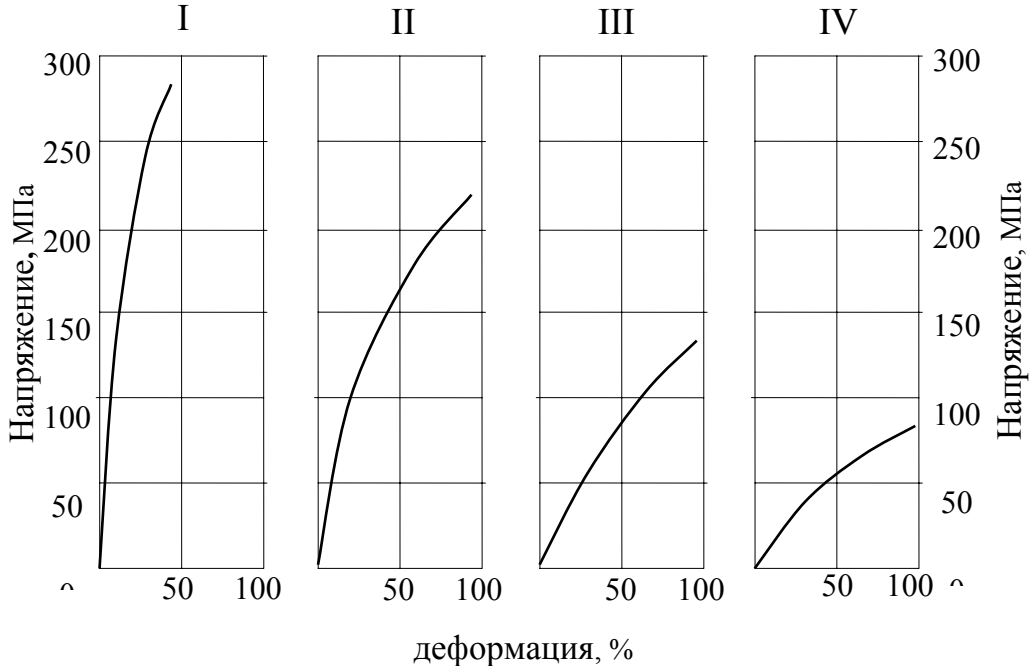


Рис. 2.74. Кривые растяжения ориентированного полиамида в направлении ориентации при разных температурах: I — –80° С; II — 0° С; III — 20° С; IV — 100° С

Ориентация оказывает значительное влияние на механические свойства и кристаллических полимеров.

Из рисунка видно, что ориентированные кристаллические полимеры обладают более высоким разрывным напряжением и значительно меньшим относительным удлинением в направлении ориентации, чем те же самые кристаллические, но изотропные полимеры (см. рис. 2.68). С понижением температуры величина деформации уменьшается, а разрывная прочность закономерно увеличивается. Предварительно ориентированный образец полиамида хрупко разрушается только при –170 ºС.

В таблице 2.7 показано, какое большое влияние оказывает ориентация на прочность полимерных волокон.

Таблица 2.7.

Прочность волокон

Волокно	Сопротивление разрыву, ($Па•10^{-8}$)
Лен	6–10
Хлопок	2,3–4,5
Вискозное волокно, неориентированное	1,6–3,0
Вискозное волокно, ориентированное	До 7,8
Ацетатное волокно, неориентированное	1,6–1,8
Ацетатное волокно, ориентированное	До 6,0
Натуральный шелк	3–5
Натуральная шерсть	1,6–1,9
Найлон (капрон)	5,0–7,2
Полиэтиленовое волокно	1,2–2,0 (в настоящее время 200!)
Сталь (для сравнения)	5–20

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.

Для получения волокон высокой прочности необходимо выбирать полимеры с большой энергией когезии, что достигается при очень плотной упаковке макромолекул, так как энергия межмолекулярного взаимодействия резко уменьшается с увеличением расстояния между молекулами. Поэтому сырьем для получения особо прочных волокон служат не жесткоцепные полимеры, имеющие, как пра-

вило, полярные заместители (например, целлюлоза или ее эфиры), а полимеры с очень гибкими цепями (полипропилен и другие), при ориентации которых гораздо легче осуществляется плотная упаковка. При ориентации таких полимеров получают, так называемые, «сталеподобные волокна», прочность которых достигает прочности отдельных марок стали. Если учесть, что плотность полимера примерно в 8 раз меньше, чем у стали, то прочность полимера, рассчитанная на единицу массы уже в настоящее время больше прочности стали в 4 раза.

Ориентационное упрочнение полимеров может происходить не только в процессе переработки, но и в процессе самого деформирования. Это наблюдается при растяжении полимеров, находящихся в эластическом состоянии, прочность которых обусловлена, главным образом, их способностью к кристаллизации. Так, существуют каучуки, обладающие очень высокой прочностью в ненаполненном состоянии (это кристаллизующиеся при растяжении каучуки), и каучуки, прочность которых очень низка, несмотря на присутствие в цепи некоторых из них полярных групп (некристаллизующиеся каучуки).

При ориентации полимерных материалов происходит не только выпрямление цепей, но и перестройка надмолекулярных структур. Так, при медленном растяжении пленок поликапроамида наблюдается изменение формы сферолитов. Вместо симметричных сферолитов в исходном образце появляются вытянутые вдоль оси растяжения образования фибриллярного характера.

Влияние размеров и формы надмолекулярных структур на прочность полимеров

Экспериментально было установлено, что большое влияние на механические свойства полимеров оказывают размеры и форма надмолекулярных структур. Так, например, при разной длительности

прогрева полипропилена получаются образцы, имеющие сферолиты разных размеров. Образец с малыми сферолитами обладает высокой прочностью и имеет хорошие эластические свойства: образцы с крупными сферолитами разрушаются хрупко. Потеря эластичности, то есть хрупкость кристаллических полимеров, связаны в первую очередь не с изменением степени кристалличности, а с возникновением больших, хорошо сформированных сферолитов. Появление трещин и разлом образца происходят на границах их раздела.

На прочность полимерных материалов большое влияние оказывает также форма надмолекулярных структур. Меняя условия синтеза, можно получить полиэфир изофталевой кислоты и фенолфталеина с фибриллярной или глобулярной структурой. Оказалось, что механические свойства этих образцов сильно различаются. Так, ударная вязкость (характеризующая способность материала противостоять быстро прилагаемым нагрузкам) у образца с фибриллярной структурой в 3 раза выше, чем у образца с глобулярной структурой.

Влияние наполнителей на механические свойства полимеров

Введение наполнителей в полимерный материал для улучшения свойств готовых изделий использовалось очень давно (особенно при производстве резино-технических изделий). Наполнители, повышающие механическую прочность, называются активными наполнителями, не повышающие — неактивными. Действие активных наполнителей, к которым относятся сажа, силикагель (высушенный гель поликремниевой кислоты — высокопористое тело — сорбент) особенно сильно сказывается на каучуках СКБ, СКН и других. Прочность резин на их основе при введении наполнителя повышается в 10–20 раз.

Активный наполнитель резко повышает сопротивление разрыву резин на основе синтетических каучуков в высокоэластическом состоянии (СКБ, СКС-30 и других). На свойства резин в стеклообразном

состоянии наполнитель оказывает противоположное влияние. Так, при температурах, при которых каучук СКБ находится в эластическом состоянии, прочность ненаполненной резины на его основе составляет 1,4 МПа (14 кг/см^2), наполненной (60 вес. частей сажи) — 17 МПа. Ниже температуры стеклования при введении наполнителя значение $\sigma_в$ несколько увеличивается, и хрупкая прочность понижается. Температура хрупкости повышается примерно на 41 ºС. Если без наполнителя интервал вынужденной эластичности составляет 73 ºС, то с наполнителем он сужается до 32 ºС. Подобный эффект влияния наполнителя наблюдается и в резине на основе бутадиен-стирольного каучука. Следовательно, при изготовлении резин, предназначенных для эксплуатации в условиях низких температур, введение в них большого количества наполнителя нежелательно.

Существенные структурные изменения в полимере возникают лишь тогда, когда вводимые твердые частицы достаточно сильно взаимодействуют с ним. Хорошее смачивание наполнителя полимером является обязательным условием. 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 соединения. Размер частиц наполнителя должен находиться в известном соответствии с размерами структурных образований в полимере.

В производстве пластических масс также применяются различные наполнители. Комбинации полимерных веществ с твердыми наполнителями в виде тонких высокопрочных волокон называются армированными пластиками, или армированными полимерами. Производство армированных полимеров связано с тем, что высокие модули

упругости, необходимые для создания конструкционных материалов, не могут быть получены на основе только полимерных веществ. Поэтому полимеры комбинируют с неорганическими материалами, в первую очередь с силикатным волокном. 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 полимерных материалов сетчатого строения, обладающих достаточно высоким модулем упругости и сравнительно небольшим удлинением. Полимер служит для передачи (выравнивания) напряжения между отдельными волокнами.

Армированные системы дают возможность сочетать очень высокие прочности, характерные для силикатов, с упругими свойствами связующего. Прочность армированных пластиков определяется расположением волокон и модулем упругости связующего. Для беспорядочного клубка перепутанных волокон прочность сравнительно невелика, но ее можно повысить, располагая в процессе переработки волокна параллельно друг другу. Очень высокая прочность достигается при применении высокоориентированных волокон, в частности, органических «сталеподобных волокон», о которых речь шла выше. При производстве армированных пластиков существенно взаимодействие между связующим и волокном, или адгезия. Стеклянное или другое волокно должно идеально смачиваться связующим, что достигается путем специальной обработки стекла. Кроме того, при переработке армированных пластиков и других полимерных материалов возникает проблема усадочных явлений. Процессы полимеризации и поликонденсации, которые часто происходят при переработке, всегда сопровождаются уменьшением объема, так как более длинные межмолеку-

лярные связи заменяются более короткими химическими. На каждый моль раскрывающейся двойной связи объем уменьшается примерно на 20%. Изменение объема связующего приводит к искажению формы изделия и возникновению внутренних напряжений, что, разумеется, сказывается на механических свойствах. Для получения высококачественных изделий необходимо применять связующие, которые давали бы как можно меньшую усадку.

Для правильного выбора метода переработки необходимо знать теплофизические характеристики перерабатываемых полимерных материалов: коэффициенты теплового расширения, теплоемкость, теплопроводность. Коэффициенты теплового линейного и объемного расширения пластиков значительно больше, чем у стекла и гораздо больше, чем у металлов. Поэтому, при изготовлении армированных материалов и, в частности, изделий из полимера и металла при изменении размеров, связанном с изменением температуры, может нарушаться адгезия между армирующим материалом и связующим.

Влияние частоты сетки на прочность полимеров

На практике очень часто для предотвращения процессов течения полимерных материалов используют реакции сшивания. При этом образуются полимеры пространственного или сеточного строения. Ранее полагали, что сетчатый полимер представляет собой совокупность макромолекул, между которыми имеются поперечные химические связи. Частота сетки при этом характеризуется величиной молекулярной массы отрезка цепи между поперечными связями — «узлами» сетки или числом молей отрезков цепи между узлами сетки в единице объема. Эти величины связаны между собой уравнением:

$$N = \nu/V = \rho/M_c,$$

где N — частота сетки; ν — число молей отрезков цепи между узлами; V — объем образца; ρ — плотность полимера; M_c — молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

Позднее взгляды на строение сетчатых полимеров подверглись пересмотру. Электронно-микроскопическое исследование сетчатых полимеров оказалось гораздо сложнее, чем исследование линейных полимеров, тем не менее, удалось установить, что поперечные химические связи образуются не только между макромолекулами, но и между надмолекулярными структурами. Поэтому величина M_c является сугубо эквивалентной величиной, дающей, однако, качественное представление о частоте сетки: чем меньше M_c и чем больше значение ν/V, тем чаще сетка.

Частота сетки влияет на все механические свойства полимеров. Так, обычно (во всяком случае, у аморфных полимеров) с увеличением частоты сетки эластические свойства ухудшаются. Температура стеклования при этом повышается, и полимеры с предельно частыми сетками (в том числе сшитые каучуки — резины) при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Изменение прочности аморфных полимеров в зависимости от частоты сетки описывается кривой с максимумом (рис. 2.75).

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 частота сетки определяет характер протекания ориентационных и кристаллизационных процессов при деформации полимеров.

Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямления цепей при деформации, а процессы течения исключаются. Поэтому относительное содержание ориентированной или закристаллизо-

ванной части при деформации с увеличением частоты сетки должно возрастать, что приводит к увеличению прочности.

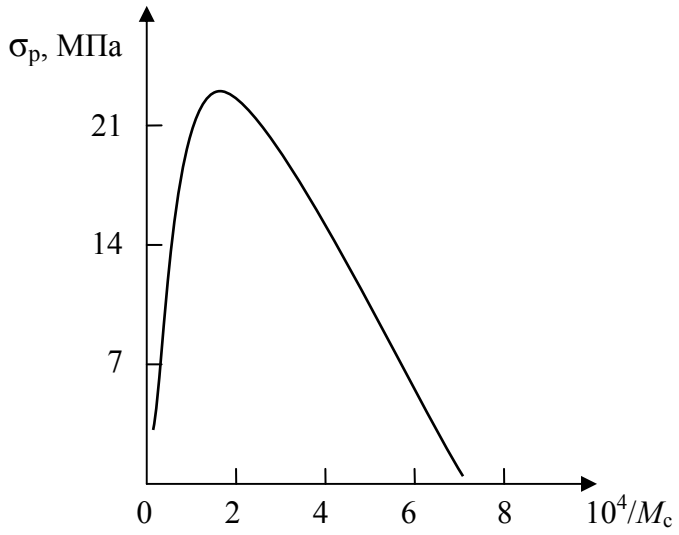


Рис. 2.75. Зависимость разрывной прочности ($\sigma_р$) от частоты сетки для натурального каучука

При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение ее частоты уже начинает препятствовать ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации, тем меньше прочность. Такое объяснение экстремального характера этой зависимости подтверждается данными рентгеноструктурного исследования образцов различных полимеров: на кривой зависимости «содержание кристаллической фазы — продолжительность вулканизации (частота сетки)» появляется максимум, который совпадает с максимумом на кривых зависимости прочности от частоты сетки этих же материалов.

Кроме того, слишком большое увеличение частоты сетки неизбежно сопровождается увеличением внутренних напряжений, что также приводит к падению прочности.

Положение максимума по оси абсцисс и его высота (максимальная прочность материала) зависят от природы полимера, от его способности к кристаллизации, 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 имеет место, например, для гуттаперчи.

Регулирование структурообразования в процессе переработки

Поскольку механические свойства полимеров в значительной степени определяются их структурой, возникает проблема создания структуры, обеспечивающей оптимальный комплекс механических свойств, не изменяющихся во времени. Структура полимера закладывается в процессе его переработки. Процесс переработки — это не только придание материалу определенной формы, но и процесс создания структур.

Часто структуры «зарождаются» еще в расплавах или растворах, из которых полимеры формуются. Чем выше температура расплава и чем больше время его выдержки при данной температуре, тем меньше образующиеся в нем зародыши кристаллизации и тем крупнее сферолиты, получающиеся после его охлаждения. Поэтому наиболее простым приемом регулирования структур является вариация температуры расплава и скорости охлаждения и нагрева. Таким путем можно как бы «заморозить» структуру желаемого типа.

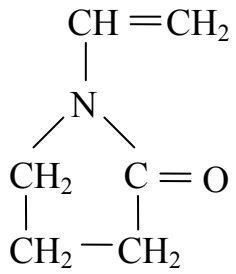
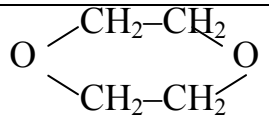
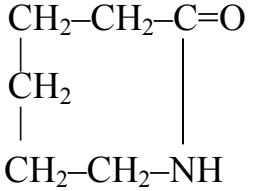
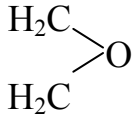
Другим методом регулирования структуры является метод введения в расплав полимера искусственных зародышей, которые стано-

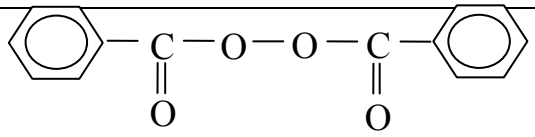
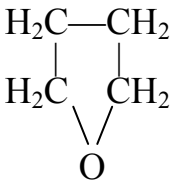
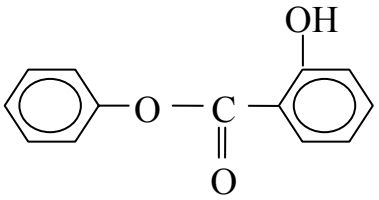
вятся центрами кристаллизации. Ими могут быть различные органические вещества, нерастворимые в полимере, плавящиеся при более высоких температурах, чем сам полимер, и химически не взаимодействующие с ним, например, некоторые кристаллические красители: индиго, ализарин и другие. При этом можно получить разнообразные надмолекулярные структуры одного и того же полимера, так как они зависят от формы введенных кристалликов. Так, введение 1 % тонкодисперсного индиго в расплав полипропилена при экструзии приводит к образованию пленок с однородной мелкосферолитной структурой. Пленки, полученные при тех же условиях в отсутствие искусственных зародышей, состоят из крупных сферолитов с четкими границами раздела. Первые обладают вынужденной эластичностью, вторые разрушаются хрупко. Аналогичные данные получены для изотактического полистирола и гуттаперчи.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Формулы химических соединений, упоминаемых в пособии

Винилпиридин	
Гидроперекись изопропилбензола	$C_6H_5–C(CH_3)_2–O–OH$
Гидрохинон	
Диметоксиэтан	$CH_3–O–(CH_2)_2–O–CH_3$
Динитрил азоизомасляной кислоты (азонитрил)	$NC–C(CH_3)_2–N=N–C(CH_3)_2CN$
Диоксан	
Капролактам	
Окись этилена	

Перекись бензоила	
Тетрагидрофуран	
Фенилсалицилат (салол)	

Приложение 2.

Формулы полимеров, упоминаемых в учебном пособии

Название	**Формула**
Полиакрилаты	$[–CH_2–C(R_1)(C(O)O(R_2)–]_n$, где R_1, R_2 = H, Alk
Полиамиды: найлоны найлоны капрон	$[–NH–(CH_2)_x–NH–C(O)–(CH_2)_y–C(O)–]_n$ $[–NH–Ar–NH–C(O)–Ar–C(O)–]_n$ $[–NH–(CH_2)_5–C(O)–]_n$
Полибутадиен	$[–CH_2–CH=CH–CH_2]_n$
Поливиниловый спирт	$[–CH_2–CH(OH)–]_n$
Поливинилхлорид	$[–CH_2–CHCl–]_n$
Полиизобутилен	$[–CH_2–C(CH_3)_2–]_n$
Полиизопрен	$[–CH_2–C(CH_3)=CH–CH_2–]_n$ (Цис-изомер — натуральный каучук)
Поликарбонаты	$[–O–R–O–C(O)–]_n$ где R = Ar, Alk, …, $R = HO–C_6H_4–(CH_3)C(CH_3)–C_6H_4–OH$ (дифлон)
Полиметилметакрилат	$[–CH_2–C(CH_3)(C(O)OCH_3)–]_n$
Полипропилен	$[–CH_2–CH(CH_3)–]_n$

Полисилоксаны	$[–(R)Si(R)–O–(R)Si(R)–O–]_n$, где $R = CH_3$, C_2H_5, Ar, …
Полистирол	$[–CH_2–CH(C_6H_5)–]_n$
Политетрафторэтилен	$[–CF_2–CF_2–]_n$
Политрифторхлорэтилен	$[–CF_2–CFCl–]_n$
Полиуретаны	$[–C(O)–NH–R_1–(NH)–C(O)–O–R_2–O–]_n$, где R_1, R_2 = Alk, Ar, …
Полиэтилен	$[–CH_2–CH_2–]_n$
Полиэтиленгликоль	$[–CH_2–CH_2–O]_n$
Полиэтилентерефталат	$[–O–(CH_2)_2–O–C(O)–C_6H_4–C(O)–]_n$, (лавсан)
Эпоксидные смолы	$[–O–R–O–CH_2–C(OH)H–CH_2–]_n$

Библиографический список

Бартенев Г. М. Физика полимеров : учебник / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. — Л.: Химия, 1990. — 432 с.

Гросберг А. Ю. Физика в мире полимеров. / А. Ю Гросберг А. Р Хохлов. — М. : Наука, 1989. — 208 с.

Косяков В. И. Материаловедение. Материалы медицинского применения : учеб. пособие / В. И. Косяков, М. Н. Розова. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2005. — 340 с.

Кулезнев В.Н. Химия и физика полимеров : учебник для хим.-технол. вузов. / В.Н Кулезнев , В. А. Шершнев. — М. : Высш. шк., 1988. — 312 с.

Майофис И. М. Химия диэлектриков : учеб. пособие для вузов / : И. М Майофис. — М. : Высш. шк., 1970. — 332 с.

Регель В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел: / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. — М. : Наука, 1974. — 560 с.

Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. — 4-е изд. испр. — М.: «Высш. Проф. Обр. — естественные науки», 2008. — 368 с.

Семчиков Ю. Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие для пед. вузов / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, В. Н. Кашаева. — М. : Высш. шк., 1988. — 151 с.

Тагер А. А. Физико-химия полимеров: учебное пособие для ун-тов. / А. А. Тагер. — М. : Химия, 1968. — 536 с.

Шур А. М. Высокомолекулярные соединения : учебник для ун-тов / А. М. Шур. — М. : Высш. шк., 1981. — 656 с.

Энциклопедия полимеров. В 3 т. — М. : «Советская Энциклопедия», 1972 – 1974.