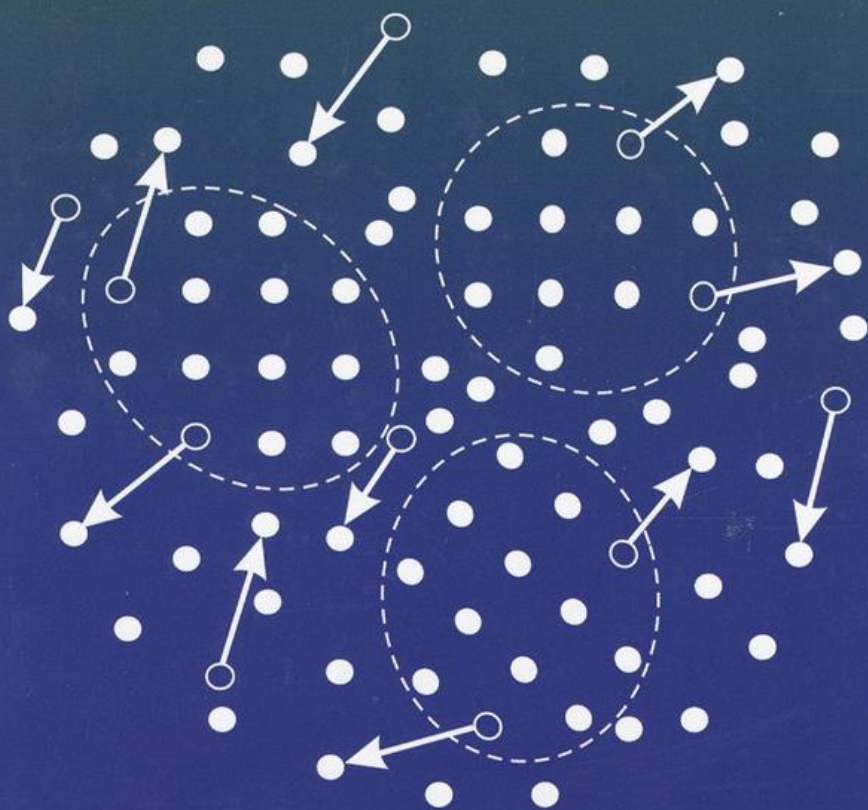




В. И. Кленин, И. В. Федусенко

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



**В. И. КЛЕНИН,
И. В. ФЕДУСЕНКО**

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Уч е б н и к

Издание второе, исправленное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2013

ББК 24.7я73
К 48

Кленин В. И., Федусенко И. В.

К 48 Высокомолекулярные соединения: Учебник. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2013. — 512 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1473-4

В учебнике изложены основные понятия и представления химии, физики, физико-химии полимеров и систем с участием полимеров. Тематика глав в основном соответствует типовой программе курса «Высокомолекулярные соединения» для студентов химических факультетов университетов. Более подробно представлены физические и физико-химические разделы науки о полимерах. Особое внимание уделено статистике полимерных цепей в связи с главной особенностью полимеров: молекулярно-массовым распределением, проблемой конформаций макромолекул и их гибкости, обуславливающих фундаментальные свойства полимерных материалов. Изложение ведется строгим языком современного естествознания.

Учебник предназначен для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов университетов, а также химико-технологических вузов.

ББК 24.7я73

Рецензент:

С. Ю. ЩЁГОЛЕВ — доктор химических наук, профессор, директор Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется Законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2013
© В. И. Кленин,
И. В. Федусенко, 2013
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Предлагаемый вниманию читателей учебник «Высокомолекулярные соединения» предназначен для освоения одноименного общего курса, предусмотренного как обязательная дисциплина для студентов химических факультетов университетов. В равной степени учебник может служить учебным пособием для студентов учреждений высшего профессионального образования, в программы которых включены курсы полимерного профиля.

Тематика глав в основном соответствует типовой программе курса «Высокомолекулярные соединения» для студентов химических факультетов университетов.

Авторы в течение ряда лет читали этот курс студентам 3 курса химического факультета Саратовского государственного университета. Основу лекций составляет материал первых пяти глав, остальные же могут быть усвоены в рамках специальных или элективных курсов, а также самостоятельной работы при условии глубокого понимания материала первых пяти глав.

Авторы отважились на создание учебника, полностью отдавая себе отчет в том, что это труднейшая работа научно-дидактического характера.

К учебнику предъявляются очень жесткие требования:

- минимальное количество фактических ошибок и даже опечаток;
- однородный характер текста с одинаковой или возрастающей степенью трудности восприятия;
- широкий охват разделов дисциплины.

Трудности написания учебника по полимерам многократно увеличиваются из-за комплексного характера науки, включающей разделы химии, физики и биологии, объединенные математическим языком современного естествознания.

Уместно напомнить и о сравнительной молодости науки и технологии полимеров.

Итак, с чего начать? С разделов химии или физики или излагать материал попеременно? В опубликованных монографиях и учебниках опробованы все эти варианты с разным успехом.

На основании своего опыта преподавания дисциплины мы выбрали первый вариант, который более естественным образом следует за фундаментальным курсом «Органической химии». Химия полимеров после освоения органической химии воспринимается студентами без серьезных осложнений.

В настоящий момент у студентов химических факультетов имеется возможность выбора учебников по высокомолекулярным соединениям: в первую очередь, последние по году издания книги Ю. Д. Семчикова и В. В. Киреева (см. Список литературы).

Поскольку в этих учебниках акцент сделан на химии полимеров, мы в своем варианте делаем акцент на физике и физикохимии полимеров. Подобного принципа дополнительности мы придерживались на протяжении изложения всего курса, более подробно разбирая те разделы, которые, по нашему мнению, недостаточно корректно и полно разработаны в учебной литературе.

Наибольшие трудности у студентов вызывают именно физические и физико-математические разделы науки о полимерах в силу их значительной новизны и сложности по сравнению с предыдущими дисциплинами.

На самом деле нелегко воспринять одну молекулу — макромолекулу — как термодинамическую систему, изменяющую свои фундаментальные свойства (размеры, конформацию и др.) под влиянием внешней среды.

Молекулярно-массовое распределение полимеров и конформационный анализ требуют математического аппарата теории вероятностей.

Для более компактного и последовательного изложения этих разделов мы решили не загромождать их номенклатурно-классификационной тематикой, которая необходима для всего материала учебника. В этой связи номенклатуру и классификацию полимеров мы поместили в конце учебника в качестве Приложения А, к которому можно (и следует) обращаться по мере необходимости, на протяжении чтения всех глав учебника.

После некоторых глав приведены задачи, а в Приложении В — их решения. Одни задачи просто дополняют материал главы, другие содержат вычислительную часть, разгружая основной текст главы, и наконец, третьи дают примеры расчетно-цифрового характера.

На первых порах студентов-химиков смущает обилие математических формул и подробные выводы решений ряда задач, но потом они признают, что математические формулы и последовательность их вывода являются инструментом понимания основ и принципов содержательной части курса. Кроме того, эти формулы помогают им преодолеть одну из трудностей познавательного процесса: отделение главного от второстепенного.

Считаем полезным и даже необходимым в ряде случаев привести вывод фундаментальных формул от начала и до конца. При этом мы умышленно избегаем известной авторской уловки, когда в наиболее трудном месте текста приводится конечный результат (иногда с ошибкой), сопровождаемый сакраментальной фразой «как легко показать...».

Интерпретация «готовых» формул часто бывает некорректной, т.к. не учитывает ограничений и приближений, неизбежных при выводе любых формул. И применяются готовые формулы зачастую без этого учёта, что приводит к ошибкам и артефактам.

В гл. 7 и 8 отражены основные понятия и представления разделов науки и технологии полимеров: по проблеме «Белки и нуклеиновые кислоты» имеется обширная литература фундаментального характера, а материал 8-й гл. в большей степени относится к технологии полимерных материалов.

Как это принято в учебной литературе, мы не очень заботились о расстановке всех точек над *i* в вопросах приоритета обсуждаемых проблем: в тексте отсутствуют ссылки на первоисточники и только иногда приводится фамилия исследователя, внёсшего значительный вклад в решение проблемы.

В конце книги приведен список основной литературы как для текущего, так и последующего изучения науки и технологии полимеров.

Так как учебник в основном предназначен для студентов российских вузов, в списке приведены книги отечественных авторов только на русском языке или иностранных в переводе на русский язык.

Список литературы к рисункам и таблицам мы посчитали целесообразным привести отдельно. Ссылки в подписях к рисункам и таблицам относятся именно к этому списку.

Нумерация формул, рисунков и таблиц проведена по главам. Ссылка на формулу из другой главы содержит две цифры через точку: первая цифра — номер главы, вторая — номер формулы, например, см. (5.42). Ссылки на рисунок, таблицу или параграф из другой главы приводятся по тому же принципу: например, см. рис. 5.73; см. табл. 1.2 и см. 4.2. Ссылки на рисунки из Приложения А приводятся так: см. рис. А.3.

Текст глав создавался методом последовательного приближения, многократно переходя из рук в руки авторов, но первоначальный вариант глав 3–6 написан В. И. Клеининым, глав 1, 2, 7, 8 и Приложения А — И. В. Федусенко.

В создании учебника громадную помощь нам оказал наш коллега кандидат химических наук доцент С. Л. Шмаков. Им же предложено несколько задач (снабжены буквой Ш).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

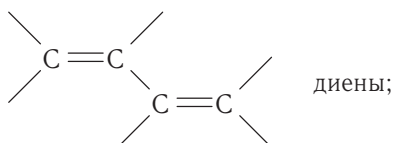
Полимеры синтезируют из низкомолекулярных веществ (мономеров) в результате реакций полимеризации. Различают два основных принципа синтеза полимеров — цепную и ступенчатую полимеризации. В свою очередь, цепная полимеризация подразделяется на радикальную, ионную и координационную. Ступенчатая полимеризация включает процессы (реакции) поликонденсации, полиприсоединения и полимеризации с раскрытием цикла.

Дальнейшее рассмотрение проведем в таком порядке:

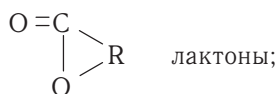
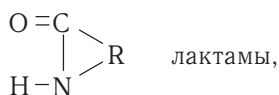
- Цепная полимеризация:
 - радикальная;
 - ионная;
 - * катионная,
 - * анионная,
 - координационная.
- Ступенчатая полимеризация:
 - поликонденсация;
 - полиприсоединение;
 - полимеризация с раскрытием цикла.

Вещества могут выполнять функции мономеров, если они полифункциональны. Функциональность может быть связана с наличием в молекуле мономера

1) кратных связей (ненасыщенные мономеры):

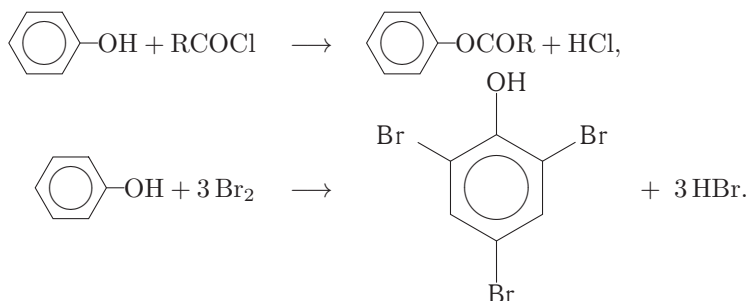


2) неустойчивых циклов, способных раскрываться в процессе реакции:

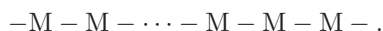


3) реакционноспособных функциональных групп, таких как $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и других;

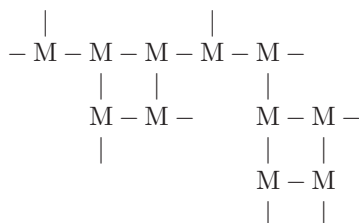
4) легкозамещаемых атомов водорода. Так, фенол в реакции этерификации по гидроксильной группе выступает как *моно*функциональное соединение, а при замещении в бензольном кольце атомов водорода на атомы галогена (например, брома) фенол ведет себя уже как *три*функциональное соединение:



В зависимости от функциональности мономера (числа и типа функциональных групп) образуются полимеры различного пространственного строения. Если мономер бифункциональный, то получается линейный полимер:



Если мономер трифункциональный, то формируется сшитый полимер:



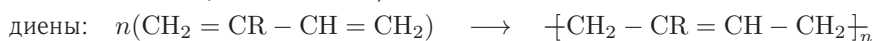
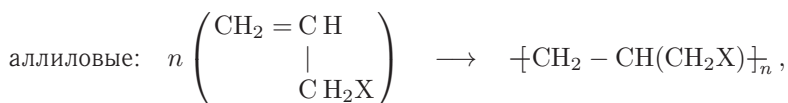
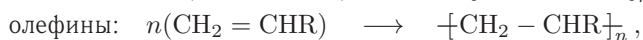
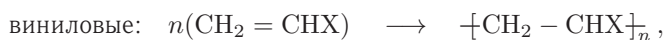
В зависимости от соотношения би- и трифункциональных мономеров получают полимеры разной степени разветвленности.

Такой сложный и многоступенчатый процесс, как полимеризация, зависит от очень многих условий и подвержен влиянию разнообразных случайных факторов, в результате чего в каждой конкретной реализации, как правило, образуются макромолекулы с различной длиной и массой.

1.1. ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Цепная полимеризация — реакция последовательного ковалентного связывания молекул-мономеров в длинную цепочку. Ее характерными свойствами являются:

1) участие мономеров с кратными связями¹:



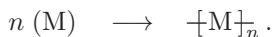
(здесь X — различные функциональные группы, R — углеводородный радикал). Повторяющаяся молекулярная группировка, заключенная в квадратные скобки, называется *мономерным звеном*, а *n* — *степенью полимеризации*;

2) наличие следующих основных стадий:

- инициирование роста цепи,
- рост цепи,
- ограничение роста (обрыв цепи, передача цепи);

3) присоединение молекул мономера друг к другу протекает по механизму цепных реакций с высокой скоростью;

4) в ходе реакции *не* выделяются побочные продукты и, следовательно, элементный состав полимера идентичен составу мономера:



1.1.1. Радикальная полимеризация

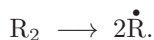
*Полиэтилен, полистирол, полиакриламид, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилацетат и др.*²

¹Последующая запись реакций полимеризации наглядна и традиционна, однако включает элемент условности, так как не учитывает концевые группы макромолекул, которые могут отличаться от основной структуры мономерных звеньев. Поскольку *n* — очень большое число, это не приводит к существенному количественному несоответствию левой и правой частей уравнений реакций.

²Здесь и далее после заголовка приводится перечень наиболее распространенных полимеров, синтезируемых данным способом.

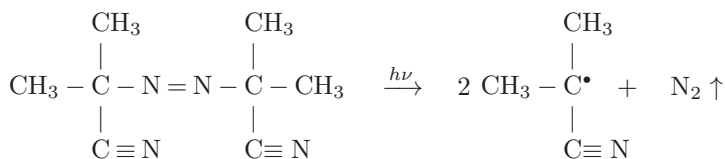
Механизм радикальной полимеризации

Инициирование роста цепей осуществляется *свободными радикалами*, возникающими при симметричном разложении неустойчивых соединений, называемых *инициаторами*. Разрыв связи в инициаторе происходит по *гомолитическому* типу (электронная пара делится на два симметричных осколка с неспаренными электронами) под воздействием тепловой энергии (условное обозначение t°), ультрафиолетового облучения ($h\nu$) или катализатора (кат):

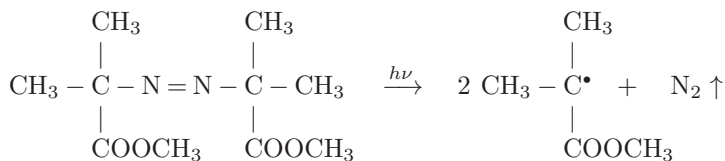


Здесь жирная точка означает неспаренный электрон, присутствие которого обуславливает высокую реакционную способность свободных радикалов.

В качестве инициаторов используют в основном соединения следующих классов: *азосоединения*

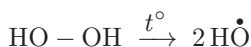


(азо-бис-изобутиронитрил),

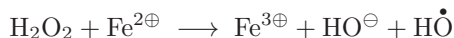


(азо-бис-метилизобутират) и др.;

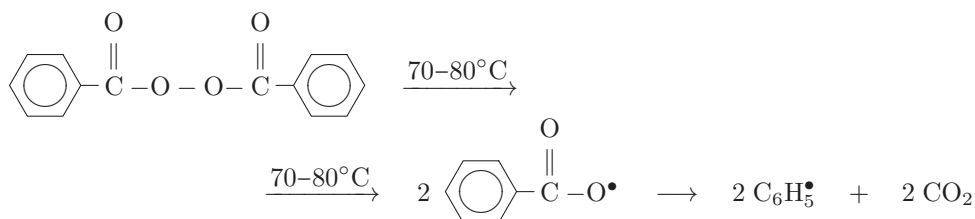
пероксиды и гидропероксиды распадаются при нагревании



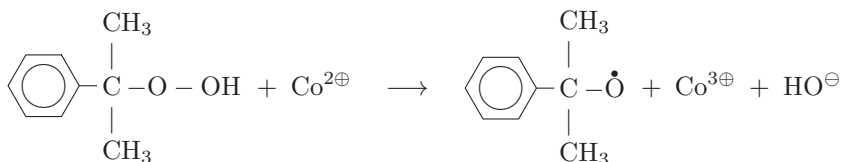
или с участием катализаторов (*редокс-полимеризация*, или окислительно-восстановительная)



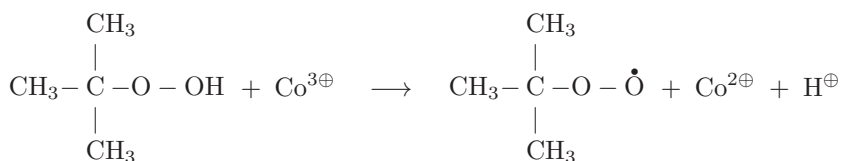
(пероксид водорода),



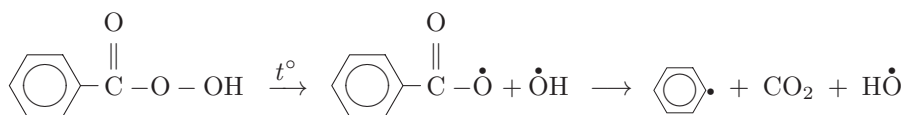
(пероксид бензоила),



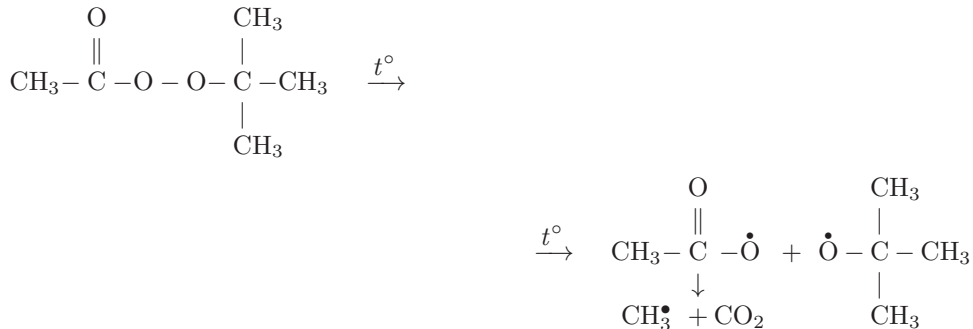
(гидропероксид кумола),



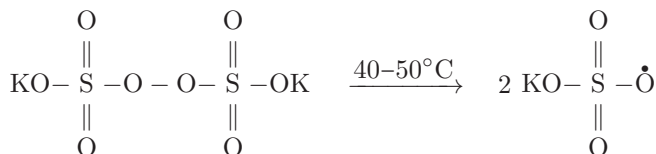
(трет-бутилпероксид); перкислоты и перэфиры



(пербензойная кислота),

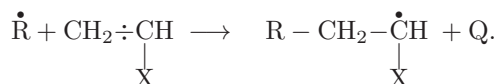


(трет-бутилперацетат),



(персульфат калия) и др.

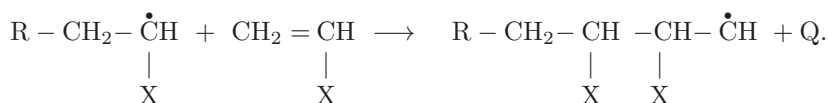
Свободный радикал $\dot{\text{R}}$ атакует кратную связь в молекуле мономера:



Энергия для эндотермического разложения инициатора может подводиться разными способами (нагреванием, излучением). Согласно схеме, один из электронов π -связи молекулы мономера взаимодействует с неспаренным электроном радикала, образуя устойчивую σ -связь, а второй становится неспаренным, и активный центр перемещается с фрагмента инициатора на мономерное звено. Образование σ -связи вместо менее прочной π -связи сопровождается выделением энергии (экзотермическая реакция). Исходя из энергетики химических связей разного типа, выделение теплоты в случае полимеризации виниловых мономеров должно составлять примерно 20 ккал/моль. Однако экспериментальные значения, полученные при полимеризации различных мономеров, как правило, несколько меньше указанной величины (табл. 1). Это вызвано затратой энергии на работу против сил отталкивания между боковыми группами соседних мономерных звеньев.

Сразу после иницирования начинается стадия роста цепи. Различают *цепь материальную*, подразумевающую число составных звеньев (или *степень полимеризации*), и *кинетическую* — число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал.

На стадии роста цепи активный центр, перемещенный на молекулу мономера, атакует двойную связь другой молекулы мономера, в результате чего вторая молекула присоединяется к первой. Активный центр перемещается на второе присоединенное звено и так далее:

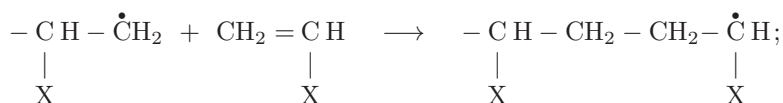


Так возникает цепь, которая несет на конце активный центр (макрорадикал) и способна присоединять все новые и новые молекулы мономера. В случае асимметричных

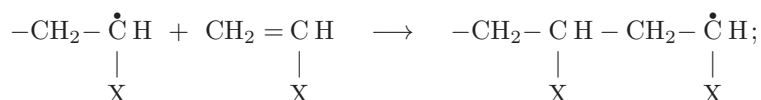
молекул $\text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}$ условно назовем группу CH_2 — «головой», а группу $\text{CH}=\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{C}}}$ — «хвостом».

В процессе полимеризации возможны четыре различных типа присоединения:

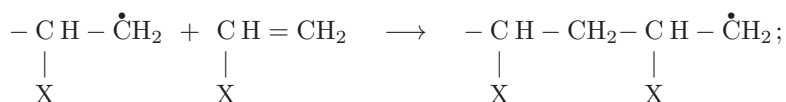
«голова к голове»



«голова к хвосту»



«ХВОСТ К ГОЛОВЕ»



и «ХВОСТ К ХВОСТУ»

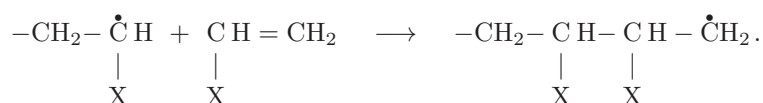


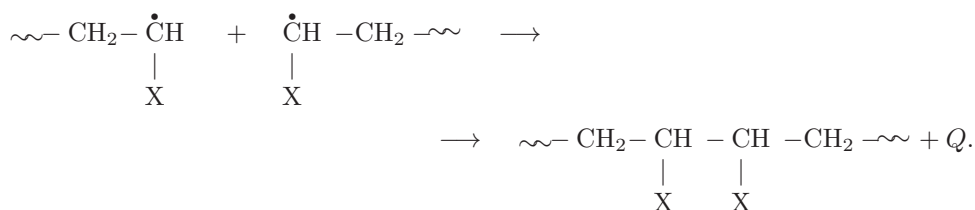
Таблица 1
Теплота Q полимеризации [1, 2]

Мономер	Q , ккал/моль
Этилен $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	22,3
Винилацетат $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C H} \\ \\ \text{O COCH}_3 \end{array}$	21,0
Метилакрилат $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C H} \\ \\ \text{C O OCH}_3 \end{array}$	18,7
Акриловая кислота $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C H} \\ \\ \text{C OOH} \end{array}$	18,5
Акрilonитрил $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C H} \\ \\ \text{C N} \end{array}$	18,4
Бутадиен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	17,3
Стирол $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C H} \\ \\ \text{P h} \end{array}$	17,0
Метилметакрилат $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C O OCH}_3 \end{array}$	13,3
Изобутилен $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C H}_3 \end{array}$	12,5
α -Метилстирол $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{P h} \end{array}$	9,0

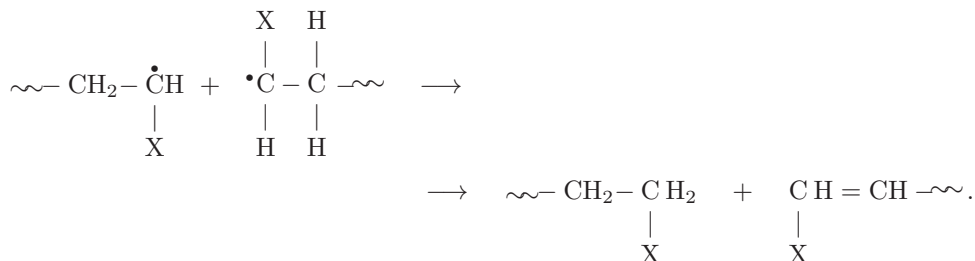
При строгом соблюдении присоединения мономеров по одному типу образуется полимер регулярного строения. Если это не выполняется, образуется полимер нерегулярного строения.

Рано или поздно растущая цепь прекращает свой рост (обрывается). В результате получаются неспособные к дальнейшему росту макромолекулы различной длины (или «мертвые цепи»). Существует несколько механизмов обрыва цепи.

Обрыв цепи по механизму *рекомбинации* означает спаривание электронов двух растущих макрорадикалов с образованием σ -связи, и оба активных центра прекращают свое существование с высвобождением энергии в виде тепла:



При *диспропорционировании* один из макрорадикалов отрывает атом водорода от конца второй растущей цепи, образуя с ним стабильную σ -связь. Цепь, отдавшая атом водорода, стабилизируется за счет образования *двойной* связи на конце макромолекулы:

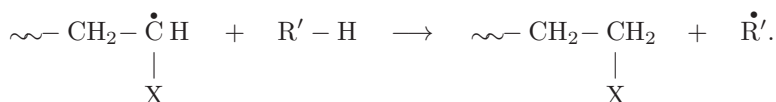


При *низких температурах* наиболее вероятна реакция рекомбинации. Реакция диспропорционирования может играть заметную роль для относительно активных радикалов в области повышенных температур. Например, для метилметакрилата при 80°C преобладает диспропорционирование, при 70°C обе реакции протекают со сравнимой скоростью, и только при 60°C и более низкой температуре преобладает реакция рекомбинации. Стирольные макрорадикалы гибнут в любых условиях по механизму рекомбинации.

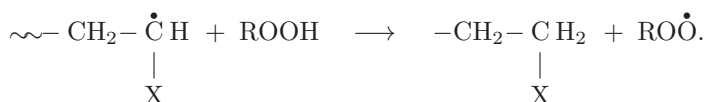
Обрыв цепи наиболее часто происходит на начальных этапах полимеризации, когда вязкость системы еще невелика.

В процессе полимеризации возможен вариант, когда одна растущая цепь прекращает свой рост за счет отрыва водорода от молекулы какого-либо другого вещества. Одновременно с этим и вследствие этого на молекуле, отдавшей водород, образуется новый свободный радикал, способный инициировать рост новой полимерной цепи. Реакции *передачи цепи* происходят, как правило, за счет отрыва атома водорода

или любого другого подвижного атома от молекулы инициатора (передача цепи на инициатор), мономера (передача цепи на мономер), растворителя (передача цепи на растворитель) или любых примесных молекул:



В реакциях передачи цепи могут принимать участие ряд инициаторов, например, пероксиды и гидропероксиды:

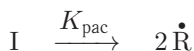


Однако концентрация инициатора, как правило, очень мала и, следовательно, вероятность взаимодействия активных центров с инициатором очень низка. Концентрация мономера в реакционной смеси велика и, следовательно, реакция передачи цепи на мономер более вероятна. Обычно мономеры не содержат подвижных атомов водорода (или других подвижных групп) и поэтому в большинстве случаев передача на мономер несущественна. Гораздо большее значение имеют реакции передачи цепи на растворитель.

Если в процессе полимеризации отсутствует передача цепи, то кинетическая длина цепи соответствует степени полимеризации. В противном случае кинетическая длина цепи гораздо больше степени полимеризации полимера. Передача цепи может произойти на полимерную цепочку, тогда получаются разветвленные макромолекулы.

Кинетика радикальной полимеризации

Свободные радикалы ($\dot{\text{R}}$) образуются при гомолитическом разложении инициатора (I)



с константой скорости распада инициатора $K_{\text{рас}}$. По закону действующих масс скорость распада инициатора ($v_{\text{рас}}$) пропорциональна его концентрации:

$$v_{\text{рас}} = -\frac{d[\text{I}]}{dt} = K_{\text{рас}}[\text{I}] = \frac{1}{2} \frac{d[\dot{\text{R}}]}{dt}.$$

Множитель $1/2$ в правой части уравнения указывает на то, что при распаде одной молекулы инициатора образуется два радикала.

Разделяем переменные и интегрируем:

$$-\int_{[\text{I}_0]}^{[\text{I}]} \frac{d[\text{I}]}{[\text{I}]} = K_{\text{рас}} \int_0^t dt,$$

$$-\ln \frac{[I]}{[I_0]} = K_{\text{рас}} t,$$

$$[I] = [I_0] \exp(-K_{\text{рас}} t).$$

Таким образом, концентрация инициатора в ходе реакции полимеризации убывает по экспоненте.

Далее свободные радикалы присоединяют молекулы мономера, образуя первичные радикалы мономера (активные центры)



где M — молекула мономера; $K_{\text{ин}}$ — константа скорости иницирования. Скорость реакции иницирования пропорциональна произведению концентраций мономера и свободных радикалов:

$$v_{\text{ин}} = -\frac{d[M]}{dt} = K_{\text{ин}}[\dot{R}][M].$$

Следует иметь в виду, что образование активных центров мономера протекает гораздо быстрее, чем гомолитическое разложение инициатора, поэтому скорость иницирования определяется скоростью возникновения свободных радикалов:

$$v_{\text{ин}} = 2K_{\text{рас}}[I].$$

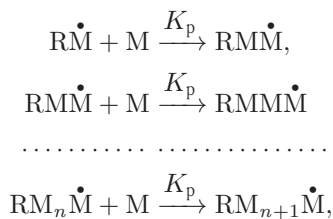
Это уравнение справедливо только в том случае, если все радикалы, образующиеся при распаде инициатора, используются для иницирования полимеризации. В действительности же некоторые из них теряют свою активность в результате различных побочных реакций, например, реакции первичной рекомбинации или реакции взаимодействия свободных радикалов с молекулами неразложившегося инициатора, поэтому в последнем уравнении необходимо ввести параметр эффективности инициатора f , учитывающий долю радикалов, участвующих в реакции иницирования. Обычно $f = 0,3-0,8$. Тогда уравнение для скорости иницирования принимает вид

$$v_{\text{ин}} = 2fK_{\text{рас}}[I].$$

В обычных условиях радикальной полимеризации константы $K_{\text{рас}}$ и $K_{\text{ин}}$ имеют порядок $10^{-5}-10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $10-10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ соответственно.

Примером полного использования радикалов в реакции иницирования ($f = 1,0$) могут служить данные о полимеризации стирола, иницируемой персульфатом калия.

За иницированием следует стадия роста цепи:



где K_p — константа скорости роста принимается одинаковой для всех этапов процесса. Скорость роста цепи (v_p) пропорциональна произведению концентраций активных центров $[\dot{M}]$ и мономера $[M]$ и определяется скоростью уменьшения количества мономера в реакционной смеси:

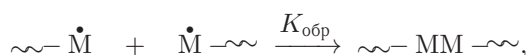
$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p[\dot{M}][M]. \quad (1)$$

Количество мономера, вступившего в реакцию полимеризации, отнесенное к исходному количеству мономера, называют *степенью превращения (завершенности)*, или *конверсией*:

$$x \equiv \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}.$$

Таким образом, конверсия определяется отношением веса полимера к весу исходной порции мономера, x , %.

Завершающую стадию обрыва цепи представим в виде рекомбинации:



где $K_{обр}$ — константа скорости обрыва. Скорость обрыва цепи определяется скоростью расхода растущих радикалов без учета их образования:

$$v_{обр} = -\frac{d[\dot{M}]}{dt} = K_{обр}[\dot{M}]^2.$$

Теперь уже можно записать полную систему кинетических уравнений, решить которую в аналитическом виде практически нереально. Кинетические закономерности полимеризации применимы лишь к малой конверсии мономеров. При выводе кинетического уравнения для скорости полимеризации воспользуемся принципом стационарности при следующих допущениях: кинетические константы не зависят от длины растущей полимерной цепи; расход мономера рассматривается только в реакциях роста и считается ничтожно малым в реакциях передачи; скорость возникновения активных центров (скорость инициирования) равна скорости обрыва цепей. Тогда

$$v_{ин} = v_{обр},$$

$$2fK_{рас}[I] = K_{обр}[\dot{M}]^2,$$

откуда

$$[\dot{M}] = \sqrt{\frac{2K_{рас}}{K_{обр}}[I]f}$$

и, следовательно, для скорости роста цепи получаем

$$v_p = K_p[M]\sqrt{\frac{2K_{рас}}{K_{обр}}[I]f} = \frac{K_p[M]}{\sqrt{K_{обр}}}v_{ин}^{1/2}. \quad (2)$$

Обозначим

$$K = K_p \sqrt{\frac{2K_{\text{рас}}}{K_{\text{обр}}}}$$

и в окончательной форме

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = K[M]\sqrt{[I]f}. \quad (3)$$

Видим, что скорость стационарной стадии радикальной полимеризации пропорциональна концентрации мономера в *первой* степени и концентрации инициатора в степени *одна вторая*.

Если в течение некоторого периода времени можно принять концентрацию активных центров, а следовательно, и концентрацию инициатора постоянными, тогда интегрирование уравнения (3) дает

$$\begin{aligned} - \int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} &= K\sqrt{[I]f} \int_0^t dt, \\ - \ln \frac{[M]}{[M]_0} &= \sqrt{[I]f} Kt, \\ \frac{[M]}{[M]_0} &= \exp(-\sqrt{[I]f} Kt). \end{aligned}$$

Отсюда конверсия

$$x = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}.$$

На рис. 1 представлена типичная зависимость расхода мономера от времени на стационарной стадии радикальной полимеризации.

Обрыв цепи по механизму диспропорционирования происходит по аналогичной кинетической схеме.

Скорость стационарной стадии полимеризации v_p , определяемая по убыли мономера, согласно (2), имеет размерность [моль/л·с], или [с⁻¹], если v_p измеряют по скорости изменения конверсии x .

Для примера на рис. 2 представлены кривые конверсии, а на рис. 3 и 4 — зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера. *Средняя степень полимеризации* \bar{p} равна среднему числу молекул мономера, вошедших в состав полимерной цепи. В отсутствие реакций передачи цепи число молекул мономера, вступивших в реакцию полимеризации, пропорционально скорости роста v_p , а число макромолекул пропорционально скорости обрыва цепи, т. е.

$$\bar{p} = \frac{v_p}{v_{\text{обр}}},$$

а так как $v_{\text{обр}} = v_{\text{ин}}$, то

$$\bar{p} = \frac{v_p}{v_{\text{ин}}} = \frac{K[M]\sqrt{[I]f}}{2fK_{\text{рас}}[I]} = K' \frac{[M]}{2\sqrt{[I]f}}, \quad \text{где} \quad K' = \frac{K}{K_{\text{рас}}} = \frac{K_p}{\sqrt{K_{\text{рас}}K_{\text{обр}}}}.$$

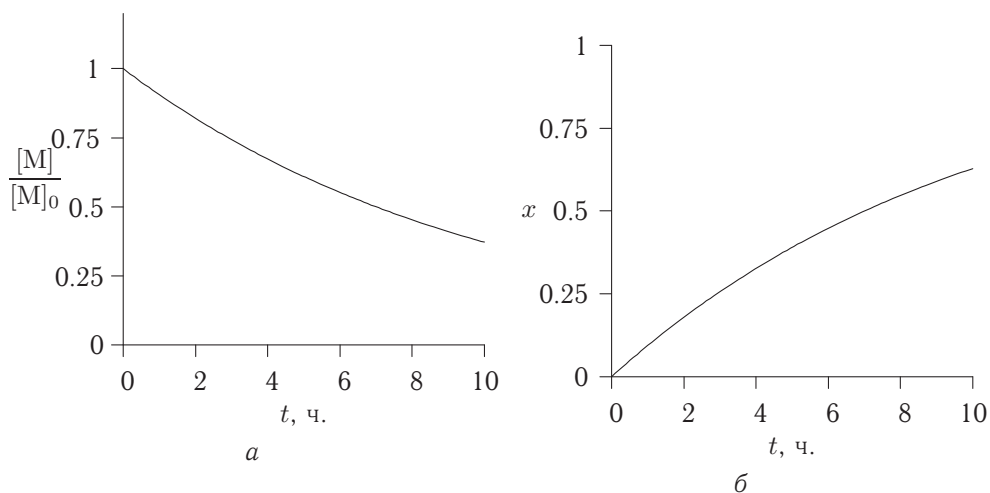


Рис. 1

Кинетика расхода мономера (а) и конверсии x (б) в процессе радикальной полимеризации стирола [1]

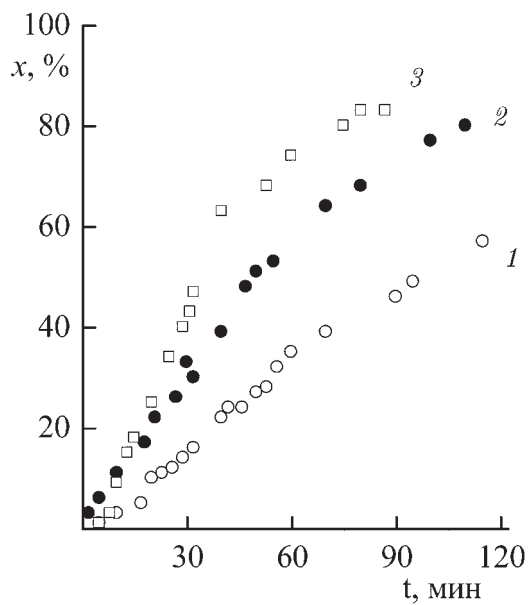


Рис. 2

Зависимость конверсии полимеризации 1,1-дигидроперфторгептилакрилата в перфтортолуоле от времени при 60°C ; инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты, $[I] = 0,0157$ моль/л; $[M]_0 = 0,7$ (1), $0,8$ (2) и $1,13$ моль/л (3) [2]

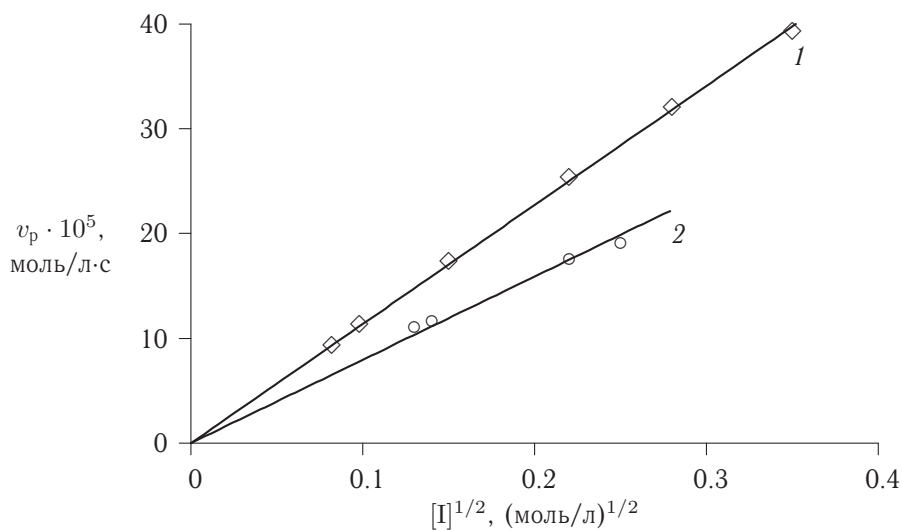


Рис. 3

Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата (1) при 65°C и винилхлорида (2) при 50° от концентрации перекиси бензоила (в степени одна вторая) [3]

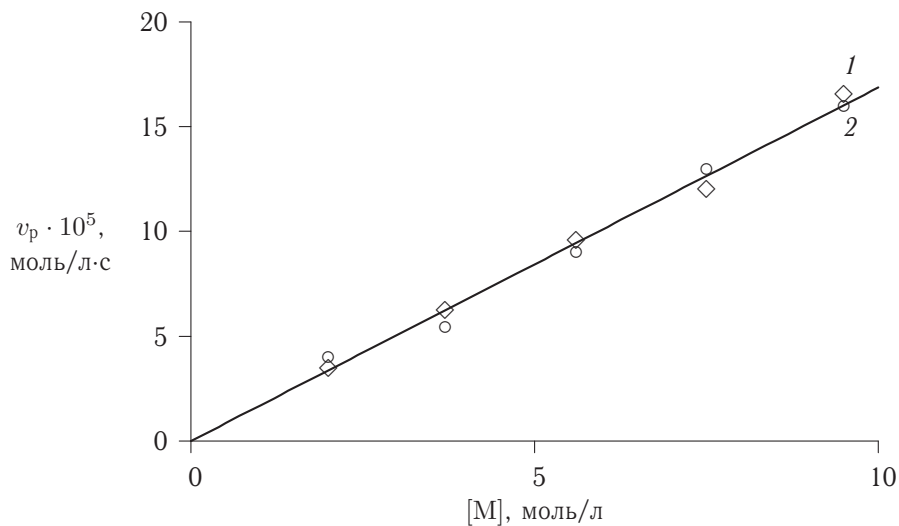


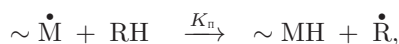
Рис. 4

Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата (1) и винилхлорида (2) от концентрации мономера при 50° [3, 4]

Таким образом, средняя степень полимеризации тем больше, чем выше концентрация мономера и ниже концентрация инициатора.

Для примера на рис. 5 и 6 показаны зависимости M_g от содержания мономера и инициатора при полимеризации акриламида в водном растворе. Молекулярную массу полимера определяли турбореометрическим методом (см. 6.4).

Если в реакционную систему ввести регулятор молекулярной массы (RH), то реакция происходит по механизму



где K_p — константа скорости передачи, тогда средняя степень полимеризации растущих полимерных цепей

$$\bar{p} = \frac{v_p}{v_n}$$

задается скоростью реакции передачи цепи v_n

$$v_n = K_n[\dot{M}][RH].$$

С учетом уравнения для скорости роста цепи получаем

$$\bar{p} = \frac{K_p[M][\dot{M}]}{K_n[\dot{M}][RH]} = \frac{K_p}{K_n} \frac{[M]}{[RH]} = \frac{[M]}{C[RH]} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{p}} = C \frac{[RH]}{[M]},$$

где $C = K_n/K_p$ — относительная константа передачи.

Если ограничение растущих цепей происходит путем передачи цепи на растворитель, инициатор и регулятор молекулярной массы, то

$$\frac{1}{\bar{p}} = C_p \frac{[P]}{[M]} + C_i \frac{[I]}{[M]} + C_{RH} \frac{[RH]}{[M]},$$

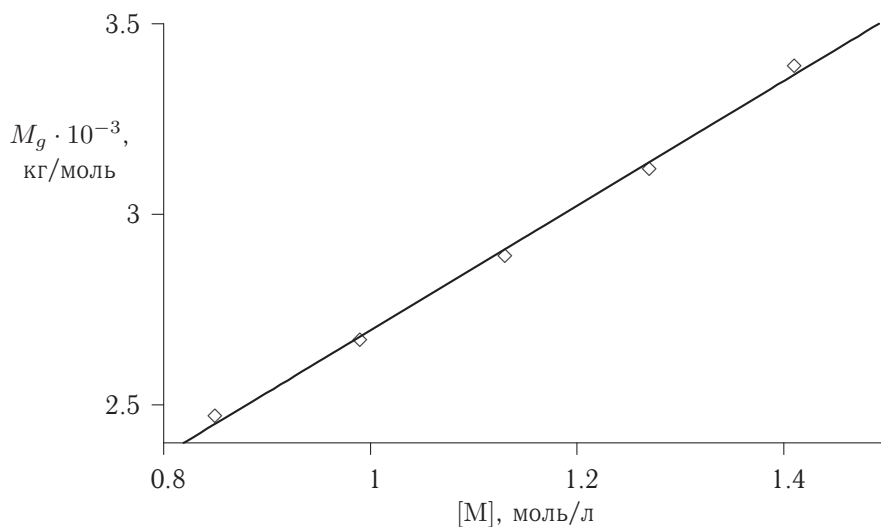


Рис. 5

Зависимость молекулярной массы образцов полиакриламида от исходной концентрации мономера в водном растворе при постоянной концентрации инициатора — персульфата аммония $[I] = 0,022$ моль/л [5]

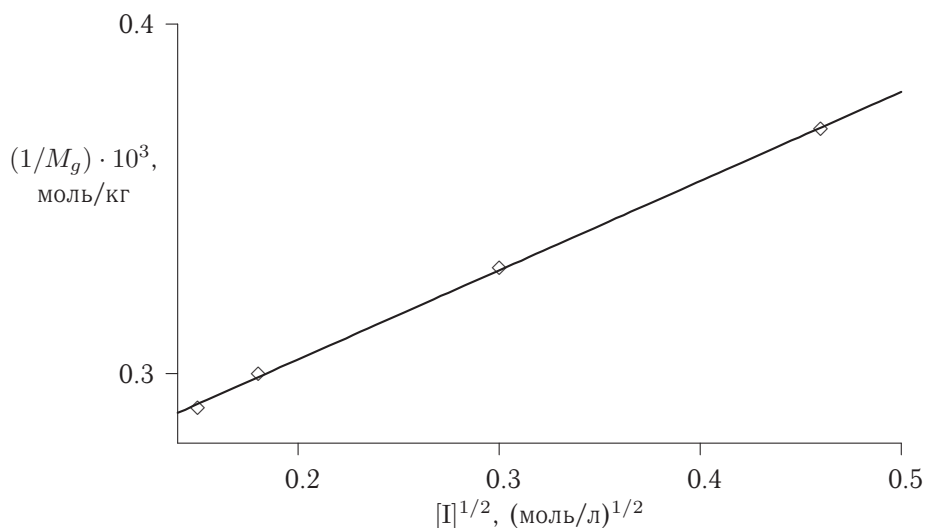


Рис. 6

Зависимость величины $1/M_g$ от $[I]^{1/2}$ образцов полиакриламида, синтезированных в водном растворе при $[M] = 1,41$ моль/л [5]

где C_P , C_I и C_{RH} — относительные константы передачи цепи на растворитель, инициатор и регулятор молекулярной массы соответственно; $[P]$, $[I]$, $[RH]$ — концентрация растворителя, инициатора и регулятора молекулярной массы соответственно.

Относительная константа передачи зависит от температуры реакции и природы растущего макрорадикала, который передает цепь (табл. 2). В случае, если ограничение роста цепи происходит по механизму обрыва цепи и передачи цепи, тогда

Таблица 2

Относительные константы передачи цепи на растворитель для некоторых мономеров [3]

Растворитель	Константы передачи, $C \cdot 10^5$			
	$\begin{array}{c} \text{С Н}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}^\bullet \\ \\ \text{С ООСН}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{Н} \\ \\ \text{О СОСН}_3 \end{array}$	
	80°	100°	60°	80°
Бензол	0,61	1,84	29,6	0,75
Циклогексан	0,66	1,60	65,9	1,00
Толуол	2,98	6,45	208,9	5,25
CCl_4	1330	1850	—	23,9

$$\bar{p} = \frac{v_p}{v_{\text{обр}} + v_p} = \frac{K_p [\dot{M}] [M]}{2K_{\text{обр}} [\dot{M}]^2 + K_p [\dot{M}] [RH]}, \quad \frac{1}{\bar{p}} = \frac{2K_{\text{обр}} [\dot{M}]}{K_p [M]} + C_{RH} \frac{[RH]}{[M]}. \quad (4)$$

Если в (4) подставить выражение $[M]$ из формулы (1), то получим

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{2K_{\text{обр}} v_p}{K_p^2 [M]^2} + C_{RH} \frac{[RH]}{[M]}, \quad (5)$$

которое представляет собой прямую в координатах $1/\bar{p}$ относительно v_p (рис. 7).

Все составляющие процесса полимеризации имеют ярко выраженный вероятностный характер, что приводит к набору (ансамблю) макромолекул разной длины и молекулярной массы. Поэтому готовый продукт полимеризации характеризуется средней молекулярной массой (средней степенью полимеризации) и молекулярно-массовым распределением (подробнее см. гл. 3).

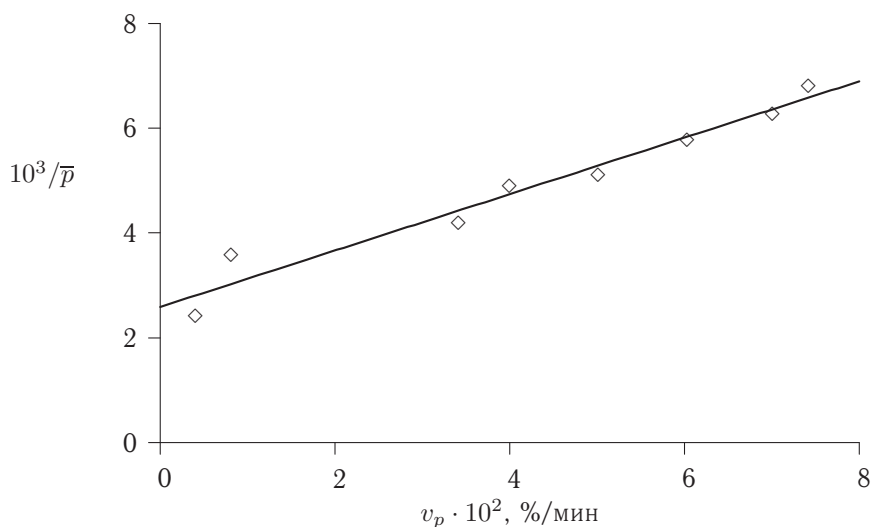
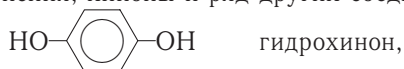


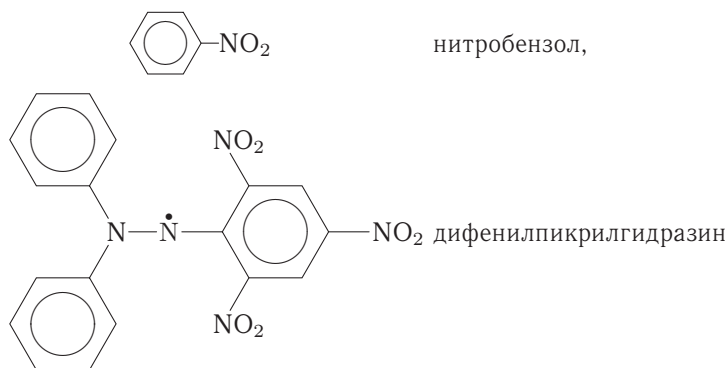
Рис. 7

Зависимость обратной степени полимеризации *n*-бромстирола от скорости полимеризации [6]

Факторы, влияющие на кинетику радикальной полимеризации

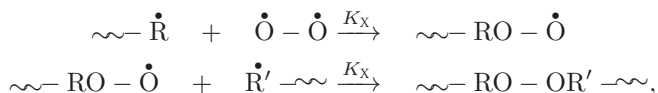
Для регулирования средней молекулярной массы полимера в реакционную смесь вводят *ингибиторы* — химические вещества, способные замедлять или прекращать рост цепи за счет превращения активных свободных радикалов в стабильные продукты или *малоактивные* радикалы. В качестве ингибиторов (X) выступают ароматические амины и нитросоединения, хиноны и ряд других соединений. Например:





и другие.

Хорошим ингибитором является кислород:



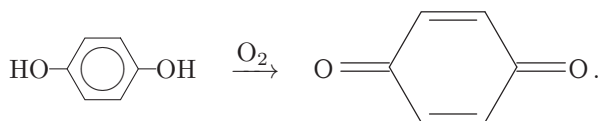
поэтому радикальную полимеризацию обычно проводят в атмосфере азота, исключая тем самым контакт реакционной смеси с воздухом.

Активность ингибиторов характеризуется константой ингибирования

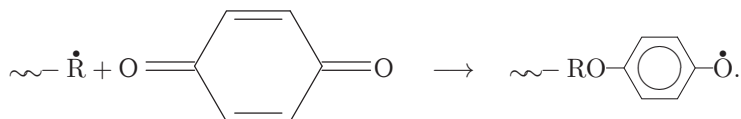
$$C_X = \frac{K_X}{K_p},$$

где K_X — константа скорости взаимодействия радикала с ингибитором; K_p — константа скорости роста цепи. Для активных ингибиторов C_X значительно больше единицы, например, при полимеризации стирола с ингибитором *n*-бензохиноном $C_X = 518$, а с кислородом $C_X = 14\,600$.

В промышленном синтезе в качестве ингибитора чаще всего применяют гидрохинон, который в присутствии кислорода окисляется до хинона:

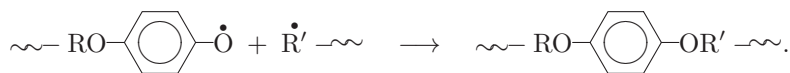


Далее молекула хинона соединяется с макрорадикалом, образуя малоактивный радикал, практически неспособный к реакции роста цепи:



Однако активность этого радикала оказывается достаточной для реакции рекомбинации с неспаренным электроном другого макрорадикала, в результате чего образуется

«мертвая» полимерная цепь:



Ингибиторы разделяют на сильные и слабые. Сильные ингибиторы задерживают начало полимеризации на время $\tau_{\text{и}}$ (индукционный период), не изменяя скорость полимеризации, а слабые ингибиторы (*замедлители*) снижают скорость полимеризации (рис. 8).

В промышленном производстве ингибиторы добавляют в реакцию смесь для

- защиты от спонтанной полимеризации при длительной транспортировке больших количеств мономера,
- снижения скорости полимеризации,
- прекращения процесса полимеризации после достижения необходимой степени полимеризации.

Температура оказывает большое влияние на процесс полимеризации, что определяется разницей энергий активации (в кДж/моль) отдельных стадий процесса:

иницирование роста цепи	80–170
рост цепи	15–40
передача цепи на мономер	28–32
гибель макрорадикалов	8–20

Реакция иницирования имеет более высокую энергию активации, поэтому повышение температуры вызывает значительное увеличение количества свободных радикалов

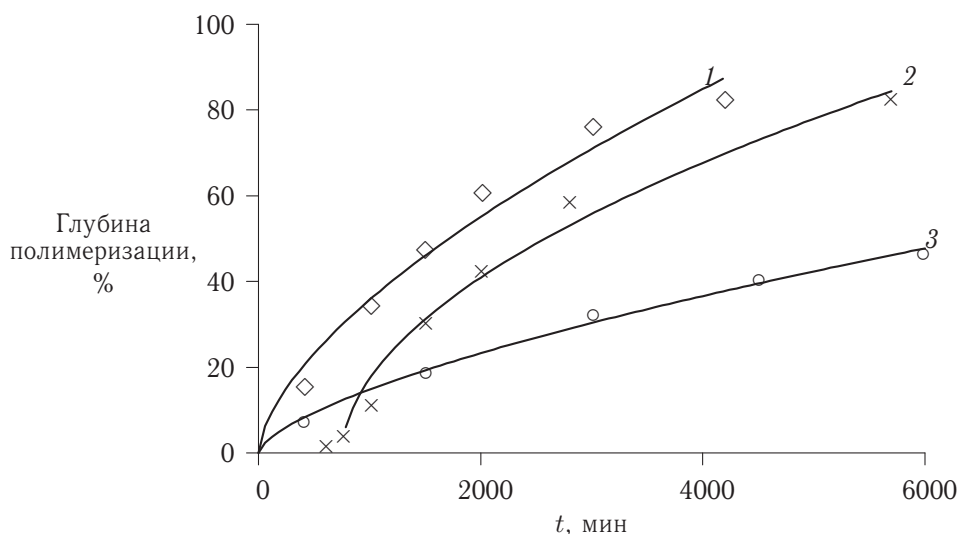
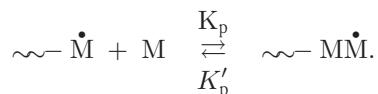


Рис. 8
Термическая полимеризация стирола при 100°C без добавок (1) и с добавками 0,1% бензохинона (2) и 0,5% нитробензола (3) [7]

в смеси. Это, в свою очередь, приводит к непропорциональному увеличению скоростей роста и обрыва цепи, так что средняя степень полимеризации снижается.

На самом деле реакция роста цепи является обратимой:



Обратную реакцию называют *деполимеризацией*. Здесь K'_p — константа скорости деполимеризации.

В обычных условиях скорость деполимеризации очень мала по сравнению со скоростью прямой реакции роста цепи. С увеличением же температуры возрастают обе эти скорости, но обратная реакция ускоряется в большей степени. Можно достичь и такой температуры, при которой скорость прямой реакции равна скорости обратной — это так называемая *предельная* температура полимеризации.

В процессе полимеризации вязкость реакционной системы возрастает на несколько порядков, и подвижность макрорадикалов снижается, а подвижность молекул мономера практически не меняется вплоть до стеклования полимера. При достижении некоторого порога вязкости системы подвижность макрорадикалов резко снижается, что приводит к сокращению актов обрыва цепи и к увеличению скорости реакции полимеризации. Такое ускорение реакции полимеризации называют *гель-эффектом*.

Нужно заметить, что на завершающей стадии полимеризации (степень превращения 80–95%) подвижность молекул мономера все же падает, причем скачкообразно, и реакция практически останавливается. Для увеличения подвижности мономера на заключительной стадии полимеризации повышают температуру реакционной смеси.

При полимеризации в растворе существенное влияние на проявление гель-эффекта оказывает природа растворителя. В плохих растворителях из-за уменьшения размеров макрорадикалов (более компактной конформации) происходит экранирование конца растущей цепи и скорость полимеризации возрастает до момента заметного увеличения вязкости. Влиянием растворителя на структуру макрорадикала объясняется различие в проявлении гель-эффекта для разных мономеров: например, у метилметакрилата увеличение скорости полимеризации с ростом конверсии ярко выражено, а у стирола и винилацетата проявляется в малой степени.

Изменение давления в пределах нескольких мегапаскалей на скорость полимеризации практически не влияет. Однако *очень* высокие давления существенно ускоряют процесс.

Все рассмотренные выше закономерности описывают идеальную радикальную полимеризацию, закономерности которой могут нарушаться вследствие ряда причин. Прежде всего это связано со спецификой фазового состояния полимеризующейся системы. Нарушение гомогенности системы вследствие нерастворимости образующегося полимера в реакционной среде влияет как на скорость полимеризации, так и на степень полимеризации полимера. В данном случае образуются полимеры с большей молекулярной массой из-за уменьшения константы скорости обрыва цепи при переходе макрорадикалов в твердую фазу. В то же время их малая подвижность в твердой фазе приводит к уменьшению скорости полимеризации. Другой причиной отклонения от идеальной радикальной полимеризации является процесс «самопроизвольной»

полимеризации под влиянием независимых дополнительных агентов, например кислорода воздуха. В данном случае мономеры могут взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием пероксидов, которые далее распадаются с образованием свободных радикалов с пониженной активностью по сравнению с растущими цепями. Это оказывает замедляющее действие на процесс радикальной полимеризации вплоть до ее полного прекращения.

В классической теории радикальной полимеризации не учитывается возможное влияние растворителя на физические условия протекания процесса (например, вязкость среды) и на реакционную способность образующихся макрорадикалов.

Определение скорости полимеризации

Процессы полимеризации изучают дилатометрическим, вискозиметрическим, калориметрическим, спектральным, хроматографическим, гравиметрическим и турбореометрическим методами.

Для определения скорости полимеризации чаще всего используют методы вискозиметрии и дилатометрии. Их преимущества заключаются в простоте эксперимента и универсальности применения.

Увеличение вязкости системы на качественном уровне характеризует процесс полимеризации. Для количественных измерений чаще всего применяют метод дилатометрии, который основан на уменьшении объема системы в процессе полимеризации, так как плотность полимера $\rho_{\text{п}}$ всегда больше плотности мономера $\rho_{\text{м}}$.

Изменение объема системы с большой точностью определяют в дилатометре, представляющем собой реакционный сосуд с капилляром. Изменение объема системы определяется изменением объема в капилляре. Так как капилляр по всей длине имеет одну и ту же площадь поперечного сечения, то изменение объема характеризуется разностью уровней вещества в капилляре.

По определению конверсии

$$x = \frac{W_{\text{п}}}{W} = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_{\text{п}}} = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_{\infty}},$$

где $W_{\text{п}}$ — масса полимера; W — масса системы; $V_{\text{п}}$ — объем синтезированного полимера; V_0 — объем исходной порции мономера; V — объем мономерно-полимерной смеси в момент времени t ; h_0 — начальный уровень системы в капилляре; h_{∞} — конечный уровень системы после завершения полимеризации; h — уровень в процессе полимеризации (см. задачу 1).

Если конверсию измеряют по относительному изменению объема, то

$$w = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\rho_{\text{п}} - \rho_{\text{м}}}{\rho_{\text{п}}} x$$

(задача 2).

Если конверсию определяют по убыли мономера, то

$$\mathcal{X} \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^3} \right] = \rho_{\text{м}} \frac{w}{M_0},$$

где M_0 — молекулярная масса мономера. Скорость полимеризации определяют как тангенс угла наклона стационарного (прямолинейного) участка построения конверсия-время.

Определение скорости инициирования полимеризации

Индукционный период полимеризации ($\tau_{\text{ин}}$) определяется временем реакции всех молекул ингибитора с активными радикалами роста. Если каждая молекула ингибитора взаимодействует с одним радикалом, тогда скорость расхода ингибитора $[X]/\tau_{\text{ин}}$ определяет скорость генерирования радикалов, то есть скорость инициирования $v_{\text{ин}}$:

$$v_{\text{ин}} = \frac{[X]}{\tau_{\text{ин}}}.$$

Эта схема справедлива только в том случае, если ингибитор не вступает в какие-либо побочные реакции. Признаком отсутствия побочных реакций служит равенство скорости реакции полимеризации в отсутствие и в присутствии ингибитора (см. кривые 1 и 2 на рис. 8).

Определение констант скорости роста и обрыва цепей

Из построений (2) и (5) определяется одна и та же комбинация констант $K_{\text{обр}}/K_p^2$. Для определения $K_{\text{обр}}$ и K_p требуется независимая оценка одной из констант.

Один из вариантов определения K_p основан на облучении реакционной системы пульсирующим лазером большой мощности. Каждый импульс такого облучения порождает большое число радикалов, которые инактивируют почти все предшествующие радикалы. Оставшаяся часть радикалов иницирует полимеризацию, и цепи растут до следующего импульса и т.д. После нескольких пульсаций средняя длина цепи

$$\bar{p} = K_p[M]\Delta t,$$

где Δt — время между импульсами.

Таким образом определяется константа роста K_p , а затем $K_{\text{обр}}$ рассчитывается из отношения $K_{\text{обр}}/K_p^2$, из построения (2) или (5).

В табл. 3 приведены значения констант скорости роста и обрыва цепей для наиболее распространенных мономеров, а также значения $K_p/K_{\text{обр}}^{1/2}$. Значения $K_{\text{обр}}$ на 4–5 порядков превышают значения K_p — бимолекулярные реакции характеризуются экстремально высокой активностью.

Еще один способ определения отношения K_p и $K_{\text{обр}}$ следует из константы полимеризации α аналитического выражения числовой дифференциальной функции молекулярно-массового распределения — гл. 3, формулы (3.78, 3.82).

1.1.2. Ионная полимеризация

Ионной называют полимеризацию, в которой элементарный акт роста цепи является гетеролитическим. В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи ионную полимеризацию подразделяют на катионную и анионную.

Таблица 3

Константы скорости элементарных реакций роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации некоторых мономеров в массе и в растворе при 20–25°C [4]

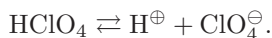
Мономер	Растворитель	K_p , л/моль · с	$K_{обр} \cdot 10^{-8}$, л/моль · с	$K_p/K_{обр}^{1/2}$, л ^{1/2} /(моль · с) ^{1/2}
Винилхлорид		10000	21	0,0218
Акриламид	Вода	9400	7,2	0,350
	Диметилсульфоксид	20	2,5	0,0171
Акрилонитрил	полимеризация в массе	1910	2,9	0,112
Винилацетат	полимеризация в массе	1000	0,5	0,141
Метилакрилат	полимеризация в массе	580	0,065	0,228
Метилметакрилат	полимеризация в массе	512	0,4	0,0810
Стирол	полимеризация в массе	40	0,5	0,0566
Бутадиен-1,3 (60°C)	полимеризация в массе	100	—	—
Метакриловая кислота	Вода	0,4	0,12	0,000115
	Диметилсульфоксид	0,015	0,09	0,000005

Катионная полимеризация

Полиизобутилен, полистирол, поли-α-метилстирол, полипропиленоксид, полиэпихлоргидрин, полиальдегиды, полиоксиды олефинов

Инициатором процесса катионной полимеризации являются протоны, а катализатором — доноры протонов. Чаще всего применяются сильные *протонные* (H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, HCl и другие) и *апротонные* кислоты — кислоты Льюиса (AlCl₃, SnCl₄, TiCl₃, BF₃ и другие).

Протонные кислоты диссоциируют с образованием протона:

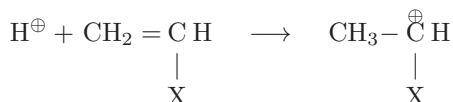


Апротонные кислоты применяют совместно с сокатализаторами (*промоторами*): водой, спиртами, галогеноводородами. Образующееся комплексное соединение катализатора и сокатализатора имеет свойства сильной кислоты и способно диссоциировать с выделением протона:

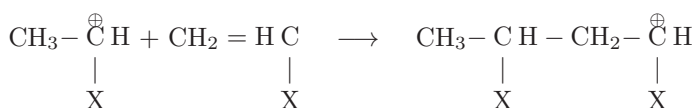


Протон электростатически взаимодействует с электронами π-связи мономера, и положительный заряд перемещается (мигрирует) к дальнему концу молекулы мономера, образуя ион *карбония* (*карбкатион*). Образуется σ-связь протона с углеродом

мономера:



Образовавшийся ион карбония дает начало росту полимерной цепи:

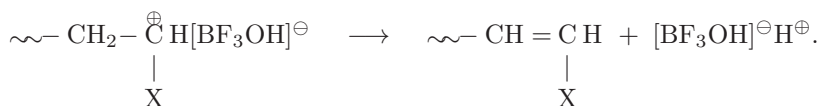


и так далее.

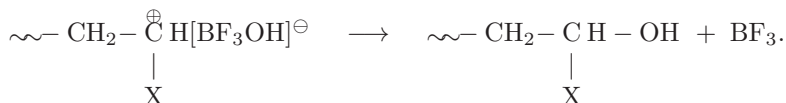
Каждый акт присоединения молекулы мономера сопровождается смещением π -электронов $\text{C}=\text{C}$ -связи мономера в сторону, противоположную росту цепи.

Механизм обрыва цепи может быть разным.

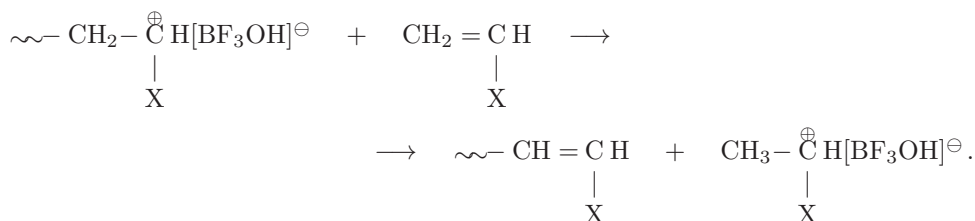
Реакция «осаждения» ионной пары заключается в передаче протона с конца растущей цепи на противоион (реакция, обратная иницированию), а макроион стабилизируется за счет образования концевой двойной связи:



Реакция образования ковалентной связи происходит в результате взаимодействия растущего карбокатиона с анионом противоиона катализатора и сопровождается регенерацией последнего:



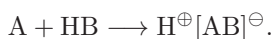
Реакция передачи цепи на мономер иницирует образование нового карбокатиона:



Кинетика катионной полимеризации

Общую кинетическую схему катионной полимеризации представим следующей последовательностью реакций.

Протоны для инициирования катионной полимеризации образуются при взаимодействии катализатора (А) и сокатализатора (НВ):



Полученный протон присоединяется к молекуле мономера, образуя активный центр (карбокатион):

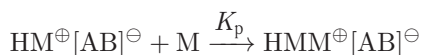


Здесь и ниже сохранены обозначения из 1.1.1.

Скорость реакции инициирования:

$$v_{\text{ин}} = \frac{d[M^{\oplus}]}{dt} = K_{\text{ин}}[M][H^{\oplus}].$$

За инициированием следует стадия роста цепи:



и так далее.

Скорость роста цепи задается скоростью расхода мономера:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p[M^{\oplus}][M].$$

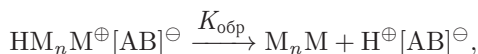
В результате роста цепи π -связь мономера превращается в две σ -связи *составного* повторяющегося звена полимера. Эта реакция сопровождается выделением теплоты за счет разности энергии двойной связи (605,3 кДж/моль) и двух простых связей ($2 \times 349,5$ кДж/моль). Для полимеризации мономеров с двойными углерод-углеродными связями разность составляет 93,6 кДж/моль. В табл. 4 представлены константы скорости роста при катионной полимеризации некоторых мономеров.

Таблица 4

Константы скорости роста цепи при катионной полимеризации [5, 6, 7]

Мономер	Катализатор	Растворитель	t , °C	K_p , л/моль·с
Изобутилен	$TiCl_4 + H_2O$	CH_2Cl_2	-30	14,3
	$TiCl_4 + H_2O$	CH_2Cl_2	-60	11,3
Стирол	$HClO_4$	$C_2H_4Cl_2$	25	17,0
	H_2SO_4	$C_2H_4Cl_2$	25	6,7

Рассмотрим обрыв цепи по механизму «осаждения» ионной пары:



тогда для скорости обрыва цепи записываем

$$v_{\text{обр}} = K_{\text{обр}}[\overset{\oplus}{\text{M}}].$$

Снова применим принцип стационарности $v_{\text{ин}} = v_{\text{обр}}$:

$$K_{\text{ин}}[\text{M}][\text{H}^{\oplus}] = K_{\text{обр}}[\overset{\oplus}{\text{M}}],$$

откуда

$$[\overset{\oplus}{\text{M}}] = \frac{K_{\text{ин}}}{K_{\text{обр}}}[\text{M}][\text{H}^{\oplus}],$$

и скорость роста цепи:

$$v_{\text{р}} = \frac{K_{\text{р}}K_{\text{ин}}}{K_{\text{обр}}}[\text{M}]^2[\text{H}^{\oplus}],$$

или после переобозначения констант:

$$K = \frac{K_{\text{р}}K_{\text{ин}}}{K_{\text{обр}}},$$

$$v_{\text{р}} = K[\text{M}]^2[\text{H}^{\oplus}].$$

Таким образом, скорость полимеризации имеет *второй* порядок по мономеру.

Средняя степень полимеризации оказывается пропорциональной концентрации мономера:

$$\bar{p} = \frac{v_{\text{р}}}{v_{\text{ин}}} = K'[\text{M}],$$

где

$$K' = \frac{K_{\text{р}}}{K_{\text{обр}}}.$$

Реакции ограничения роста цепей при катионной полимеризации отличаются большей энергией активации, чем реакции роста, и поэтому не играют заметной роли при проведении полимеризации при низких температурах. В этих условиях часто наблюдается полное отсутствие обрыва ($K_{\text{обр}} = 0$). Повышение температуры вызывает появление реакции обрыва и тем самым изменяет всю кинетику процесса.

Если полимеризация происходит в растворе, то природа растворителя заметно влияет на процесс. С увеличением полярности молекул растворителя скорость реакции увеличивается (табл. 5).

Таблица 5

Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на скорость катионной полимеризации α -метилстирола [8]

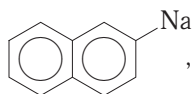
Растворитель	ϵ	Скорость реакции, моль · л/мин
Циклогексан	1,9	1,25
Дихлорэтан	10,0	3,30
Нитроэтан	28,0	20,40
Нитробензол	36,0	150,00

Например, в четыреххлористом углероде стирол не полимеризуется, а в нитробензоле полимеризация протекает с большой скоростью. Увеличение диэлектрической проницаемости среды способствует разделению ионных пар, росту скорости иницирования и замедлению реакции обрыва, что приводит к увеличению скорости полимеризации (например, при замене растворителя или при добавлении в смесь более полярного растворителя).

Анионная полимеризация

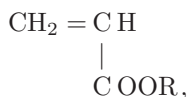
Полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, полистирол, полибутадиен, полисилоксаны, полиоксиды

Для иницирования анионной полимеризации используют вещества основного электронодонорного характера (основания Льюиса): металлоорганические соединения, например, C_4H_9Li ,



амиды и гидроксиды щелочных металлов, например $NaNH_2$,

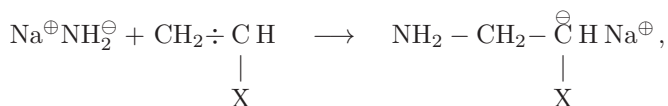
К анионной полимеризации более склонны мономеры с пониженной электронной плотностью $C=C$ -связи, обусловленной наличием электроноакцепторных заместителей (например, акрилаты):



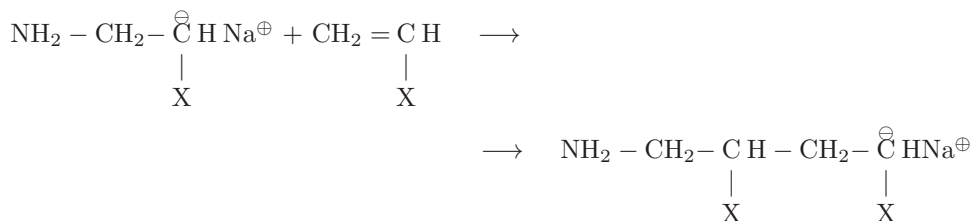
мономеры с повышенной энергией сопряжения (стирол, диены), а также карбонилсодержащие соединения (лактоны, лактамы, оксиды олефинов).

Атака π -связи мономера ведется анионом, который образует σ -связь с молекулой мономера, а переходящие к удаленному в сторону роста цепи концу π -электроны

образуют карбанион



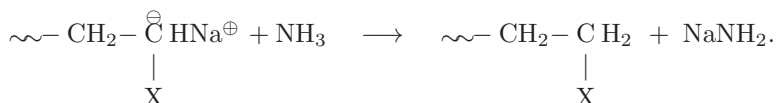
который инициирует рост цепи:



и так далее.

На каждой стадии роста образующиеся карбанионы способны к самостоятельному существованию. Устойчивость промежуточных продуктов объясняет типичную для анионной полимеризации безобрывность процесса.

Цепь может оборваться за счет взаимодействия растущего карбаниона с протоном молекулы растворителя (если реакция происходит в растворе) или мономера:

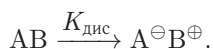


Характерно, что реакция обрыва не является неизбежной стадией, а лишь обладает некоторой вероятностью. В ряде случаев, когда реакционная система не содержит примесей и/или специально введенных веществ, способных оборвать растущие макроанионы, полимеризация идет до полного исчерпания молекул мономера, а карбанионы на концах цепей остаются потенциально активными. Цепи остаются «живыми». При добавлении новой порции мономера реакция полимеризации будет вновь продолжаться до полного исчерпания молекул мономера. Это свойство используется для получения блок-сополимеров.

Кинетика анионной полимеризации

Рассмотрим кинетику анионной полимеризации.

Образование ионных пар:



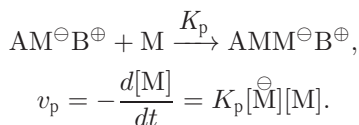
Стадия инициирования роста цепи:



$$v_{\text{ин}} = \frac{d[\overset{\ominus}{\text{M}}]}{dt} = K_{\text{ин}}[\text{AB}][\text{M}],$$

где $[\text{AB}]$ — концентрация катализатора.

Рост цепи:



Интегрируя это уравнение, получим

$$-\int_{[\text{M}_0]}^{[\text{M}]} \frac{d[\text{M}]}{[\text{M}]} = K_{\text{p}}[\overset{\ominus}{\text{M}}] \int_0^t dt,$$

$$\ln \frac{[\text{M}]}{[\text{M}_0]} = -K_{\text{p}}t$$

и

$$[\text{M}] = [\text{M}_0] \exp(-K_{\text{p}}t).$$

Если обрыв цепи происходит по схеме передачи активного центра на растворитель:



то

$$v_{\text{пер}} = -\frac{d[\overset{\ominus}{\text{M}}]}{dt} = K_{\text{пер}}[\text{M}^{\ominus}][\text{HP}].$$

Согласно принципу стационарности

$$K_{\text{ин}}[\text{AB}][\text{M}] = K_{\text{пер}}[\text{M}^{\ominus}][\text{HP}],$$

$$[\overset{\ominus}{\text{M}}] = \frac{K_{\text{ин}}[\text{AB}][\text{M}]}{K_{\text{пер}}[\text{HP}]},$$

тогда

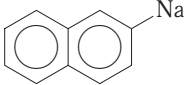
$$v_{\text{p}} = K \frac{[\text{AB}][\text{M}]^2}{[\text{HP}]},$$

где

$$K = \frac{K_{\text{p}}K_{\text{ин}}}{K_{\text{пер}}}.$$

Скорости реакции роста имеют значения в широких пределах: от долей минуты до нескольких часов в зависимости от природы мономера, катализатора и растворителя (табл. 6).

Таблица 6
Константы скорости роста цепи при анионной полимеризации [9–12]

Мономер	Катализатор	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K_p, \text{л/моль}\cdot\text{с}$
Стирол		Диоксан	25	5
		Тетрагидрофуран	25	600
		1, 2 – Диметоксиэтан	25	3800
Изопрен	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	Гексан	60	8,9
		Тетрагидрофуран	60	0,4

Средняя степень полимеризации:

$$\bar{p} = \frac{v_p}{v_{\text{ин}}} = K' \frac{[\text{M}]}{[\text{HP}]},$$

где

$$K' = \frac{K_p}{K_{\text{пер}}}.$$

В случае, когда отсутствует реакция обрыва ($K_{\text{обр}} = 0$) и $K_{\text{ин}} \gg K_p$ (состояние системы — «живые» цепи), скорость роста определяется просто как

$$v_p = K_p[\text{M}][\text{AB}],$$

а средняя степень полимеризации

$$\bar{p} = x \frac{[\text{M}_0]}{[\text{AB}]},$$

где $[\text{M}_0]$ — исходная концентрация мономера.

В режиме «живых» цепей степень полимеризации непрерывно возрастает с увеличением степени конверсии, то есть степени превращения мономера в полимер (рис. 9), что ведет к полимеру с узким молекулярно-массовым распределением.

Для механизма роста «живых» цепей характерно, что:

- все молекулы инициатора (катализатора) диссоциируют одновременно,
- образовавшиеся анионы практически одновременно начинают рост цепей,
- все активные центры имеют одинаковую активность по отношению к мономеру, и мономер равномерно распределяется между растущими анионами.

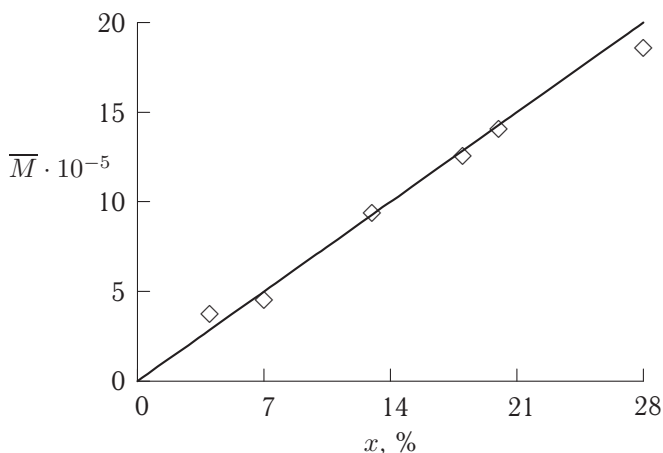


Рис. 9

Зависимость молекулярной массы от степени конверсии при полимеризации изопрена в гексане под влиянием бутиллития [8]

Значительное влияние на скорость анионной полимеризации оказывает природа иона щелочного металла: замечено, что скорость роста цепи возрастает с увеличением радиуса катиона; предполагают, что это связано с уменьшением его сольватирующей способности.

Кроме того, природа щелочного металла определяет структуру полимера. Наибольший координирующий эффект достигается при использовании в качестве катализатора соединений лития. Так, при полимеризации изопрена в присутствии бутиллития образуется полимер с содержанием 93–94% 1,4-*цис* звеньев в макромолекуле. Именно такая структура характерна для натурального каучука. Остальные щелочные металлы приводят к совершенно иному строению полимера: около 50% 1,4-*транс* звеньев.

Практическое использование анионной полимеризации затрудняется чрезвычайно большой чувствительностью анионных систем к ничтожным примесям различных веществ, разрушающих активные центры (вода, спирты и т. п.). Целесообразность дальнейшего расширения круга технологических процессов на основе анионной полимеризации определяется специфическими свойствами образующихся полимеров (блок-сополимеры и т. п.), а также возможностью осуществления непрерывных процессов с высокой производительностью.

Таким образом, характерными свойствами ионной полимеризации являются:

- гетеролитический разрыв связей в мономере под влиянием катализаторов;
- катализатор не ограничивается только участием в реакциях иницирования, а влияет на реакции роста и обрыва цепи, участвует в реакциях передачи;
- энергия активации довольно низка, поэтому процесс может протекать с достаточно высокой (иногда взрывной) скоростью даже при низкой температуре;

- реакционная способность активных центров зависит от свойств реакционной среды и сольватирующей способности растворителя, если полимеризация проходит в растворе;
- чаще всего реакции ограничения роста цепи рассматриваются как акты передачи, а не как кинетический обрыв, поэтому для ряда систем реакции обрыва и передачи цепи отсутствуют: образуются так называемые «живые» цепи, которые после завершения полимеризации сохраняют свои активные центры и способны к дальнейшему росту при добавлении новой порции мономера;
- в зависимости от характера катализатора и в соответствии с зарядом образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию;
- уменьшение полимолекулярности в ходе полимеризации;
- постоянство числа активных полимерных цепей.

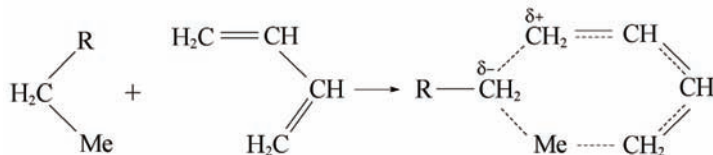
1.1.3. Координационная полимеризация

Полиэтилен, полипропилен, полиизопрен, полибутадиен

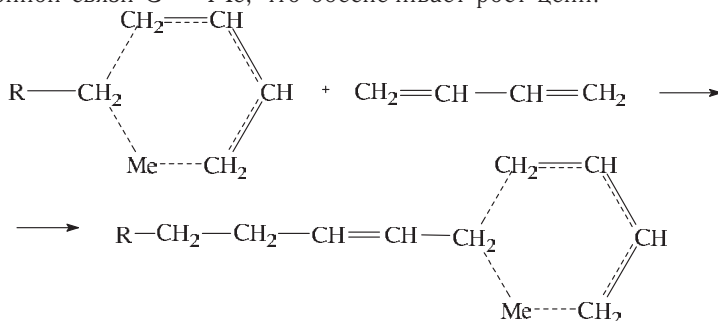
В координационной полимеризации стадии разрыва связей в мономере предшествует возникновение координационного комплекса мономер-катализатор.

Координационная полимеризация катализируется металлоорганическими соединениями и применяется в основном для диеновых мономеров и олефинов.

Первая стадия координационной полимеризации заключается в образовании координационного комплекса молекулы мономера и металлоорганического соединения:



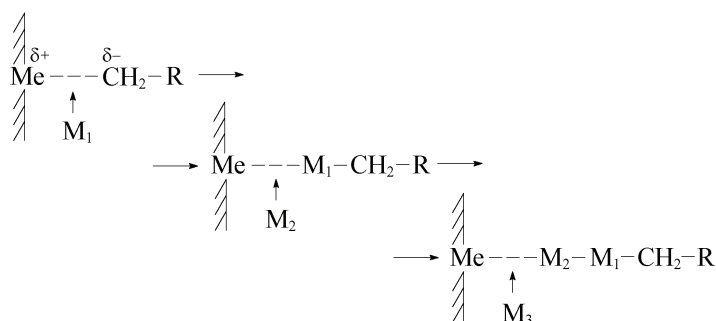
где Me — металл переменной валентности: Ti, Cr, Mo, Ni, V или Rh. При образовании комплекса мономер-катализатор существенную роль играет координационная связь между углеродным атомом мономера и атомом металла катализатора, которая действует как активный центр, приводящий к началу роста полимерной цепи. Очередная присоединяющаяся молекула мономера встраивается в активный центр по координационной связи C- -Me, что обеспечивает рост цепи:



и так далее.

Часто при координационной полимеризации активный комплекс является гетерогенным: ион металла находится в твердой фазе, а карбанион алкильной группы —

в растворе. Очередная молекула мономера внедряется между ионом металла и карбанионом, в результате чего полимерная цепочка растет от поверхности твердого катализатора. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, процесс называют *полимеризацией внедрения*.

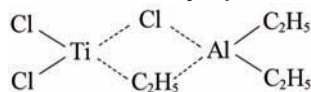


и так далее.

Особенность координационной полимеризации состоит в особом пространственном расположении карбаниона и противоиона металла, которое зависит от полярности связи металл-углерод и от полярности растворителя. Специфическое пространственное расположение внедряющегося мономерного звена оказывает стереорегулирующее действие на образующуюся макромолекулу. При соответствующем подборе систем катализатор-растворитель можно получать *стереорегулярные* полимеры.

Различают *изотактические* и *синдиотактические* стереорегулярные полимеры. В изотактических полимерах (рис. 10а) все заместители находятся по одну сторону от плоскости углеродного остова макромолекулы, и порядок расположения этих групп в элементарных звеньях одинаков при каждом втором атоме углерода. В синдиотактических полимерах (рис. 10б) заместители чередуются по разные стороны от плоскости основной цепи в строго регулярной последовательности. Полимеры, у которых заместители расположены в пространстве нерегулярно, называют *атактическими* (рис. 10в).

К. Циглер и Дж. Натта предложили использовать двухкомпонентные каталитические системы, состоящие из собственно катализатора (галоидного производного переходных металлов IV–VIII групп с переменной валентностью) и сокатализатора (металлоорганического соединения типа алкилов, арилов, гидридов металлов I–IV групп). Чаще всего используют триэтилалюминий $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ и диэтилалюминийхлорид $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ в комбинации с TiCl_3 или TiCl_4 , где алкильные производные алюминия выступают в качестве акцепторов, а галогениды титана — доноров электронов, в результате чего образуются координационные комплексы:



Варьирование компонентов катализатора позволяет синтезировать стереорегулярные полимеры различного строения, например, изо- и синдиотактический полипропилен, 1,2-полибутадиен, 1,2- и 3,4-полиизопрен. При полимеризации диеновых углеводородов возможен синтез регулярных полимеров, построенных полностью из 1,4-*цис*

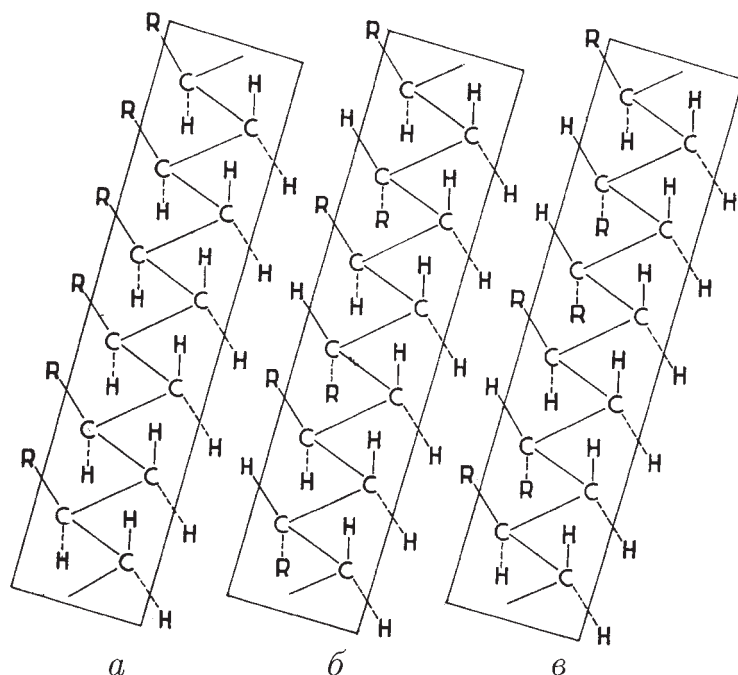


Рис. 10

Изотактические (а), синдиотактические (б) и атактические (в) полимеры [9]

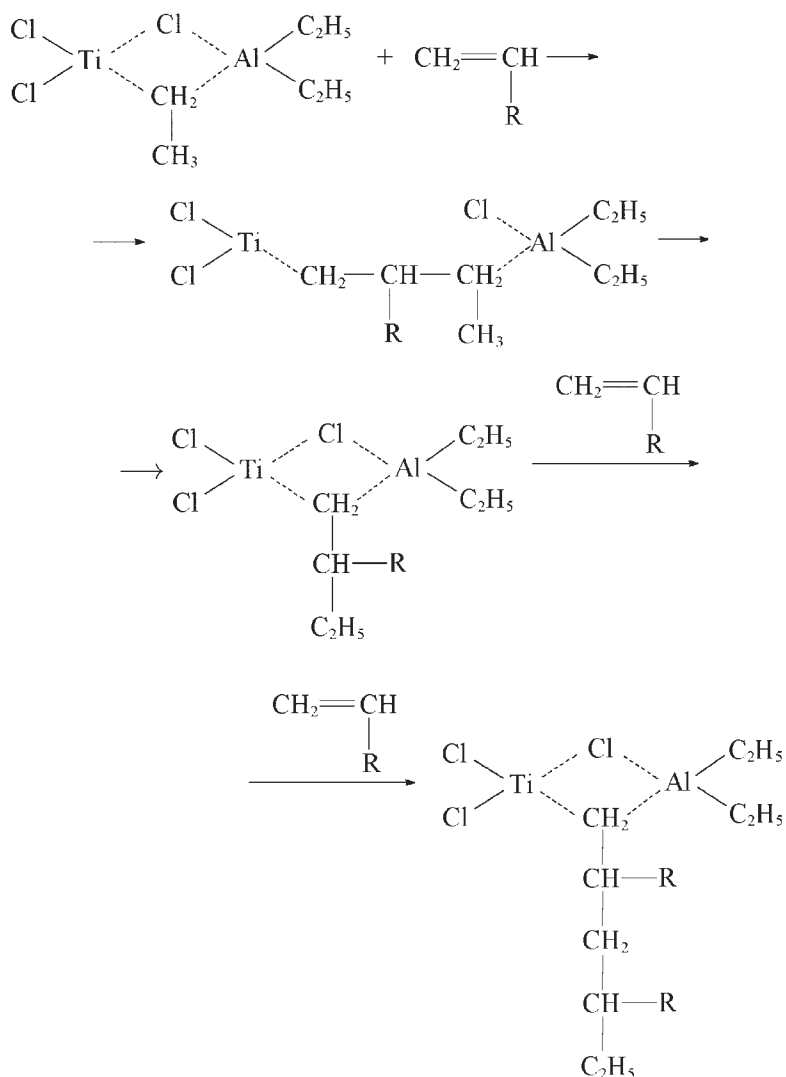
или 1,4-*транс* звеньев. Таким образом, для катализаторов Циглера—Натта характерно сочетание высокой эффективности со стереоспецифичностью.

Практическое применение получили гомогенные и гетерогенные катализаторы Циглера—Натта. В первом случае растворителями служат в основном инертные углеводороды (бензин, толуол, циклогексан, бензол, гептан и др.). Эффект стереоспецифичности катализаторов Циглера—Натта в сильной степени зависит от структуры кристаллической решетки соли. Так, синтез изотактических поли- α -олефинов проводят с α -модификацией TiCl_3 в то время как с β -модификацией образуются атактические полимеры.

Область стереоспецифической полимеризации на основе катализаторов Циглера—Натта остается предметом интенсивных исследований. Число новых комбинаций катализатора и сокатализатора непрерывно возрастает. Практические достижения в этой области опережают развитие теории стереоспецифической полимеризации.

Построение макромолекулы происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера проходит через стадию образования π -комплекса, в котором двойная связь мономера выполняет функцию донора, а переходный металл катализатора — функцию акцептора электронов. Благодаря наличию неспаренных d -электронов, переходные металлы являются акцепторами электронов и с электронодонорными веществами образуют комплексные соединения с высоким координационным числом. Органические молекулы с π -электронной связью служат

лигандами в координационных комплексах. Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостичной связи $\text{Me}-\text{C}$, что облегчает внедрение мономера. Реакция протекает по схеме

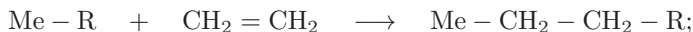


и так далее.

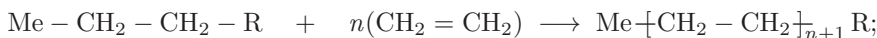
Роль алюминия в титан-алюминиевых комплексах сводится к стабилизации малоустойчивых связей $\text{Ti}-\text{C}$ и, следовательно, к созданию и сохранению необходимой концентрации активных центров в течение длительного времени.

Для координационной полимеризации характерны обычные стадии:

иницирование

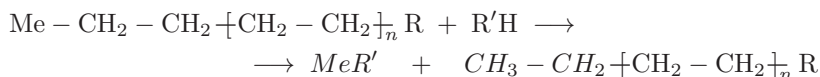


рост цепи



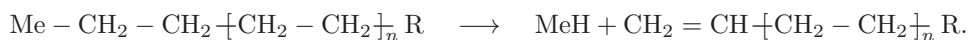
обрыв цепи:

соединение с подвижным атомом водорода



обрыв цепи:

внутренняя передача



Кинетика полимеризации в присутствии катализаторов Циглера—Натта сложна и зависит от природы каталитической системы, мономера и растворителя. Скорость процесса чаще всего пропорциональна концентрации катализатора и мономера. Константы скорости роста цепи могут достигать 10^4 – 10^6 л/моль·с. Скорость полимеризации во времени обычно уменьшается из-за постепенного восстановления переходного металла. Для гетерогенных каталитических систем кинетика полимеризации в значительной степени зависит от степени дисперсности катализатора.

В последнее время широкое распространение получило модифицирование катализаторов Циглера—Натта с целью увеличения их эффективности, стереоспецифичности и регулирования молекулярной массы образующихся полимеров. В качестве модификаторов используют органические основания и кислоты Льюиса, спирты, некоторые соединения переходных металлов и др.

Например, при полимеризации винилхлорида, акрилонитрила и метилметакрилата применяют каталитические системы: $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ + ацетонитрил, $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ + тетрагидрофуран.

Наряду с катализаторами Циглера—Натта для проведения координационной полимеризации используют также соединения металлов VIII группы (хлориды рутения, родия, палладия, кремнефторид кобальта и др.), а также оксиды тяжелых металлов (чаще всего хрома или молибдена). Такие катализаторы менее активны, требуют более высокой температуры полимеризации и приводят к меньшей длине цепи.

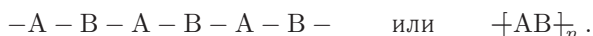
1.1.4. Цепная сополимеризация

Сополимеризация — процесс совместной полимеризации двух или большего числа различных мономеров. В состав молекулярной цепи сополимера входят различные звенья исходных мономеров. Различают четыре типа сополимеров.

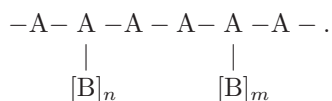
Статистические сополимеры характеризуются произвольным распределением звеньев исходных сомономеров (А и В) по длине макромолекулы:



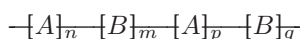
Чередующиеся сополимеры характеризуются строго регулярным чередованием звеньев по цепи:



Строение *привитого* сополимера, синтезированного прививкой к цепи полимера $\left[A\right]_n$ цепей мономера В, можно представить следующим образом:

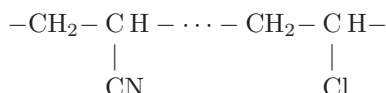


Макромолекулы *блок-сополимеров* построены из химически связанных последовательных блоков звеньев, образованных каждым из сомономеров:



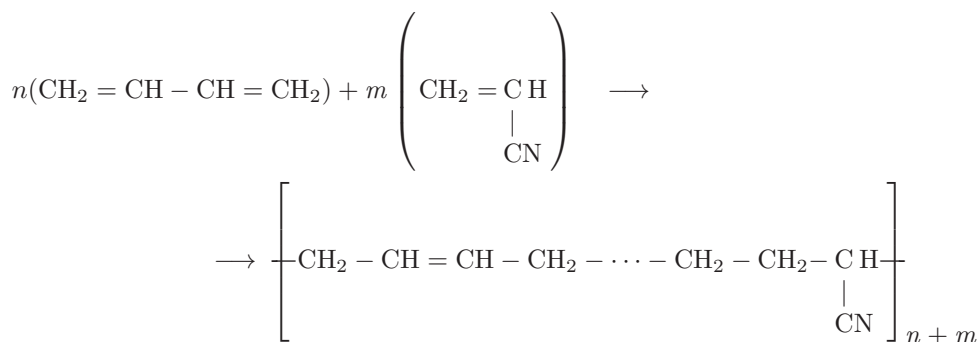
Блок-сополимеры могут содержать более двух блоков различных типов.

Сополимеризация позволяет в широких пределах варьировать составы сополимеров, а следовательно, и их физико-механические и химические свойства. Например, сополимер акрилонитрила и винилхлорида

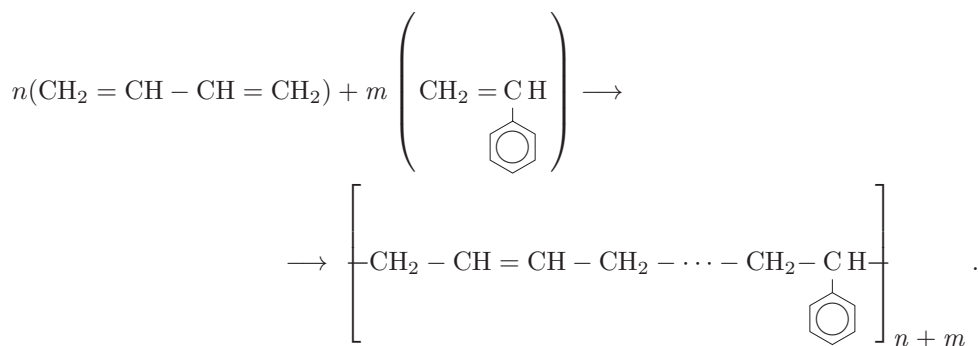


хорошо растворим в ацетоне, тогда как полиакрилонитрил и поливинилхлорид растворимы только в высококипящих или малодоступных растворителях. Сополимеризация этилена и пропилена на катализаторах Циглера—Натта приводит к образованию сополимера с высокоэластическими свойствами в *широком* температурном интервале, тогда как *гомополимеры* этилена и пропилена, полученные на подобных каталитических системах, как правило, имеют высокую степень кристалличности.

Сополимеризация широко используется в производстве синтетического каучука, например, бутадиен-нитрильного



и бутадиен-стирольного

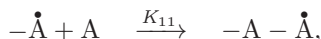


Широкое промышленное применение нашел процесс получения *ударопрочных* пластиков АБС — тройных сополимеров *акрилонитрила, бутадиена и стирола*.

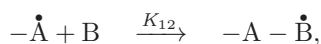
Чаще всего цепная сополимеризация проводится по радикальному механизму, реже — по ионному. Как и *гомополимеризация*, сополимеризация включает иницирование, рост, обрыв и передачу цепи. Однако участие в сополимеризации различных мономеров и свободных радикалов, взаимодействие которых происходит с различной скоростью, усложняет кинетику полимеризации, влияет на состав и свойства сополимеров. Существенное значение имеет относительная реакционная способность мономеров, от которой зависит степень неоднородности сополимера, характер распределения звеньев каждого из мономеров в среднестатистической макромолекуле сополимера.

При сополимеризации, например, двух мономеров (обозначим их А (1) и В (2)) на первой стадии происходит иницирование двух типов цепей, несущих на конце активное звено либо первого, либо второго типа. На стадии роста цепи одновременно могут происходить четыре типа присоединения: $-\dot{\text{A}} + \text{A}$, $-\dot{\text{A}} + \text{B}$, $-\dot{\text{B}} + \text{A}$ и $-\dot{\text{B}} + \text{B}$. Предполагается, что реакционная способность растущих цепей зависит *только* от природы концевой звена, несущего активный центр, и не зависит от числа и типа ранее присоединившихся мономерных звеньев (принцип Флори), то есть система характеризуется четырьмя константами роста цепи (по одной на каждый тип присоединения):

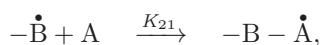
реакция роста типа 11 (здесь и далее цифры в индексах относятся к мономеру А (1) и В (2))



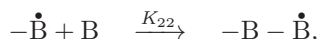
реакция роста типа 12



реакция роста типа 21



реакция роста типа 22



и каждая константа наряду с концентрациями мономеров определяет скорость соответствующей реакции:

$$v_{11} = K_{11}[\dot{A}][A],$$

$$v_{12} = K_{12}[\dot{A}][B],$$

$$v_{21} = K_{21}[\dot{B}][A],$$

$$v_{22} = K_{22}[\dot{B}][B].$$

В соответствии с этой схемой для скорости расхода мономеров справедливы уравнения

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_{11}[\dot{A}][A] + K_{21}[\dot{B}][A],$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = K_{12}[\dot{A}][B] + K_{22}[\dot{B}][B].$$

Для получения относительного расхода мономера А по мономеру В исключим время из этих уравнений:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{K_{11}[\dot{A}][A] + K_{21}[\dot{B}][A]}{K_{12}[\dot{A}][B] + K_{22}[\dot{B}][B]}.$$

Здесь целесообразно оставить только [А] и [В], а $[\dot{A}]$ и $[\dot{B}]$, которые трудно определить экспериментально, исключить. Наиболее важным с точки зрения формирования именно *сополимера* являются реакции роста АВ и ВА. Если $v_{12} = v_{21}$, то именно такое состояние сополимеризующейся системы называется стационарным и описывается равенством

$$K_{12}[\dot{A}][B] = K_{21}[\dot{B}][A],$$

откуда

$$[\dot{A}] = \frac{K_{21}}{K_{12}} \frac{[\dot{B}]}{[B]} [A].$$

Последнее уравнение позволяет вычислить $[\dot{A}]$ или $[\dot{B}]$:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{K_{11}K_{21}[A]/K_{12}[B] + K_{21}}{K_{22} + K_{21}[A]/[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{K_{11}K_{21}[A] + K_{12}K_{21}[B]}{K_{22}K_{12}[B] + K_{21}K_{12}[A]}.$$

Поделив числитель и знаменатель на $K_{12}K_{21}$, получим

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]}$$

(уравнение состава сополимера Майо), где отношения констант скоростей присоединения к радикалам роста «своего» и «чужого» мономеров $r_1 = K_{11}/K_{12}$ и $r_2 = K_{22}/K_{21}$ называются *константами сополимеризации*, представляя относительные активности мономеров. При небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, принимают

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{m_A}{m_B},$$

где m_A и m_B — концентрации звеньев А и В в сополимере.

Таким образом, брутто-состав сополимера, образующегося в любой момент времени, зависит от текущего относительного состава мономерной смеси ($[A]/[B]$), а также от констант сополимеризации мономеров. Впрочем, гораздо важнее знать брутто-состав готового продукта, то есть интегрировать уравнение Майо. Следует отметить, что параметры r_1 и r_2 для любой пары мономеров определяются природой этих мономеров и температурой и практически не зависят от природы растворителя, инициатора и агента передачи цепи.

По уравнению Майо строят кривые состава сополимера, вид которых определяется константами r_1 и r_2 (рис. 11). Согласно экспериментальным данным, произведение констант сополимеризации никогда не превышает единицу. Возможны их различные комбинации.

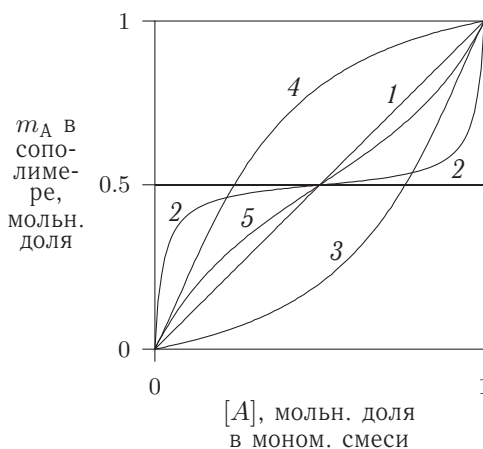


Рис. 11

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров для статистической сополимеризации мономеров А и В:

- 1 — $r_1 = r_2 = 1$; 2 — $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$; 3 — $r_1 < 1$, $r_2 > 1$;
4 — $r_1 > 1$, $r_2 < 1$; 5 — $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ [10]

Сополимеризация называется *идеальной*, если радикалы обоих мономеров обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к молекулам того и другого мономера, то есть $r_1 = r_2 = 1$. В этом случае состав сополимера идентичен составу мономерной смеси (прямая 1), а звенья в цепи сополимера будут распределены равномерно-статистически.

Если радикал каждого мономера реагирует преимущественно с молекулой *другого* мономера, то сополимеризация называется *чередующейся*, то есть $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$. В этом случае реакции типа АА и ВВ маловероятны, доминируют же реакции типа АВ и ВА. Для чередующейся сополимеризации характерно строгое чередование мономерных звеньев и образуется сополимер состава 1:1 (кривая 2).

Кроме двух крайних случаев, есть случаи промежуточные. Если $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$ (кривая 3), то вероятность вхождения мономера В в цепь сополимера выше, чем та же вероятность для мономера А при любом активном центре и, следовательно, сополимер обогащается звеньями типа В, до его полного расхода.

Кривая 4 отражает состав сополимера с $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$.

Для случая $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ перекрестные реакции роста типа АВ и ВА *доминируют* над реакциями роста гомополимерной цепи типа АА и ВВ. Наблюдается более или менее близкое соответствие составов сополимера и исходной смеси мономеров (кривая 5), причем в одной точке составы полностью совпадут. Эта точка соответствует условию *азеотропной* смеси:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}.$$

На кинетических закономерностях ионной сополимеризации останавливаться не будем, отметив, что в зависимости от механизма полимеризации одна и та же пара сомономеров будет давать совершенно разные по составу сополимеры (табл. 7).

Таблица 7

Состав сополимера, образующегося при сополимеризации эквимольной смеси стирола и метилметакрилата в зависимости от механизма сополимеризации [13]

Механизм сополимеризации	Содержание в сополимере, %	
	стирола	метилметакрилата
Радикальный	49	51
Катионный	99	1
Анионный	1	99

1.1.5. Способы проведения цепной полимеризации

Существует ряд факторов (природа мономера, механизм полимеризации, тип выбранного инициатора и физическое состояние образующегося полимера), которые определяют физико-химические условия проведения полимеризации.

Полимеризация в массе (блоке)

Полиметилметакрилаты (прозрачное листовое органическое стекло), полистирол, поливинилацетат, полиэтилен

При полимеризации в массе в мономере растворяют инициатор и агент передачи цепи (если последний необходим для регулирования молекулярной массы полимера). Реакционная масса представляет собой гомогенную (однородную) систему, которую нагревают либо облучают для инициирования полимеризации. Готовый полимер имеет форму сосуда, в котором проводили процесс (блок, стержень, трубка).

Метод отличается простотой: изделия практически не содержат загрязнений и не требуют дальнейшей переработки.

К недостаткам способа можно отнести низкую теплопроводность реакционной массы, обусловленную высокой (и все возрастающей) вязкостью системы. Это приводит к местным перегревам, что способствует ускорению реакции передачи цепи на полимер и снижению степени полимеризации, локальному проявлению гелевого эффекта. Полимеризация различных слоев мономера происходит при разной температуре, при этом увеличивается полимолекулярность полимера. Давление паров перегретого мономера внутри блока создает внутренние напряжения, что ведет к неоднородности блока по физико-механическим свойствам, ухудшению эксплуатационных свойств и сокращению долговечности изделия.

Частично эти недостатки смягчают применением «слабых» ингибиторов для ведения полимеризации с небольшой скоростью.

Полимеризация в растворе

Стереорегулярные эластомеры (цис-1,4-полиизопрен и полибутадиен), блок-сополимеры бутадиена и стирола, полиэтилен высокой плотности, стереорегулярный полипропилен, сополимеры этилена и пропилена, некоторые виды полистирола, полиметилметакрилата

Способ полимеризации в растворе получил широкое распространение при синтезе полимеров по *ионному* механизму. Мономер и агент передачи цепи (если он необходим) растворяют в подходящем инертном растворителе. В нем же растворяют либо диспергируют инициаторы и катализаторы. Различают два варианта этого способа проведения полимеризации: 1) мономер и полимер растворимы в растворителе; 2) растворим только мономер, а полимер выпадает в осадок.

В первом случае конечным продуктом является раствор полимера, который может быть непосредственно применен как лак, клей, адгезив и тому подобные материалы или подвергнут химической переработке в растворенном состоянии. Из-за легкого протекания реакции передачи цепи на растворитель чаще всего образуются сравнительно низкомолекулярные продукты. Второй вариант дает более высокомолекулярные полимеры.

При полимеризации в растворе существенно облегчается отвод тепла из реакционной массы, перемешивание и транспортировка продуктов реакции, вследствие чего уменьшается полимолекулярность полимеров.

К недостаткам способа относят необходимость очистки и регенерации органических растворителей, что сопряжено с дополнительными затратами. Применение органических растворителей в значительных количествах всегда нежелательно с экологической точки зрения.

Суспензионная полимеризация

Полистирол, сополимер полистирола и дивинилбензола (для ионообменных смол), поливинилацетат

Суспензионная полимеризация применяется чаще всего для водонерастворимых мономеров, которые диспергируют в воде в виде мелких капель (диаметром от $\sim 0,1$ до ~ 5 мм), стабилизированных от коалесценции (слипания) водорастворимыми полимерами, поверхностно-активными веществами (ПАВ) в условиях перемешивания. Размер образующихся капель мономера зависит от концентрации мономера, типа и концентрации стабилизатора, скорости и способа перемешивания реакционной смеси. Инициатор обычно растворяют в мономере (до диспергирования), и полимеризация протекает *внутри* капель с образованием шарообразных частиц (гранул полимера), легко оседающих после прекращения перемешивания. Контроль длины кинетических цепей осуществляется относительно просто, поскольку каждая капля мономера изолирована от других и их можно рассматривать как отдельные микроблочные реакторы, вследствие чего полимер имеет довольно узкое молекулярно-массовое распределение (см. гл. 3). Из-за малой удельной поверхности гранул и слабых сил адсорбции стабилизатор легко отмывается и практически отсутствует в готовом полимере. Использование воды в качестве среды очень экономично и, кроме того, водная фаза служит эффективным переносчиком тепла.

Благодаря отсутствию больших количеств органических растворителей улучшается экологическая обстановка производства.

Эмульсионная полимеризация

Латексные полимеры (резиновые смеси, водные краски, формование волокна тефлон, пропитки, клеи)

Большую часть промышленных полимеров в настоящее время получают эмульсионной полимеризацией. Мономер диспергируют в водной фазе в виде эмульсии, которую стабилизируют эмульгаторами или ПАВ. Как правило, последние молекулярно растворимы в воде до некоторой концентрации (так называемой критической концентрации мицеллообразования — ККМ). При концентрации ПАВ выше ККМ образуются молекулярные агрегаты, называемые *мицеллами*. Молекулы ПАВ состоят из двух частей, неполярной углеводородной (гидрофобной) и полярной типа $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ (гидрофильной). При образовании мицелл в воде углеводородные цепи обращены внутрь частиц, а полярные группы — наружу.

Благодаря близкому расположению углеводородных концов молекул эмульгатора внутренняя часть мицелл имеет повышенный гидрофобный характер, что способствует проникновению внутрь мицелл молекул мономера. Образующаяся при перемешивании реакционной массы эмульсия является сложной системой: молекулярный раствор эмульгатора в воде представляет собой непрерывную фазу, в которой диспергированы мономерные капли и мицеллы с мономером внутри (см. рис. 12).

И суспензионные, и эмульсионные системы содержат капли мономера, однако различие между ними состоит в том, что эмульсионные системы содержат *мицеллы*,

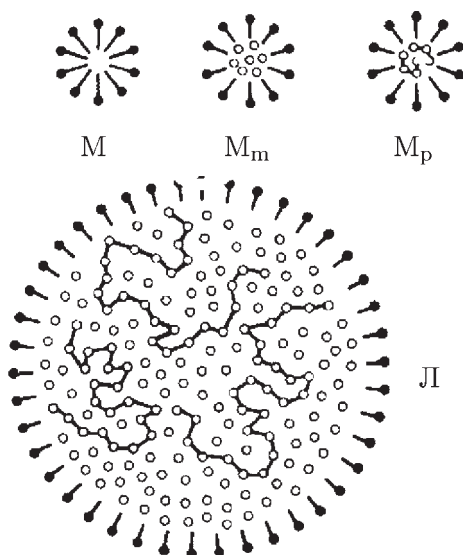


Рис. 12

Схема эмульсионной полимеризации: M — мицелла ПАВ; M_m — мицелла с мономером;

M_p — мицелла, содержащая растущую макромолекулярную цепь;

L — латексные частицы с мономером и полимерными цепями;

«—» — неполярная часть ПАВ; • — полярная группа ПАВ; ○ — молекула мономера или мономерное звено в цепи макромолекулы [11]

внутри которых находится мономер. Если эмульгатор добавлен в концентрации меньшей, чем ККМ, то система аналогична суспензионной. Полимеризация начинается с поверхности мицелл, а затем переходит в их внутреннюю часть. По мере того, как в ходе реакции мономер внутри мицелл расходуется, дополнительные его порции диффундируют внутрь мицелл из мономерных капель, присутствующих в водной фазе. Таким образом, мономерные капли служат резервуарами, из которых мономер диффундирует в мицеллы или полимерные частицы, так как скорость полимеризации в каплях намного ниже. В результате реакции образуются мелкие частицы полимера, стабилизированные слоем эмульгатора. Такие системы называют *латексами*.

Скорость полимеризации в эмульсии значительно выше, чем в гомогенных системах, соответственно больше и молекулярная масса полимера.

1.2. СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Для реакций ступенчатой полимеризации характерны следующие закономерности:

- образование полимера протекает постепенно, последовательными, независимыми актами по ступенчатому механизму;
- в реакции участвуют в основном соединения с активными функциональными группами и поэтому рост полимерной цепи происходит вследствие взаимодействия *функциональных групп* мономеров;

- полимеризация часто сопровождается выделением низкомолекулярных соединений в качестве побочного продукта реакции.

Различают три разновидности ступенчатой полимеризации: поликонденсацию, полиприсоединение, полимеризацию с раскрытием цикла.

1.2.1. Поликонденсация

Простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиацетали, поликарбамиды, фенопласты, полисилоксаны, полисульфиды, полиимиды

Поликонденсацией называют ступенчатый процесс получения полимеров из би- или полифункциональных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия функциональных групп (ФГ) молекул мономеров друг с другом или с молекулами n -меров (олиго- или полимеров). Реакция сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (воды, галогеноводородов и т. п.) в качестве побочных продуктов реакции.

В качестве мономеров при поликонденсации применяют соединения с такими ФГ, как $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ и др.

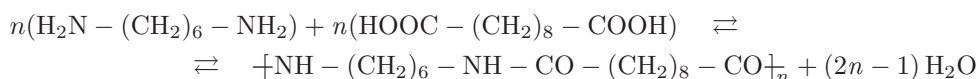
Бифункциональные мономеры подразделяются на три типа, содержащих:

- 1) *различные* ФГ, способные в определенных условиях взаимодействовать друг с другом: оксикарбоновые кислоты $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$, аминокарбоновые кислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ и др.;
- 2) *одинаковые* ФГ, не способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом: диамины $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, дикарбоновые кислоты $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ и др.;
- 3) *одинаковые* ФГ, способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом: гликоли $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ и др.

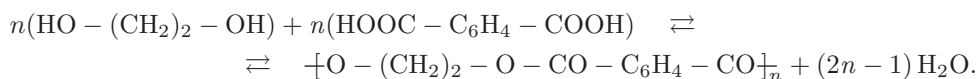
В реакциях *гомополиконденсации* участвуют молекулы одного вида мономера (соединения 1 и 3 типов), например, при синтезе полиамида-6 (ПА-6, капрона) из аминокарбоновой кислоты (цифра указывает на число углеродных атомов в аминокарбоновой кислоте):



В реакциях *гетерополиконденсации* участвуют молекулы двух и более видов мономеров (соединения 2-го типа). Например, при синтезе полиамида-6,10 из диамина и дикарбоновой кислоты (первая цифра в названии полиамида указывает на число углеродных атомов в диамине, вторая — на число углеродных атомов в дикарбоновой кислоте):



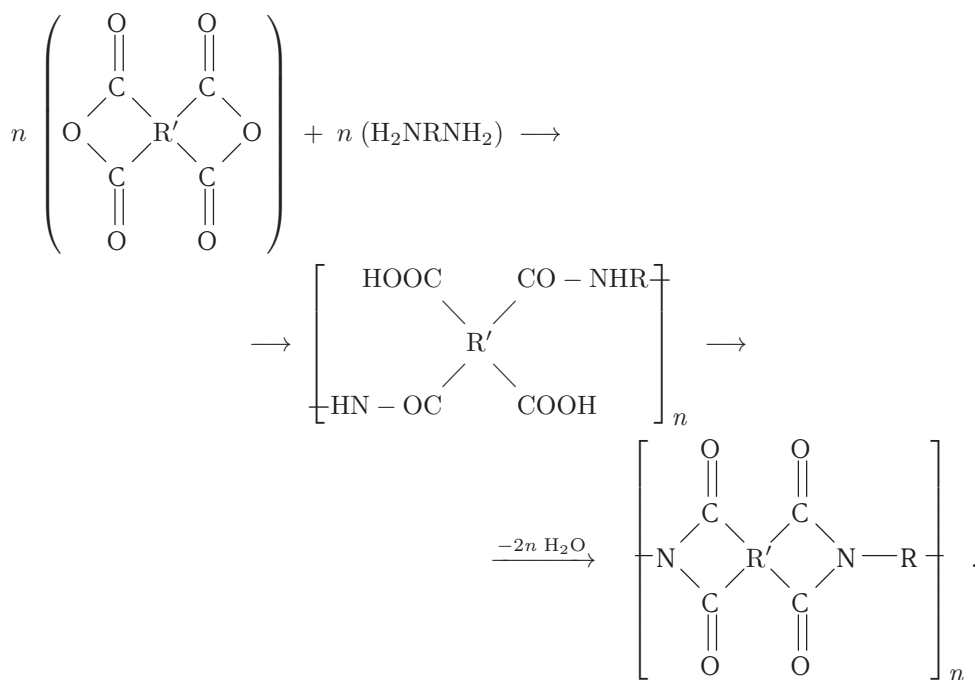
или при синтезе сложного эфира полиэтилентерефталата (лавсана) из этиленгликоля и терефталевой кислоты:



В промышленности полиамиды и сложные полиэфиры используют, главным образом, в производстве синтетических волокон, пленок и пластмасс, обладающих высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, действию бактерий и т.п. Капрон и лавсан используют для изготовления протезно-ортопедических изделий, протезов кровеносных сосудов, лент для пластики связок и сухожилий, хирургических нитей. Полиамидные пластмассы являются хорошими диэлектриками и применяются в электротехнике, машино- и приборостроении для изготовления элементов электрооборудования, подшипников, плат и других деталей.

Полиамидные клеи применяют в космической технике, в приборостроении, в авиационной и электротехнической промышленности для склеивания практически всех металлов и некоторых типов керамики.

Синтез *ароматических полиимидов* осуществляют в две стадии: на первой при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с первичными диаминами получают полиамидокислоту, на второй стадии осуществляют имидизацию полиамидокислоты:

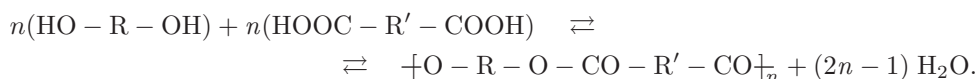


Полиимидные пленки используют в качестве прокладочной и обмоточной изоляции для электрических машин, для изготовления гибких печатных радио- и электронных схем и др. Металлизированная полиимидная пленка применялась в качестве наружной теплоизоляции американских лунных кабелей и костюмов астронавтов.

Различают поликонденсацию неравновесную (необратимую) и равновесную (обратимую). В последнем случае возможно взаимодействие полимера (и олигомеров) с низкомолекулярным продуктом, что приводит к распаду полимерных цепей вплоть

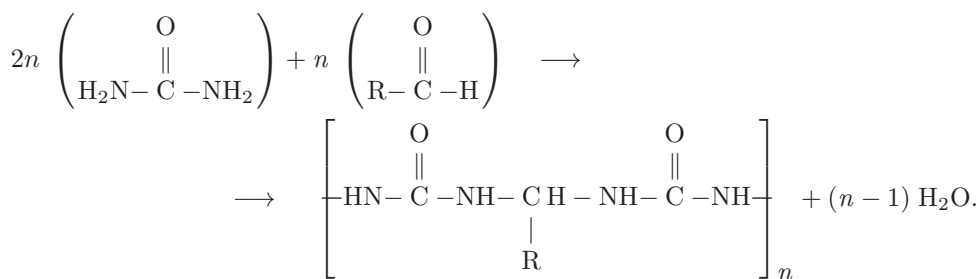
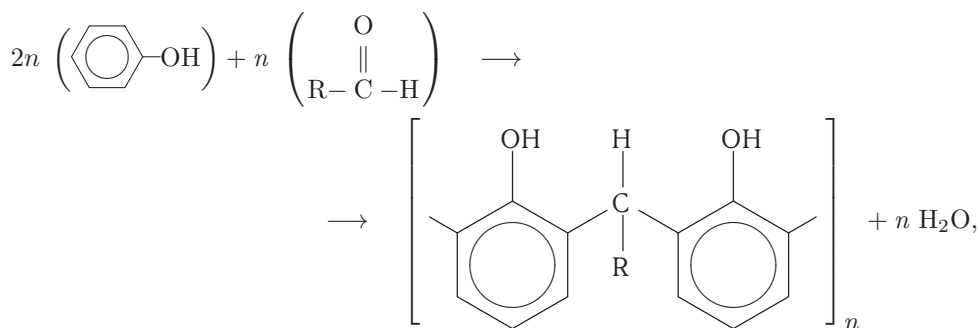
до мономеров. Кинетика реакции в значительной степени определяется степенью ее необратимости.

Примером обратимой поликонденсации служит реакция получения сложных полиэфиров:



Для сдвига такого равновесия в сторону образования полимера необходимо отделение из реакционной среды низкомолекулярного продукта или его химическое связывание.

Примером необратимой поликонденсации служат реакции получения фенолоальдегидных и мочевиноальдегидных полимеров:



Процесс образования макромолекул происходит при взаимодействии функциональных групп мономеров и олигомеров различной длины друг с другом. Прекращение роста макромолекул может произойти из-за дезактивации концевых ФГ в результате действия физических факторов (высокой вязкости системы, выпадения полимера в осадок и т. п.).

Скорость поликонденсации выражают через скорость исчерпания ФГ в процессе реакции:

$$-\frac{d[\text{ФГ}]}{dt},$$

а глубину поликонденсации характеризуют *степенью завершенности* реакции (*конверсией*):

$$x = \frac{[\text{ФГ}]_0 - [\text{ФГ}]}{[\text{ФГ}]_0},$$

где $[\Phi\Gamma]_0$ — исходная концентрация $\Phi\Gamma$ какого-либо одного типа; $[\Phi\Gamma]$ — текущая их концентрация. Таким образом, знаменатель означает начальную (исходную) концентрацию мономера, числитель же выражает уменьшение числа $\Phi\Gamma$ в результате полимеризации. Отсюда следует, что

$$\frac{[\Phi\Gamma]}{[\Phi\Gamma]_0} = 1 - x$$

или

$$[\Phi\Gamma] = [\Phi\Gamma]_0(1 - x).$$

Число образующихся макромолекул пропорционально конечным функциональным группам $[\Phi\Gamma]_{\text{кон}}$. Предельный случай — одна макромолекула, две $\Phi\Gamma_{\text{кон}}$ на ее концах представляют собой ничтожно малую величину, поэтому $[\Phi\Gamma]_{\text{кон}} = 0$ и $x = 1$. А в начале процесса $[\Phi\Gamma] = [\Phi\Gamma]_0$ и $x = 0$.

Кинетика поликонденсации

Анализ кинетики поликонденсации проводят на основе принципа независимой и равной реакционной способности $\Phi\Gamma$: каждая $\Phi\Gamma$ реагирует с другими $\Phi\Gamma$ с теми же кинетическими константами независимо от того, входит ли она в состав мономерной или полимерной молекулы любой степени полимеризации.

Рассмотрим кинетику реакции полиэтерификации дикарбоновой кислоты и диола, взятых в эквимольных количествах, катализируемой сильными кислотами. Примем, что $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = [\Phi\Gamma]$, тогда

$$-\frac{d[\Phi\Gamma]}{dt} = K[\text{COOH}][\text{OH}] = K[\Phi\Gamma]^2,$$

где K — константа скорости поликонденсации.

Разделяем переменные и интегрируем:

$$-\int_{[\Phi\Gamma]_0}^{[\Phi\Gamma]} \frac{d[\Phi\Gamma]}{[\Phi\Gamma]^2} = K \int_0^t dt, \quad \frac{1}{[\Phi\Gamma]} - \frac{1}{[\Phi\Gamma]_0} = Kt.$$

Подставив сюда $[\Phi\Gamma]$ из уравнения, связывающего эту величину с $[\Phi\Gamma]_0$ и x , получим

$$Kt[\Phi\Gamma]_0 = \frac{x}{1-x}. \quad (6)$$

Линейная зависимость $x/(1-x)$ от t подтверждается экспериментально.

Для средней степени полимеризации

$$\bar{p} = \frac{[\Phi\Gamma]_0}{[\Phi\Gamma]}.$$

Выражая отношение функциональных групп через x , получим уравнение Карозерса для необратимой поликонденсации:

$$\bar{p} = \frac{1}{1-x}$$

(рис. 13). Высокомолекулярным считается продукт, если степень конверсии не менее 97%.

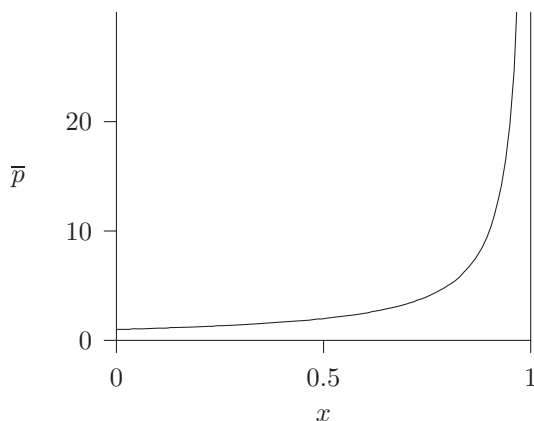


Рис. 13

Зависимость степени полимеризации от степени конверсии для полимера, полученного методом необратимой поликонденсации

Скорость реакций равновесной поликонденсации выражается сложнее, с учетом скоростей обратных реакций, но в начале процесса, когда обратные реакции слабо влияют на концентрации реагентов и продуктов реакции, можно ограничиться уравнением (6). В дальнейшем начинает играть роль степень близости системы к состоянию равновесия.

Степень полимеризации при обратимой поликонденсации определяется выражением

$$\bar{p} \sim \sqrt{\frac{K_{\text{равн}}}{[\text{НМС}]}}$$

где $K_{\text{равн}}$ — константа поликонденсационного равновесия; $[\text{НМС}]$ — равновесная концентрация низкомолекулярного соединения (вывод выражения см. в [12]).

Если сильные кислоты специально не вводят в реакционную среду, то роль катализатора в дополнение к своей обычной функции выполняет дикарбоновая кислота (*самокатализируемая поликонденсация*). В этом случае скорость полиэтерификации

$$-\frac{d[\Phi\Gamma]}{dt} = K_x[\text{COOH}]^2[\text{OH}] = K_x[\Phi\Gamma]^3,$$

где K_x — константа скорости самокатализируемой поликонденсации.

Разделяем переменные и интегрируем:

$$- \int_{[\Phi\Gamma]_0}^{[\Phi\Gamma]} \frac{d[\Phi\Gamma]}{[\Phi\Gamma]^3} = K_x \int_0^t dt,$$

тогда

$$2K_x t = [\Phi\Gamma]^{-2} - [\Phi\Gamma]_0^{-2}.$$

Снова, как и в предыдущем случае, выражаем $[\Phi\Gamma]$ через $[\Phi\Gamma]_0$ и x :

$$2K_x t [\Phi\Gamma]_0^2 = \frac{1}{(1-x)^2} - 1.$$

Данные по поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля при 166°C подтверждают линейность зависимости $(1-x)^{-2}$ от t (рис. 14).

Кинетика обратимой и необратимой поликонденсации существенно различна. Обратимые процессы характеризуются малой скоростью (10^{-5} – 10^{-3} л/моль·с); большими значениями энергии активации (84–168 кДж/моль); они могут быть как экзо-, так и эндотермическими.

Как правило, для необратимой поликонденсации характерны высокие скорости реакции (до 10^5 л/моль·с) с ярко выраженным экзотермическим эффектом при низком значении энергии активации (8–42 кДж/моль).

При поликонденсации двух различных мономеров на степень полимеризации существенное влияние оказывает неэквивалентность функциональных групп. Пусть один из мономеров — в избытке («И»), а другой — в недостатке («Н»). Сополиконденсация протекает до истощения мономера, взятого в недостатке, и на концах образующихся цепей находятся преимущественно $\Phi\Gamma_{\text{И}}$. Это затрудняет дальнейший

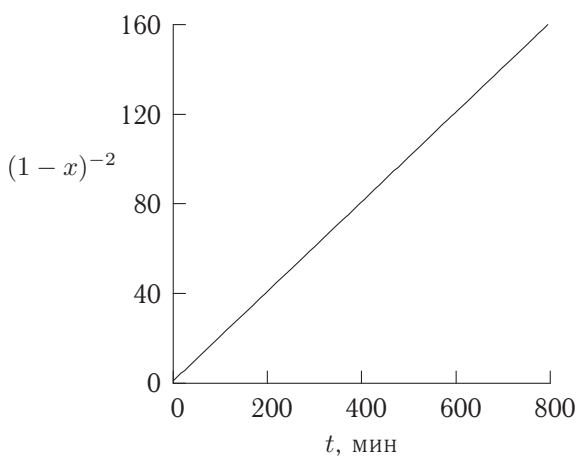
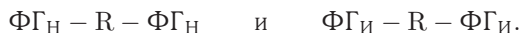


Рис. 14
Кинетика поликонденсации адипиновой кислоты
и этиленгликоля при 166°C [11]

рост цепей (доля столкновений между ФГ различных типов уменьшается). Степень полимеризации при этом уменьшается, что можно оценить количественно.

Пусть каждый из мономеров двух типов Н и И содержит две одинаковые ФГ:



Очевидно, что до начала реакции количество молекул, находящихся в недостатке ($M_\text{Н}$) и в избытке ($M_\text{И}$), равно соответственно

$$M_\text{Н} = \frac{1}{2}[\text{ФГ}_\text{Н}],$$

$$M_\text{И} = \frac{1}{2}[\text{ФГ}_\text{И}]$$

и

$$[\text{R}]_0 = M_\text{И} + M_\text{Н} = \frac{[\text{ФГ}_\text{И}] + [\text{ФГ}_\text{Н}]}{2},$$

где $[\text{R}]_0$ — общее количество молекул мономеров. В процессе поликонденсации молекулы соединяются, уменьшая количество ФГ обоих типов. Конечный продукт — совокупность молекул с различной массой (от мономерных до полимерных), причем на всех их концах располагаются избыточные ФГ (иначе процесс продолжался бы). Обозначим число молекул всех длин (включая мономер) через N , тогда

$$N = M_\text{И} - M_\text{Н} = \frac{[\text{ФГ}_\text{И}] - [\text{ФГ}_\text{Н}]}{2}.$$

Средняя степень полимеризации равна отношению

$$\bar{p} = \frac{[\text{R}]_0}{N} = \frac{[\text{ФГ}_\text{И}] + [\text{ФГ}_\text{Н}]}{[\text{ФГ}_\text{И}] - [\text{ФГ}_\text{Н}]}.$$

При эквимольном соотношении мономеров $\bar{p} \rightarrow \infty$. При избытке одного из мономеров средняя степень полимеризации резко снижается (рис. 15). Из уравнения Карозерса следует, что получение высокомолекулярных соединений методом поликонденсации очень трудно реализовать. Реакцию необходимо проводить до степени завершенности не менее 0,97–0,98 и использовать различные приемы для обеспечения стехиометрических концентраций мономеров.

Повышение температуры ускоряет наступление равновесия, однако в равновесных условиях средняя молекулярная масса полимера выше при более низкой температуре. Поэтому сначала процесс ведут при повышенной температуре (для увеличения скорости), а затем реактор охлаждают.

Из бифункциональных мономеров можно получить лишь линейные полимеры, а из мономеров с большим числом ФГ — сетчатые полимеры с трехмерной структурой (гели, если поликонденсация проходит в среде растворителя). Предположим, что в системе имеется больше двух ФГ, но две ФГ наиболее активны. Существует максимальная (критическая) степень завершенности реакции ($x_\text{кр}$), после которой уже

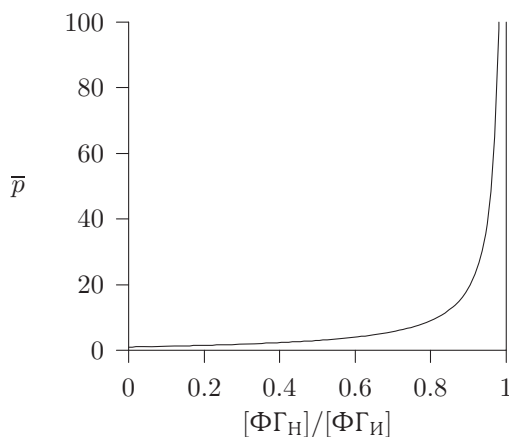


Рис. 15

Зависимость степени полимеризации \bar{P} от соотношения мономеров $x = [\Phi_{\Gamma_H}]/[\Phi_{\Gamma_I}]$

неизбежно использование остальных $\Phi\Gamma$, что ведет к сшивке линейных цепей и гелеобразованию. Карозерс предложил оценивать критическую степень завершенности реакции по формуле

$$x_{\text{кр}} = \frac{2}{f_{\text{ср}}},$$

где $f_{\text{ср}}$ — реальное среднее число $\Phi\Gamma$ на молекулу мономера (дробное число для более чем одного мономера). Вот несколько примеров применения этой формулы:

если $f_{\text{ср}} = 2$, то $x_{\text{кр}} = 1$ — гель не образуется;

если $f_{\text{ср}} = 3$, то $x_{\text{кр}} = 2/3$ — степень конверсии до образования геля — максимум 67%;

если $f_{\text{ср}} = 4$, то $x_{\text{кр}} = 1/2$ — степень конверсии оценивается максимум в 50%.

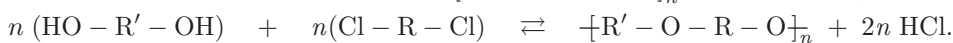
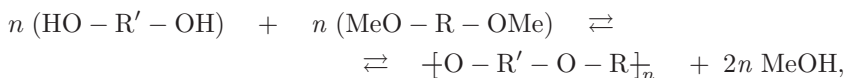
Методом поликонденсации получают следующие крупнотоннажные полимеры.

Простые полиэфиры

а) гомополиконденсация гликолей:

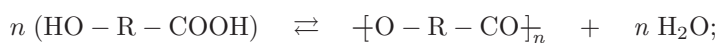


б) гетерополиконденсация гликолей с алкоголями металлов или дихлоралканами:

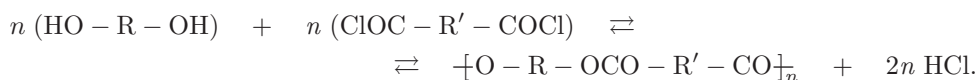
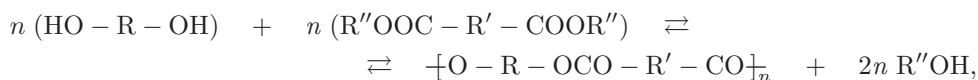
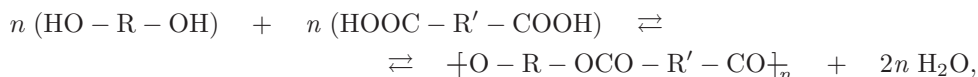


Сложные полиэфиры

а) гомополиконденсация оксикарбоновых кислот:



б) гетерополиконденсация гликолей с дикарбоновыми кислотами, диэфирами дикарбоновых кислот или дихлорангидридами дикарбоновых кислот:

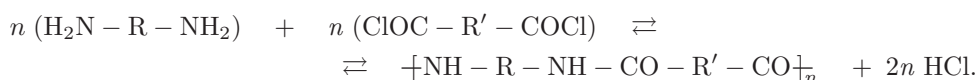
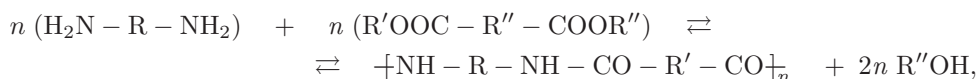
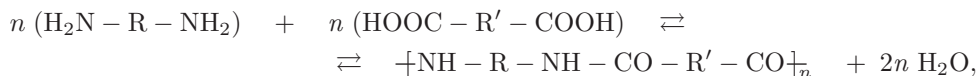


Полиамиды

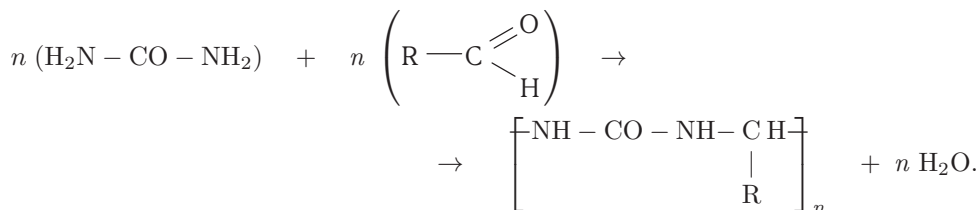
а) гомополиконденсация аминокарбоновых кислот:



б) гетерополиконденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами, диэфирами дикарбоновых кислот или дихлорангидридами дикарбоновых кислот:

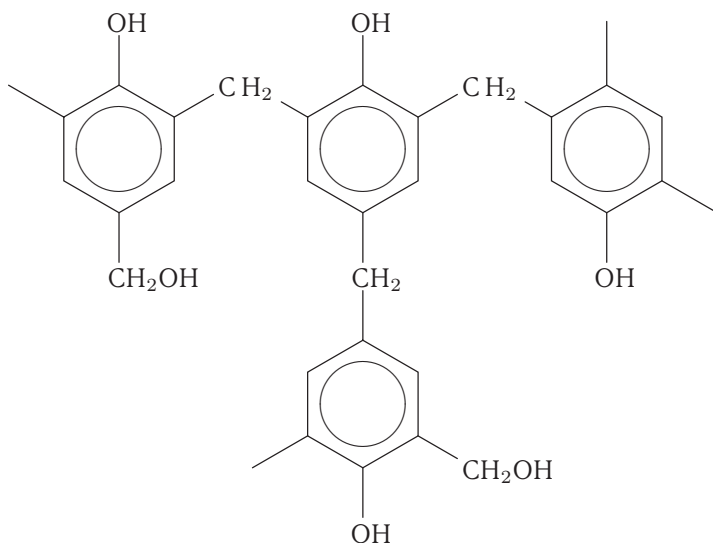


Карбамиды (полимочевины) получают при взаимодействии мочевины с альдегидами:

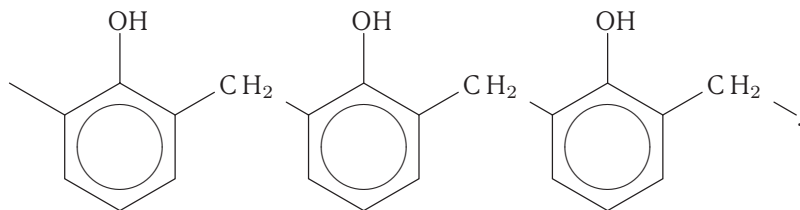


Фенопласты (фенолоальдегидные полимеры) получают при взаимодействии фенола с альдегидами, чаще всего — с формальдегидом. При поликонденсации фенола

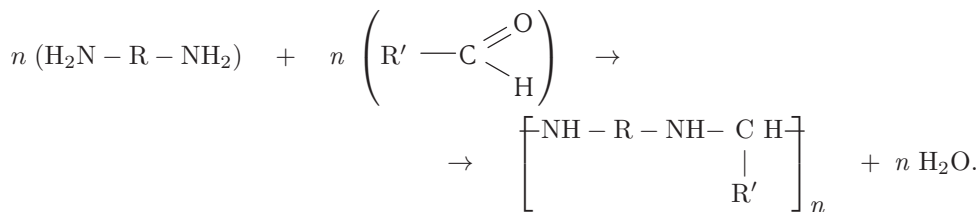
с избытком формальдегида образуются линейные и разветвленные олигомеры фенолоспиртов, называемые *резолами*:



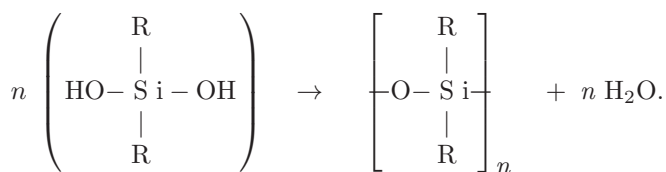
При поликонденсации в кислой среде и молярном избытке фенола образуются олигомеры преимущественно линейного строения, называемые *новолаками*:



Аминопласты (аминоальдегидные полимеры) получают при взаимодействии диаминов с альдегидами:



Полисилоксаны получают гомополиконденсацией силандиолов:



Полисульфиды получают при взаимодействии дихлоралканов с сульфидами металлов:



Итак, в реакции поликонденсации участвуют соединения с числом ФГ *не менее* двух. Только один тип реакции (реакция конденсации) между двумя ФГ обуславливает рост цепи. Образующиеся макромолекулы содержат на концах активные ФГ *обоих* типов и поэтому в любой момент времени остаются активными в отношении дальнейшей реакции. Реакция поликонденсации, как правило, обратима. Элементные составы полимера и мономера в большинстве случаев отличаются вследствие выделения низкомолекулярных соединений. Молекулы мономера исчезают еще на ранних стадиях процесса: в начале реакции образуются олигомеры, которые затем взаимодействуют друг с другом. Молекулярная масса зависит от степени конверсии: высокомолекулярный продукт образуется при высокой степени конверсии.

1.2.2. Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в расплаве

Полиэтилентерефталат (лавсан), нейлон-6 (капрон), полиамид-6,6, полиимиды

Поликонденсацию в расплаве проводят с мономерами, у которых температура плавления ниже температуры разложения. Смесь мономеров длительное время нагревают при температуре, на 10–20°C превышающей температуру плавления образующегося полимера, обычно при 200–400°C. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в токе инертного газа (азота или углекислого газа), а затем, для удаления побочных продуктов реакции, — под вакуумом. Образующийся расплав полимера периодически выгружают из реактора и направляют на дальнейшую переработку. Этот способ чаще всего используют для поликонденсации мономеров с низкой реакционной способностью.

Поликонденсация в расплаве обладает рядом преимуществ: отличается сравнительной простотой технологической схемы, дает высокий выход полимера, позволяет получать полимеры высокой степени чистоты, обеспечивает возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования пленок и волокон. К недостаткам метода следует отнести узкий круг мономеров (только термически устойчивые), а также длительность процесса и использование высокотемпературного оборудования.

Поликонденсация в растворе

Поликарбонаты, полиарилаты, полиэфирные смолы на основе гликолей и ненасыщенных дикарбоновых кислот

Мономеры растворяют в инертном растворителе, который, как правило, служит и для связывания выделяющегося низкомолекулярного продукта. Реакцию проводят при умеренных температурах.

Известно несколько вариантов проведения поликонденсации в растворе:

- мономеры и полимер растворимы в реакционной среде;
- мономеры растворимы в реакционной среде, а образующийся полимер нерастворим и выпадает в осадок;
- мономеры частично (до 50%) растворимы в реакционной среде, в которой полностью растворим образующийся полимер.

Наиболее высокомолекулярные полимеры получают в том случае, когда мономеры и полимер полностью растворимы в реакционной среде.

К преимуществам поликонденсации в растворе следует отнести: возможность проведения процесса в относительно мягких условиях, что исключает деструкцию мономеров и полимера; хороший теплоотвод, что особенно важно для экзотермических реакций; возможность использования растворителя в качестве катализатора реакции; возможность непосредственного использования растворов полимера для изготовления пленок и волокон. К недостаткам этого способа относится необходимость удаления продукта реакции и возврата растворителя в реакционную смесь.

Поликонденсация на границе раздела фаз

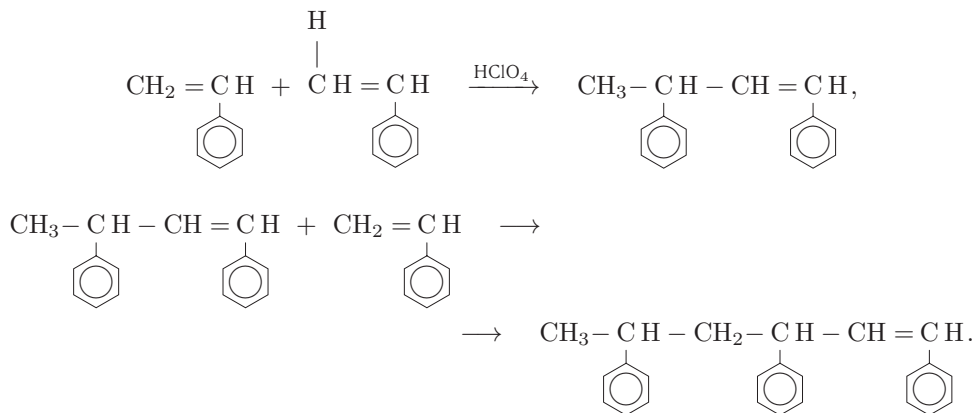
Высокомолекулярные полиэферы, полиамиды, полиуретаны

Один мономер растворяют в воде, другой — в органическом растворителе, два этих раствора быстро и тщательно перемешивают до образования эмульсии. Образование полимера происходит на границе раздела фаз в виде тонкой пленки. Постепенно эмульсия переходит в суспензию. Реакция протекает с большой скоростью.

1.2.3. Полиприсоединение

Полиуретаны, полимочевины, полистирол

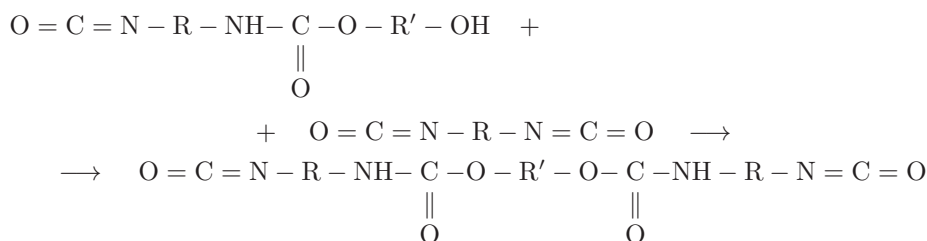
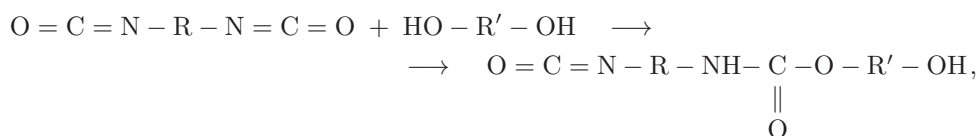
Реакции полиприсоединения осуществляются за счет миграции атомов от одной молекулы мономера к другой или к промежуточному продукту. Например, при полимеризации стирола (в присутствии хлорной кислоты) образование цепи происходит в результате миграции атома водорода от одной молекулы мономера к двойной связи другой молекулы:



Такого рода реакции требуют более высокой энергии активации по сравнению с процессами цепной полимеризации. Рост полимерных цепей происходит постепенно. Промежуточные продукты на всех стадиях реакции, как видно из схемы реакции, содержат двойную связь между концевым и предконцевым углеродными атомами и, следовательно, по своей структуре и реакционной способности подобны исходной мономерной молекуле. Они весьма стабильны и могут быть выделены из реакционной смеси.

В реакциях полиприсоединения низкомолекулярные соединения не выделяются, и составы полимера и исходных мономеров идентичны.

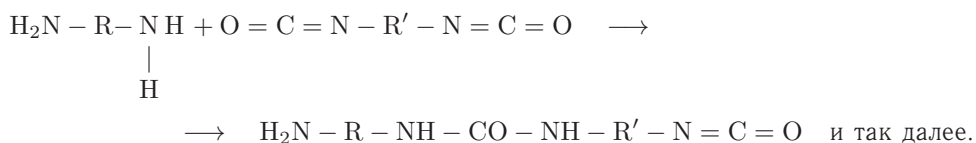
Методом полиприсоединения получают полиуретаны, широко используемые для изготовления пенопластов. В реакциях взаимодействия диизоцианатов с диолами подвижный атом водорода гидроксильной группы диола мигрирует к атому азота изоцианатной группы:



и так далее.

Здесь промежуточные продукты на любой стадии реакции содержат активные ФГ и по своей реакционной способности аналогичны молекулам мономера, стабильны и могут быть выделены из смеси.

Методом полиприсоединения получают также полимочевины. Диизоцианаты взаимодействуют с диаминами, и подвижный атом водорода аминогруппы диамина мигрирует к атому азота изоцианатной группы:

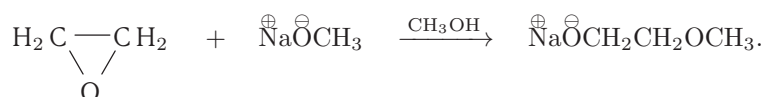


1.2.4. Полимеризация с раскрытием цикла

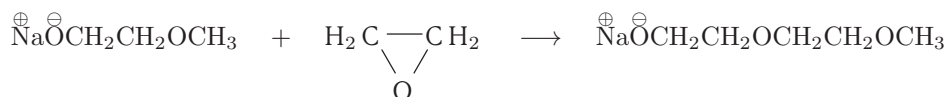
Полиэтиленоксид, полиамиды, полипропиленоксид, полимеры диэпоксидов

Мономеры, имеющие в своем составе циклические структуры, в подходящих условиях полимеризуются с раскрытием цикла. Собственно говоря, двойная связь $C=C$, присутствующая в мономерах, — не что иное, как вырожденный двучленный цикл.

Возьмем в качестве примера оксид этилена. Иницирование процесса осуществляет метилат натрия (со следами метанола) в диоксане. Циклическая молекула мономера раскрывается и образует анион:

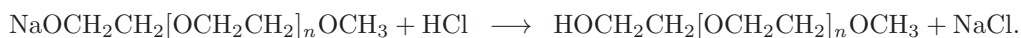


Стадия роста цепи состоит в атаке аниона на очередную молекулу оксида этилена, которая при этом тоже раскрывается, присоединяясь к концу растущей цепи; вновь образуется анион:

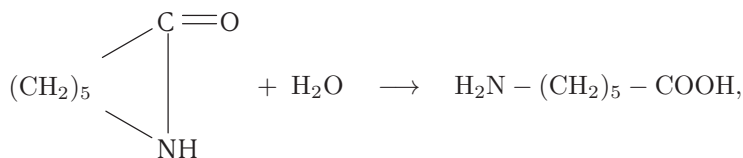


и так далее.

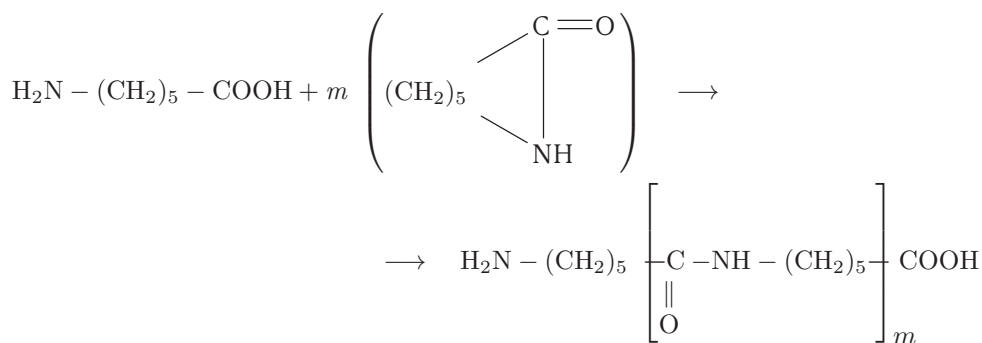
Обрыв цепи происходит обычно при взаимодействии аниона с протон-содержащими веществами, например протонными кислотами:



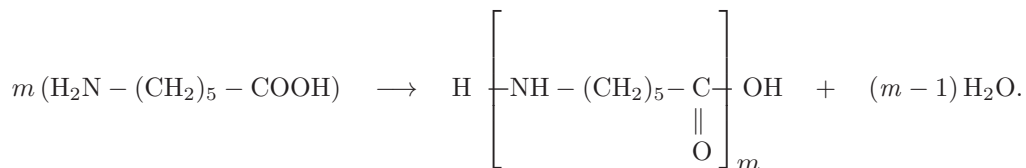
Полимеризация ϵ -капролактама с раскрытием цикла лежит в основе получения полиамидов. Для раскрытия цикла с образованием аминокислоты добавляют воду в очень малых количествах, так называемых каталитических:



далее эта аминокислота участвует в реакции полиамидирования:



или в реакции гомополиконденсации:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

В данной главе представлены самые общие представления о способах синтеза полимеров. Химия полимеров является одной из наиболее развивающихся отраслей химической науки. В последние годы полимерные материалы все активнее входят в нашу жизнь и находят свое применение в самых разных отраслях промышленности и в быту.

Значительное внимание уделяется вопросам, связанным с процессами инициирования полимеризации. Наряду с так называемыми традиционными способами инициирования (термическое, фотохимическое, каталитическое) стали применять радиохимическое и электрохимическое инициирование.

Ряд исследований посвящен изучению влияния добавок, оказывающих инициирующее или ингибирующее действие на процесс полимеризации. В реакциях ингибирования обнаружены стехиометрические аномалии, не согласующиеся с классическими представлениями.

Особое внимание уделяется вопросам, связанным с синтезом регулярно построенных полимеров, в частности, с проведением полимеризации в канальных комплексах или непосредственно в клатратных соединениях. Для получения канальных комплексов в качестве комплексообразователя используют мочевины и тиомочевины. Проведена полимеризация комплексов тиомочевины с 2,3-диметилбутадиеном, 2,3-дихлорбутадиеном, 1,3-циклогексадиеном; мочевины с 1,3-бутадиеном, винилхлоридом, акрилонитрилом и некоторыми другими мономерами. Макромолекулы, полученные при облучении комплексов мочевины или тиомочевины, ориентированы вдоль направления каналов комплекса. При полимеризации диенов образуются линейные высококристаллические полимеры, имеющие *транс*-1,4-структуру.

В начале 1990-х годов возникло еще одно научное направление — радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей. С использованием данного способа синтеза удалось получить блок-, звездообразные и гиперразветвленные сополимеры при полимеризации ряда виниловых мономеров.

Развивается химия сополимеризации, особенно многокомпонентной сополимеризации, используемой для синтеза полимерных материалов со специфическими свойствами: окрашиваемостью, ударопрочностью и другими.

Одним из самых популярных объектов исследования современной химии полимеров за последние пятнадцать-двадцать лет является синтез дендримеров. Дендримеры — специфический класс высокомолекулярных соединений, молекулы которых представляют собой высокоупорядоченные, пространственно гиперразветвленные, топологически полностью ациклические образования, построенные по закону непрерыв-

но ветвящегося дерева. Дендримеры представляют собой новую форму организации полимерной материи, сочетающей свойства макромолекулы и частицы.

Долгое время считалось, что оптимальными компонентами для получения полимеров с необходимой молекулярной структурой, свойствами и хорошей воспроизводимостью процесса являются монофункциональные компоненты (инициаторы, регуляторы и т. п.). Именно в этом случае достигается наиболее высокая селективность процесса полимеризации, исключаются побочные реакции, связанные с полифункциональностью и вносящие нарушения и дефекты в строение и структуру образующегося полимера. Однако с развитием нового научного направления по комплекснорадикальной полимеризации возрос интерес к полифункциональным компонентам. При использовании компонентов полифункционального характера появилась возможность сокращения числа компонентов в полимеризационных системах, например, за счет сочетания функций мономера и инициатора в одной молекуле, упрощения технологии проведения процесса и получения новых по химической структуре реакционноспособных полимерных систем. Особенно актуален этот вопрос для получения блок- или привитых сополимеров, создания самоструктурирующихся каучуков и др.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1

Задача 1. Вывести формулу конверсии полимеризации в dilatометре (см. рис. 5.46), если h_0 — начальный, h_∞ — конечный, h — текущий уровни системы.

Задача 2. Найти коэффициент пропорциональности между весовой x и объемной ($w = \Delta V/V_0$) конверсией.

Задача 3. Сколько радикалов войдет в состав полимера при полимеризации $V = 0,6$ л стирола в присутствии перекиси бензоила, если средняя эффективность иницирования $f = 0,35$, а содержание перекиси $0,087$ моль/л?

Задача 4. В 1 г полиметилакрилата найдено $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль остатков инициатора, расположенных на концах макромолекул. Вычислить скорость полимеризации, если скорость иницирования $v_{\text{ин}} = 6,25 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с при условии, что взаимодействия макрорадикалов с инициатором и продуктами его гомолитического распада не происходит.

Задача 5. Вывести зависимость скорости обрыва, обусловленного взаимодействием свободных радикалов с ингибитором, от скоростей иницирования неингибированной и ингибированной полимеризации.

Задача 6. При полимеризации стирола в присутствии протонной кислоты обрыв цепи происходит в результате взаимодействия макрокатионов с противоанионами и протекает без регенерации исходной кислоты с константой обрыва цепи $K_{\text{обр}} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Вычислить время, по истечении которого количество активных центров уменьшается до 50% от исходного, при условии, что активные центры образуются практически мгновенно в начале процесса полимеризации.

Задача 7. Вывести кинетическое уравнение для скорости роста цепи при ионнокоординационной полимеризации.

Задача 8. Вывести условие азеотропности при сополимеризации. Вычислите состав азеотропной смеси (мас. %) при эмульсионной сополимеризации тетрафторэтилена и этилена при температуре 80°C при условии $r_1 = 0,85$, $r_2 = 0,15$.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Большие размеры и цепное строение макромолекул обуславливают специфические особенности их реакций. Сформулируем некоторые основные отличия в химическом поведении макромолекул по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

Конфигурационные эффекты подразумевают возможное изменение направленности и степени завершенности реакции из-за наличия соседнего звена. Соседи смещают электронную плотность по цепи и тем самым изменяют реакционную способность функциональных групп. Различные окружения функциональных групп (или звена) в начале и в конце реакции также приводят к изменению реакционной способности функциональных групп, способствуя изменению кинетики и механизма реакции. Такое влияние часто называют «эффектом соседа».

*Конформационные эффекты*¹ связаны с формой и размерами полимерной цепи в процессе химической реакции. Реакционные группы одной макромолекулы располагаются в объеме, ограниченном макромолекулой, что эквивалентно локальному повышению концентрации реакционноспособных групп и находит отражение в механизме химических реакций. Неизбежные флуктуации концентрации функциональных групп в макромолекуле также влияют на ход химических реакций.

Электростатические эффекты возникают, когда отдельные части макромолекулы заряжены. Энергия взаимодействия удаленных по цепи групп или участков зависит от величины зарядов, их распределения вдоль макромолекулы и от диэлектрической проницаемости среды с учетом вклада полимера. Одноименные заряды вдоль цепи отталкиваются, что приводит к разбуханию макромолекулы, а это облегчает доступ молекул реагента к ранее недоступным ее частям.

Надмолекулярные эффекты приводят к композиционной неоднородности полимера.

Различают три типа реакций полимеров:

- реакции *без* изменения степени полимеризации (полимераналогичные и внутримолекулярные превращения);
- реакции, приводящие к *увеличению* степени полимеризации (сшивание, отверждение, блок- и привитая сополимеризация, образование полиэлектролитных комплексов);
- реакции, приводящие к *уменьшению* степени полимеризации (деструкция).

¹ О конформациях полимерных цепей подробно говорится в гл. 4

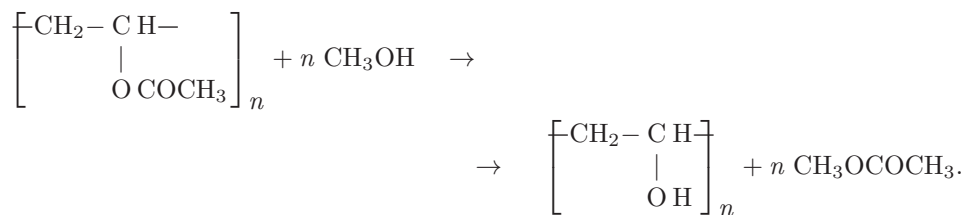
2.1. РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

2.1.1. Полимераналогичные превращения

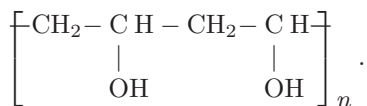
Полимераналогичными превращениями называют химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в процессе которых изменяется природа связанных с основной цепью функциональных групп, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи. В результате полимераналогичных превращений фрагменты низкомолекулярного реагента (атомы или группы атомов) входят в состав образующегося полимера. К полимераналогичным превращениям относятся также и реакции замещения в полиолефинах и в бензольных ядрах поливинилароматических соединений. Продукты полимераналогичных превращений при степенях конверсии, отличных от 100%, представляют собой сополимеры, построенные из непрореагировавших и прореагировавших звеньев, причем распределение звеньев в цепи таких сополимеров может значительно отличаться от распределения звеньев в продуктах сополимеризации соответствующих мономеров.

Многообразие полимерных материалов в значительной степени обязано хорошо разработанным методам химии и технологии полимераналогичных превращений *ограниченного* круга исходных, базовых полимеров. Возьмем, к примеру, поливиниловый спирт (ПВС) и целлюлозу. На их основе можно получить полимеры, значительно различающиеся по своим свойствам.

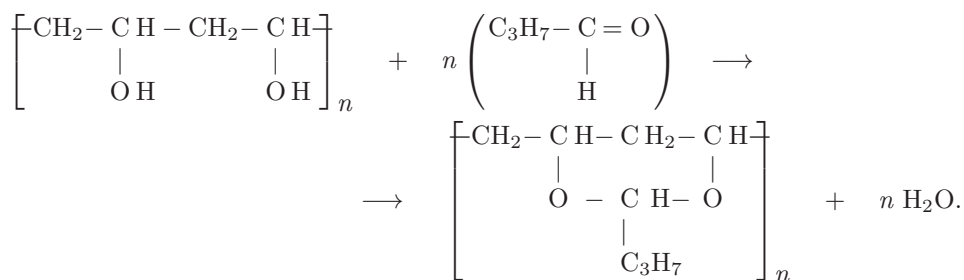
Поливиниловый спирт получают полимераналогичным превращением (алкоголизом) поливинилацетата, поскольку мономера (винилового спирта) не существует (в момент получения он изомеризуется в ацетальдегид или окись этилена):



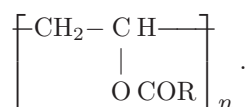
ПВС — это полиспирт со всеми характерными для спиртов реакциями



Взаимодействие ПВС с альдегидами и кетонами представляет собой полиацетилирование и поликеталирование соответственно. Образующиеся полиацетали и поликетали обладают хорошими пленкообразующими свойствами и используются в качестве электроизоляционных лаков, основы клеев, в производстве пенопластов, карандашных грунт-красок, политуры. Поливинилбутираль, получаемый при взаимодействии ПВС с бутиральальдегидом, применяется в производстве многослойных пуленепробиваемых стекол типа «триплекс» в авиа- и автостроении:

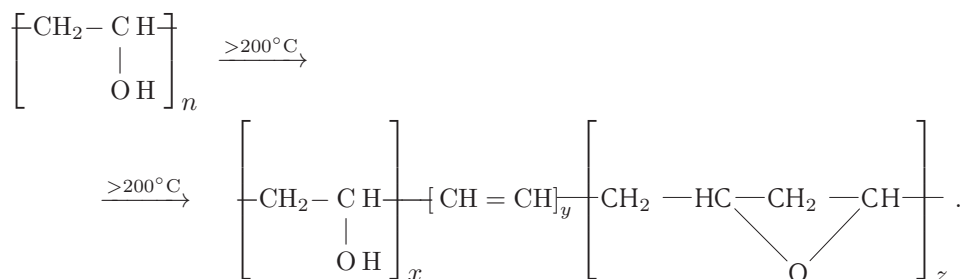


Полиэтерификация ПВС карбоновыми кислотами приводит к получению сложных эфи́ров виниловых полимеров общей формулы



Такие полиэфиры находят широкое применение в промышленности. Например, из поливинилпропионата ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) готовят искусственную кожу. Поливинилбутират — основа клеев для металлов, пленкообразующих эмульсионных красок и т.д.

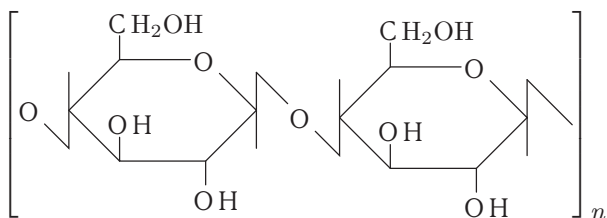
После термообработки нитей, сформованных из водных растворов ПВС, получают волокно «винол». Химические превращения при этом достаточно сложны, но основными реакциями являются дегидратация и внутримолекулярная циклизация:



Приведена брутто-формула. На самом деле, мономерные звенья разных типов располагаются статистически, при этом $x + y + z = n$.

Волокно «винол» свето-, износо- и водостойко, устойчиво к нефтепродуктам, растворам кислот и щелочей, не разрушается микроорганизмами, обладает хорошей адгезией к пластикам и резине; применяется для изготовления канатов, резино-технических изделий, армированных пластиков, тканей для одежды и технических целей, хирургического шовного самоклеющегося и саморассасывающегося материала и многих других изделий.

Целлюлоза является полимером природного происхождения. Ее брутто-формула $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, а мономерное звено



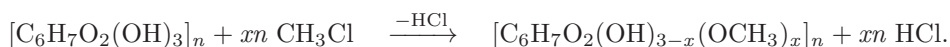
представляет собой две молекулы D-глюкозы, соединенные 1,4-β-гликозидными связями, причем спиртовые –ОН группы способны к этерификации. Химические реакции далее приводятся из расчета на одно глюкопиранозное звено.

Реакциями полимераналогичных превращений целлюлозы получают ценные полимерные материалы:

- эфиры целлюлозы:
 - простые,
 - сложные;
- гидратированную целлюлозу.

Простые эфиры целлюлозы получают по реакции этерификации целлюлозы алкилгалогенидами или алкилсульфатами.

Для получения *метилцеллюлозы* сырье обрабатывают хлористым метилом:



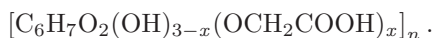
Метилцеллюлоза (МЦ) используется в качестве загустителя эмульсионных красок, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, для создания оболочек лекарственных препаратов, клея. Благодаря водоудерживающей способности МЦ применяют в строительных растворах.

Производство *этилцеллюлозы* основано на реакции взаимодействия целлюлозы с хлористым этиленом:

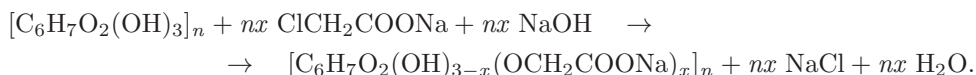


Она применяется в производстве полиграфических красок, электроизоляционных пленок и лаков, композиций для антикоррозионной защиты металлов, в производстве вакуумно-люминесцентных индикаторов.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты общей формулы



Наибольшее значение имеет натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na–КМЦ), которую получают при взаимодействии целлюлозы с монохлоруксусной кислотой (или ее натриевой солью) в присутствии NaOH:



Практическое применение получили образцы Na–КМЦ со степенью замещения гидроксильных групп 0,4–1,2 (в расчете на одно элементарное звено) и степенью полимеризации 200–1 500.

Na–КМЦ широко используют для стабилизации глинистых суспензий, применяемых для бурения нефтяных и газовых скважин; в качестве добавки к синтетическим моющим средствам, препятствующей ресорбции загрязнений из моющего раствора на ткани; загустителя для печатных красок; клеев широкого назначения; флотореагентов различных руд и др.

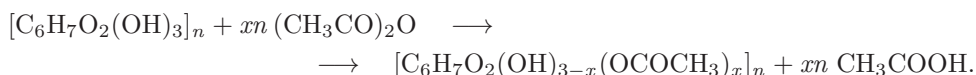
Сложные эфиры целлюлозы получают в результате взаимодействия целлюлозы с кислотами, их ангидридами или хлорангидридами. Наибольшее практическое значение имеют нитраты, ацетаты и ксантогенат целлюлозы.

Нитрат целлюлозы образуется при обработке хлопковой целлюлозы нитрующей смесью (20–30% HNO_3 , 55–70% H_2SO_4 , 5–20% H_2O):



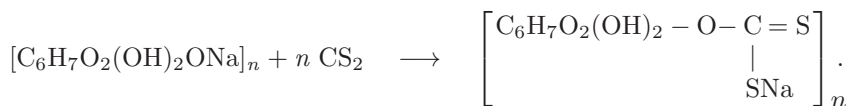
и используется в производстве эфироцеллюлозных пластмасс (этролов), лаков, бездымного пороха и динамита.

Ацетаты целлюлозы (хлопковой или древесной) получают при взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , HClO_4). На первой стадии образуется полностью замещенный *триацетат* целлюлозы (ТАЦ), содержащий 60–61,5% связанной уксусной кислоты (первичный ацетат), а при его частичном омылении водным раствором уксусной кислоты в присутствии катализатора (H_2SO_4) — *диацетат* целлюлозы (ДАЦ) с 52–56% связанной уксусной кислоты (вторичный ацетат):



Ацетаты целлюлозы применяют в производстве волокна, киноплёнки, электроизоляционных пленок, лаков, этролов.

Ксантогенатом целлюлозы называют натриевую соль неполного эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты. Ксантогенат целлюлозы является продуктом взаимодействия щелочной целлюлозы с сероуглеродом:



Ксантогенат применяется в производстве вискозного волокна, пленки (целлофана), искусственной кожи (кирзы).

Гидратированная целлюлоза (гидратцеллюлоза) аналогична по составу исходной, но отличается от нее физико-морфологической структурой, которая обеспечивает

большую доступность полярных групп для гидратации. Гидратируют целлюлозу двумя методами: физическим и химическим. В первом случае ее растворяют, например, в аммиачном водном растворе гидроксида аминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n](\text{OH})_2$. Полученный раствор продавливают через фильеры в осадительную ванну, содержащую воду или водный раствор NaOH . Во втором случае полимераналогичной реакцией целлюлозу переводят в одно из ее производных (например, ксантогенат), которое затем реакцией гидролиза превращают снова в целлюлозу. Этот процесс лежит в основе производства вискозных волокон.

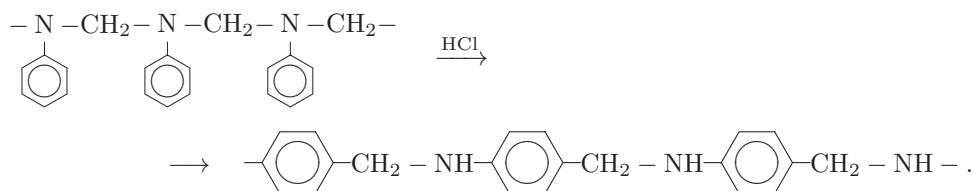
2.1.2. Внутримолекулярные превращения

Внутримолекулярными называют реакции, в результате которых изменяется строение и/или химический состав макромолекул при постоянной степени полимеризации. Такие реакции происходят вследствие внутримолекулярных перегруппировок или взаимодействия атомов, функциональных групп макромолекул под действием света, излучений высокой энергии, тепла, химических реагентов.

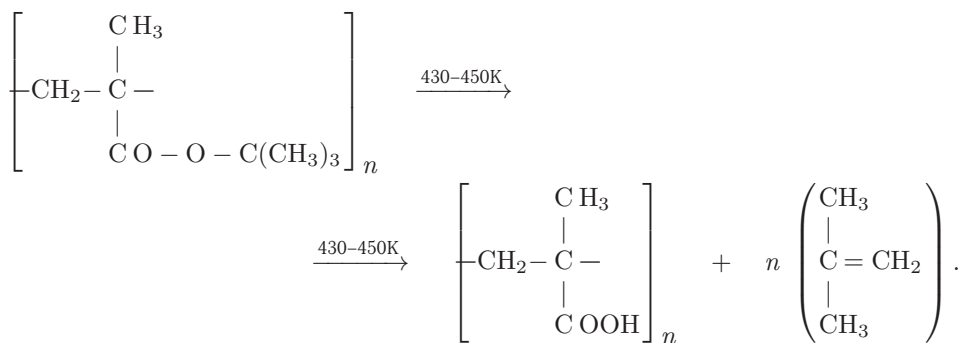
Различают несколько типов внутримолекулярных превращений:

- внутримолекулярные перегруппировки в цепи главных валентностей;
- внутримолекулярные перегруппировки боковых групп;
- изомерные превращения (циклизация, изомеризация, миграция двойных связей, образование ненасыщенных связей).

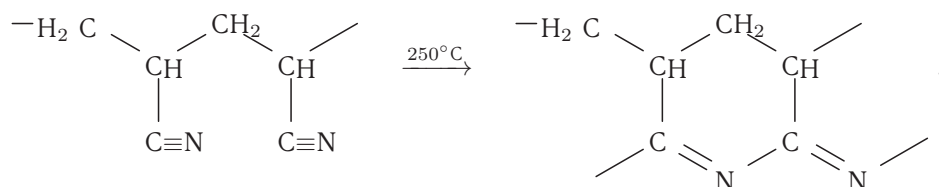
Примером *внутримолекулярных перегруппировок в цепи главных валентностей* служит превращение полиангидроформальдегиданилина в кислой среде в поли-*n*-бензиламин:



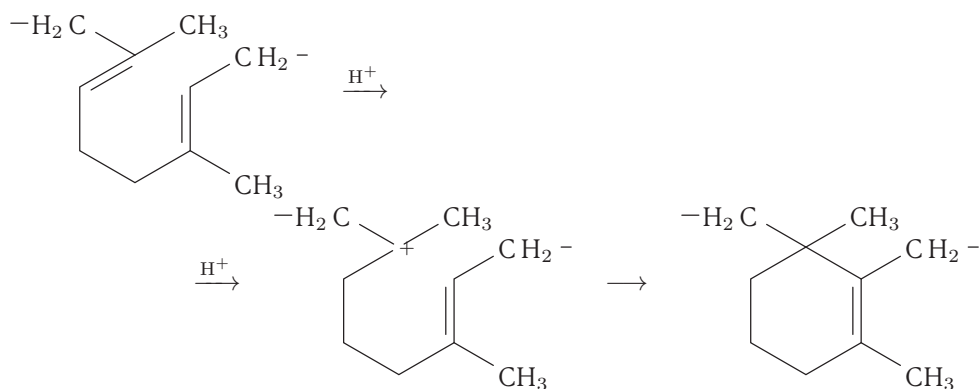
Внутримолекулярные перегруппировки боковых групп не отражаются на строении цепи главных валентностей и могут происходить уже при синтезе полимеров. Такие реакции характерны для полиметакрилатов. Так, при пиролизе поли-*трет*-бутилметакрилат превращается в метакриловую кислоту с выделением изобутилена:



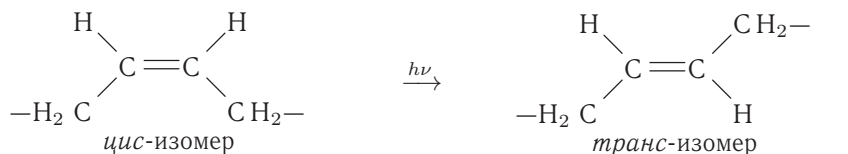
Изомерные превращения происходят у полимеров, содержащих ненасыщенные связи в основной цепи или боковых группах. Элементный состав полимера при этом не изменяется. Изомерные превращения часто бывают побочной реакцией в процессе переработки эластомеров. Изомеризация непредельных каучуков при серной вулканизации снижает прочность резин. Но ряд продуктов других типов изомеризации находит широкое применение. Например, циклизованные каучуки благодаря их высокой химической, водо- и атмосферостойкости применяют для изготовления лакокрасочных антикоррозионных и электроизоляционных покрытий, производства высокомолекулярных армированных волокон. Циклизация полиакрилонитрила при нагревании без доступа воздуха происходит следующим образом:



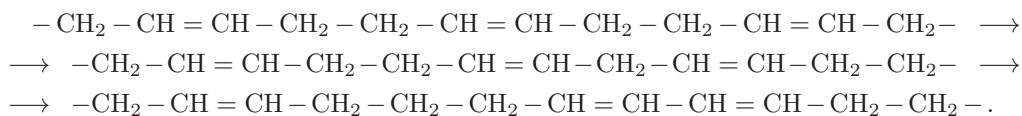
За счет двойных связей в основной цепи внутримолекулярно циклизуются каучуки под действием протонных или апротонных кислот:



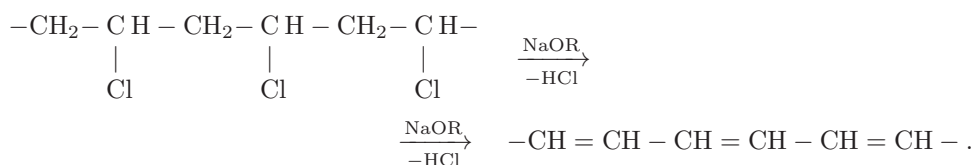
Цис-транс-изомеризация происходит при облучении растворов каучуков УФ-светом или γ -излучением:



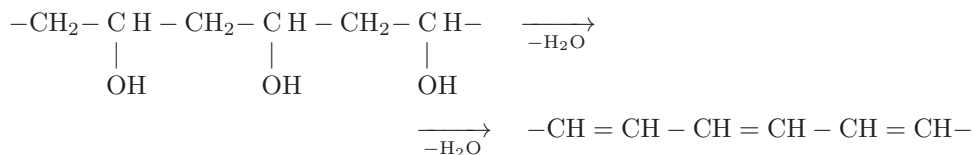
Двойные связи могут мигрировать вдоль полимерной цепи ненасыщенных полимеров в присутствии катализаторов ионного типа, например, полибутадиена с комплексами солей Co или Ni при координационной полимеризации:



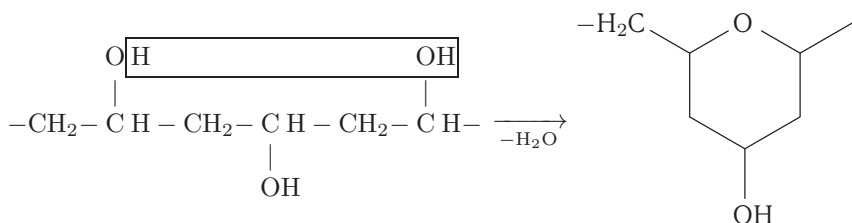
Ненасыщенные связи в цепи главных валентностей могут образовываться в сопряженном варианте под действием света, излучений высокой энергии в присутствии кислот и других реагентов за счет отщепления низкомолекулярных соединений. Так, поливинилхлорид дегидрохлорируется алкоголями щелочных металлов:



Внутримолекулярные превращения могут быть и более сложными. Например, дегидратация поливинилового спирта при определенных условиях одновременно протекает по двум механизмам: образование ненасыщенных связей в цепи главных валентностей:



и циклизация:



Примером внутримолекулярных превращений может также служить имидизация полиамидокислот (см. гл. 1).

2.2. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К УВЕЛИЧЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

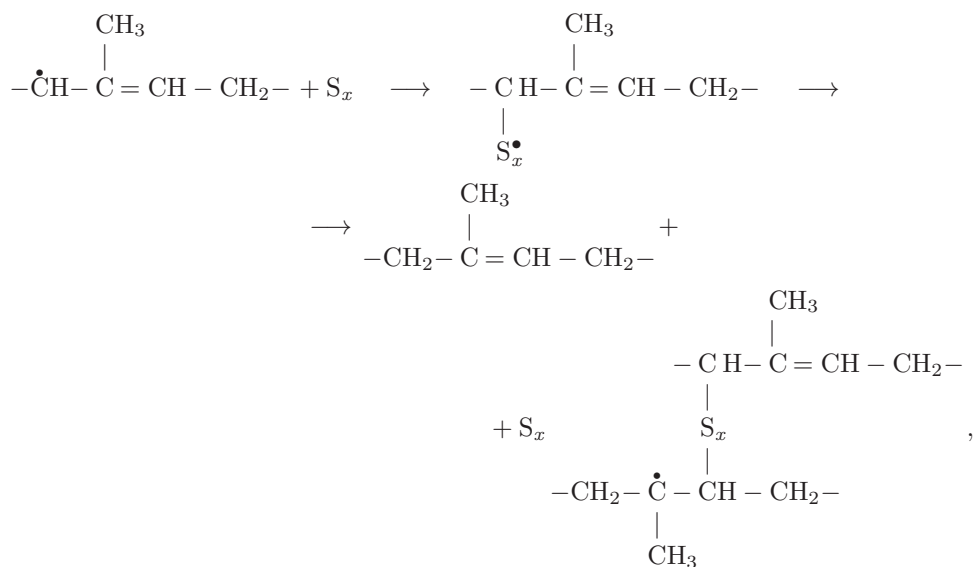
2.2.1. Сшивание макромолекул

Реакции соединения линейных или разветвленных макромолекул, происходящие под действием сшивающих агентов, тепла, света или радиационного излучения, называются *сшиванием* или *структурированием*. В результате образуются сшитые (сетчатые) полимеры, которые нерастворимы в низкомолекулярных жидкостях и утрачивают свойство течения. Процессы сшивания широко применяют в промышленности:

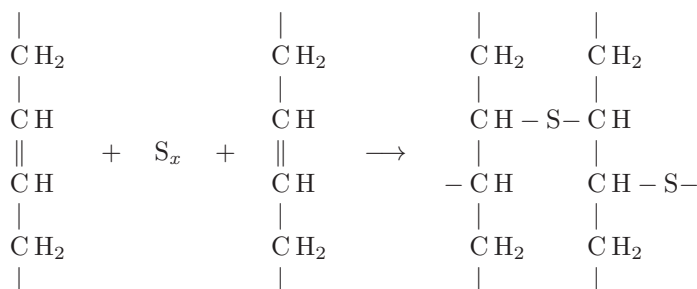
при вулканизации каучуков, отверждении пластмасс, высыхании лакокрасочных покрытий, дублении кож и др.

Вулканизация каучуков — это технологический процесс превращения каучука в резину посредством соединения линейных макромолекул поперечными сшивками в пространственную сетку. В результате каучук теряет растворимость и термопластичность, но приобретает высокую эластичность, прочность и ряд других ценных свойств, которые будут обсуждены в дальнейшем. После долгих поисков, начатых Гудьиром, для вулканизации стали использовать серу, пероксиды, диизоцианаты, оксиды металлов и некоторые другие соединения.

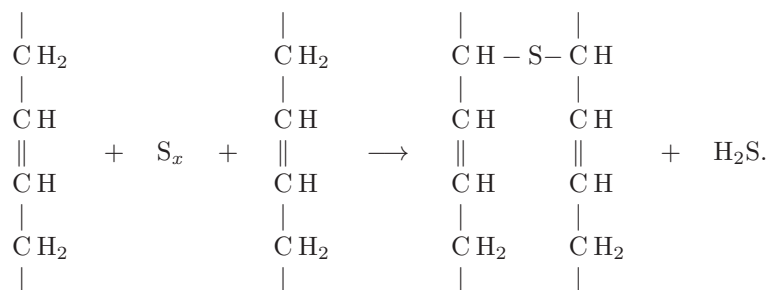
Основное, классическое, значение для *цис*-изопреновых, бутадиеновых и других каучуков с двойными связями в макромолекулах имеет процесс вулканизации серой: атомы серы присоединяются по ионному или радикальному механизму, либо по α -углеродному атому (соседнему с двойной связью):



либо по двойной связи:

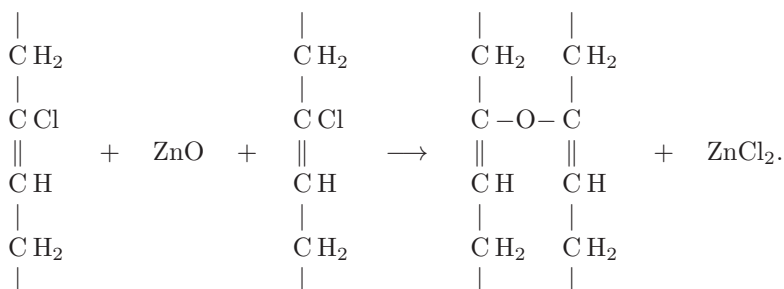


или



При содержании связанной серы до 3–5% получают мягкие, прочные резины; свыше 25–30% — хрупкий эбонит.

Для хлорированных каучуков в качестве сшивающего агента используют оксиды металлов:



Реакции сшивания имеют место и при высыхании лакокрасочных покрытий, например, масляных красок, основу которых составляют высыхающие масла (олифы и ненасыщенные алкидные смолы).

Лакокрасочные покрытия образуются в результате пленкообразования (высыхания) лакокрасочных материалов, нанесенных на поверхность изделий, зданий, сооружений с эстетическо-художественной целью и для защиты от разрушения под действием внешней среды. Пленкообразование может происходить в результате улетучивания растворителя или вследствие химических превращений (сшивания) по реакциям полимеризации или поликонденсации.

Так, полиэфирные лаки и эмали высыхают в результате сополимеризации полиалкиленгликольмалеинатов со стиролом или другими мономерами. Высыхание полиуретановых лаков и эмалей обусловлено реакцией диизоцианатов с гликолями или олигоэфирами.

2.2.2. Отверждение

Отверждением называют необратимое превращение жидких реакционноспособных олигомеров (или их смесей с другими компонентами) в твердые, нерастворимые, тугоплавкие полимеры с трехмерной структурой. Отверждение является основной стадией технологических процессов получения различных реактопластов, герметиков, компаундов, клеев, лакокрасочных покрытий и др.

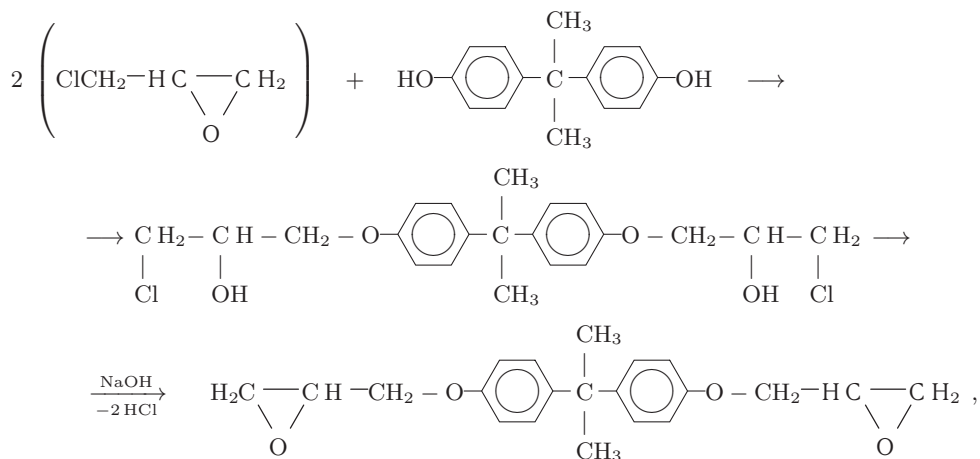
Отверждение достигается в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров между собой или со специально вводимыми реагентами — *отвердителями*. В их качестве используют полифункциональные соединения (первичные и вторичные диамины, низкомолекулярные алифатические полиамиды, ангидриды кислот) или другие органические соединения (фурфурол, стирол, метилметакрилат).

Наряду с собственно отвердителями применяют также инициаторы и катализаторы отверждения. Инициаторы отверждения — это соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов, служащих инициаторами процесса отверждения по механизму радикальной полимеризации. Катализаторы же ускоряют взаимодействие олигомеров между собой или с отвердителями. В состав трехмерной сетки они не входят, однако остаются в материале и влияют на его свойства.

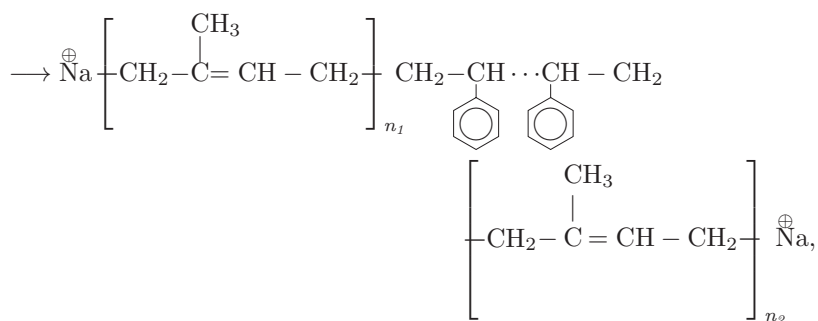
Процесс отверждения идет в две стадии с размытой границей между ними. Сначала образуется трехмерная сетка макромолекул, и вследствие этого смесь утрачивает растворимость и текучесть. Момент перехода системы из жидкого в гелеобразное состояние называется *точкой гелеобразования*, а время, в течение которого после добавления реагента система сохраняет текучесть, — *жизнеспособностью*. Последняя обычно снижается при повышении температуры и увеличении содержания отвердителя. На второй стадии происходит окончательное структурообразование в системе. Скорость отверждения после точки гелеобразования постепенно снижается вследствие исчерпания функциональных групп и снижения подвижности молекулярных цепей отверждаемого полимера.

Отверждение по механизму поликонденсации широко применяется при производстве изделий из фенолоформальдегидных, эпоксидных, уретановых и других полимеров.

Хорошо известные эпоксидные смолы образуются в результате реакции эпихлоргидрина с гидроксилсодержащими соединениями (например, 2,2-дифенилпропаном) в щелочных средах. На первой стадии реакции образуется диэпоксид

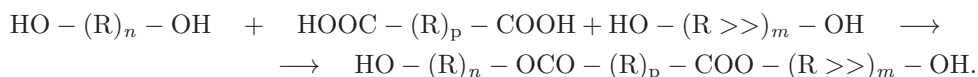


а на заключительной — растворимая низкомолекулярная смола с $M = 450\text{--}4\,000$. Отверждение эпоксидных смол происходит в результате их взаимодействия с соединени-



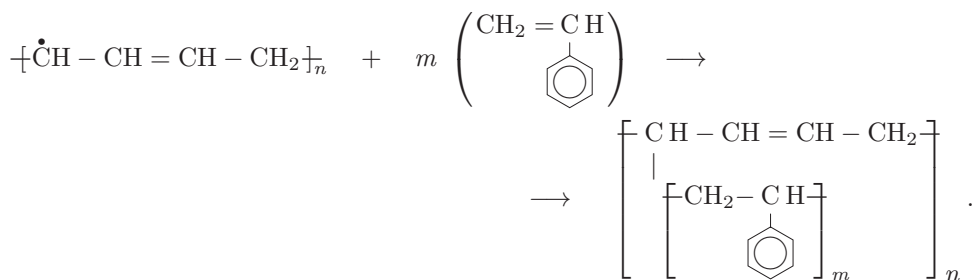
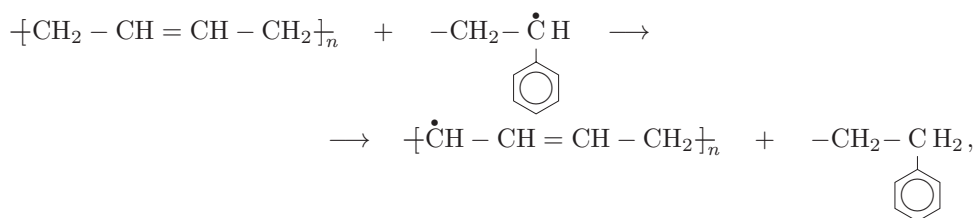
где $n = n_1 + n_2$.

Блок-сополимеры получают также в результате взаимодействия олигомерных блоков с концевыми функциональными группами по механизму поликонденсации:



Привитая сополимеризация используется для модификации свойств полимеров, давая возможность сочетать в одной макромолекуле полимерные фрагменты, разнообразные по свойствам и структуре. Методы синтеза привитых сополимеров аналогичны описанным выше для блок-сополимеров.

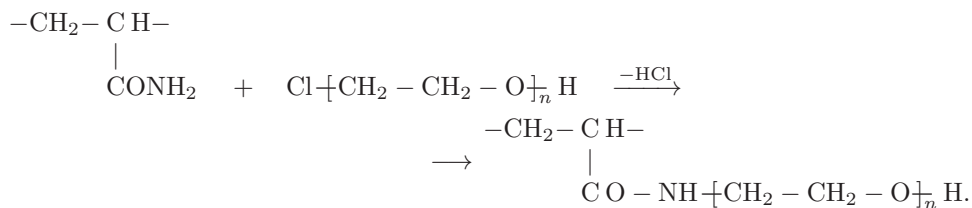
В основе синтеза привитых сополимеров по одному из способов лежит реакция передачи цепи на полимер: в макромолекуле создаются активные центры, на которые устремляется добавляемый мономер. Для примера приведем реакцию прививки стирола к полибутадиену:



Таким способом получают ударопрочный пластик.

Наиболее эффективный способ создания активных центров — радиационное облучение полимера в среде с добавлением жидкого или газообразного мономера.

По другому способу привитые сополимеры получают за счет взаимодействия функциональных групп по механизму поликонденсации. В полимере, к которому производится прививка, функциональные группы должны располагаться вдоль цепи, а в прививаемом — на концах молекулы. Такова, например, реакция модифицирования полиакриламида:



Блок-сополимеризация используется, например, для получения сополимеров на основе кристаллизующихся и некристаллизующихся полиамидов, полиэфиров, полиалкеноксидов. Введение некристаллизующихся блоков в макромолекулы кристаллизующихся полимеров приводит к замедлению скорости кристаллизации и уменьшению степени кристалличности блок-сополимера. Блок-сополимеры имеют несколько температур стеклования (по числу разнородных блоков), что существенно расширяет интервал высокоэластического состояния по сравнению с гомополимерами.

При воздействии на блок-сополимер из жестких и гибких участков смеси двух низкомолекулярных жидкостей можно целенаправленно изменять конформацию отдельных частей сополимера, управляя его свойствами.

Например, блок-сополимер изопрена и стирола проявляет свойства жесткого пластика, если каучуковый компонент находится в глобулярной форме, а полистирол — в стеклообразном состоянии, и проявляет свойства эластичного каучукоподобного материала, если полистирол находится в глобулярной конформации.

Привитая сополимеризация используется для модификации поверхностных свойств полимерных (волокна, пленки) и неполимерных (глина, стекловолокно) материалов. В результате прививки можно изменять жесткость, термостойкость, химическую стабильность и другие свойства материалов.

Например, прививка к целлюлозе акрилонитрильных звеньев повышает светостойкость полимера; прививка стирольных звеньев увеличивает его гидрофобность и кислотостойкость; прививка звеньев винилиденхлорида придает целлюлозе свойство негорючести.

2.2.4. Образование полиэлектролитных комплексов

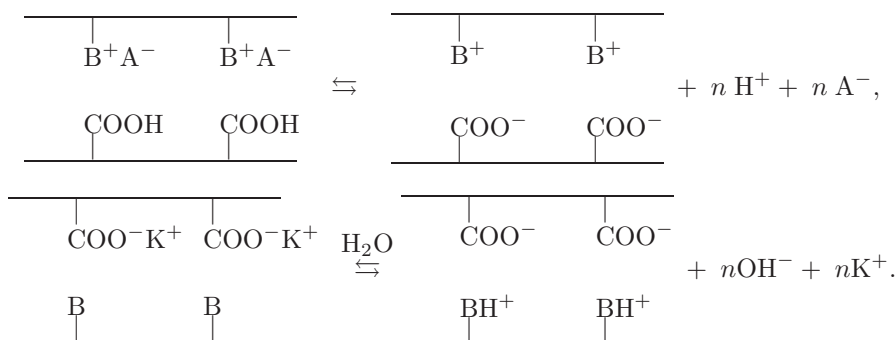
Макромолекулы способны кооперативно взаимодействовать друг с другом с образованием комплексов. Природа комплексообразования между макромолекулами может быть различной.

Тенденция к комплексообразованию наблюдается в растворах регулярных полимеров, например в растворе полиметилметакрилата изо- и синдиотактического строения в органических растворителях. В образовании *L*- и *D*-поли- γ -метилглутаматов

преобладают ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Комплексы полиакриловой и полиметакриловой кислот с полиэтиленгликолем устойчивы из-за способности полимеров к образованию водородных связей.

Известны комплексы, в которых макромолекулы удерживаются благодаря электростатическому взаимодействию, то есть комплексы, в которых макромолекулы связаны прочными солевыми связями — *полиэлектrolитные комплексы* (ПЭК). Реакция между катионо- и анионогенными макромолекулами (поликислотами, полиоснованиями и их солями) в водных растворах не имеет аналогий в химии низкомолекулярных соединений, так как ее полимерный продукт — ПЭК — представляет собой соединение, стабильность которого обусловлена главным образом факторами энтропийной природы. Катионо- и анионогенные макромолекулы электростатически комплементарны друг другу. Поэтому взаимодействие между ними аналогично взаимодействию между комплементарными биополимерами, ответственному за самосборку большинства биологических структур (см. гл. 7).

Схематически реакцию между полиэлектролитами можно представить следующим образом:



Свойства ПЭК существенно зависят от плотности заряда реагирующих полимеров. При малой плотности заряда образуются так называемые *коацерватные* комплексы, выделяющиеся из растворов в виде жидкой фазы, обогащенной макромолекулярными компонентами. Примером коацерватного комплекса может служить продукт взаимодействия желатины и гуммиарабика.

Состав ПЭК, образующегося при взаимодействии сильных полиэлектролитов, а также степень превращения в реакции между макромолекулами сильно зависят от природы полимерных компонентов, исходной конформации макроионов и ионной силы раствора. Структура такого ПЭК может быть различной для одной и той же пары компонентов в зависимости от условий его образования. Это может быть перепутанная сетка макромолекул, возникающая в результате случайных и независимых контактов между ионогенными группами кислотно-основных форм полиэлектролитов. Возможно существование коагуляционных структур комплексов, полученных в присутствии низкомолекулярного электролита и обусловленных клубкообразной конформацией исходных компонентов в солевых растворах. Комплексы солевых форм сильных электролитов представляют собой сильно дефектные двухтяжные участки лестничной структуры.

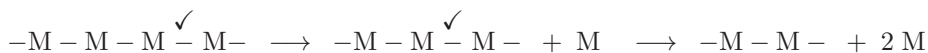
При взаимодействии полимеров с высокой плотностью заряда ПЭК выделяются из растворов в виде гелей и/или мелкодисперсных, малосольватированных осадков. Устойчивость таких ПЭК определяется константами диссоциации исходных полимеров. Образование или разрушение поликомплексов происходит кооперативно в узком интервале рН. Образование ПЭК сопровождается существенным изменением конформации составляющих его полимеров, что свидетельствует о важной роли стерического соответствия реагентов в реакциях между полимерами. Подобные эффекты наиболее ярко проявляются при взаимодействии модельных и биологических макромолекул. Поскольку ПЭК широко распространены в живой природе, исследование реакций между заряженными макромолекулами в растворах представляет большой интерес и с точки зрения моделирования реакций, протекающих в живых системах. Физиологическая активность полимеров в значительной степени обусловлена их способностью образовывать ПЭК.

ПЭК — относительно новый класс полимерных материалов. В воздушно-сухом состоянии они прозрачны и хрупки; в равновесно-набухшем в воде (до 50%) — эластичны. При введении органических растворителей эти материалы становятся более жесткими. В солевых средах ПЭК поглощают низкомолекулярные электролиты, поэтому их используют в качестве амфотерных ионообменников. Благодаря высокой биологической совместимости ПЭК являются перспективными материалами для применения в медицине и, в частности, в качестве основы полупроницаемых мембран для диализа и ультрафильтрации.

2.3. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К УМЕНЬШЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В процессе эксплуатации и хранения полимеров происходит изменение (в основном, увы, ухудшение) их свойств. Это связано с деструкцией (старением) полимеров. Деструкция полимеров — это разрушение макромолекул (разрыв основной цепи или отщепление боковых заместителей) под действием тепла, кислорода, света, проникающей радиации, механических напряжений, биологических и других факторов. Чаще всего деструкция полимеров происходит при совместном действии нескольких факторов. Например, при переработке в изделия полимеры подвергаются одновременному воздействию тепла, кислорода и механических напряжений; при эксплуатации в атмосферных условиях на полимеры действуют свет, кислород, озон, влага и другие факторы. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса полимера, изменяются его строение, физические и механические свойства, так что полимер часто становится непригодным для практического использования. Однако иногда деструкцию полимеров используют для частичного уменьшения молекулярной массы с целью облегчения переработки полимеров. Например, в производстве эфирцеллюлозных лаков и эмалей деструкции подвергают исходную целлюлозу, так как в противном случае образуются очень вязкие лаки. Деструкцию полимеров применяют для установления их химического строения и для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (например, гидролитическую деструкцию целлюлозы или крахмала для получения глюкозы).

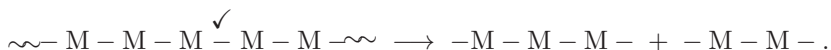
Деструкция бывает двух типов: *цепная* и *статистическая*. Цепная начинается с концов цепи и заключается в последовательном отщеплении мономерных звеньев:



и так далее.

Такое отщепление является обратным процессом стадии роста при цепной полимеризации, поэтому цепную деструкцию также называют деполимеризацией. Она является эффективным методом регенерации мономера из отходов производства некоторых полимеров, например полиметилметакрилата, полистирола, полибутадиена, полиизопрена, поли-ε-капролактама. Цепная деструкция происходит, когда химические связи основной цепи слабее, чем связи боковых групп, а полимерные молекулы имеют активные концы радикального или ионного типа, от которых и начинается отщепление мономера.

Деструкция второго типа происходит в результате разрыва цепи в любом ее случайном месте и поэтому называется еще деструкцией по закону случая:

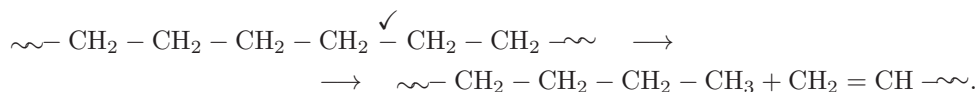


При этом полимер распадается на фрагменты меньшей молекулярной массы (олигомеры), а мономер практически не образуется.

Деструкция по закону случая возможна почти для всех полимеров. Например, полиэферы подвергаются гидролитической деструкции, приводящей к разрыву цепи по схеме



При деструкции полиэтилена возможна миграция атома водорода от одного атома углерода к другому:



Для протекания деструкции по закону случая наличие активных центров в полимерной цепи необязательно.

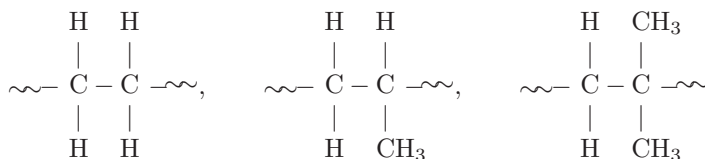
Статистическую деструкцию используют для приготовления образцов полимеров с разными средними молекулярными массами в качестве альтернативы фракционированию. Преимуществом такой процедуры является простота экспериментальной техники и одинаковый тип молекулярно-массового распределения (ММР) для всех образцов. Однако для получения образцов в более или менее широком диапазоне молекулярных масс (ММ) исходный полимер должен иметь достаточно большую ММ.

2.3.1. Термическая деструкция

Механизм термической деструкции наиболее изучен для алифатических карбоцепных полимеров, синтезируемых полимеризацией виниловых мономеров. Необходимым условием распада макромолекул карбоцепных полимеров является образование активных центров в основном свободнорадикального типа.

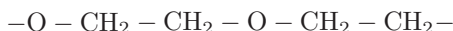
Термическая деструкция может протекать и по цепному, и по случайному механизму. Для каждого полимера существует область температур, в которой происходит его быстрый распад. Большинство полимеров разрушается при 200–300°C, наиболее термостойкие выдерживают температуру более 400°C (например, политетрафторэтилен, полифенилен и др.). Для карбоцепных полимеров термостабильность определяется прочностью С–С связей и условиями протекания цепных свободнорадикальных процессов.

Термостабильность снижается при введении боковых заместителей (–CH₃, –C₆H₅ и др.). Например, в ряду полиэтилен – полипропилен – полиизобутилен



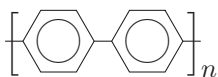
она закономерно снижается.

К такому эффекту приводит также введение в основную цепь атомов кислорода. Например, полиэтиленоксид

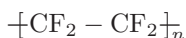


нетермостоек.

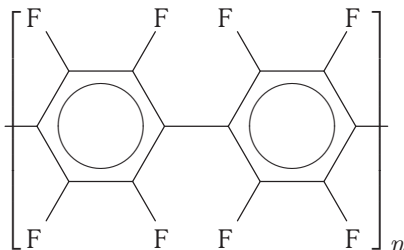
Повышает термостабильность полимера введение в основную цепь ароматических группировок или атомов фтора в боковые группы. Так, полифенилен



очень термостоек, а тефлон



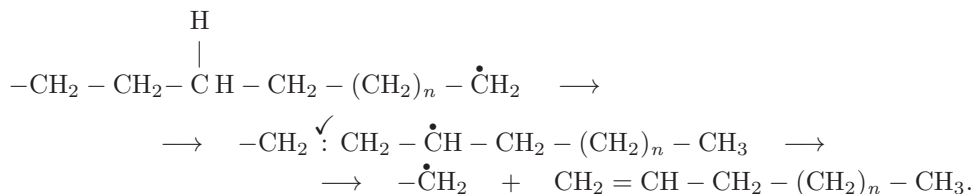
и политетрафторфенилен



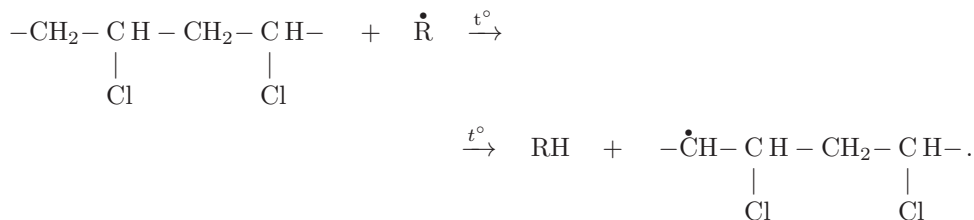
являются самыми термостабильными полимерами. Введение ароматических группировок повышает жесткость цепей и увеличивает межмолекулярные взаимодействия между ними, что приводит к повышению температуры плавления кристаллитов полимера и затрудняет протекание свободнорадикальных процессов деструкции. Кроме того, введение ароматических циклов в макромолекулу делает невозможной деполимеризацию, а если полимер не содержит подвижных атомов водорода, то невозможны и реакции передачи цепи, так как прочность связей С—Н в бензольном кольце очень высока.

Термический распад полиметилметакрилата и полиметилстирола приводит к деполимеризации.

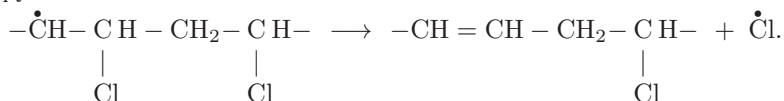
Полиэтилен и полистирол при термодеструкции образуют олигомеры, что объясняется последовательным протеканием реакций внутримолекулярной передачи цепи и β -распада образующихся срединных радикалов:



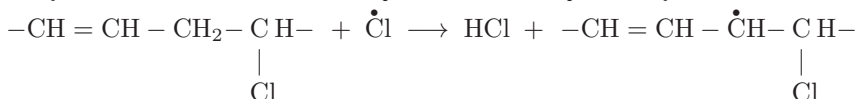
Некоторые полимеры (поливинилхлорид, поливиниловый спирт, поливинилацетат и другие) подвергаются термическому распаду по молекулярному механизму (реакция отщепления). Иницирование осуществляется каким-либо радикалом $\dot{\text{R}}$, который отрывает протон от метиленовой группы, при этом происходит передача неспаренного электрона на полимерную цепь:



Подвижный атом хлора, находящийся в β -положении по отношению к атому углерода, несущему неспаренный электрон, отщепляется, в результате чего структура стабилизируется:

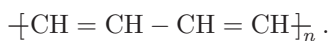


Далее радикал хлора атакует метиленовую группу, отрывает атом водорода: образуется молекула HCl и новый активный радикал на макромолекуле

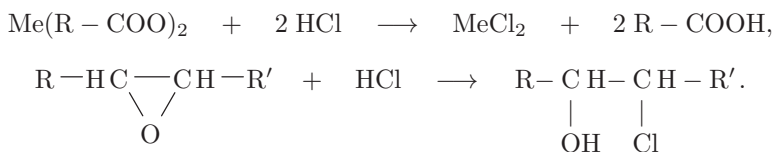


и так далее.

При полном отщеплении атомов хлора образуется устойчивый полиен с сопряженными двойными связями:

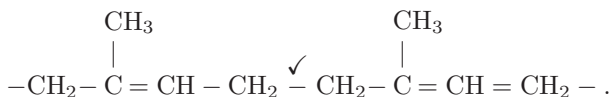


В этом процессе хлороводород играет роль катализатора. Соединения, способные удалять его из реакционной системы, замедляют деструкцию и стабилизируют полимер. С этой целью в промышленный поливинилхлорид вводят добавки, называемые стабилизаторами (соли металлов Ba, Sr, Ca или эпоксициклические растительные масла), которые вступают в реакцию с HCl:



2.3.2. Механическая деструкция

Под действием больших механических напряжений и ультразвука в конденсированном состоянии и в растворе макромолекулы подвергаются механической деструкции по случайному механизму. Механической деструкции следует опасаться в процессе синтеза полимера и его последующей обработки: перемешивания реакционной смеси, перемалывания, экструзии через фильеры. В промышленном производстве каучук подвергают пластикации, пропуская между двумя нагретыми вращающимися валами с целью уменьшения молекулярной массы для облегчения последующей обработки:



В изопрене в первую очередь рвутся связи CH_2-CH_2 .

В силу переплетенности макромолекул в конденсированном состоянии и концентрированном растворе механическое воздействие приводит к их разрыву, а не к распутыванию. Поэтому деструкции в большей степени подвержены высокомолекулярные фракции полимера. Механическая деструкция практически полностью отсутствует при проведении пластикации в атмосфере азота при комнатной температуре. Это объясняется тем, что образующиеся при деструкции фрагменты цепи имеют на концах свободные радикалы, которые в инертной атмосфере рекомбинируют друг с другом с образованием молекул большей длины, так что процесс деструкции в той или иной степени компенсируется. Присутствие же кислорода, эффективно взаимодействующего со свободными радикалами, оказывает обратный эффект.

К настоящему времени доказано, что процессы механодеструкции макромолекул и механического разрушения полимерных тел взаимообусловлены. Теория механической прочности полимерных материалов основана на представлении о ведущей роли механодеструкции при механическом разрушении полимеров.

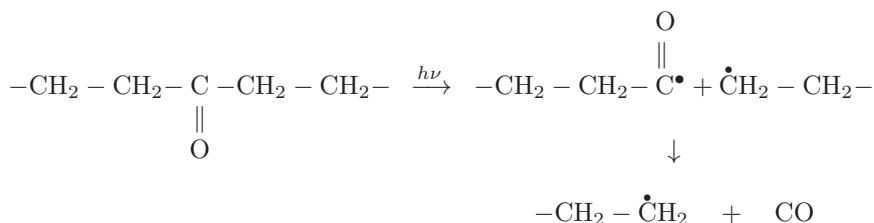
2.3.3. Фотодеструкция

Быстрое разрушение некоторых полимеров в естественных условиях происходит и в результате фотодеструкции. Появление желтизны у синтетических тканей, хрупкости при хранении изделий из пластмассы или резины, связано с действием УФ-компоненты солнечного света.

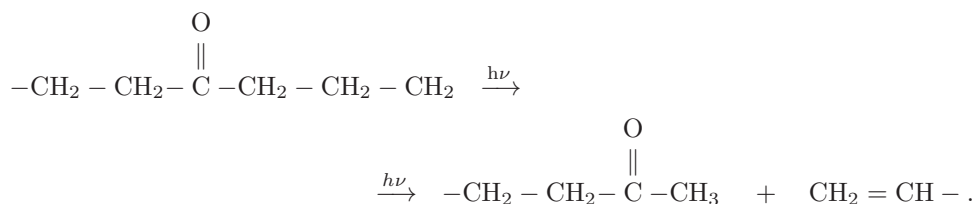
Фотохимические превращения происходят в полимере под действием УФ- ($180 < \lambda < 400$ нм) и видимого света ($400 < \lambda < 800$ нм), если имеются химические связи или группы, поглощающие свет в этих областях спектра, так называемые *хромофорные группы*. При поглощении фотона с энергией, превышающей энергию диссоциации химической связи, происходит диссоциация группы с образованием радикалов, которые вызывают вторичные (темновые) фотохимические реакции распада, деполимеризацию, изомеризацию и другие реакции.

Солнечный свет, достигший поверхности Земли, содержит УФ-участок спектра с $\lambda \geq 270$ нм. Интенсивной фотодеструкции должны были бы подвергаться лишь полимеры, содержащие в макромолекулах хромофорные группы, поглощающие свет в близкой области, — карбонильные ($\lambda = 279; 285$ нм), ароматические ($\lambda = 193; 260$ нм). Однако под действием естественного света деструкции подвергаются практически все полимеры. Хромофорные группы могут оказаться в составе примесей (пластификаторов, стабилизаторов, инициаторов и др.) и в продуктах окисления полимера, которые могут инициировать фотодеструкцию полимера, выступая в качестве фотосенсибилизаторов или фотоинициаторов. Молекулы сенсибилизатора, поглотившие кванты света, передают энергию возбуждения макромолекулам, что приводит к диссоциации химических связей. Фотоинициатор под действием света распадается на радикалы, которые инициируют цепные реакции с участием макромолекул.

Процессы фотодеструкции протекают по механизму Норриша I типа



или II типа

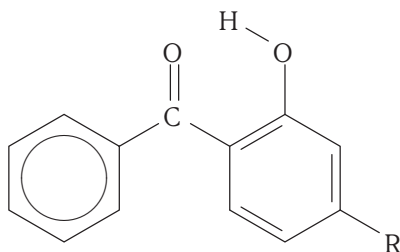


Реакции Норриша I и II типов могут протекать одновременно, причем удельный вес каждой в суммарном процессе зависит от температуры и характеризуется определенным квантовым выходом. В тех случаях, когда полимеры не содержат хромофорных групп, поглощающих в той же длинноволновой части УФ-спектра, что и

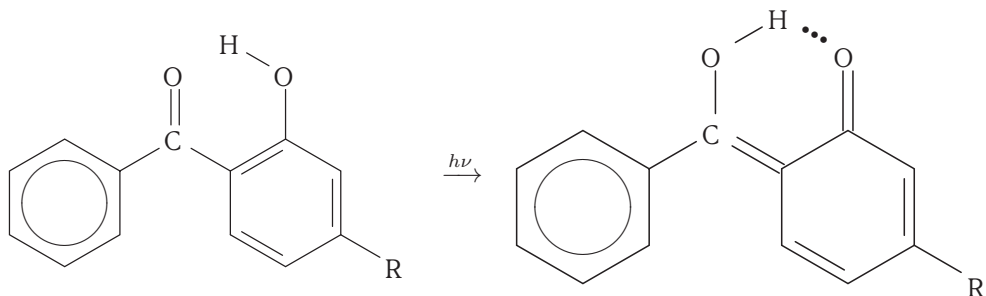
карбонильная или ароматическая, фотодеструкция вызывается хромофорными группами примесей или действием более жесткого (коротковолнового) УФ-излучения с $\lambda < 270$ нм. Например, при длительном облучении полиэтилена коротковолновым УФ-излучением в вакууме наблюдаются реакции, аналогичные рассмотренным выше, несмотря на простейшую структуру цепи.

Фотодеструкция приводит к уменьшению средней молекулярной массы полимера и, кроме того, инициирует процессы окисления, что ускоряет старение полимера. Для предотвращения этих процессов в реакционную массу вводят *фотостабилизаторы* — вещества, предохраняющие полимеры от воздействия квантов света. Роль этих агентов заключается в поглощении энергии УФ-облучения. Таким образом стабилизатор выступает в роли фильтра, предотвращающего разрушающее действие облучения на макромолекулы.

Обычно стабилизаторы представляют собой соединения, содержащие ароматические кольца с гидроксильными и кетонными группами, например, замещенные 2-гидроксibenзофеноны:



Большинство стабилизаторов имеют гидроксильные и кетонные группы в ортоположении друг относительно друга, что облегчает образование водородных связей и хиноизацию при поглощении световой энергии. Кроме того, для успешного перехвата световой энергии коэффициент поглощения света в ближней УФ-области у стабилизатора должен быть выше, чем у полимера. Это позволяет им поглощать большую часть световой энергии, переводя ее в тепловую:



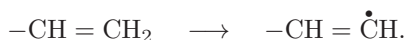
Обычно фотостабилизаторы применяют для защиты полимерных материалов, окрашенных в *светлые* тона, поэтому сами они не должны существенно изменять окраску изделий. Так, сажа хотя и является хорошим фотостабилизатором, но для светлых материалов она не подходит. Нетоксичность и химическая инертность также являются

важными требованиями, предъявляемыми к стабилизаторам, если модифицированные ими материалы будут контактировать с кожей, слизистыми оболочками тела или другими органами или пищевыми продуктами.

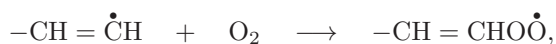
2.3.4. Окислительная деструкция

Чаще всего полимер подвергается совместному действию тепла и кислорода, то есть термоокислительной деструкции. Процесс окислительной деструкции в первую очередь зависит от структуры макромолекул. Так, ненасыщенные полимеры (полиизопрен, полибутадиен) окисляются за счет кислорода воздуха.

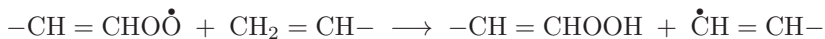
На ранних стадиях окислительной деструкции под действием молекулярного кислорода и/или свободных радикалов, образовавшихся в результате термодеструкции или каких-либо примесей (например, остатков инициатора), происходит образование свободных радикалов в цепи:



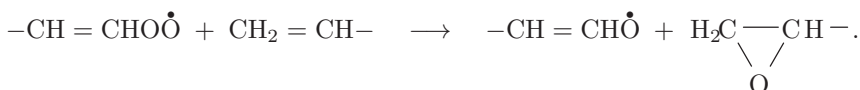
Далее радикалы легко присоединяют кислород, образуя пероксидные радикалы



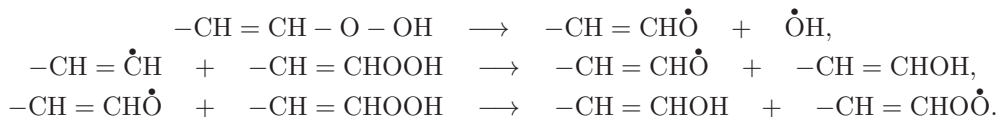
которые атакуют соседние сегменты с двумя возможными исходами: образованием гидропероксида и нового радикала



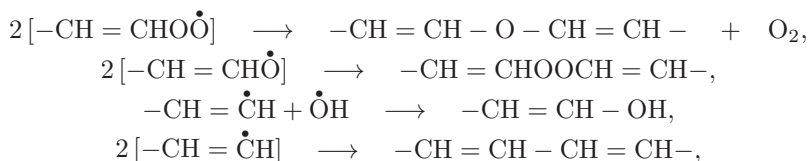
или соединения с эпоксидными группировками



Образовавшийся гидропероксид распадается с выделением радикалов разных типов:

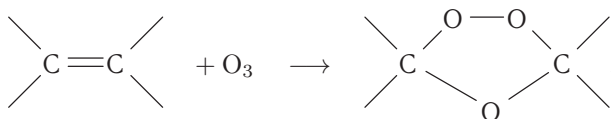


При таком обилии свободных радикалов с большой частотой происходит их рекомбинация, приводящая к обрыву цепи:

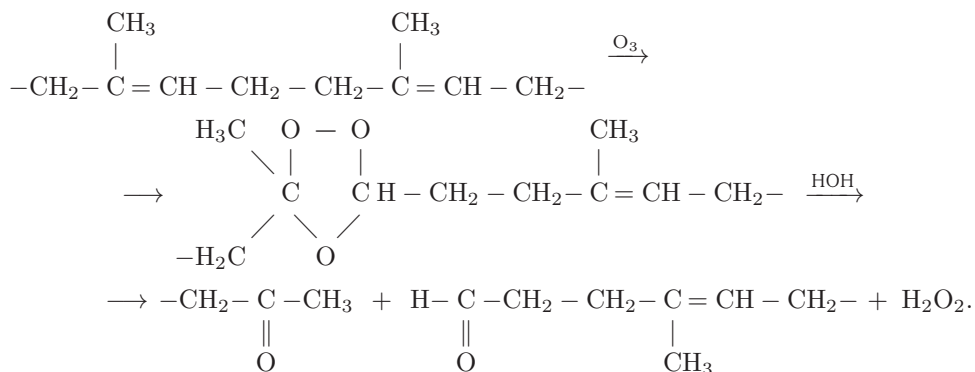


и так далее.

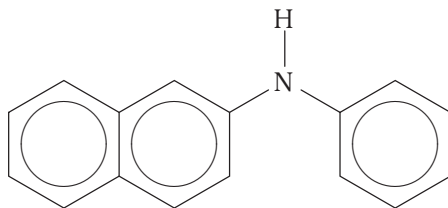
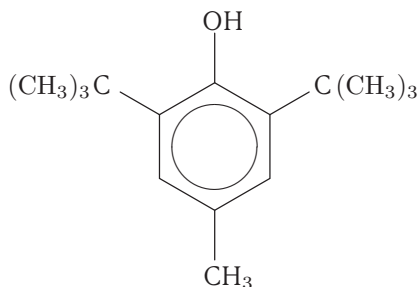
Большого внимания заслуживает окислительная деструкция под влиянием озона (озонолиз). Известно, что воздействие озона на многие эластомеры приводит к их растрескиванию при растяжении. Развитие трещин в резиновых изделиях при их длительном хранении также связано с действием атмосферного озона, который присоединяется к двойной связи, образуя озониды:



При их гидролизе под действием атмосферной влаги образуются концевые кетонная и альдегидная группы. Например, озонлиз изопрена приводит к образованию следующих продуктов деструкции:

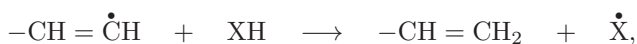


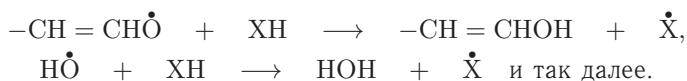
Для защиты полимера от окислительной деструкции в них вводят специальные химические соединения — *антиоксиданты*, в качестве которых используют в основном ароматические соединения с подвижным атомом водорода типа



ди-трет-бутил-*n*-крезол или фенил- β -нафтиламин.

Роль антиоксидантов, обозначаемых в формулах для краткости ХН, заключается в блокировании активных радикалов:





Рекомбинация радикалов антиоксиданта ($\dot{\text{X}}$) приводит к образованию стабильного продукта: $\dot{\text{X}} + \dot{\text{X}} \longrightarrow \text{X} - \text{X}$.

Таким образом, столь многообразные химические реакции полимеров позволяют существенно расширить область применения полимерных материалов. Благодаря интенсивно развивающейся в последнее время химии полимеров практически нет такой сферы деятельности человека, где бы не использовались полимерные материалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2

Наряду с разработкой методов синтеза новых полимеров и сополимеров в последнее время активно проводятся исследования по физико-химической модификации существующих полимеров. Химические реакции полимеров позволяют существенно расширить круг полимерных материалов для различных областей науки и техники. Так, использование полимераналогичных превращений открывает новые возможности химической модификации полимеров и позволяет получать полимерные материалы, которые невозможно получить другим путем или направленно влиять на гигроскопичность материала, его адгезию, ионо- и электронообменные свойства, биоактивность, прочность и др. свойства.

1. Химическая обработка целлюлозных материалов (пленок, волокон и др.) водной дисперсией окта- или гексацилхлорметилата пиридина придает материалу гидрофобные свойства и стойкость к действию микроорганизмов. Химическая модификация целлюлозных и белковых материалов кремнийорганическими соединениями способствует повышению их влагостойкости.

2. В последнее время большую актуальность приобретает проблема получения биологически активных полимеров. Используя реакции функциональных групп целлюлозы с бактерицидными или фунгицидными препаратами (ионами серебра, меди, цинка, ртути, оловоорганическими соединениями, производными салициловой кислоты, соединениями нитрофуранового ряда и др.), получают ткани, волокна и пленки с антимикробным и гемостатическим действием. Антимикробные материалы используют для изготовления предметов личной гигиены, перевязочных материалов, для хранения стерильных хирургических инструментов, стерилизации воздуха и пр. Прививка лекарственных веществ на полимерные матрицы из водорастворимых полимеров, например декстрана, поливинилпирролидона, крахмала, полиэтиленгликоля и поливинилового спирта, усиливает и значительно пролонгирует действие лекарственных препаратов. Более длительное время сохраняют активность соединения антибиотиков, инсулина, новокаина с полимерами. Комплексы полимеров с йодом проявляют высокую бактерицидную активность. Например, препарат йодиол (1%-й водный раствор йодного комплекса поливинилового спирта) широко используется в медицине и ветеринарии. Йодные комплексы поливинилпирролидона применяют в качестве антисептиков. Перспективной формой использования лекарственных препаратов являются композиты полимерных (поливинилспиртовых, желатиновых) гелей с лекарственными

ми веществами. Изменяя структуру сетки, можно регулировать скорость поступления препарата в пораженный орган.

3. Весьма перспективны методы химической модификации каучуков. При обработке синтетических каучуков (стереорегулярного бутадиенового и изопренового) низкомолекулярными меркаптанами получают эластомеры с повышенной озоностойкостью. Модификация хлорированных полиолефинов оловоорганическими соединениями приводит к повышению их термостабильности.

4. В последнее время широко используются реакции синтеза привитых сополимеров, позволяющие сочетать в одной макромолекуле свойства различных полимеров. Промышленное применение получила реакция радиационной прививки полиакрилонитрила к вязкому штапельному волокну. Модифицированное волокно сочетает свойства гидратцеллюлозных волокон (высокую гидрофильность, окрашиваемость, устойчивость к истиранию) со свойствами полиакрилонитрильных волокон (шерстеподобный гриф, устойчивость к действию микроорганизмов, светостойкость). На основе привитых сополимеров созданы огнезащитные химические волокна, водоотталкивающие, кислотостойкие, биологически активные, антимикробные и др.

5. Соединения полиэлектролитов с белками проявляют иммуностимулирующее действие. При внедрении чужеродного белка (*антигена*) в организм человека или животного активизируется иммунная система организма, в результате чего формируются *антитела*, структура которых комплементарна структуре антигена. Белки комплементарной структуры соединяются друг с другом, образуя большой агрегат, который затем разрушается. Иммунохимическим ответом управляет особая группа генов.

Специально для научных исследований выведена порода мышей, лишенных этих генов, поэтому при инфекции — естественной или искусственной — эти иммуннезащищенные мыши полностью погибают. Оказалось, что если к макромолекулам полиэлектролитов присоединить (по ковалентной или даже ван-дер-ваальсовой связи) иммуноактивный фрагмент белка болезнетворных бактерий или вирусов, то такой *конъюгат* вызывает иммунную активность подопытных животных в десятки и сотни раз большую, чем раствор самих фрагментов или даже белка (традиционные вакцины). Специальными опытами (В. А. Кабанов, Р. В. Петров, Р. М. Хаитов и сотр.) установлено, что в этом случае механизм иммунного ответа имеет другую природу, отличную от генозависимого механизма. Такие конъюгаты обладают протективным свойством независимо от присутствия или отсутствия иммуноопределяющих генов организма. Инъекции таких конъюгатов мышам с иммунными генами и без них приводили к защитной реакции при введении даже смертельных доз бактерий. Эти эксперименты привели к созданию противогриппозной вакцины для человека «Гриппол» путем ковалентного присоединения белковых антигенов вируса гриппа гемагглютинина и нейраминидазы с полиоксидонием — сополимером 1,4-этиленпиперазин-N-оксида и (N-карбоксиметил)-1,4-этиленпиперазиний бромида.

«Гриппол» производится на Уфимском заводе «Иммунопрепарат» и успешно применяется в медицинской практике.

В настоящее время проводятся клинические испытания конъюгированных полимерсубъединичных (фрагменты белков) вакцин против бруцеллеза, брюшного тифа, дизентерии, туберкулеза и ВИЧ-инфекции.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2

Задача 1. Предложить схему получения акриловой кислоты из полиакрилонитрила.

Задача 2. Составить уравнение реакции взаимодействия полиакриловой кислоты с раствором NaOH.

Задача 3. Рассчитать теоретический расход (X) трифенилхлорметана при получении монофенилового эфира целлюлозы (в процентах к массе субстрата).

Задача 4. Рассчитать содержание (x , %) оксиэтоксильных групп в оксиэтилцеллюлозе, если степень замещения целлюлозы $m = 0,75$.

Задача 5. Рассчитать степень замещения (m) карбоксиметилцеллюлозы, если при анализе ее натриевой соли (Na-КМЦ) найдено 17,16 мас. % натрия.

Задача 6. Рассчитать степень замещения (m) ксантогената целлюлозы, если при действии диэтилхлорацетамида на ксантогенат целлюлозы выпавшее в осадок ацетамидное производное последнего содержит 4 мас. % азота.

Задача 7. Определить количество аммиака, необходимого для получения тиюретана целлюлозы при степени замещения ксантогената целлюлозы 0,6.

Задача 8. Каким образом можно получить блок-сополимер бутадиена и стирола?

Задача 9. Среднюю степень замещения гидроксильных групп ацетатными в ацетате целлюлозы характеризуют: W , % — массовой долей среднего содержания ацетатных групп в одном глюкозидном звене по отношению к этому звену; A — ацетильным числом — средним числом ацетатных групп в одном глюкозидном звене; x , % — содержанием связанной уксусной кислоты в одном глюкозидном звене.

Вывести формулу, связывающую эти величины. [Ш]

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Из предыдущих глав следует, что на заключительной стадии синтеза полимера по любому механизму образуется ансамбль макромолекул в некотором диапазоне молекулярных масс. Даже незначительные изменения условий синтеза (иногда совершенно неконтролируемые) приводят к перераспределению состава макромолекул с разными молекулярными массами. Таким образом, в полимерной химии не выполняется закон постоянства состава, характерный для низкомолекулярных соединений.

Совокупность макромолекул разной молекулярной массы должна характеризоваться *молекулярно-массовым распределением* и *средним значением молекулярной массы* методами теории вероятностей.

3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕОРЕМЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ (ДИСКРЕТНЫЕ СОБЫТИЯ)

Проведем классический эксперимент с подбрасыванием монеты. Выпадение орла (событие A_1) или решки (событие A_2) суть события:

- случайные (заранее нельзя точно предсказать, какое из них произойдет);
- равновозможные (монета представляет собой однородный металлический диск, ни у одной его стороны нет преимущества перед другой);
- различающиеся по некоторому признаку (по рисунку стороны монеты — орел или решка), причем отличительный признак не должен нарушать условие равновероятности событий.

Предположим, что монету подбросили 600 раз: $N = 600$. Задаемся вопросом: сколько раз выпадет орел N (событие A_1)? Фиксируем число случаев свершения события A_1 , примерно равное 300. Какую долю занимает число 300 от 600?

$$\frac{N(A_1)}{N} \cong \frac{300}{600} = \frac{1}{2}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что $N(A_1) \simeq \frac{1}{2}N$. Следовательно, далее, не проводя эксперимент, можно оценить $N(A_1)$, если N есть другое большое число. Попробуем проанализировать ситуацию *a priori* (до опыта). Число событий в данном случае $n = 2$: из них условию A_1 удовлетворяет одно событие $n(A_1) = 1$ и

$$\frac{n(A_1)}{n} = \frac{1}{2}. \quad (2)$$

Принципиальная разница между (1) и (2) заключается в том, что (1) — это эмпирическая формула, полученная в результате проведенного опыта, а (2) определяется до опыта.

Немного усложним ситуацию. Подбрасываем кубик, на гранях которого нанесены числа от 1 до 6, и фиксируем число на верхней грани. Грань с любой (1...6) цифрой не имеет преимущества перед другими, т. е. появление на верхней грани любой заранее заданной цифры представляет собой пример равновозможных, случайных, различающихся цифрой событий. В данном случае имеем 6 возможных событий: $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$. Нас интересует, сколько раз выпадет, например, цифра «1», если кубик был подброшен $N = 600$ раз. Из проведенного опыта получаем $N_1 \approx 100$ и

$$\frac{N_1}{N} \approx \frac{100}{600} = \frac{1}{6}, \quad \text{откуда} \quad N_1 \approx \frac{1}{6}N.$$

С другой стороны, *a priori* имеем 6 событий ($n = 6$), из которых условию обнаружения на верхней грани цифры «1» удовлетворяет одно: $n_1 = 1$, тогда можно составить отношение: $n_1/n = 1/6$.

Другой пример. Подбрасываем кубик, у которого одна грань черная и пять граней белых. Подбрасываем кубик N раз, причем N — большое число, например, $N = 600$. Нас интересует: сколько раз сверху окажется черная грань (N_q)? Опыт дает

$$N_q \approx 100, \quad \text{т. е.} \quad \frac{N_q}{N} \approx \frac{100}{600} = \frac{1}{6} \quad \text{и} \quad N_q \approx \frac{1}{6}N.$$

С другой стороны, *a priori* имеем 6 событий ($n = 6$), из которых условию появления черной грани сверху удовлетворяет только одно: $n_q = 1$. Тогда имеем $\frac{n_q}{n} = \frac{1}{6}$.

Сколько раз сверху окажется белая грань? Из опыта имеем

$$N_6 \approx 500; \quad \frac{N_6}{N} \approx \frac{500}{600} = \frac{5}{6} \quad \text{и, следовательно,} \quad N_6 \approx \frac{5}{6}N.$$

A priori из 6 событий ($n = 6$) условию появления сверху белой грани удовлетворяют пять ($n_6 = 5$), тогда

$$\frac{n_6}{n} = \frac{5}{6}.$$

Таким образом, рассматривая конкретные примеры, подошли к суждению о вероятности свершения того или иного события. О полученных выше отношениях $\frac{n(A_i)}{n}$ говорят как о *вероятности* свершения события A_i .

Если имеется совокупность большого числа событий (N), включающих в себя n случайных, равновозможных, различающихся по какому-либо признаку событий ($A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_n$), то вероятностью свершения события A_i в отдельном испытании $W(A_i)$ называют отношение

$$W(A_i) = \frac{n(A_i)}{n}, \quad (3)$$

где $n(A_i)$ — число событий, удовлетворяющих условию A_i из n возможных событий, или

$$W(A_i) = \frac{N(A_i)}{N},$$

где $N(A_i)$ — число событий, удовлетворяющих условию A_i из большого числа событий N .

Это определение имеет большое значение, поскольку позволяет, не проводя эксперимент, прогнозировать число свершения того или иного события A_i из общего большого числа событий N .

В дальнейшем нам предстоит применять две важные теоремы.

Теорема о сложении вероятностей

Пусть имеется совокупность n случайных, равновозможных, различающихся по какому-либо признаку событий $A_1, \dots, A_i, A_{i+1}, \dots, A_n$, тогда вероятность свершения любого из ряда событий A_i (или A_1 , или A_2, \dots , или A_i) равна сумме вероятностей каждого из этих событий:

$$W(A_1 \text{ или } A_2, \text{ или } \dots A_i) = W(A_1) + W(A_2) + \dots + W(A_i). \quad (4)$$

Например, подбрасываем кубик, у которого две грани цветные (*красная* и *синяя*), а остальные четыре грани — черные. Какова вероятность того, что при подбрасывании кубика сверху окажется *цветная* грань ($W_{\text{цв}}$) ?

По определению вероятности

$$W_{\text{цв}} = \frac{n_{\text{цв}}}{n} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}.$$

По теореме о сложении вероятностей имеем

$$W_{\text{цв}} = W_{\text{син}} + W_{\text{кр}} = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}.$$

Теорема об умножении вероятностей

Пусть имеется совокупность n случайных, равновозможных, различающихся по какому-либо признаку событий $A_1, \dots, A_i, \dots, A_n$ и другая совокупность m случайных, равновозможных, различающихся по какому-либо признаку событий $B_1, \dots, B_j, \dots, B_m$. Вероятность свершения *одновременно* событий A_i и B_j , если они *независимы*, равна произведению вероятностей свершения событий A_i и B_j :

$$W(A_i \text{ и } B_j) = W(A_i) \times W(B_j). \quad (5)$$

Например, подбрасываем одновременно два кубика. Какова вероятность того, что на обоих кубиках выпадет одновременно одинаковое, заранее заданное число, допустим, цифра «1» ?

По определению вероятности (перебор всех возможных вариантов)

$$W(1 \text{ и } 1) = \frac{1}{36}.$$

По теореме об умножении вероятностей

$$W(1 \text{ и } 1) = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}.$$

Пусть имеется n случайных, равновозможных, различающихся по какому-либо признаку событий $A_1, \dots, A_i, \dots, A_n$ и в результате опыта должно произойти одно и только одно событие из них. Такую совокупность событий называют *полной системой*. Два противоположных события определяют полную систему (например, орел или решка, четное или нечетное число и т.д.). Таким образом, мы подошли еще к одному важному определению. Сумма вероятностей событий, определяющих полную систему, равна 1:

$$W(A_1 \dots \text{ или } A_i \dots \text{ или } A_n) = 1, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} W(A_1 \dots \text{ или } A_n) &= W(A_1) + \dots + W(A_n) = \frac{n_{A_1}}{n} + \dots + \frac{n_{A_n}}{n} = \\ &= \frac{n_{A_1} + \dots + n_{A_n}}{n} = \frac{n}{n} = 1. \end{aligned}$$

3.2. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ (НЕПРЕРЫВНЫЕ СОБЫТИЯ)

В предыдущем разделе говорилось о дискретных событиях: две стороны монеты, шесть сторон кубика и т.д. Рассмотрим теперь непрерывные события. Пусть некоторая величина x может принимать любое значение в интервале от 0 до ∞ . Предположим, что мы покупаем арбузы на рынке. За x обозначим вес арбуза. Условно будем считать:

- арбузы весом менее 1 кг — маленькими ($x_m < 1$),
- арбузы весом от 1 до 5 кг — средними ($1 < x_c < 5$),
- арбузы весом свыше 5 кг — большими ($x_b > 5$).

Имеем полную систему, и, по определению (6), сумма вероятностей событий, ее определяющих, равна 1:

$$W(x_m) + W(x_c) + W(x_b) = 1.$$

Следует отметить, что приведенная выше градация (большой, средний, маленький) довольно грубая. При увеличении числа фиксируемых диапазонов мы будем все более полно характеризовать ситуацию. Надо определить вероятность того, что в отдельном испытании (т. е. при вытаскивании арбуза из большой кучи) вес арбуза окажется в диапазоне от x до $x + \Delta x$, где x — любое положительное число, Δx — некий диапазон.

Логично предположить, что чем шире интервал Δx , тем больше вероятность вытаскивать арбуз весом x из этого диапазона. Таким образом, $\Delta W_{\{x, x + \Delta x\}} \sim \Delta x$. Однако вероятность выборки величины x в диапазоне $\{x, x + \Delta x\}$ зависит не только от Δx , но и от самого значения x . Например, если последнее очень велико (100 кг) или очень мало (0,1 кг), то вероятность заполучить такой арбуз мала (практически равна

нулю). Таким образом, коэффициент пропорциональности между ΔW и Δx должен быть функцией x :

$$\Delta W_{\{x, x+\Delta x\}} = f(x) \Delta x.$$

Чем меньше Δx , тем более подробно характеризуем события, поэтому от ΔW и Δx переходим к дифференциалам dW и dx .

Если имеется непрерывный ряд значений x , то вероятность того, что в отдельном испытании x примет значение в интервале $\{x, x + dx\}$, равна

$$dW_{\{x, x+dx\}} = f(x) dx, \quad (7)$$

где $f(x)$ — дифференциальная функция плотности вероятностей, или *распределения вероятностей*.

Что касается арбузов, то эта функция имеет очень маленькое значение (практически равное нулю) при малых и больших значениях x и большое значение при средних значениях x . Геометрический смысл вероятности того, что в данном испытании x примет значение в интервале $\{x, x + dx\}$, определяется площадью прямоугольника со сторонами длиной $f(x)$ и dx (рис. 1).

Если имеется непрерывный ряд значений x , то вероятность того, что в отдельном испытании x примет значение в интервале $\{x_1, x_2\}$, равна

$$W_{\{x_1, x_2\}} = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx.$$

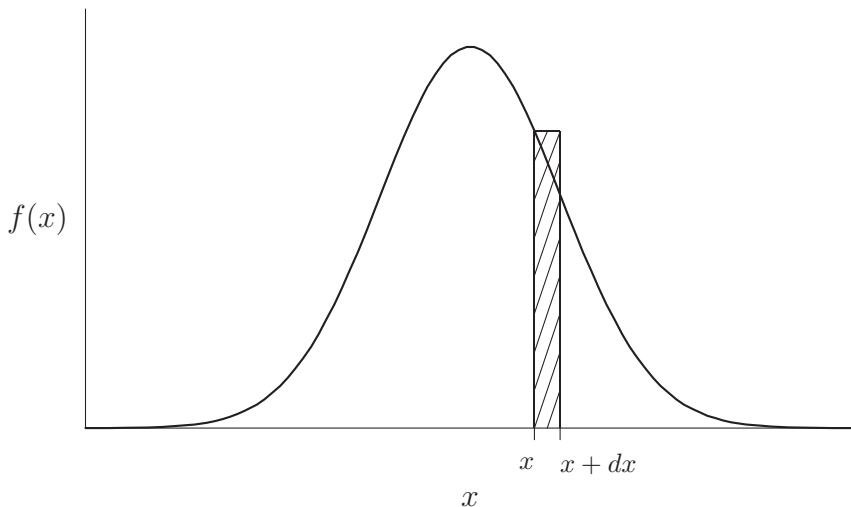


Рис. 1

Дифференциальная функция распределения вероятностей

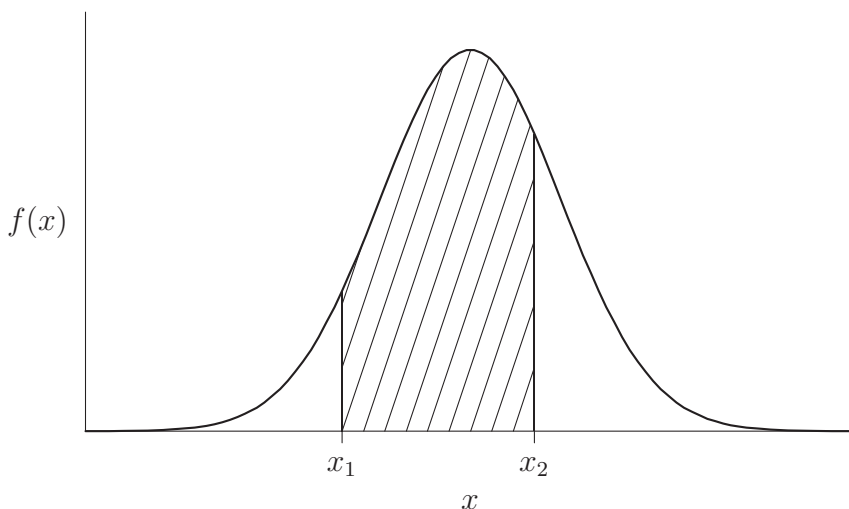


Рис. 2

Площадь заштрихованной области определяет вероятность того, что в отдельном испытании x принимает значение в интервале $\{x_1, x_2\}$

Это соотношение является следствием теоремы о сложении вероятностей:

$$W_{\{x_1, x_2\}} = f(x_1) dx + f(x') dx + \dots + f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx.$$

т. е. вероятность равна площади под кривой $f(x)$ между x_1 и x_2 (рис. 2).

Если имеется непрерывный ряд значений x , то вероятность того, что в отдельном испытании x примет значения в интервале $\{0, x\}$ равна

$$W(x) = \int_0^x f(x) dx. \quad (8)$$

Выражение (8) определяет *интегральную функцию распределения вероятностей* случайной величины x (см. рис. 3).

Если имеется непрерывный ряд значений x , то вероятность того, что в отдельном испытании x примет значение в интервале $\{0, \infty\}$, по теореме сложения вероятностей полной системы равна

$$W_{\{0, \infty\}} = \int_0^{\infty} f(x) dx = 1. \quad (9)$$

С другой стороны, геометрический образ интеграла есть площадь под кривой S , которая может быть разной в зависимости от масштаба построения. С учетом это-

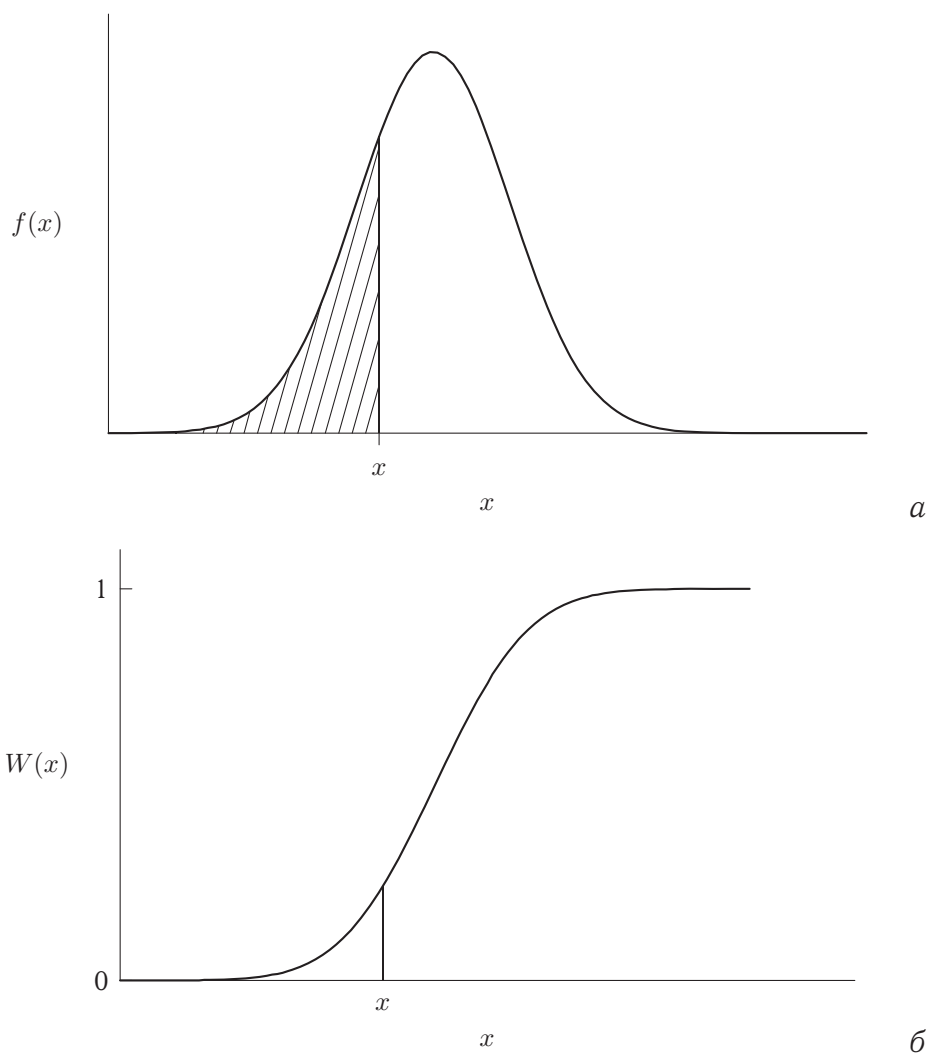


Рис. 3

Дифференциальная (а) и интегральная функции (б) распределения вероятностей: вероятность того, что x принимает значение в интервале $\{0, x\}$

го обстоятельства возникает другая функция распределения $\varphi(x)$, для которой

$$\int_0^{\infty} \varphi(x) dx = S. \quad (10)$$

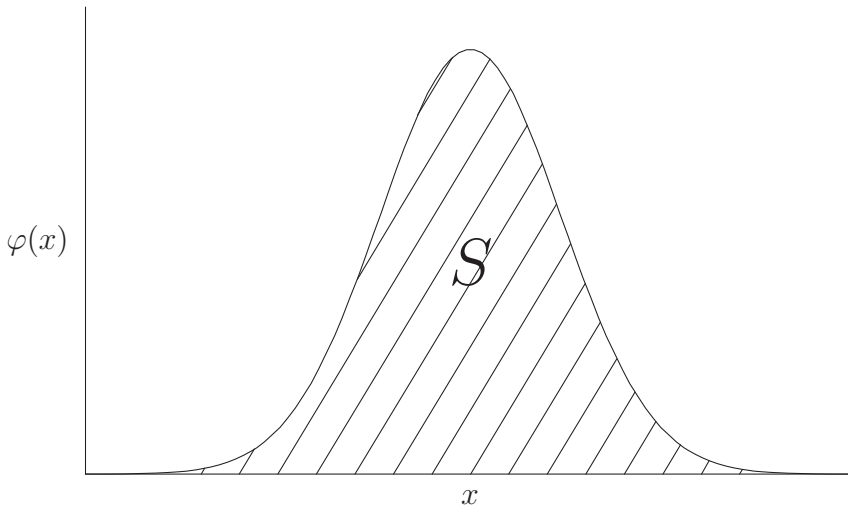


Рис. 4

Ненормированная функция распределения вероятностей

Поделим обе части соотношения (10) на S , тогда

$$\frac{1}{S} \int_0^{\infty} \varphi(x) dx = 1 \quad \text{или} \quad \int_0^{\infty} \frac{\varphi(x)}{S} dx = 1. \quad (11)$$

Из сравнения (9) и (11) следует $f(x) = \varphi(x)/S$. Тогда с учетом (10)

$$f(x) = \frac{\varphi(x)}{\int_0^{\infty} \varphi(x) dx}. \quad (12)$$

Функцию $\varphi(x)$ будем называть *ненормированной* функцией распределения вероятностей, а функцию $f(x)$ — *нормированной* функцией распределения вероятностей.

Таким образом, вероятность того, что величина x примет значение в интервале $\{x, x + dx\}$ равна

$$dW_{\{x, x+dx\}} = f(x) dx, \quad (13)$$

или

$$dW_{\{x, x+dx\}} = \frac{\varphi(x) dx}{\int_0^{\infty} \varphi(x) dx} = \frac{dN}{N}. \quad (14)$$

Операция (12) называется *нормировкой* функции распределения $\varphi(x)$. Смысл нормировки заключается в том, что числитель (14) выражает число случаев, удовлетворяющих условию появления x в диапазоне $\{x, x + dx\}$, а знаменатель определяет общее число всех возможных случаев данной полной системы.

Пусть имеем некую непрерывную величину x , конкретное значение которой есть случайное, равновозможное событие. Найдем среднее значение \bar{x} из большого числа зафиксированных значений x . Допустим, что общее число всех измерений N . Из них значение x_1 встречается m_1 раз, значение x_2 — m_2 раз и так далее, значение x_n встречается m_n раз. Тогда

$$\bar{x} = \frac{x_1 m_1 + x_2 m_2 + \cdots + x_n m_n}{N} = x_1 \frac{m_1}{N} + x_2 \frac{m_2}{N} + \cdots + x_n \frac{m_n}{N}.$$

Если N — большое число, то, по определению (3), вероятность появления величины x_i в отдельном испытании есть $W_i = m_i/N$, тогда

$$\bar{x} = x_1 W_1 + x_2 W_2 + \cdots + x_n W_n = \sum_{i=1}^n x_i W_i, \quad (15)$$

где \bar{x} называется *средним значением* x или его *математическим ожиданием*.

Получим эквивалент (15) для непрерывной величины x :

$$x_i \rightarrow x, \quad W_i \rightarrow dW, \quad \sum \rightarrow \int.$$

По определению,

$$dW = f(x) dx$$

и

$$\bar{x} = \int x dW = \int x f(x) dx, \quad (16)$$

где интеграл берется по всей области определения x . Таким образом, если известна функция плотности вероятностей $f(x)$ для случайной величины x , тогда \bar{x} определяется по формуле (16). Такая формула справедлива и для среднего значения любой функции $g(x)$:

$$\bar{g} = \int g(x) f(x) dx. \quad (17)$$

Особое значение в дальнейшем изложении будет иметь среднее степенной функции:

$$\overline{x^p} \equiv m_p = \int x^p f(x) dx, \quad (18)$$

которое называется *начальным моментом случайной величины x p -го порядка* (или ее распределения).

Рассмотрим справедливость (17) на примере бухгалтерии в тире. Для привлечения публики владелец тира назначает приз за удачный выстрел стрелка, который, естественно, должен быть функцией (x, y) (чем меньше x и y , тем больше $g(x, y)$). Для оценки прибыли владелец тира должен вычислить среднее значение \bar{g} , так как прибыль в расчете на один выстрел определяется из разности

$$A - \bar{g} - B,$$

где A — цена за предоставленный выстрел, B — себестоимость одного выстрела (цена патрона, аренда тира и т.д.).

На мишени выберем площадку \mathcal{A} с координатами $\{x, x+dx\}$ и $\{y, y+dy\}$ (рис. 5). Тогда функция распределения вероятностей $f(x, y)$ определяется как отношение числа пуль, попавших в площадку \mathcal{A} , к общему большому числу выстрелов, т. е.

$$f(x, y) dx dy = \frac{dN_{\{x, x+dx\}_{y, y+dy}}}{N}.$$

Считаем, что $f(x, y)$ владельцу тира известна. Тогда

$$dN_{\{x, x+dx\}_{y, y+dy}} = dN_{\mathcal{A}} = N f(x, y) dx dy.$$

Рассчитаем среднее значение \bar{g} как отношение суммы денег, затраченной на призы (G), к общему числу всех выстрелов (N), т. е. $\bar{g} = G/N$. Сумма денег (призов) за выстрелы, попавшие в площадку \mathcal{A} ($dg_{\mathcal{A}}$) определяется произведением $g(x, y) dN_{\mathcal{A}}$, так как в пределах площадки \mathcal{A} функцию $g(x, y)$ считаем величиной постоянной:

$$dg_{\mathcal{A}} = g(x, y) dN_{\mathcal{A}} = g(x, y) N f(x, y) dx dy.$$

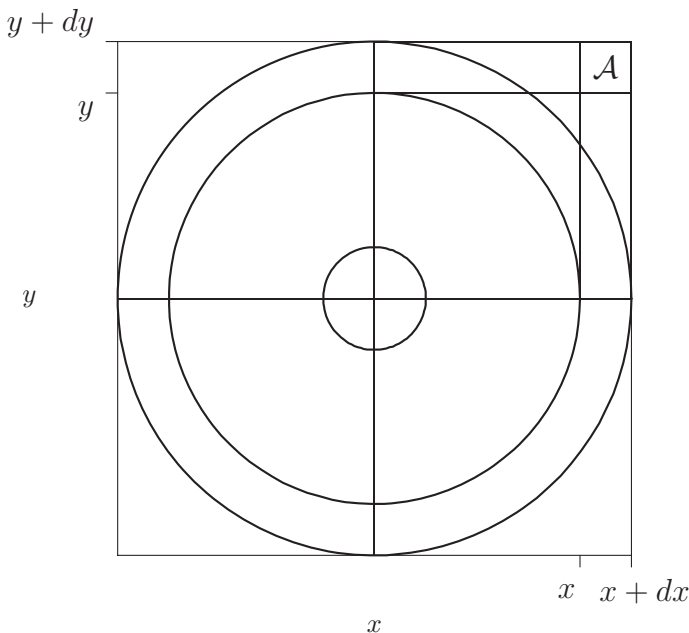


Рис. 5
Мишень

Находим

$$\bar{g} = \frac{G}{N} = \frac{\iint d g_{\mathcal{A}}}{\iint d N_{\mathcal{A}}} = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} g(x, y) N f(x, y) dx dy}{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} N f(x, y) dx dy}.$$

Так как $N = \text{const}$, то N можно вынести за знак интеграла в числителе и в знаменателе и сократить. Тогда

$$\bar{g} = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} g(x, y) f(x, y) dx dy}{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f(x, y) dx dy}. \quad (19)$$

Формула (19) аналогична (17) для ненормированной функции распределения. Если же функция нормирована, то $\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f(x, y) dx dy = 1$, и формула (19) принимает вид

$$\bar{g} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} g(x, y) f(x, y) dx dy. \quad (20)$$

3.3. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Прежде чем обсуждать важнейшие понятия полимерной науки — *среднее значение молекулярной массы* и *молекулярно-массовое распределение* (ММР) — разберем гипотетическую ситуацию на бытовом уровне.

Допустим, что в разных магазинах применяются разные весы: традиционные (бытовые); квадратичные, которые показывают квадрат веса, и кубические, показывающие куб веса. Предметы на них кладут по одному, а затем усредняют показания.

Средний вес, например, арбузов, взвешенных на традиционных весах:

$$\overline{M} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i}{N}. \quad (21)$$

На квадратичных весах получим средний квадрат веса арбузов:

$$\overline{M^2} = \frac{M_1^2 + \dots + M_N^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2}{N}. \quad (22)$$

На кубических весах получим средний куб веса арбузов:

$$\overline{M^3} = \frac{M_1^3 + \dots + M_N^3}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^3}{N} \quad (23)$$

и так далее.

Перед покупателем возникает вопрос: где выгоднее купить арбуз? Чтобы сравнить полученные результаты, целесообразно перейти к среднему значению первой степени веса арбуза (как более привычному). Существуют два способа такого перехода:

1) извлечь корень p -степени из начального момента p -го порядка или возвести в степень $1/p$ (усреднение p -серии):

$$\overline{M}_p = \sqrt[p]{\overline{M^p}} = (\overline{M^p})^{1/p}, \quad (24)$$

2) найти отношение двух начальных моментов, порядки которых отличаются на единицу (усреднение q -серии):

$$\overline{M}_q = \frac{\overline{M^q}}{\overline{M^{q-1}}}. \quad (25)$$

В мире макромолекул методы измерения средних молекулярных масс могут привести к показателям, пропорциональным не первой степени M . Каждый метод дает среднее значение либо p -, либо q -серии, причем p и q могут быть даже нецелыми числами. Анализ усреднения p - и q -серий необходим для сравнения результатов разных методов определения молекулярных масс и для определения зависимости какого-либо свойства полимера от средней молекулярной массы в первой степени \overline{M} .

Рассмотрим кубик объемом 1 см^3 , в котором находится N макромолекул, из них dN макромолекул имеют молекулярную массу в интервале $\{M, M + dM\}$. Если из этого объема извлечь одну макромолекулу, то вероятность $dn_{\{M, M+dM\}}$ того, что ее молекулярная масса находится в интервале $\{M, M + dM\}$, согласно определению вероятности,

$$\frac{dN}{N} = dn_{\{M, M+dM\}},$$

а функция распределения вероятностей определяется как

$$dn_{\{M, M+dM\}} = q_n(M) dM. \quad (26)$$

Функцию $q_n(M)$ будем называть *числовой дифференциальной функцией ММР* (ЧДФММР). Как мы позже убедимся, она имеет следующий вид (см. рис. 6).

Площадь заштрихованного прямоугольника (рис. 6а) $q_n(M) dM = dn$ есть вероятность того, что при «извлечении» одной макромолекулы из кубика объемом 1 см^3 ее молекулярная масса имеет значение в диапазоне $\{M, M + dM\}$.

Вероятность того, что при той же процедуре молекулярная масса «извлеченной» макромолекулы находится в интервале $\{M_1, M_2\}$ (рис. 6б), определим как

$$n_{\{M_1, M_2\}} = \int_{M_1}^{M_2} q_n(M) dM.$$

Числовая интегральная функция ММР (ЧИФММР)

$$n(M) = \int_0^M q_n(M) dM$$

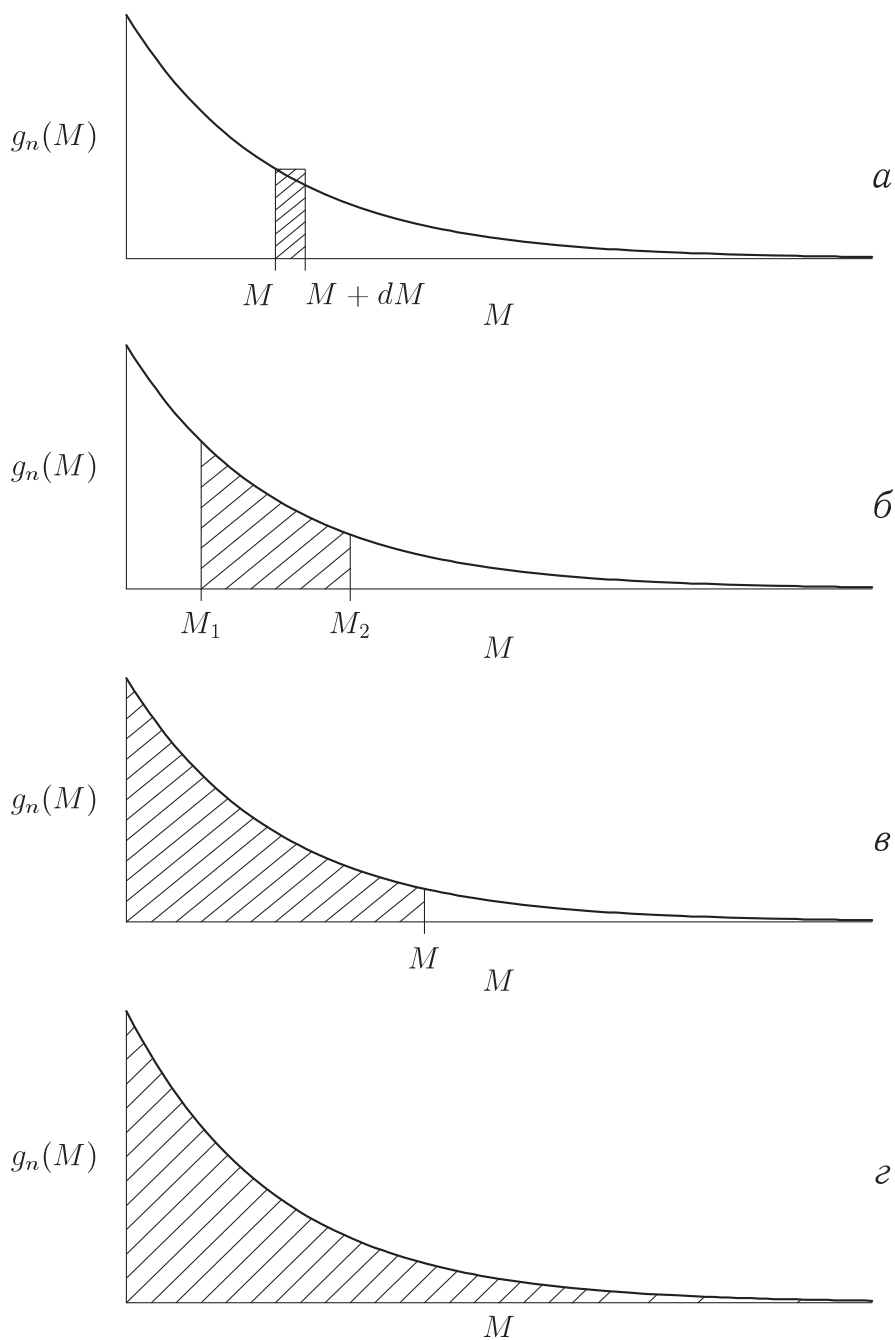


Рис. 6
Числовая дифференциальная функция ММР

определяет вероятность того, что при случайной маркировке одной макромолекулы ее молекулярная масса находится в диапазоне $\{0, M\}$ (см. рис. 6в).

Если функция нормирована, то

$$\int_0^{\infty} q_n(M) dM = 1$$

(рис. 6г). По умолчанию всегда будем считать ЧДФММР нормированной.

Существует и другой класс дифференциальной и интегральной функций ММР. Если c — масса всех макромолекул в объеме 1 см^3 , а dc — масса макромолекул с молекулярной массой в интервале $\{M, M + dM\}$, то

$$\frac{dc}{c} = dW_{\{M, M+dM\}} = q_w(M) dM, \quad (27)$$

где $q_w(M)$ — *массовая дифференциальная функция ММР* (МДФММР). Как мы убедимся в дальнейшем, эта функция имеет следующий вид (рис. 7). Площадь заштрихованного прямоугольника равна (см. рис. 7а)

$$dW = q_w(M) dM.$$

Площадь заштрихованной области на рис. 7б определяет массовую долю макромолекул с молекулярной массой в интервале от M_1 до M_2 .

Массовая интегральная функция ММР (МИФММР) (рис. 7в) определяется согласно выражению

$$W(M) = \int_0^M q_w(M) dM$$

и имеет смысл массовой доли макромолекул с молекулярной массой в интервале от 0 до M . По условию нормировки

$$\int_0^{\infty} q_w(M) dM = 1$$

(рис. 7г). Впредь будем считать функцию $q_w(M)$ нормированной, если не оговорено обратное.

ЧДФММР определяется из расчета кинетики синтеза полимера, а МДФММР — из эксперимента. Чтобы перейти от теоретических моделей к эксперименту, необходимо знать взаимосвязь двух функций ММР.

Определим среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы.

Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n в дискретном описании есть

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \sum \frac{N_i}{N} M_i = \sum n_i M_i, \quad (28)$$

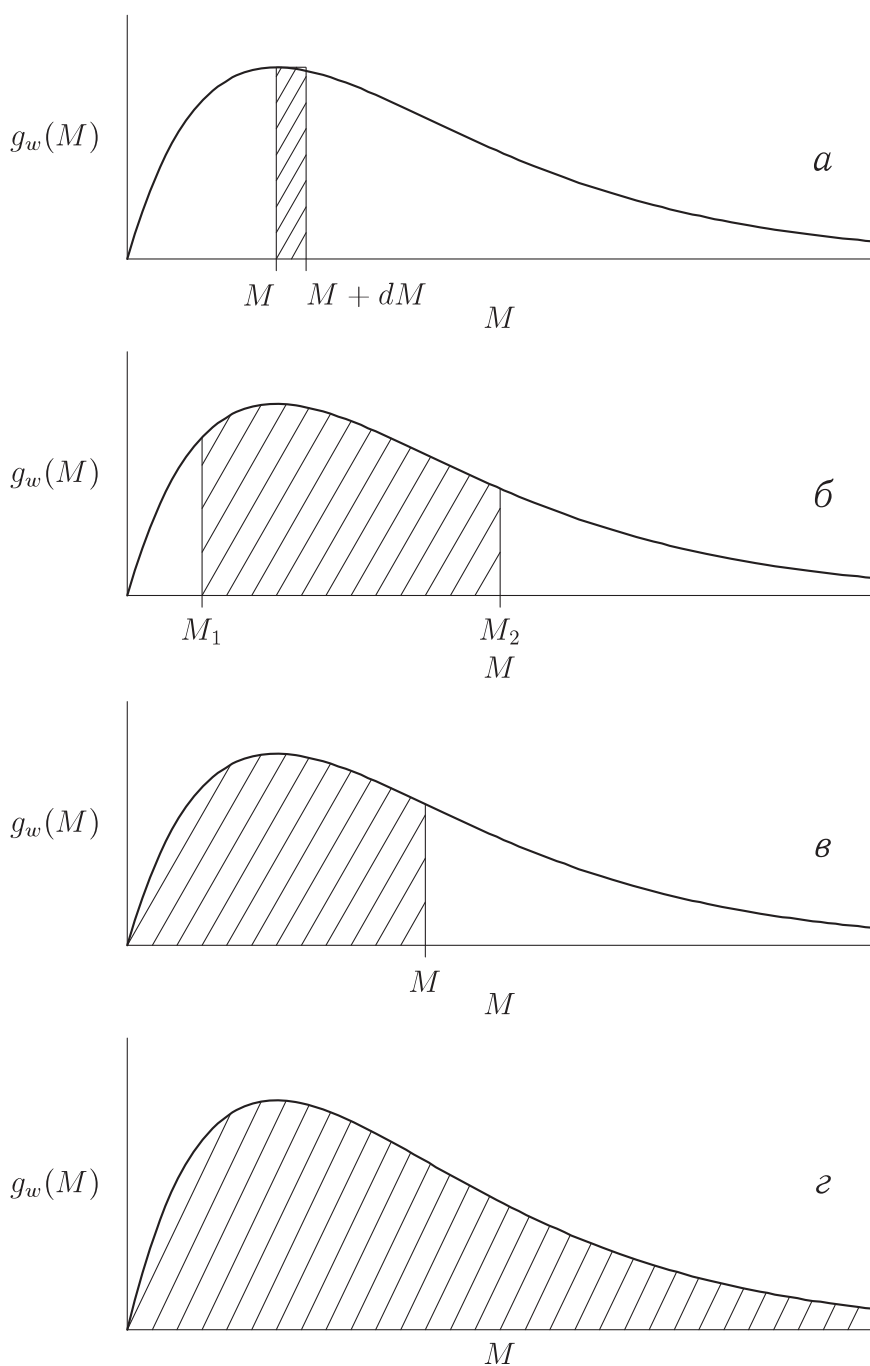


Рис. 7
Массовая дифференциальная функция ММР

в непрерывном (интегральном) описании

$$\overline{M}_n = \int M \frac{dN}{N} = \int M q_n(M) dM. \quad (29)$$

Среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_w в дискретном описании есть

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{c} = \sum \frac{c_i}{c} M_i = \sum w_i M_i, \quad (30)$$

где $w_i = c_i/c$ — весовая доля i -й фракции; в непрерывном описании

$$\overline{M}_w = \int M dW = \int M q_w(M) dM. \quad (31)$$

Обозначим: M — молярная масса, г/моль;

m — масса одной молекулы, г;

c — масса всех молекул в 1 см^3 , т. е. концентрация, г/см³;

N — число всех молекул в 1 см^3 , т. е. числовая концентрация, см⁻³;

N_A — число Авогадро, моль⁻¹, тогда

$$\frac{M}{N_A} = m = \frac{c}{N}, \quad (32)$$

что строго выполняется для низкомолекулярных соединений.

Если считать i -ю фракцию полимера мономолекулярной, то

$$\frac{M_i}{N_A} = \frac{c_i}{N_i}. \quad (33)$$

Для фракции с молекулярной массой в интервале $\{M, M + dM\}$, концентрация которой dc , а числовая концентрация dN , справедливо равенство

$$\frac{M}{N_A} = \frac{dc}{dN}. \quad (34)$$

Выведем формулу, связывающую c и N для полимолекулярного полимера:

$$\frac{c}{N} = \frac{\overline{M}_i}{N_A}. \quad (35)$$

Определим тип средней \overline{M}_i в формуле (35):

$$\overline{M}_i = N_A \frac{\sum c_i}{\sum N_i}, \quad (36)$$

так как $c = \sum c_i$, $N = \sum N_i$.

Из (33) находим $c_i = M_i N_i / N_A$ и подставляем в (36):

$$\overline{M}_i = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \overline{M}_n,$$

тогда

$$\frac{c}{N} = \frac{\overline{M}_n}{N_A} \quad \text{или} \quad c = \frac{N\overline{M}_n}{N_A}. \quad (37)$$

Найдем теперь связь между $q_w(M)$ и $q_n(M)$. Подставляя в уравнение (27) выражение для dc из (34) и выражение для c из (37), получим

$$q_w(M) dM = \frac{M}{\overline{M}_n} q_n(M) dM. \quad (38)$$

Отсюда следует, в частности, что функция $q_w(M)$ выходит из начала координат: $q_w(0) = 0$ (см. рис. 7).

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

Начальный момент q -го порядка по определению (18)

$$\overline{M}^q \equiv m_q \equiv \int M^q q(M) dM.$$

Дифференциальная функция ММР $q(M)$ может быть либо числовой $q_n(M)$, либо массовой $q_w(M)$.

Для ЧДФММР, согласно (25):

$$\overline{M}_q = \frac{\int M^q q_n(M) dM}{\int M^{q-1} q_n(M) dM}. \quad (39)$$

1. При $q = 1$:

$$\overline{M}_{q=1} = \frac{\int M q_n(M) dM}{\int q_n(M) dM} = \int M q_n(M) dM = \overline{M}_n, \quad (40)$$

так как функция нормирована, то $\int q_n(M) dM = 1$.

2. При $q = 2$:

$$\overline{M}_{q=2} = \frac{\int M^2 q_n(M) dM}{\int M q_n(M) dM}. \quad (41)$$

Выражаем из (38) функцию $q_n(M)$ через $q_w(M)$ и подставляем в (41):

$$\overline{M}_{q=2} = \int M q_w(M) dM = \overline{M}_w. \quad (42)$$

3. При $q = 3$:

$$\overline{M}_{q=3} = \frac{\int M^3 q_n(M) dM}{\int M^2 q_n(M) dM} = \frac{\int M^2 q_w(M) dM}{\int M q_w(M) dM} = \overline{M}_z. \quad (43)$$

Это так называемая z -средняя молекулярная масса.

Для МДФММР, согласно (25):

$$\overline{M}_q = \frac{\int M^q q_w(M) dM}{\int M^{q-1} q_w(M) dM}. \quad (44)$$

1. При $q = 0$:

$$\overline{M}_{q=0} = \frac{\int q_w(M) dM}{\int \frac{q_w(M) dM}{M}}.$$

При условии, что функция нормирована, и заменяя $q_w(M)$ на $q_n(M)$, согласно (38), получаем

$$\overline{M}_{q=0} = \frac{1}{\int \frac{q_n(M) dM}{\overline{M}_n}} = \frac{\overline{M}_n}{\int q_n(M) dM} = \overline{M}_n. \quad (45)$$

2. При $q = 1$:

$$\overline{M}_{q=1} = \frac{\int M q_w(M) dM}{\int q_w(M) dM} = \overline{M}_w. \quad (46)$$

3. При $q = 2$:

$$\overline{M}_{q=2} = \frac{\int M^2 q_w(M) dM}{\int M q_w(M) dM} = \frac{\int M^3 q_n(M) dM}{\int M^2 q_n(M) dM} = \overline{M}_z.$$

Таким образом, $\overline{M}_{q=m+1}$ (для $q_n(M)$) = $\overline{M}_{q=m}$ (для $q_w(M)$):

q	$q_n(M)$	$q_w(M)$
0	—	\overline{M}_n
1	\overline{M}_n	\overline{M}_w
2	\overline{M}_w	\overline{M}_z
3	\overline{M}_z	—
\vdots	\vdots	\vdots

Запишем формулу (45) через $q_w(M)$:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\int \frac{q_w(M) dM}{M}} = \frac{1}{\int \frac{dc}{cM}}.$$

Эту формулу часто применяют на практике в дискретном описании:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{c_i}{cM_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}. \quad (47)$$

В теории вероятностей ширину функций распределения вероятностей определяют *дисперсией*

$$\Delta = \overline{M^2} - \overline{M}^2. \quad (48)$$

Если поделить (48) на \overline{M}^2 , то с учетом (40)–(42) получим

$$\frac{\Delta}{\overline{M}^2} = \frac{\overline{M}^2}{\overline{M}^2} - 1 \equiv \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1. \quad (49)$$

Показатель ширины функции распределения $q_n(M)$ называется показателем Шульца $U = \overline{M}_w/\overline{M}_n - 1$. Для большинства полимеров этот показатель равен $1 \div 3$; для некоторых полимеров, например, для полиэтилена, эта величина достигает $10 \div 20$ и только для мономолекулярных полимеров (белков) эта величина равна 0, то есть $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z$. Таким образом, различие разных средних молекулярных масс свидетельствует о степени полимолекулярности полимера. Чем больше показатель Шульца, тем более неоднороден по молекулярной массе полимер.

Рассмотрим, какой тип усреднения дают разные методы определения молекулярной массы.

Метод осмотического давления

Для мономолекулярного полимера уравнение состояния реального раствора имеет вид (подробнее см. гл. 5):

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{M} + A_2c + \dots, \quad (50)$$

где π — осмотическое давление раствора; c — концентрация раствора, г/см³; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; M — молекулярная масса; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Экстраполяция приведенного осмотического давления π/cRT к нулевой концентрации дает величину, обратную молекулярной массе (см. рис. 8):

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{M}. \quad (51)$$

Для мономолекулярных фракций полимера (51) имеет вид

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{\pi_i}{c_i RT} = \frac{1}{M_i}. \quad (52)$$

Для полимолекулярного полимера:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{\overline{M}_?}. \quad (53)$$

Осмотическое давление раствора полимолекулярного полимера равно сумме осмотических давлений растворов всех фракций:

$$\pi = \sum \pi_i. \quad (54)$$

Определим тип средней молекулярной массы $\overline{M}_?$ в методе осмотического давления. Из (52) и (53) следует

$$\pi = \frac{cRT}{\overline{M}_?}, \quad \pi_i = \frac{c_i RT}{M_i}.$$

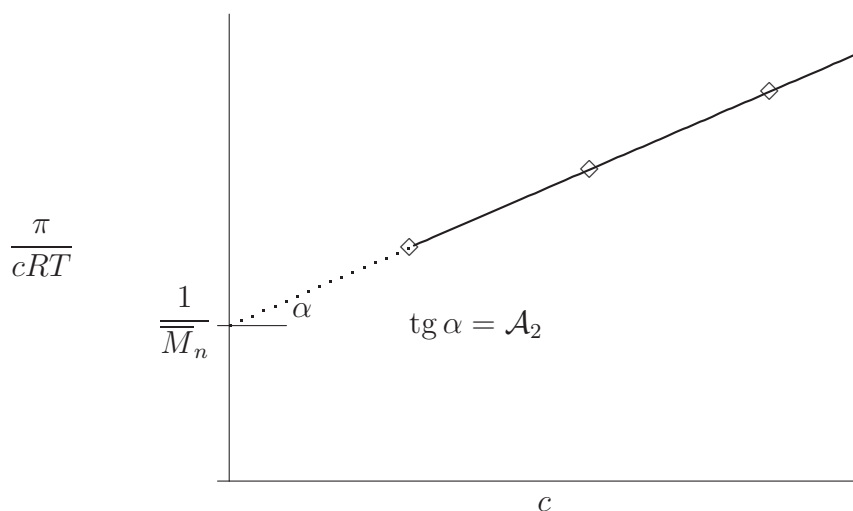


Рис. 8

Зависимость приведенного осмотического давления
от концентрации полимера

На основании (54) запишем

$$\frac{c}{\overline{M}_?} = \sum \frac{c_i}{M_i}. \quad (55)$$

Умножив обе части уравнения (55) на $\overline{M}_?$ и разделив на $\sum \frac{c_i}{M_i}$, получаем

$$\overline{M}_? = \frac{c}{\sum \frac{c_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{c_i}{cM_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}.$$

Из (47) следует, что

$$\frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \overline{M}_n.$$

Таким образом, метод осмотического давления дает среднечисловую молекулярную массу.

Метод светорассеяния

Для мономолекулярного полимера уравнение для определения молекулярной массы по светорассеянию имеет вид

$$\frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots, \quad (56)$$

где K — оптическая константа для данной пары полимер+растворитель; R_{90} — отношение Релея, определяемое экспериментально на нефелометре под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$.

Экстраполяция величины Kc/R_{90} к нулевой концентрации дает величину, обратную молекулярной массе (рис. 9):

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{M}. \quad (57)$$

Для фракций полимера отрезок на оси ординат для $c_i \rightarrow 0$ (57):

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{Kc_i}{R_{90}} = \frac{1}{M_i}. \quad (58)$$

Для полимолекулярного полимера:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{\bar{M}_?}.$$

Отношение Релея R_{90} разбавленного раствора полимолекулярного полимера равно сумме R_{90i} растворов фракций:

$$R_{90} = \sum_i R_{90i}. \quad (59)$$

Определим тип средней молекулярной массы $\bar{M}_?$. Из (57) и (58) следует

$$R_{90} = Kc\bar{M}_?, \quad R_{90i} = Kc_iM_i.$$

На основании (59) запишем

$$c\bar{M}_? = \sum c_iM_i, \quad (60)$$

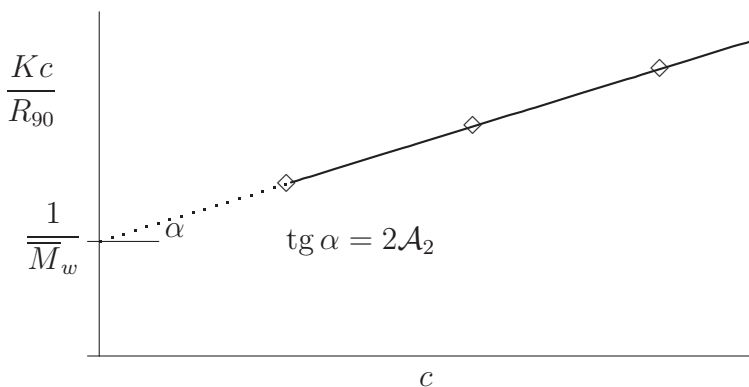


Рис. 9
Зависимость Kc/R_{90} от концентрации полимера

откуда

$$\overline{M}_z = \frac{\sum c_i M_i}{c} = \sum \frac{c_i M_i}{c} = \sum w_i M_i. \quad (61)$$

По определению (30):

$$\sum w_i M_i = \overline{M}_w,$$

то есть метод светорассеяния дает среднемассовую молекулярную массу полимера.

Таким образом, методы осмотического давления и светорассеяния приводят к молекулярным массам q -серии.

Вискозиметрический метод

Этот метод основан на измерении времени истечения раствора полимера (t) и растворителя (t_0):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (62)$$

где η — вязкость раствора; η_0 — вязкость растворителя.

Отношение $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{уд}}$ называют *удельной вязкостью*, а отношение $\eta_{\text{уд}}/c$ — *числом вязкости*. Экстраполяция прямой зависимости числа вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c к $c \rightarrow 0$ определяет *предельное число вязкости* $[\eta]$ (рис. 10):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}.$$

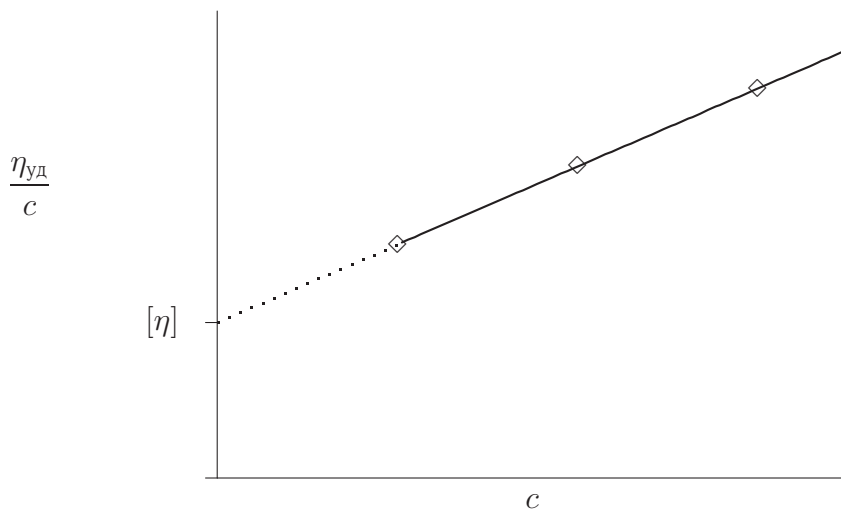


Рис. 10

Зависимость числа вязкости от концентрации полимера

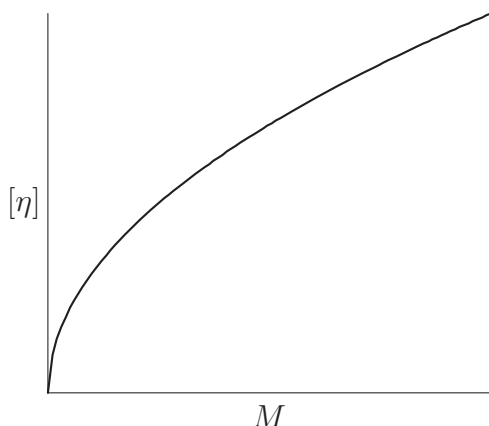


Рис. 11
Степенная зависимость предельного числа вязкости
от молекулярной массы полимера

Экспериментально было установлено, что предельное число вязкости является степенной функцией молекулярной массы (рис. 11).

Построение $[\eta]$ от M в двойных логарифмических координатах дает прямую линию:

$$\begin{aligned}\ln[\eta] &= b + a \ln M, \\ \ln[\eta] &= \ln K + a \ln M = \ln(KM^a)\end{aligned}$$

или

$$[\eta] = KM^a \quad (63)$$

— это уравнение Куна—Марка—Хаувинка, где K , a — константы для данной пары полимер + растворитель.

Таким образом, константы K и a определяются экспериментально: a — тангенс угла наклона прямой в построении $\ln[\eta]$ от $\ln M$, a отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, есть $\ln K$ (см. рис. 12).

Для полимерных фракций уравнение (63) имеет вид

$$[\eta]_i = KM_i^a. \quad (64)$$

Для полимолекулярного полимера

$$[\eta] = K\overline{M}_\eta^a. \quad (65)$$

Экспериментально и теоретически было установлено, что предельное число вязкости раствора полимолекулярного полимера равно сумме произведения весовых долей фракций на предельные числа вязкости растворов фракций этого полимера:

$$[\eta] = \sum w_i [\eta]_i. \quad (66)$$

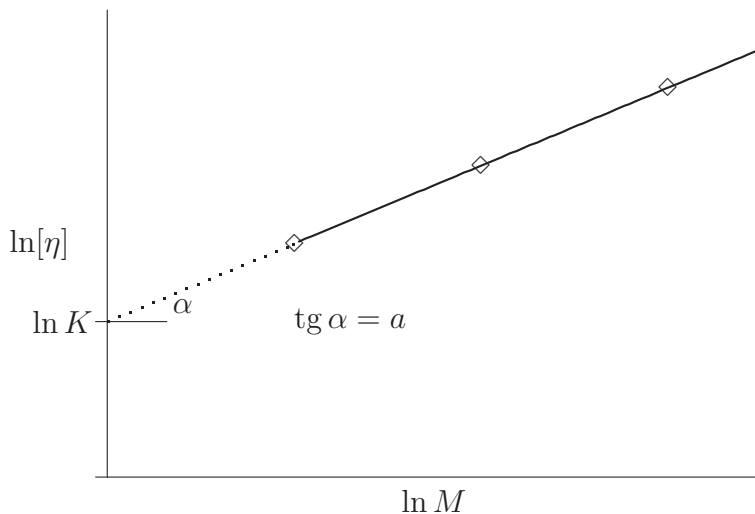


Рис. 12
Зависимость $\ln[\eta]$ от $\ln M$

С учетом (64) и (65) получаем

$$\overline{M}_\eta^a = \sum w_i M_i^a,$$

а в непрерывном описании

$$\overline{M}_\eta^a = \int M^a dW$$

или (см. (27))

$$\overline{M}_\eta^a = \int \frac{dc}{c} M^a = \int M^a q_w(M) dM, \quad (67)$$

откуда

$$\overline{M}_\eta = \left(\int M^a q_w(M) dM \right)^{1/a}. \quad (68)$$

Таким образом, метод вискозиметрии дает средневязкостную молекулярную массу, которая является средним p -серии.

Рассмотрим, как соотносятся \overline{M}_η , \overline{M}_w и \overline{M}_n .

При $a = 1$

$$\overline{M}_\eta = \int M q_w(M) dM = \overline{M}_w,$$

при $a = -1$

$$\overline{M}_\eta = \frac{1}{\int \frac{q_w(M) dM}{M}} = \overline{M}_n.$$

В действительности, для разных пар полимер+растворитель показатель a имеет значение в диапазоне $0,5 \leq a \leq 0,8$, так что \overline{M}_η всегда на 20–30% меньше, чем \overline{M}_w . Таким образом, средневязкостная молекулярная масса близка к среднемассовой и очень сильно отличается от среднечисловой.

3.5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРА

Массовую дифференциальную и интегральную функции ММР получают в результате обработки данных по фракционированию полимеров.

Фракционирование — это процесс разделения полимера на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе и химической структуре. Существует ряд способов фракционирования полимеров: последовательное (дробное) осаждение и растворение, хроматографическое, седиментационное разделение, турбидиметрическое титрование и др.

Рассмотрим способ построения массовой функции ММР на примере фракционирования полимера по способу дробного осаждения. В раствор полимера с концентрацией порядка 1% при перемешивании добавляют порцию осадителя до помутнения раствора. Через некоторое время происходит разделение: в осадок выделяется самая высокомолекулярная фракция, ее отделяют от раствора, высушивают и взвешивают. Далее в раствор полимера добавляют следующую порцию осадителя до помутнения раствора. После разделения на два слоя выделяют вторую фракцию и т. д. При очень хорошем фракционировании можно получить 17–20 фракций. Удовлетворительным считают фракционирование на 10–12 фракций.

На начальных стадиях развития полимерной науки считали, что процедура фракционирования приводит к более или менее однородным фракциям с последовательно изменяющейся молекулярной массой (см. рис. 13). Такой тип гипотетического фракционирования стали называть *идеальным* фракционированием. В действительности же при фракционировании происходит перераспределение макромолекул, когда каждая фракция содержит полный набор макромолекул разной величины, но в разной пропорции (см. заключение к гл. 5).

Рассмотрим идеальное фракционирование как первое приближение процесса разделения полимера на фракции. Фракции нумеруют в последовательности увеличения их молекулярной массы.

Массовая интегральная функция ММР имеет вид: в непрерывном описании

$$W(M) = \int_0^M q_w(M) dM, \quad (69)$$

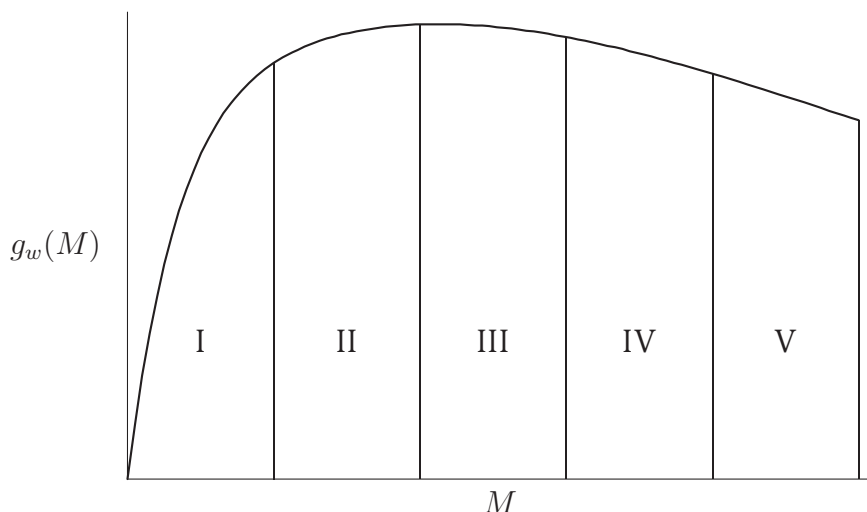


Рис. 13
Идеальное фракционирование

в дискретном описании

$$W_i = \sum_{i=1} \frac{c_i}{c} = \sum_{i=1} w_i, \quad (70)$$

где c_i — вес i -й фракции, отнесенный к 1 см^3 , т.е. концентрация i -й фракции; c — вес полимера в 1 см^3 , т.е. концентрация исходного полимолекулярного полимера.

Определив весовую долю каждой фракции и молекулярную массу фракций одним из описанных выше методов, можно построить МИФММР (см. рис. 14) при последовательном добавлении w_i всех фракций системы (70).

Массовая дифференциальная функция ММР имеет вид:
в непрерывном описании

$$q_w(M) dM = \frac{dc}{c} = dW, \quad (71)$$

в дискретном описании

$$q_w(M_i) \Delta M_i = \frac{c_i}{c} = w_i \quad \text{или} \quad q_{w_i} = \frac{w_i}{\Delta M_i}.$$

Графически МДФММР представлена на рис. 15.

Числовую функцию ММР можно определить по формуле

$$q_{n_i} = \frac{\overline{M}_n}{M_i} q_{w_i}(M_i).$$

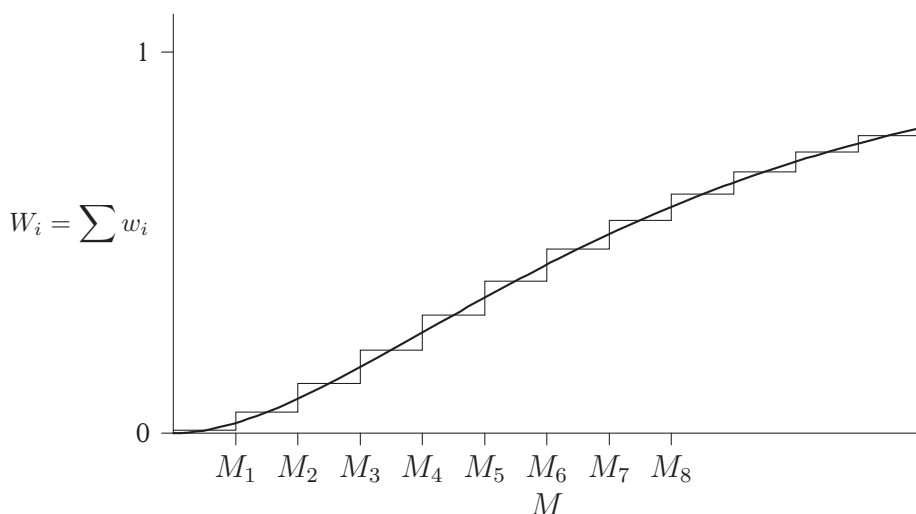


Рис. 14

Массовая интегральная функция ММР

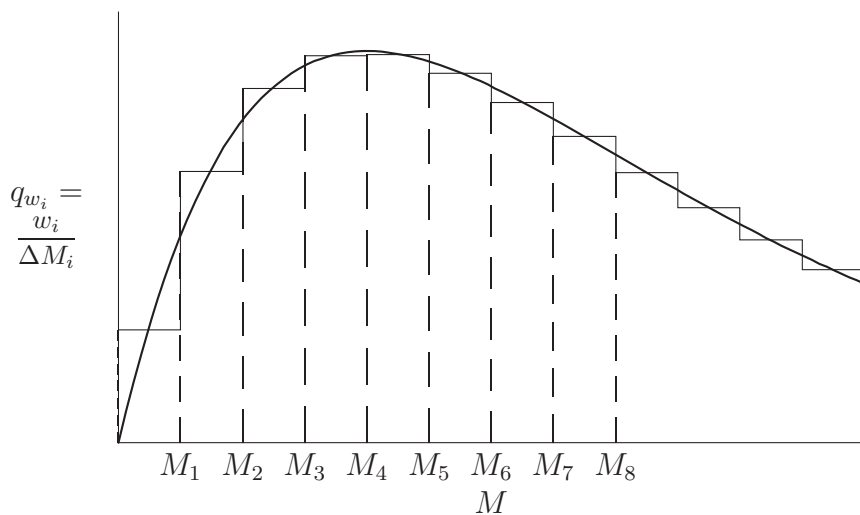


Рис. 15

Массовая дифференциальная функция ММР

На основании данных по фракционированию рассчитывают среднечисловую, среднечисловую и z -среднюю молекулярные массы:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}; \quad \overline{M}_w = \sum w_i M_i; \quad \overline{M}_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}. \quad (72)$$

3.6. РАСЧЕТ ЧИСЛОВОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ММР ПО ЗАДАННОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На основе схемы полимеризации, по Флори, рассчитаем числовую дифференциальную функцию ММР:

$$q_n(M) dM = \frac{dN}{N} = dn.$$

Процесс полимеризации состоит из трех стадий.

1. Инициирование. В момент времени $t = 0$ в реакционную систему вносится N_0 активных центров (например, свободных радикалов), на которых начинается рост макромолекул.

2. Рост цепи. Скорость полимеризации постоянна и определяется константой скорости роста цепи K_2 :

$$\frac{dP}{dt} = \text{const} = K_2, \quad (73)$$

где P — степень полимеризации.

В уравнении (73) разделяем переменные, интегрируем и получаем

$$\int_0^P dP = K_2 \int_0^t dt; \quad P = K_2 t \quad \text{или} \quad \frac{M}{M_0} = K_2 t, \quad (74)$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена; M — молекулярная масса полимера.

3. Обрыв цепи. Будем считать, что обрыв цепи осуществляется только в результате реакции диспропорционирования. В реакционной системе существуют «живые» (растущие) $N_{\text{ж}}$ и «мертвые» $N_{\text{м}}$ цепи. Для данной системы сумма «живых» и «мертвых» цепей равна числу активных центров N_0 (постоянная величина):

$$N_{\text{ж}} + N_{\text{м}} = N_0. \quad (75)$$

Скорость возникновения «мертвых» макромолекул пропорциональна числу «живых» цепей (аналогия: в любом сообществе живых существ число особей, закончивших свое существование в единицу времени, пропорционально числу живых):

$$\frac{dN_{\text{м}}}{dt} \sim N_{\text{ж}}$$

или, согласно (75),

$$\frac{dN_{\text{м}}}{dt} \sim (N_0 - N_{\text{м}}).$$

Опуская индекс «м» и переходя к уравнению, вводим константу гибели цепей:

$$\frac{dN}{dt} = K_3(N_0 - N), \quad (76)$$

или

$$\frac{dN}{N_0 - N} = K_3 dt.$$

Обозначим $N_0 - N = y$, тогда $dN = -dy$ и

$$- \int_{N_0}^{N_0 - N} \frac{dy}{y} = K_3 \int_0^t dt.$$

После интегрирования

$$\ln \frac{N_0 - N}{N_0} = -K_3 t,$$

экспоненцирования и элементарного преобразования

$$N = N_0 (1 - e^{-K_3 t}). \quad (77)$$

Подставляем в (77) значение t из (74):

$$N = N_0 \left(1 - e^{-MK_3/K_2 M_0} \right).$$

Введем константу полимеризации:

$$\alpha = \frac{K_3}{K_2 M_0}, \quad (78)$$

тогда

$$N = N_0 (1 - e^{-\alpha M}). \quad (79)$$

Согласно определению $q_n(M)$ (26),

$$\frac{dN}{N} = q_n(M) dM = \frac{dN}{N_0}$$

считая, что в итоге процесса полимеризации все макромолекулы «мертвые», и

$$\frac{dN}{dM} = N_0 q_n(M). \quad (80)$$

Дифференцируем (79) по M :

$$\frac{dN}{dM} = N_0 \alpha e^{-\alpha M}. \quad (81)$$

Из сравнения (80) и (81) получаем

$$q_n(M) = \alpha \exp(-\alpha M). \quad (82)$$

Определим для функции (82) среднечисловую молекулярную массу:

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} M \alpha \exp(-\alpha M) dM.$$

Табличный интеграл

$$\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1).$$

Тогда

$$\overline{M}_n = \alpha \left\{ \frac{e^{-\alpha M}}{\alpha^2} (-\alpha M - 1) \right\} \Big|_0^\infty = \alpha \frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{\alpha}. \quad (83)$$

Следовательно, функцию (82) можно записать так:

$$q_n(M) = \frac{1}{\overline{M}_n} \exp \left(-\frac{M}{\overline{M}_n} \right).$$

Для средней молекулярной массы \overline{M}_q из распределения Флори

$$\overline{M}_q = \frac{\int_0^\infty M^q q_n(M) dM}{\int_0^\infty M^{q-1} q_n(M) dM} = \frac{\int_0^\infty M^q e^{-\alpha M} dM}{\int_0^\infty M^{q-1} e^{-\alpha M} dM} = \frac{q}{\alpha} \quad (84)$$

(см. задачу 4).

Для МДФММР получаем

$$q_w(M) = \frac{M}{\overline{M}_n} \alpha \exp(-\alpha M) = \frac{M}{\overline{M}_n^2} \exp \left(-\frac{M}{\overline{M}_n} \right). \quad (85)$$

Таким образом, процесс полимеризации по схеме Флори характеризуется одной константой, которая определяется из эксперимента как $\alpha = 1/\overline{M}_n$.

Для $q = 2$

$$\overline{M}_w = \frac{2}{\alpha},$$

для $q = 3$

$$\overline{M}_z = \frac{3}{\alpha}.$$

Параметр Шульца в данном случае $\overline{M}_w/\overline{M}_n - 1 = 1$ является характеристическим признаком распределения Флори.

Графически ЧДФММР и МДФММР имеют вид, показанный на рис. 16.

Если гибель макромолекул происходит в результате реакций диспропорционирования и рекомбинации, то вывод ЧДФММР приводит к формуле Шульца:

$$q_n(M) = \frac{M^k}{\Gamma(k+1)} \alpha^{k+1} \exp(-\alpha M), \quad (86)$$

где k — константа рекомбинации; $\Gamma(k+1)$ — гамма-функция.

Средняя молекулярная масса q -типа определяется следующим образом:

$$\overline{M}_q = \frac{\overline{M}^q}{\overline{M}^{q-1}} = \frac{q+k}{\alpha}$$

(см. задачу 5).

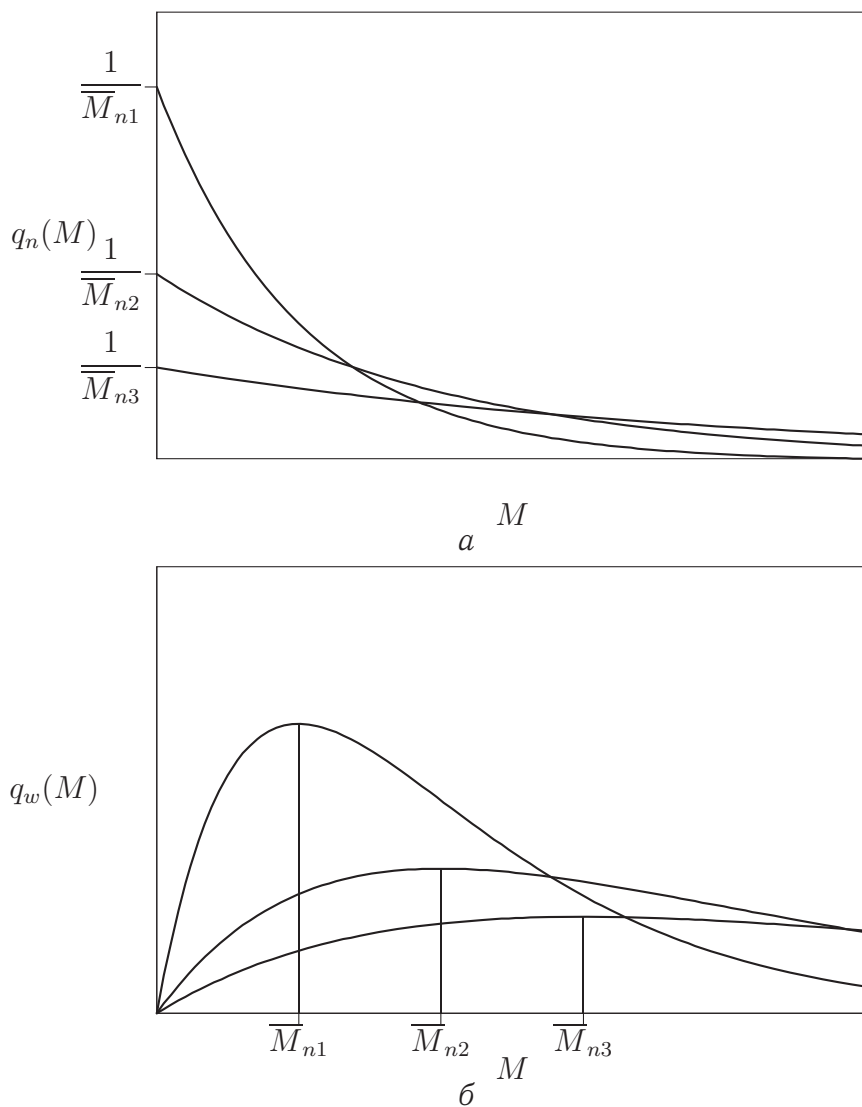


Рис. 16

Числовая дифференциальная (а) и массовая дифференциальная (б) функции ММР для разных молекулярных масс: $\overline{M}_{n1} < \overline{M}_{n2} < \overline{M}_{n3}$

Для $q = 1$

$$\overline{M}_n = \frac{k+1}{\alpha},$$

для $q = 2$

$$\overline{M}_w = \frac{k+2}{\alpha}.$$

Константу α определяют из разности среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс:

$$\overline{M}_w - \overline{M}_n = \frac{k+2}{\alpha} - \frac{k+1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha}. \quad (87)$$

Константу k определяют из отношения среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс:

$$\begin{aligned} \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} &= \frac{k+2}{k+1}, \\ \overline{M}_w(k+1) &= \overline{M}_n(k+2), \\ \overline{M}_w k + \overline{M}_w &= \overline{M}_n k + 2\overline{M}_n, \\ k &= \frac{2\overline{M}_n - \overline{M}_w}{\overline{M}_w - \overline{M}_n}. \end{aligned} \quad (88)$$

Таким образом, для полной характеристики полимера, синтез которого происходит по механизму Флори, требуется определение одной экспериментальной величины \overline{M}_n , а по механизму Шульца — двух экспериментальных величин \overline{M}_n и \overline{M}_w .

Параметр Шульца

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 = \frac{k+2}{k+1} - 1 = \frac{k+2-k-1}{k+1} = \frac{1}{k+1}. \quad (89)$$

Так как $k > 0$, то в случае гибели цепей по механизму диспропорционирования и рекомбинации ММР оказывается более узким.

С другой стороны, значение $U < 1$, определенное экспериментально, указывает на механизм гибели цепей по реакциям диспропорционирования и рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

1. В этой главе даны основные понятия статистики полимерных цепей, относящиеся к молекулярной массе полимера. Они имеют фундаментальное значение для полимерной науки и технологии, так как полимеры всех классов (за исключением белков) в той или иной степени полимолекулярны и степень полимолекулярности имеет большое значение для дальнейшего изучения свойств полимерных материалов.

Для характеристики полимолекулярности вводится числовая дифференциальная функция ММР, которая имеет смысл, традиционный для других приложений теории вероятностей.

Несколько по-иному обстоит дело с массовой дифференциальной функцией ММР: она не имеет традиционного для теории вероятностей толкования. Необходимость ее введения связана с более реалистической возможностью взвешивания некоторой порции макромолекул, а не с пересчетом макромолекул в этой порции.

С другой стороны, моделирование процесса синтеза приводит к числовой функции ММР.

Способ и условия синтеза макромолекул находят свое прямое отражение в числовой функции ММР, что дает возможность по характерным деталям функции ММР определять признаки процесса синтеза и свойства продукта, предназначенного для применения в различных отраслях народного хозяйства.

Аналитическая связь между числовой и массовой функциями ММР позволяет осуществлять переход от одной к другой в конкретных задачах исследования или практического применения полимеров.

2. Введение функций ММР открывает способ определения различных средних молекулярных масс, что приобретает принципиальное значение в связи с тем, что каждый метод определения ММ приводит к получению среднего значения \overline{M} , тип которого специфичен для этого метода. Отсюда следует необходимость предварительного анализа типа усреднения для каждого метода определения ММ полимера.

Важно, что такой анализ можно провести без знания всех деталей метода, применяя только выходную формулу метода. Анализ проводится стандартным приемом, рассмотренным в этой главе.

3. За исключением осмометрического и отчасти вискозиметрического, далее не будут обсуждаться методы определения ММ и построения ММР. Подробные описания методов определения ММ и построения ММР содержатся в многочисленных монографиях и практических руководствах.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3

Задача 1. Определить \overline{M}_n , \overline{M}_w и \overline{M}_z образца полимера, полученного при смешении в весовом соотношении 50:50 двух образцов, для которых указанные молекулярные массы равны $18,6 \cdot 10^3$; $19,8 \cdot 10^3$; $21 \cdot 10^3$ и $49 \cdot 10^3$; $51 \cdot 10^3$; $55 \cdot 10^3$ соответственно [Ш].

Задача 2. Каково число «живых» и «мертвых» цепей в момент времени t согласно модели полимеризации Флори? [Ш].

Задача 3. В какой момент времени соотношение между «живыми» и «мертвыми» цепями равно заранее заданному? [Ш].

Задача 4. Показать, что для распределения Флори с $q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$ среднее значение молекулярной массы q -серии $\overline{M}_q = \frac{\overline{M}^q}{M^{q-1}} = \frac{q}{\alpha}$. В числителе дроби интегрирование провести по частям.

Задача 5. Показать, что для распределения Шульца с $q_n(M) = \frac{M^k}{\Gamma(k+1)} \alpha^{k+1} e^{-\alpha M}$ средняя молекулярная масса q -серии $\overline{M}_q = \frac{\overline{M}^q}{M^{q-1}} = \frac{q+k}{\alpha}$.

Задача 6. В распределении Шульца выразить отношение $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ через $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

Задача 7. По данным фракционирования сополимера тетрафторэтилена и трифторнитрометана, проведенного *Morneau G.A., Roth P.I., Shultz A.R.* (J. Polym. Sci. 1961. V. 55. P. 609–619) постройте функции ММР.

№ фракции	Вес фракции, %	$[\eta]_{25^\circ}$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-5}$
Нефр. полимер	100	0,545	5,65
Ф-1	2,2	1,45	24,5
Ф-2	2,7	1,32	21,3
Ф-3	2,6	1,05	15,0
Ф-4	3,6	0,921	12,4
Ф-5	6,8	0,892	11,9
Ф-6	4,8	0,890	11,8
Ф-7	9,4	0,823	10,5
Ф-8	2,9	0,820	10,4
Ф-9	4,5	0,810	10,2
Ф-10	3,5	0,641	7,21
Ф-11	1,9	0,581	6,22
Ф-12	6,9	0,490	4,79
Ф-13	4,0	0,369	3,10
Ф-14	2,0	0,321	2,50
Ф-15	2,0	0,276	2,02
Ф-16	10,2	0,226	1,46
Ф-17	1,7	0,132	0,630
Ф-18	1,8	0,057	0,187
Ф-19	6,3	0,031	0,073
Ф-20	19,3	0,024	0,049

Задача 8. Рассчитать среднечисловую молекулярную массу и второй вириальный коэффициент по данным измерения осмотического давления растворов поливинилхлорида в ацетоне (температура 30°C , плотность растворителя $0,790 \text{ г/см}^3$):

c , г/дл	h , мм
0,1	8
0,2	20
0,3	36
0,4	60

Задача 9. Постройте числовую и массовую дифференциальную и интегральную функции молекулярно-массового распределения Флори для полимера с $\overline{M}_n = 1 \cdot 10^5$. Определите также \overline{M}_w и \overline{M}_z .

Задача 10. Рассчитать среднечисловую молекулярную массу и определить качество растворителя (второй вириальный коэффициент) по данным измерения осмотического давления растворов фермента в воде (температура 20°C , плотность растворителя $1,0 \text{ г/см}^3$):

c , г/л	h , см
3,22	5,74
4,62	8,24
5,11	9,12
6,72	12,0

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

4.1. КОНФИГУРАЦИИ И КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Полимерная наука характеризует макромолекулы со статистической и динамической точек зрения и различает конфигурацию и конформацию молекулярной цепи.

Конфигурация характеризует пространственное расположение атомов в макромолекуле, определяемое природой химических связей, их длиной и валентными углами (синоним понятия «химическая, или первичная структура»).

Составные звенья макромолекул могут быть соединены в цепи различным образом, что дает разнообразные структурные виды (типы) макромолекул, основные из которых представлены в прил. А (рис. А.1).

Конформация определяется размером и пространственной формой макромолекулы, обусловленными тепловым движением мономерных звеньев, их взаимодействием друг с другом и молекулами растворителя (для макромолекул в растворе). Различают конформацию мгновенную и среднестатистическую. Наиболее часто встречающиеся конформации цепи представлены в прил. А (рис. А.4).

Среднестатистическую конформацию макромолекул принято характеризовать среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\overline{h^2})^{1/2}$, а среднее вычисляют по всем возможным конформациям с учетом их статистических вероятностей. Из соображений масштаба и размерности ясно, что $(\overline{h^2})^{1/2} \sim l$, где l — длина сегмента.

Среднестатистические конформации макромолекул изучают с помощью моделей в порядке их приближения к реальной ситуации.

4.2. МОДЕЛИ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

4.2.1. Модель свободно-сочлененной цепи

Будем считать, что макромолекула состоит из n связанных мономерных звеньев, каждое из которых представляется вектором \vec{l} и может занимать любое положение в пространстве относительно предыдущего и последующего. Начало и конец макромолекулы соединяет вектор \vec{h} . Каждая мгновенная конформация цепи в процессе теплового движения звеньев определяется суммой n связанных векторов \vec{l} , как угодно расположенных в пространстве:

$$\vec{h} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i.$$

Находим сначала $h^2 = (\vec{h})(\vec{h})$, а затем среднее значение $\overline{h^2}$. Для вывода формулы среднего значения квадрата расстояния между концами макромолекулы применим метод математической индукции: рассматриваем частные примеры, которые затем обобщаем.

Считаем, что $n = 2$, тогда

$$\begin{aligned}\vec{h} &= \vec{l}_1 + \vec{l}_2, \\ h^2 &= (\vec{h})(\vec{h}) = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2)(\vec{l}_1 + \vec{l}_2) = l_1^2 + l_1 l_2 \cos(\widehat{l, 2}) + l_2 l_1 \cos(\widehat{2, l}) + l_2^2.\end{aligned}$$

Если мономерные звенья имеют одинаковую длину: $l_1 = l_2 = l$, тогда

$$h^2 = 2l^2 + 2l^2 \cos \theta, \quad (1)$$

где θ — угол между вторым звеном и направлением 1-го звена (рис. 1).

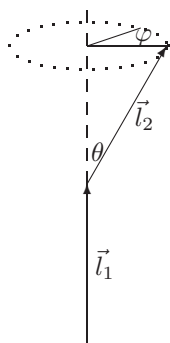


Рис. 1
Схема двухзвенной молекулы

Усредняем (1):

$$\overline{h^2} = 2l^2 + 2l^2 \overline{\cos \theta}. \quad (2)$$

Согласно формуле (3.19) для среднего значения любой функции, формально запишем

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_{\theta} \int_{\varphi} \cos \theta f(\theta, \varphi) d\Omega}{\int_{\theta} \int_{\varphi} f(\theta, \varphi) d\Omega}, \quad (3)$$

где φ — азимутальный угол; $d\Omega$ — элемент телесного угла $d\Omega = d\sigma/l^2$; $d\sigma$ — элемент площади в сферических координатах (рис. 2); $f(\theta, \varphi)$ — вероятность расположения l_2 относительно l_1 через углы θ и φ .

По условию модели все значения этих углов равноценны, одинаково вероятны, поэтому $f(\theta, \varphi)$ вырождается в константу (обозначим ее A), которую можно вынести

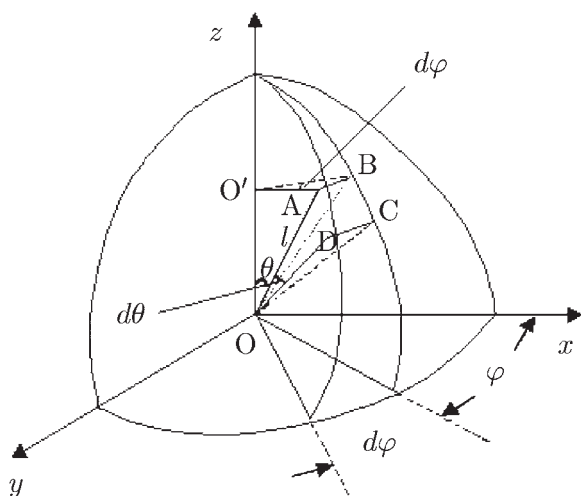


Рис. 2

Элемент площади в сферических координатах

за знак интеграла и сократить:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_{\theta} \int_{\varphi} \cos \theta A d\Omega}{\int_{\theta} \int_{\varphi} A d\Omega} = \frac{\int_{\theta} \int_{\varphi} \cos \theta d\Omega}{\int_{\theta} \int_{\varphi} d\Omega}. \quad (4)$$

Найдем элемент площади $d\sigma$ (рис. 2):

$$\begin{aligned} d\sigma &= [AB] \cdot [AD], \\ \text{для дуги } AD : AD &= l d\theta, \\ \text{для дуги } AB : AB &= O'A d\varphi = l \sin \theta d\varphi, \\ d\sigma &= l^2 \sin \theta d\theta d\varphi, \\ d\Omega &= \frac{d\sigma}{l^2} = \sin \theta d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), получим

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_{\theta} \int_{\varphi} \cos \theta d\Omega}{\int_{\theta} \int_{\varphi} d\Omega} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta}. \quad (6)$$

Так как

$$\frac{d \cos \theta}{d\theta} = -\sin \theta,$$

то

$$\sin \theta d\theta = -d \cos \theta. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), получаем

$$\overline{\cos \theta} = \frac{-2\pi \int_0^\pi \cos \theta d \cos \theta}{-2\pi \int_0^\pi d \cos \theta}. \quad (8)$$

Производим в уравнении (8) замену переменной: $\cos \theta = x$, тогда

$$\overline{\cos \theta} = \frac{-2\pi \int_1^{-1} x dx}{-2\pi \int_1^{-1} dx} = \frac{-\pi x^2 \Big|_1^{-1}}{-2\pi x \Big|_1^{-1}} = \frac{0}{4\pi} = 0. \quad (9)$$

Обращаем внимание на то, что в знаменателе получили 4π — нормирующий множитель, который определяет все возможные ориентации второго звена относительно первого:

$$\text{Телесный угол} = \frac{\text{Площадь сферы}}{l^2} = \frac{4\pi l^2}{l^2} = 4\pi$$

(см. 3.14).

Таким образом, для $n = 2$

$$\overline{h^2} = 2l^2.$$

Рассмотрим теперь случай для $n = 3$:

$$h^2 = (\vec{h})(\vec{h}) = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3)(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3) = 3l^2 + \sum \dots \times \overline{\cos \dots}.$$

Как известно, квадрат суммы равен сумме квадратов плюс удвоенные попарные произведения, в нашем случае включающие косинусы углов между векторами, средние значения которых, ввиду свободной сочлененности цепи, равны нулю. Поэтому

$$\overline{h^2} = 3l^2.$$

Отсюда следует общий случай, когда число мономерных звеньев равно n :

$$\overline{h^2} = nl^2.$$

Таким образом, для *свободно-сочлененной цепи*, когда никаких ограничений в движение мономерных звеньев не вносится, кроме их связанности в цепочку, выражение для среднего значения квадрата расстояния между концами цепи имеет вид

$$\overline{h_{\text{с.с.}}^2} = nl^2, \quad (10)$$

$$\left(\overline{h_{\text{с.с.}}^2}\right)^{1/2} = l\sqrt{n}. \quad (11)$$

Например, для $n = 10\,000$: $\left(\overline{h_{\text{с.с.}}^2}\right)^{1/2} = 100l$, т. е. среднеквадратичное расстояние между концами цепи в 100 раз меньше контурной длины цепи. Это свидетельствует о свернутой конформации макромолекулы (статистический клубок). В силу отсутствия стерических ограничений в рамках принятой модели можно говорить об абсолютной *гибкости* полимерной цепи.

4.2.2. Модель цепи со свободным вращением мономерных звеньев с сохранением валентного угла

На самом же деле любые два соседних мономерных звена располагаются друг относительно друга под фиксированным валентным углом. Если мы сохраним прежнее обозначение θ , то валентный угол есть $(\pi - \theta)$ (рис. 3). Будем считать, что в процессе

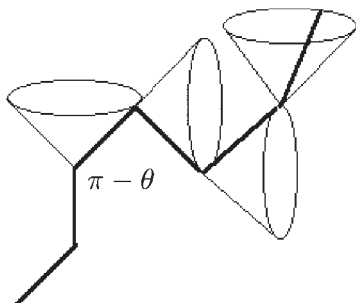


Рис. 3

Взаимное расположение мономерных звеньев с сохранением валентного угла $\pi - \theta$

теплового движения звеньев угол θ остается постоянным, а угол φ может быть любым с равной вероятностью. Например, для полимеров винилового ряда валентный угол равен $109^\circ 28'$. Такая модель называется *моделью свободного вращения с сохранением валентного угла*. Без вывода запишем выражение для среднего квадрата расстояния между концами цепи:

$$\overline{h_{\text{св.в.}}^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (12)$$

где, очевидно, $(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta) > 1$.

Для полностью вытянутой полимерной цепи

$$\overline{h^2} = n^2 l^2,$$

для свободно-сочлененной цепи

$$\overline{h_{\text{с.с.}}^2} = nl^2.$$

Рассмотренная модель является промежуточной между этими двумя крайними случаями. Если снять ограничения, наложенные на валентный угол, и считать, что угол θ может принимать любое значение с одинаковой вероятностью, то (12) сводится к (10), так как $\overline{\cos \theta} = 0$.

Заметим также, что формула для фиксированного валентного угла совпадает с формулой для свободно-сочлененной цепи с удлинненными сегментами $l \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}$. Данная модель представляет собой *гибкую* молекулярную цепь с сохранением валентных углов.

4.2.3. Модель реальной цепи

Для большей реалистичности модели вводят ограничения и на азимутальный угол φ . Например, для макромолекул с громоздкими боковыми группами энергетически более выгодна *транс*-конформация трех соседних мономерных звеньев. Это условие заложим в модель реальной цепи, т. е. будем полагать, что вероятности различных значений угла φ не являются одинаковыми, а подчиняются функции $U(\varphi)$, т. е. потенциальной функции распределения положения третьей связи С—С относительно первой (*цис*-, *гош*-, *транс*-). Потенциал взаимодействия $U(\varphi)$ определяет через распределение Больцмана вероятность того или иного положения ближайших мономерных звеньев (рис. 4).

Для модели реальной цепи без вывода запишем

$$\overline{h_\theta^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}, \quad (13)$$

где

$$\overline{\cos \varphi} = \frac{\int \cos \varphi \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}{\int \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}.$$

Значение $\overline{\cos \varphi}$ рассчитывается в соответствии с химической структурой конкретной полимерной цепи.

Формула (13) отражает реальную гибкость полимерной цепи, которая зависит от валентного угла и потенциала взаимодействия между звеньями $U(\varphi)$, то есть от *близодействия* в полимерной цепи. Значение индекса θ будет объяснено в пятой главе (невозмущенное, θ -состояние молекулярного клубка).

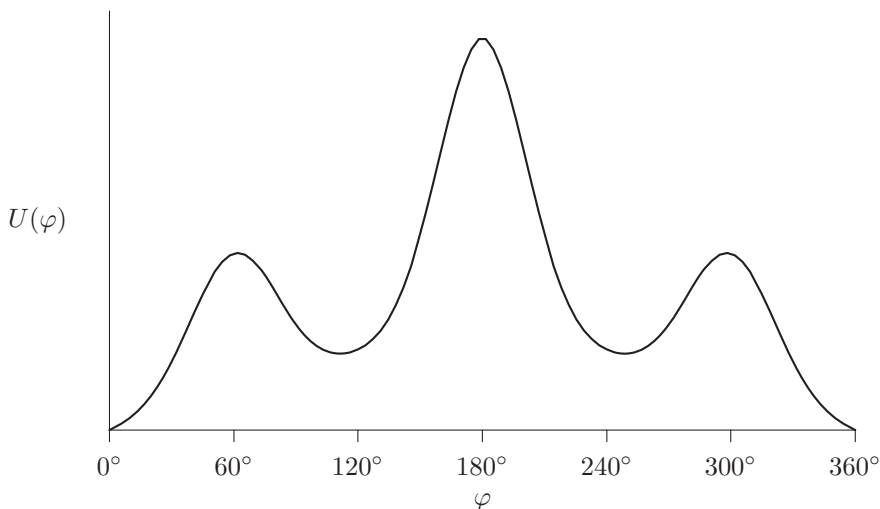


Рис. 4
Потенциал взаимодействия $U(\varphi)$

Величина

$$\sigma = \left(\frac{\overline{h_{\theta}^2}}{h_{\text{св.в}}^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \right)^{1/2} \quad (14)$$

характеризует *гибкость* полимерной цепи.

Рассматривая различные модели полимерной цепи, мы находили только $\overline{h^2}$. Для того чтобы найти среднее значение *любой* степени, необходимо знать функцию распределения $W(h)$. Эта задача является одной из ключевых в полимерной науке.

Но сначала мы должны разобрать вспомогательную задачу складного метра.

4.3. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ КОНЦАМИ СКЛАДНОГО МЕТРА

Прежде всего, напомним, что перестановки — это сочетания из n элементов, различающиеся порядком их расположения.

Используем метод математической индукции. Пусть число элементов в системе n равно двум: a, b ; определим число перестановок для них. Из двух элементов возможны только две перестановки: ab и ba , то есть $Z = 2 = 2!$

Если система состоит из трех элементов (a, \dot{a}, b) , то возможны 6 перестановок: $a\dot{a}b, \dot{a}ab, ab\dot{a}, \dot{a}ba, ba\dot{a}, b\dot{a}a$ ($Z = 6 = 3!$).

Таким образом, если система состоит из n элементов, то число перестановок

$$Z = n!$$

В приведенном выше примере элементы a и \dot{a} могут различаться, а могут и не различаться в зависимости от конкретного содержания задачи.

Например, если для некоторой ситуации имеет значение только буква как таковая, то тогда a и \dot{a} считаются неразличимыми элементами, и число перестановок сокращается:

$$Z = \frac{3!}{2!} = 3.$$

Вспомним также, что система находится в состоянии равновесия, когда ее энтропия S максимальна. По формуле Больцмана

$$S = k \ln W, \quad (15)$$

где k — константа Больцмана; W — число способов, которыми можно реализовать данное макросостояние системы (или степень вырождения).

Одно и то же энергетическое состояние системы реализуется, как правило, несколькими вариантами расположения ее структурных элементов. Если система состоит из n элементов, из которых m элементов неразличимы, то число перестановок

$$Z = \frac{n!}{m!}. \quad (16)$$

Решим вспомогательную *задачу складного метра* (или задачу случайного блуждания с постоянным шагом l вдоль прямой).

Постановка задачи: пусть складной метр состоит из N шарнирно соединенных сегментов длиной l . Начало первого сегмента закреплено в точке $x = 0$. Принимаем, что первый сегмент с равной вероятностью ($1/2$) может расположиться вдоль положительной оси x (вправо) или вдоль отрицательной оси x (влево). Аналогично первому, второй сегмент также с равной вероятностью ($1/2$) располагается вправо или влево и так далее.

В этой задаче необходимо определить:

- 1) наиболее вероятное расстояние между концами складного метра;
- 2) функцию распределения вероятности $f(x)$:

$$dW_{\{x, x+dx\}} = f(x) dx,$$

т. е. вероятность того, что расстояние между концами складного метра после размещения сегментов по приведенному выше правилу находится в пределах $\{x, x + dx\}$.

Функцию распределения вероятностей будем искать с точностью до постоянной, значение которой затем определим из условия нормировки. Пусть N_1 сегментов пойдет вправо, а N_2 — влево, тогда расстояние между концами складного метра:

$$x = (N_1 - N_2)l. \quad (17)$$

Рассмотрим несколько конкретных примеров для случая, когда $N = 10$, а $N_1 = 6$ и $N_2 = 4$. Назовем конформацией A ситуацию, когда сегменты располагаются следующим образом:

Направления сегментов	Номер сегмента					
N_1 вправо	1	2	5	7	9	10
N_2 влево	3	4	6	8	—	—

Так как число сегментов равно N , а вероятность каждого шага — $1/2$, то вероятность реализации данной конформации (вероятность одновременного свершения событий: 1 вправо, 2 вправо, 3 влево и так далее) равна произведению вероятности каждого события $(1/2)^N$. Из (17) следует, что для данной конформации $x = 2l$.

Рассмотрим другую конформацию (назовем ее B), которая также удовлетворяет условию $N_1 = 6$ и $N_2 = 4$:

Направления сегментов	Номер сегмента					
N_1 вправо	1	4	5	6	8	10
N_2 влево	2	3	7	9	—	—

Вероятность реализации конформации B , как и в предыдущем случае, равна $(1/2)^N$. Конформации A и B , с одной стороны, различаются, но, с другой стороны, для них обеих $N_1 = 6$ и $N_2 = 4$, т. е. для условия $x = 2l$ безразлично, какая реализуется конформация: A , B или какая-либо другая, удовлетворяющая условию $N_1 = 6$, $N_2 = 4$. Поэтому для расчета вероятности реализации $x = 2l$ вероятности каждого размещения сегментов с $N_1 = 6$ и $N_2 = 4$ необходимо сложить. Число таких реализаций равно числу перестановок из N элементов:

$$W_A + W_B + \dots + W_Z = \left(\frac{1}{2}\right)^N + \left(\frac{1}{2}\right)^N + \dots + \left(\frac{1}{2}\right)^N = N! \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (18)$$

В числе всех перестановок сегментов в (18) возможна, например, и такая конформация (назовем ее B'):

Направления сегментов	Номер сегмента					
N_1 вправо	4	5	6	1	10	8
N_2 влево	3	2	9	7	—	—

Порядок следования сегментов для B и B' разный, но в данном контексте они сообщают по существу одну и ту же информацию, различаясь только перестановками внутри ряда «вправо» и «влево». Таким образом, перестановки внутри ряда N_1 и N_2 неразличимы и их следует исключить и, согласно (16), вероятность надо уменьшить на число неразличимых элементов ($N_1!$ и $N_2!$). Тогда вероятность того, что расстояние между концами складного метра окажется x , определяется формулой

$$W_{\{N_1, N_2\}} = W_{x=(N_1-N_2)l} = \frac{N! \left(\frac{1}{2}\right)^N}{N_1! N_2!}. \quad (19)$$

Найдем наиболее вероятное значение x , реализуемое максимальным числом микросостояний и соответствующее максимальному значению энтропии S . Для этого, учитывая (15), найдем первую производную $\partial \ln W / \partial N_1$ и приравняем ее нулю. Производную берем только по N_1 как единственному неизвестному переменному, так как $N_2 = N - N_1$.

Здесь и далее будем использовать формулу Стирлинга:

$$\ln(Z!) \approx Z \ln Z - Z. \quad (20)$$

Логарифмируя (19), получим

$$\ln W = N \ln \frac{1}{2} + \ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)!$$

Независящие от N_1 константы в производной $\partial \ln W / \partial N_1$ равны нулю, поэтому, объединив их все в некую константу A и учитывая (20), находим

$$\begin{aligned} \ln W &= A - (N_1 \ln N_1 - N_1) - [(N - N_1) \ln(N - N_1) - (N - N_1)] = \\ &= A - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1), \end{aligned}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial \ln W}{\partial N_1} = 0,$$

откуда, принимая во внимание $\frac{d}{dx}(x \ln x) = \ln x + 1$,

$$\begin{aligned} -\ln N_1 + \ln(N - N_1) &= 0, \\ \ln N_1 &= \ln(N - N_1) \end{aligned}$$

и

$$N_1 = N_2.$$

Таким образом,

$$x_m = N_1 - N_2 = 0.$$

Значит, максимум функции распределения находится при $x_m = 0$ (рис. 5).

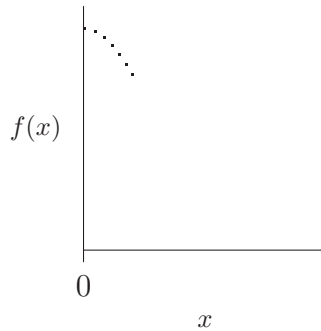


Рис. 5
Функция распределения
для складного метра вблизи нуля

Найдем теперь саму функцию $f(x)$. Для начала рассмотрим, как ведет себя функция $f(x)$ влево и вправо от максимума, но вблизи него. Введем новую переменную α с ограничением, что она много меньше числа шагов N :

$$\alpha \ll N.$$

Считаем теперь, что вправо ориентированы N_1 сегментов:

$$N_1 = \frac{N}{2} + \alpha,$$

а так как $N_1 + N_2 = N$, то влево ориентированы N_2 сегментов:

$$N_2 = \frac{N}{2} - \alpha.$$

Тогда

$$x = \left(\frac{N}{2} + \alpha - \frac{N}{2} + \alpha \right) l = 2\alpha l. \quad (21)$$

Будем считать α независимой переменной:

$$\varphi(\alpha)_{\{N_1, N_2\}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^N N!}{\left(\frac{N}{2} + \alpha\right)! \left(\frac{N}{2} - \alpha\right)!} \quad (22)$$

Поскольку N — величина постоянная, то выражение (22) является функцией только α :

$$dW_{\{\alpha, \alpha+d\alpha\}} = \varphi(\alpha)d\alpha.$$

Находим функцию $\varphi(\alpha)$ с точностью до постоянной, которую затем определим из условия нормировки. Для того чтобы воспользоваться упрощающей расчеты формулой Стирлинга, вычислим сначала $\ln \varphi(\alpha)$, а потом потенцированием определим саму функцию $\varphi(\alpha)$:

$$\ln \varphi(\alpha) = N \ln \frac{1}{2} + \ln N! - \ln \left(\frac{N}{2} + \alpha \right)! - \ln \left(\frac{N}{2} - \alpha \right)!$$

Как и в предыдущем случае, объединим все постоянные величины в некую константу A , тогда, согласно формуле Стирлинга (20),

$$\begin{aligned} \ln \varphi(\alpha) = A - \left[\left(\frac{N}{2} + \alpha \right) \ln \left(\frac{N}{2} + \alpha \right) - \left(\frac{N}{2} + \alpha \right) \right] - \\ - \left[\left(\frac{N}{2} - \alpha \right) \ln \left(\frac{N}{2} - \alpha \right) - \left(\frac{N}{2} - \alpha \right) \right]. \quad (23) \end{aligned}$$

Вынесем $(N/2 \pm \alpha)$ за квадратные скобки; в аргументах логарифмов вынесем за скобку $N/2$ и логарифм произведения запишем как сумму логарифмов, тогда (23) примет вид

$$\begin{aligned} \ln \varphi(\alpha) = A - \left(\frac{N}{2} + \alpha \right) \left[\ln \frac{N}{2} \left(1 + \frac{2\alpha}{N} \right) - 1 \right] - \\ - \left(\frac{N}{2} - \alpha \right) \left[\ln \frac{N}{2} \left(1 - \frac{2\alpha}{N} \right) - 1 \right] = \\ = A - \left(\frac{N}{2} + \alpha \right) \left[\ln \frac{N}{2} + \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{N} \right) - 1 \right] - \\ - \left(\frac{N}{2} - \alpha \right) \left[\ln \frac{N}{2} + \ln \left(1 - \frac{2\alpha}{N} \right) - 1 \right]. \quad (24) \end{aligned}$$

Обозначим $y = 2\alpha/N$, а логарифмы разложим в ряд с сохранением двух членов, учитывая условие $\alpha \ll N$:

$$\begin{aligned} \ln(1+y) &\approx y - \frac{y^2}{2} + \dots \\ \ln(1-y) &\approx -y - \frac{y^2}{2} - \dots \end{aligned}$$

Заменяя y на $2\alpha/N$, получим

$$\begin{aligned} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{N} \right) &\approx \frac{2\alpha}{N} - \frac{4\alpha^2}{2N^2} + \dots \approx \frac{2\alpha}{N} - \frac{2\alpha^2}{N^2} + \dots \\ \ln \left(1 - \frac{2\alpha}{N} \right) &\approx -\frac{2\alpha}{N} - \frac{2\alpha^2}{N^2} + \dots \end{aligned}$$

После раскрытия скобок и сокращения подобных членов (24) примет вид

$$\ln \varphi(\alpha) = A - \left(\frac{N}{2} + \alpha \right) \left[\ln \frac{N}{2} + \frac{2\alpha}{N} - \frac{2\alpha^2}{N^2} - 1 \right] - \\ - \left(\frac{N}{2} - \alpha \right) \left[\ln \frac{N}{2} - \frac{2\alpha}{N} - \frac{2\alpha^2}{N^2} - 1 \right] = A - \frac{2\alpha^2}{N}. \quad (25)$$

Потенцируем (25):

$$\varphi(\alpha) = C \exp \left(-\frac{2\alpha^2}{N} \right). \quad (26)$$

Константу C находим из условия нормировки:

$$C \int \varphi(\alpha) d\alpha = 1. \quad (27)$$

Пределы интегрирования определяем из двух предельных случаев:

1) все сегменты ориентировались в положительном направлении, то есть $N_1 = N$, тогда $N = N/2 + \alpha$ и, следовательно, $\alpha = N/2$;

2) все сегменты ориентировались в отрицательном направлении, то есть $N_2 = N$, тогда $N = N/2 - \alpha$ и, следовательно, $\alpha = -N/2$.

Подставляя пределы интегрирования, имеем

$$C \int_{-N/2}^{N/2} \varphi(\alpha) d\alpha = 1.$$

Поскольку N велико, то пределы интегрирования можно заменить на бесконечность:

$$C \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{2\alpha^2}{N} \right) d\alpha = 1. \quad (28)$$

Принимая во внимание табличный интеграл вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a^2 y^2) dy = \frac{\sqrt{\pi}}{a},$$

после соответствующей замены переменных и интегрирования получаем (28) в виде

$$C \sqrt{\frac{\pi N}{2}} = 1,$$

откуда

$$C = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}. \quad (29)$$

Таким образом, подставляя (29) в (26), получим

$$\varphi(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2\alpha^2}{N}\right). \quad (30)$$

Вероятность того, что при конкретной реализации размещения всех сегментов складного метра α будет находиться в пределах $\{\alpha, \alpha + d\alpha\}$, равна

$$dW_{\{\alpha, \alpha+d\alpha\}} = \varphi(\alpha) d\alpha = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2\alpha^2}{N}\right) d\alpha.$$

Вернемся к формуле (21) и найдем величину x :

$$x = 2\alpha l, \quad \text{откуда} \quad \alpha = \frac{x}{2l} \quad \text{и} \quad d\alpha = \frac{dx}{2l}.$$

Таким образом, вероятность того, что при конкретной реализации размещения всех сегментов складного метра расстояние между его концами находится в интервале $\{x, x + dx\}$:

$$dW_{\{x, x+dx\}} = f(x) dx = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) \frac{dx}{2l}. \quad (31)$$

Вводим $1/2l$ под знак квадратного корня

$$dW_{\{x, x+dx\}} = \sqrt{\frac{1}{2\pi Nl^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) dx,$$

следовательно (рис. 6),

$$f(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi Nl^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right). \quad (32)$$

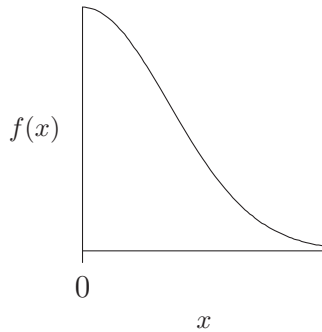


Рис. 6

Функция распределения расстояния между концами складного метра
(случайное блуждание неких элементов вдоль прямой линии)

Найдем максимум функции распределения из условия

$$\frac{df(x)}{dx} = 0.$$

Обозначив все постоянные величины некоей константой B , получаем

$$-\frac{2x_m}{B} = 0$$

и убеждаемся, что функция $f(x)$ действительно принимает максимальное значение в точке $x_m = 0$.

4.4. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ КОНЦАМИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Характер теплового движения мономерных звеньев как структурных молекулярных группировок оказывается весьма специфичным из-за их связи друг с другом и несвободного вращения одного звена относительно другого.

Такое ограничение движения одного звена относительно другого называется их *корреляцией*. В результате теплового движения *коррелированных* мономерных звеньев, что по-другому называют также их тепловым *блужданием*, макромолекула в целом приобретает определенную форму и размеры, то есть среднестатистическую конформацию, которую измеряют среднестатистическим расстоянием между концами полимерной цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$.

Задача блуждания коррелированных звеньев в трехмерном пространстве, конечно, сложнее задачи блуждания свободно-сочлененных (некоррелированных) сегментов вдоль прямой, но функцию распределения расстояния между концами полимерной цепи можно вывести, используя решение задачи складного метра.

Разделим макромолекулу условно на отрезки (сегменты) длиной A таким образом, чтобы в результате теплового движения размещение в пространстве любого сегмента не зависело бы от положения предыдущего и следующего. Величина A зависит от степени жесткости цепи (корреляции между ближайшими звеньями, близкодействия) и является ее мерой. Такие участки цепи называют *сегментами Куна*. Для более жестких цепей сегмент Куна включает большее число мономерных звеньев вследствие их более сильной корреляции друг с другом. Для гибких же цепей корреляция мономерных звеньев незначительна, и, следовательно, сегмент Куна включает их меньшее число.

Будем считать, что один конец макромолекулы закреплен в начале координат, а остальные сегменты перемещаются в пространстве в результате их теплового движения. Вследствие этого второй конец макромолекулы может попасть в любую точку пространства, ограниченного длиной цепи. Найдем вероятность того, что конец макромолекулы (или конец вектора \vec{h}) расположится в кубике B с координатами $[h_x, h_x + dh_x; h_y, h_y + dh_y; h_z, h_z + dh_z]$ объемом $d\tau = dh_x dh_y dh_z$ (см. рис. 7).

Блуждание в пространстве связанных друг с другом сегментов эквивалентно блужданию проекций этих сегментов по трем осям координат. Таким образом, блуждание N сегментов длиной A в пространстве сводится к блужданию проекций векто-

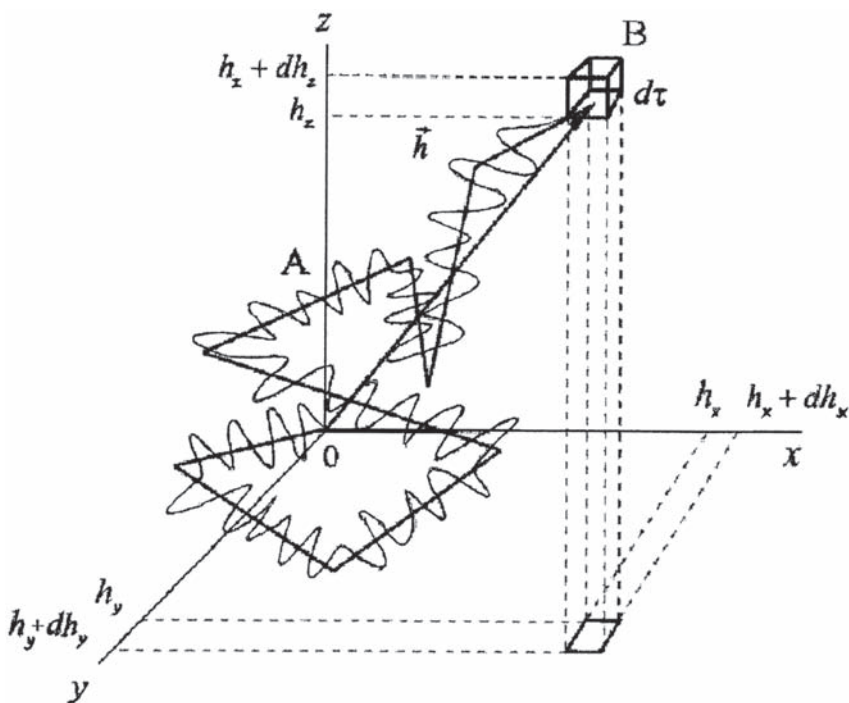


Рис. 7

Мгновенная конформация молекулярной цепи

ров A по осям координат. Следовательно, задача нахождения вероятности расположения конца полимерной цепи в кубике B эквивалентна задаче расположения проекций конца цепи по осям координат в интервалах $\{h_x, h_x + dh_x\}$, $\{h_y, h_y + dh_y\}$, $\{h_z, h_z + dh_z\}$. Проекция сегмента A на любую ось в какой-то момент времени (рис. 8):

$$l = A \cos \theta \quad \text{и} \quad l^2 = A^2 \cos^2 \theta,$$

где θ — угол между сегментом A и осью координат.

В процессе блуждания сегменты A много раз меняют свое направление, поэтому следует определить среднее значение проекции сегмента A на какую-либо ось (или среднее значение шага вдоль какой-либо оси): $\overline{l^2} = A^2 \overline{\cos^2 \theta}$. Эти проекции с равной вероятностью могут ориентироваться как вдоль положительного направления оси, так и вдоль ее отрицательного направления, что совпадает с постановкой задачи складного метра.

Так же, как и в (4)–(9), найдем

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\left. \frac{x^3}{3} \right|_1^{-1}}{x|_1^{-1}} = \frac{1}{3} \quad (33)$$

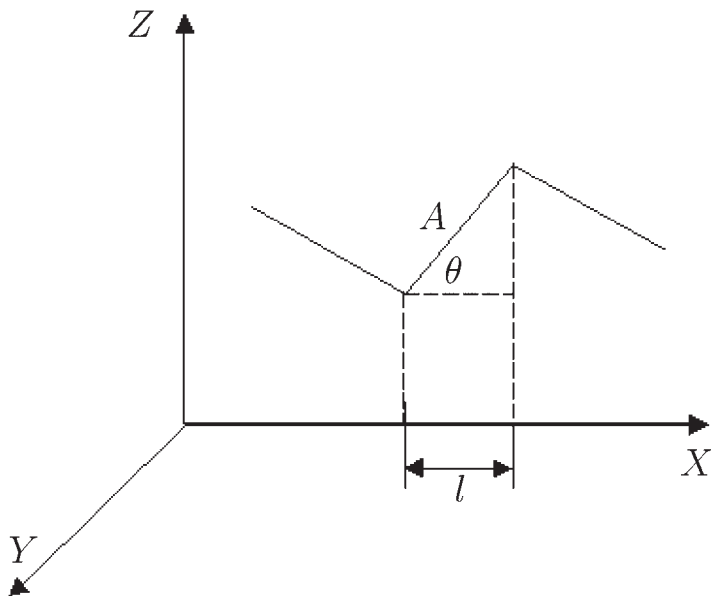


Рис. 8
Проекция сегмента A на ось координат

и

$$\overline{l^2} = \frac{A^2}{3}. \quad (34)$$

Решение задачи блуждания проекций сегментов A вдоль каждой оси представлено функцией складного метра (32). Вероятность того, что расстояние между концами макромолекулы находится в интервале $\{\vec{h}, \vec{h} + d\vec{h}\}$, то есть конец макромолекулы попадет в кубик В означает, что одновременно должно произойти три события, следовательно, вероятности каждого из них умножаются:

$$\begin{aligned} d\Omega_{\{\vec{h}, \vec{h} + d\vec{h}\}} &= d\Omega_{\{h_x, h_x + dh_x; h_y, h_y + dh_y; h_z, h_z + dh_z\}} = \\ &= dW\{h_x, h_x + dh_x\} \cdot dW\{h_y, h_y + dh_y\} \cdot dW\{h_z, h_z + dh_z\} = \\ &= f(h_x) dh_x \cdot f(h_y) dh_y \cdot f(h_z) dh_z = \\ &= \left(\frac{1}{\frac{2\pi N A^2}{3}} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{h_x^2 + h_y^2 + h_z^2}{\frac{2N A^2}{3}} \right) d\tau, \end{aligned} \quad (35)$$

где $d\tau = dh_x \cdot dh_y \cdot dh_z$ — объем кубика В, который находится на расстоянии \vec{h} от начала координат.

Обозначим

$$\beta_0 = \left(\frac{1}{\frac{2NA^2}{3}} \right)^{1/2}, \quad (36)$$

тогда (35) примет более компактный вид:

$$d\Omega_{\{\vec{h}, \vec{h}+d\vec{h}\}} = \frac{\beta_0^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta_0^2 h^2) d\tau. \quad (37)$$

Таким образом, нашли вероятность того, что если макромолекулу (с заторможенным вращением мономерных звеньев вокруг валентных связей) разделить на N сегментов длиной A и начало первого сегмента жестко закрепить в начале декартовых координат, то второй конец макромолекулы попадет в кубик B на расстоянии \vec{h} от начала координат. Наиболее вероятно, что значение $\vec{h} = 0$, то есть максимальна вероятность того, что второй конец макромолекулы тоже находится в начале координат. Чем дальше находится кубик от начала координат, тем меньше вероятность того, что конец макромолекулы попадет именно в него.

Особенность данной модели заключается в том, что мы задаем и *расстояние*, и *направление* вектора, соединяющего концы макромолекулы. Если макромолекула находится в растворе, то ее форма, размер и конформация не зависят от ориентации макромолекулы в пространстве, то есть от направления вектора \vec{h} .

Для этого случая задачу необходимо сформулировать иным образом: какова вероятность того, что расстояние между концами макромолекулы находится в интервале $\{h, h + dh\}$ независимо от направления h , то есть важен скаляр, а не вектор расстояния между концами макромолекулы. В формуле (37) функция распределения вероятностей

$$f(h) = \frac{\beta_0^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta_0^2 h^2)$$

есть функция на единицу объема, а $d\tau$ — объем кубика, находящегося на расстоянии \vec{h} от начала координат. Задавая элемент объема в форме элементарного куба, мы тем самым задаем и величину, и направление \vec{h} . Чтобы освободиться от направления h , необходимо элементарный объем задать другим образом. Перемещая кубик во всех направлениях с сохранением h , получаем шаровой слой:

$$d\tau = 4\pi h^2 dh.$$

Тогда вероятность того, что если один конец макромолекулы закреплен в начале координат, а второй находится в любой точке шарового слоя с $\{h, h + dh\}$:

$$d\Omega_{\{h, h+dh\}} = \frac{\beta_0^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta_0^2 h^2) 4\pi h^2 dh = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta_0^2 h^2) h^2 dh.$$

А это и означает, что мы находим вероятность расстояния между концами макромолекулы от h до $h + dh$ независимо от ориентации макромолекулы в пространстве. Обозначим новую функцию распределения вероятностей как

$$\tilde{f}(h) = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta_0^2 h^2) h^2, \quad (38)$$

тогда

$$d\Omega_{\{h, h+dh\}} = \tilde{f}(h) dh. \quad (39)$$

Функция $\tilde{f}(h)$ должна иметь экстремум при значении $h > 0$, поскольку экспонента с отрицательным аргументом — функция убывающая, а h^2 — возрастающая.

Определим положение максимума функции (h_m) — моду функции распределения — из условия

$$\frac{\tilde{f}(h)}{dh} = 0, \\ h_m^2 \exp(-\beta_0^2 h_m^2) (-\beta_0^2 2h_m) + \exp(-\beta_0^2 h_m^2) (2h_m) = 0,$$

откуда

$$h_m = \frac{1}{\beta_0} = \left(\frac{2}{3} N A^2 \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad h_m^2 = \frac{2}{3} N A^2. \quad (40)$$

Зная функцию распределения вероятностей $\tilde{f}(h)$ (38), можно рассчитать среднее значение h любой степени. Например,

$$\bar{h} = \int_0^\infty h \tilde{f}(h) dh = \int_0^\infty h \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta_0^2 h^2) h^2 dh = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty h^3 \exp(-\beta_0^2 h^2) dh.$$

Воспользуемся табличным интегралом

$$\int_0^\infty x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2}$$

и после надлежащей замены переменной получим

$$\bar{h} = \frac{4\beta_0^3}{2\sqrt{\pi}\beta_0^4} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\beta_0}. \quad (41)$$

Сравнение (40) с (41) приводит к $\bar{h} \cong 1,13h_m$ (см. рис. 9).

Рассчитаем \bar{h}^2 с использованием табличного интеграла:

$$\int_0^\infty \exp(-ax^2) x^4 dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}},$$

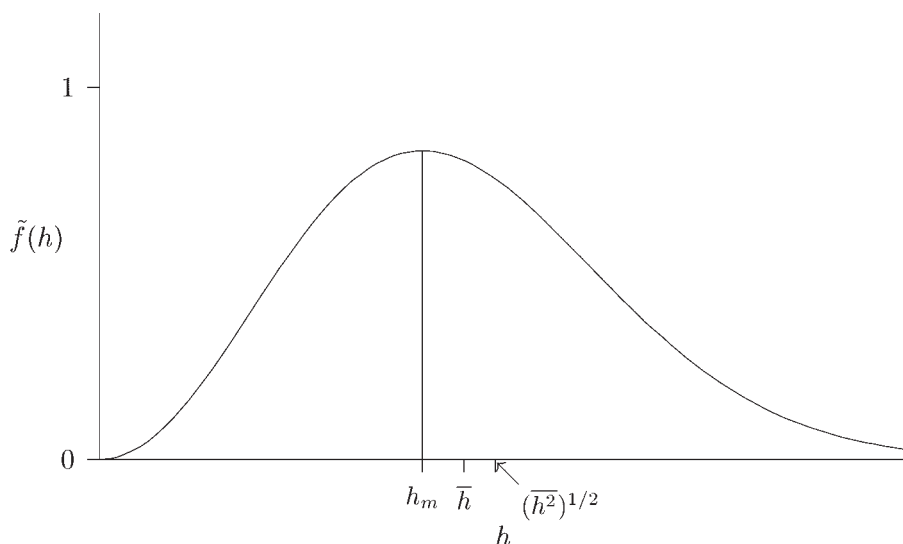


Рис. 9
Функция распределения вероятности $\tilde{f}(h)$

$$\overline{h^2} = \int_0^\infty h^2 \tilde{f}(h) dh = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty h^4 \exp(-\beta_0^2 h^2) dh = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta_0^5} = \frac{3}{2} \beta_0^{-2},$$

или с учетом (36):

$$\overline{h^2} = N A^2. \quad (42)$$

Соотношение (42) совпадает с формулой (10) с той лишь разницей, что вместо мономерных звеньев (l) фигурируют сегменты Куна (A) и их число (N), а условия их среднестатистического расположения в пространстве совпадают.

Итак, мы получили две основные функции распределения вероятностей:

1) когда задается и направление, и величина расстояния между концами макромолекулы:

$$d\Omega_{\{\vec{h}, \vec{h}+d\vec{h}\}} = \frac{dN_{\{\vec{h}, \vec{h}+d\vec{h}\}}}{N} = f(h) d\tau = \frac{\beta_0^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta_0^2 h^2) dh_x dh_y dh_z \quad (43)$$

(гауссова функция распределения вероятностей). Будем называть функцию (43) *функцией распределения по конформациям макромолекул с фиксированными концами*;

2) когда задается только величина расстояния между концами макромолекулы, независимо от направления:

$$d\Omega_{\{h, h+dh\}} = \frac{dN_{\{h, h+dh\}}}{N} = \tilde{f}(h) dh = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta_0^2 h^2) h^2 dh \quad (44)$$

(максвелловская функция распределения вероятностей). Будем называть функцию (44) *функцией распределения по конформациям макромолекул со свободными концами*.

На основании теоремы *эргодичности* из статфизики отношение в левой части (44) можно интерпретировать и таким образом. Предположим, мы можем измерять расстояние между концами *одной* и той же макромолекулы в течение довольно продолжительного времени с одинаковым временным интервалом. Тогда из общего числа N замеров в dN случаях расстояние между концами макромолекулы находится в диапазоне от \vec{h} до $\vec{h} + d\vec{h}$ в случае фиксированных концов макромолекулы или в интервале от h до $h + dh$ для варианта со свободными концами макромолекулы.

Если мы задаем начало и конец макромолекулярной цепи ($\vec{h}, \vec{h} + d\vec{h}$), то для малых значений \vec{h} число способов реализации значительно больше, чем для заданного большого значения \vec{h} , поэтому функция вероятности (являясь функцией Гаусса) имеет экстремум в начале координат.

Для определения типа среднего значения размеров макромолекул в методах определения размеров макромолекул в растворах применяется тот же принцип, что и для определения типов усреднения молекулярных масс в методах их определения (гл. 3).

Формальная сторона расчета полностью соответствует методологии определения типов усреднения, изложенных в 3.4 применительно к молекулярным массам. Например, соответствующий анализ показывает, что в методе рассеяния света растворами полимеров определяются z -средние размеры макромолекул.

Вернемся к сегменту Куна и определим его через молекулярные параметры цепи, поскольку до сих пор A был гипотетической величиной.

Если макромолекулу вытянуть таким образом, чтобы валентные углы сохранились (рис. 10), то ее длина

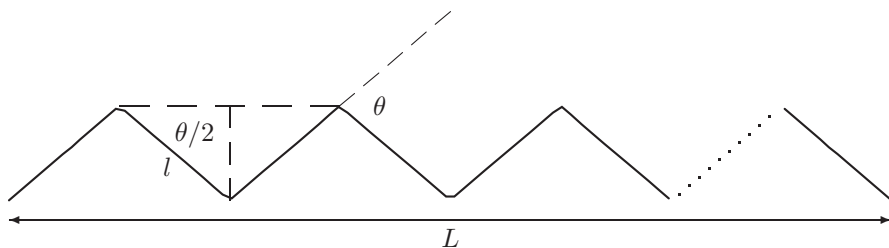


Рис. 10

Конформация предельно вытянутой макромолекулы

$$L = nl \cos \frac{\theta}{2}, \quad (45)$$

где θ — угол между мономерным звеном и прямой-продолжением предыдущего мономерного звена; n — число мономерных звеньев.

С другой стороны,

$$L = NA. \quad (46)$$

Запишем (42) в виде

$$\overline{h_\theta^2} = NAA = LA. \quad (47)$$

Значение индекса θ будет объяснено в следующей главе. Сейчас главное — не связывать этот индекс с углом θ .

Согласно (13)

$$\overline{h_\theta^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}. \quad (48)$$

Тогда из (47)

$$A = \frac{\overline{h_\theta^2}}{L}.$$

С учетом (45), (47) и (48) получаем

$$A = \frac{nl^2}{nl \cos \frac{\theta}{2}} \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} = \frac{l}{\cos \frac{\theta}{2}} \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}. \quad (49)$$

Таким образом, сегмент Куна является показателем жесткости цепи с учетом эффектов близкодействия — взаимодействия ближайших звеньев. В зависимости от его величины все полимеры делятся на три группы: гибкие, полужесткие и жесткие:

Группа	Образец	Число мономерных звеньев в сегменте Куна	Длина сегмента Куна, Å	$\sigma = \left(\frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \right)^{1/2}$
Гибкие	Полистирол, полиэтилен	8	20	2,2–2,4
		8	~ 20	2,3–2,4
Полужесткие	Эфиры целлюлозы	20	~200	4
Жесткие	ДНК, поли-γ-бензил-α-глутамат (белок)	260	~1000	—
		1000	~2000	

4.5. ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотренные в 4.4 функции распределения по конформациям имеют фундаментальное значение для полимерной науки и технологии. В частности, в этом разделе фундаментальное свойство полимерных материалов — энтропийная природа упругости — демонстрируется с помощью функции распределения по конформациям макромолекул с фиксированными концами (43).

Полимерные вещества, в отличие от низкомолекулярных соединений, обладают уникальным свойством больших обратимых деформаций. Интерпретируем свойство упругости на уровне одной макромолекулы. Например, резина представляет собой каучук, молекулы которого сшиты атомами серы, образующими мостичные связи (см. рис. 11). В самом простом случае применяют принцип аффинности (подобия): свойства тела соответствуют поведению одной макромолекулы (молекулярной ветви между двумя точками закрепления — сшивками).

Из общего курса физики (механики) известно, что относительная деформация тела пропорциональна приложенной силе:

$$f = E\varepsilon, \quad (50)$$

где E — модуль Юнга.



Рис. 11

Схема сшитого полимера на молекулярном уровне

В термодинамике сила выражается через первую производную свободной энергии (потенциала Гельмгольца) по расстоянию:

$$f = \frac{dF}{dh}. \quad (51)$$

Согласно (5.12), потенциал Гельмгольца состоит из двух слагаемых:

$$F = U - TS. \quad (52)$$

Все материалы делятся на два класса:

- низкомолекулярные соединения (например, минералы, металлы), в которых деформация осуществляется за счет изменения химической структуры, вызванной изменением межатомных расстояний и/или деформацией валентных углов, т. е. за счет изменения внутренней энергии системы; взаимное расположение атомов или молекул в этом случае изменяется несущественным образом, так что энтропийной составляющей (TS) можно пренебречь и $F \approx U$;
- полимерные вещества, в которых деформация происходит за счет увеличения расстояния между концами макромолекул без изменения валентных углов (происходит разворачивание макромолекул без изменения химической структуры), т. е. за счет энтропийной составляющей, поэтому в (52) можно пренебречь первым слагаемым и тогда $F \approx -TS$.

Согласно формуле Больцмана (см. (15)),

$$S = k \ln W \sim k \ln f(h),$$

так как W — число способов, которыми реализуется состояние системы согласно (43).

Пусть \vec{h} — расстояние между концами ветви макромолекулы после приложения силы. Тогда, учитывая (37) или (43), получаем

$$S = k(A - \beta_0^2 h^2), \quad (53)$$

где A — некая постоянная.

Раскроем скобки в (53), обозначим $A' = kA$ и подставим из (40) выражение $\beta_0 = 1/h_m$:

$$S = A' - k\beta_0^2 h^2 = A' - \frac{kh^2}{h_m^2},$$

тогда

$$F \approx -TA' + \frac{kTh^2}{h_m^2}. \quad (54)$$

Согласно (51) и с учетом (54), (40) получаем

$$f = \frac{\partial F}{\partial h} = \frac{kT2h}{2/3NA^2} = \frac{3kT}{NA^2} h. \quad (55)$$

Сопоставим (50) и (55). Если размер недеформируемого клубка характеризовать величиной h_θ из (42), тогда относительная деформация $\varepsilon = h/h_\theta = h/A\sqrt{N}$ и $E \cong \frac{3kT}{\sqrt{NA}}$ соответствует модулю Юнга.

Так как $N = M/M_c$, где M — молекулярная масса ветви полимера, M_c — молекулярная масса сегмента, то

$$E = \frac{3kT\sqrt{M_c}}{\sqrt{MA}}. \quad (56)$$

Следовательно, чем *больше* масса молекулярной ветви между двумя точками закрепления, тем *меньше* модуль Юнга. Значит, для повышения эластичности полимерных материалов сшивки (точки закреплений) должны быть редкими.

Согласно (56), модуль упругости полимера увеличивается при повышении температуры, что принципиально отличает упругие свойства изделий из полимеров и низкомолекулярных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

1. В этой главе введены *важнейшие* понятия науки о полимерах: функции распределения между концами полимерной цепи.

Следует четко представлять различие между гауссовой (43) и максвелловской (44) функциями.

Первая (гауссова) относится к случаю макромолекул с *фиксированными* концами, а вторая (максвелловская) — к случаю *свободных* концов макромолекул.

Пример применения гауссовой функции дан в 4.5 для объяснения энтропийной природы упругости полимерных материалов.

В результате макроброуновского теплового движения свободных макромолекул в разбавленном растворе их ориентация в трехмерном пространстве оказывается хаотической с сохранением одной и той же среднестатистической конформации. Естественно, что в этом случае следует применять максвелловскую функцию распределения

$$\frac{dN_{\{h, h+dh\}}}{N} = \tilde{f}(h) dh, \quad (57)$$

где N — число всех макромолекул в единице объема раствора (для определенности); dN — число макромолекул в единице объема с расстоянием между концами макромолекул в интервале от h до $h + dh$ независимо от направления вектора \vec{h} .

2. При обсуждении свойств макромолекулы мы применяли формулу Больцмана для энтропии (15), которая применима для систем с большим числом составляющих систему элементов или, как говорят специалисты, в *термодинамическом пределе* $N \rightarrow \infty$.

Чрезвычайно важная особенность описания свойств макромолекул и полимерных материалов в целом заключается в том, что *одну* макромолекулу можно рассматривать как *термодинамическую систему*, к которой применимы все законы и принципы термодинамики, разработанные для систем с большим числом структурных элементов.

В случае макромолекулы такими элементами являются мономерные звенья или сегменты Куна. Специфика такой системы заключается в том, что эти элементы связаны друг с другом.

3. Обе функции, (43) и (44), выведены из *очень простых* соображений и с рядом допущений, поэтому, строго говоря, мы получили не совсем корректные выражения. Это можно показать на очень простом примере. Если построить, скажем, график функции $\tilde{f}(h)$ (44) в широком диапазоне значений h , то можно убедиться в том, что при h , превышающих длину полностью вытянутой макромолекулы, $\tilde{f}(h) > 0$, что, понятно, является артефактом. Это та цена, которую «приходится платить» за принятые при выводе упрощения, которые дали нам возможность все-таки получить конечный результат (в каком-то приближении).

В частности, в задаче складного метра (базовой задаче) расчет мы провели при условии $\alpha \ll N$ и соответственно для малых значений x (см. (21)), поэтому и окончательная формула справедлива только для этого случая. Применяя данную формулу для больших x , мы, естественно, получаем некорректные по большому счету значения $f(x) > 0$ при $x > Nl$. Коль скоро эту формулу мы применили и в задаче конформации молекулярной цепи, то и там получили $\tilde{h} \neq 0$ при $h > L$.

На это обстоятельство надо обратить особое внимание, так как данная ситуация имеет общее значение. Изучение свойств всех систем основано на решении задач, сформулированных для модельных систем, которые только в той или иной степени отражают комплекс свойств рассматриваемой системы.

Поэтому все системы изучаются в каком-то приближении. При этом следует придерживаться главного правила: соблюдение *одного* порядка приближения на всех этапах решения задачи. Бессмысленно добиваться на каком-то промежуточном этапе

точности выше, чем, скажем, 5%, если на предыдущих этапах приходилось довольствоваться 20%-й погрешностью (или неопределенностью).

С другой стороны, для большинства практических задач результат (44) вполне удовлетворителен, так как в других задачах с применением этой функции приходится мириться с гораздо большей погрешностью (неопределенностью).

На самом деле расчет конформации макромолекулярной цепи в приближениях более высокого порядка представляет собой чрезвычайно сложную задачу, которая до настоящего времени привлекает внимание физиков-теоретиков самого высокого уровня. Поскольку мы находимся на начальных стадиях постижения полимерной науки, то плоды творчества физиков-теоретиков (см. напр. гл. 4 и 5 в книге [8]) можем воспринять в приближении созерцания абстрактного искусства. Можно надеяться, что этот процесс вызовет у некоторых студентов живой интерес к полимерной науке и они посвятят ей свою жизнь, чтобы впоследствии испытать восторг от понимания задачи конформации молекулярной цепи в более высоких приближениях, более того, внесут свой вклад в дальнейшее развитие этой увлекательной и сложной проблемы.

4. Другое серьезное допущение в выводе (43) и (44) заключено в *бестелесности* флуктуирующих сегментов. В выводе (43) и (44) отсутствует запрет на размещение n -го сегмента на месте любого другого. На этом обстоятельстве мы в дальнейшем остановимся подробнее и исправим его в следующем приближении.

5. В этой книге не будут разбираться конкретные методы определения размеров макромолекул. Этому разделу полимерной науки посвящен ряд книг и методических руководств.

В контексте нашего обсуждения можно заметить, что при анализе типа усреднения, характерного для того или иного метода определения размеров макромолекулы, применяют те же самые принципы и подходы, которые приняты для анализа типа средних молекулярных масс (гл. 3).

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

5.1. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Главу, посвященную термодинамике, начнем с закона сохранения энергии:

$$dU = dQ - P dV + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i, \quad (1)$$

где dU — бесконечно малое приращение внутренней энергии системы; dQ — количество тепла, подведенного к системе; P — давление; V — объем системы; ν — число компонентов в системе; μ_i и n_i — химический потенциал и число молей i -го компонента.

Согласно (1), внутренняя энергия системы возрастает на количество тепла, подведенного к системе, и за счет подведенных веществ (компонентов) за вычетом механической работы, которую совершает сама система.

Напомним, что в механике работа есть произведение силы на приращение координаты

$$dA = F dl. \quad (2)$$

Определяющая величина dU в уравнении (1) как раз имеет размерность энергии (работы), а правая часть его представляет собой сумму произведений, каждое из которых имеет структуру, аналогичную (2).

По аналогии с механикой, величины, стоящие слева в каждом члене суммы, называют *обобщенными термодинамическими силами*, например, P , μ_i и другие, а величины, стоящие под знаком дифференциала — *обобщенными термодинамическими координатами*, например, V , n_i и другие. Обобщенные термодинамические силы являются *интенсивными величинами*, а обобщенные термодинамические координаты — *экстенсивными*.

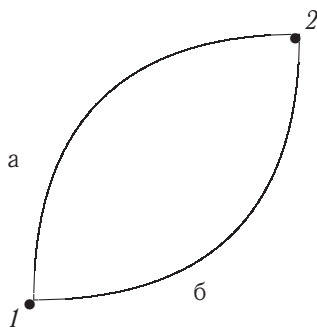
Парные величины P и V , μ_i и n_i называют *сопряженными*.

Раскроем смысл дифференциала d в первом члене правой части (1), который также должен иметь структуру произведения (2).

В тепловых явлениях интенсивной величиной является температура T , а сопряженную ей термодинамическую координату обозначают S и называют *энтропией* (это один из способов введения энтропии):

$$dQ = T dS. \quad (3)$$

Термодинамическая система из состояния 1 в состояние 2 может быть переведена разными путями, например, по траектории 1—а—2 или 1—б—2.



Термодинамическая функция $f(x, y)$ называется *функцией состояния* системы, если значение интеграла

$$\int_{1a}^2 f(x, y) dx dy = \int_{1б}^2 f(x, y) dx dy$$

не зависит от пути интегрирования. В противном случае функция не является функцией состояния системы.

Дифференциал функции состояния системы (например, U) является полным дифференциалом (dU), то есть представляет собой сумму произведений частных производных от всех независимых переменных функции U на дифференциалы этих независимых переменных.

Теплота Q не является функцией состояния системы, а ее дифференциал dQ не является полным дифференциалом, что отражено в знаке перечеркивания. Для любой функции, не являющейся функцией состояния системы, существует интегрирующий множитель, который переводит ее в функцию состояния системы. Для Q таким множителем является $1/T$:

$$\frac{dQ}{T} = dS, \quad \text{откуда} \quad dQ = T dS. \quad (4)$$

Подставив (4) в (1), получим *фундаментальное уравнение Гиббса*, или обобщенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики:

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i. \quad (5)$$

5.1.1. Определение термодинамических потенциалов (или характеристических функций)

Термодинамическим потенциалом (характеристической функцией) называется функция состояния системы $f(x, y)$ соответствующим образом выбранных (естественных) параметров системы x и y так, что частные производные

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$$

также являются параметрами системы.

Так как $f(x, y)$ по определению является функцией состояния, следовательно, ее дифференциал является полным:

$$df(x, y) = \left[\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right]_y dx + \left[\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right]_x dy. \quad (6)$$

Необходимым и достаточным условием того, что функция $f(x, y)$ есть функция состояния системы, является равенство вторых смешанных производных:

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}. \quad (7)$$

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, и, как это следует из уравнения (5), естественными параметрами для нее являются S , V , n_i . Тогда, согласно (6),

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (8)$$

Сравним (8) с (5):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Таким образом, зная одну только функцию U , можно полностью охарактеризовать систему. Однако внутренняя энергия удовлетворяет только формальным требованиям и практически не используется, поскольку нет прибора, измеряющего энтропию системы. Поэтому для изучения систем в разных условиях определяют другие термодинамические потенциалы, например потенциал Гиббса, Гельмгольца, энтальпию и другие.

Все термодинамические потенциалы суть однородные функции первой степени экстенсивных параметров.

Напомним, что однородной функцией степени k называется такая функция $f(x, y)$, для которой при любом $\lambda > 0$ справедливо равенство

$$\lambda^k f(x, y) = f(\lambda x, \lambda y). \quad (9)$$

Важное свойство однородных функций выражается теоремой Эйлера. Дифференцируем обе части уравнения (9) по λ :

$$k\lambda^{k-1} f(x, y) = \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial(\lambda x)} \cdot \frac{d(\lambda x)}{d\lambda} + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y)}{\partial(\lambda y)} \cdot \frac{d(\lambda y)}{d\lambda}.$$

Так как $d(\lambda x)/d\lambda = x$, $d(\lambda y)/d\lambda = y$, то для $\lambda = 1$ выражение для однородной функции k -й степени имеет вид

$$kf(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} x + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} y.$$

Если $k = 1$, то

$$f(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} x + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} y. \quad (10)$$

Согласно (10), из уравнения (5) следует:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i n_i. \quad (11)$$

Напомним некоторые наиболее часто используемые термодинамические потенциалы.

Потенциал Гельмгольца:

$$F = U - TS, \quad (12)$$

полный дифференциал:

$$dF = dU - T dS - S dT.$$

Подставляем выражение для dU из (5):

$$dF = T dS - P dV + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i - T dS - S dT = -P dV - S dT + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i. \quad (13)$$

Таким образом, для потенциала Гельмгольца естественными параметрами системы являются

$$\{V, T, n_i\}, \quad \text{т. е.} \quad F = F(V, T, n_i).$$

Согласно (6), запишем

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (14)$$

Сопоставляя (13) и (14), получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} = -P; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (15)$$

Если известен потенциал Гельмгольца, то с точки зрения термодинамики система полностью охарактеризована. Действительно, величины V , T и n_i заданы как естественные параметры F , а частные производные (15) определяют другие параметры системы (P , S и μ_i). Равенство вторых смешанных производных (7) приводит к соотношениям уже между параметрами системы (соотношения Максвелла), что более полно ее характеризует. Потенциал Гельмгольца нашел широкое применение, поскольку существуют приборы для измерения его естественных параметров.

Уравнения (15) называют *уравнениями состояния* системы.

Уравнение состояния называют *механическим*, если в нем фигурируют два механических и один термический параметры. Уравнение состояния называют *термическим*, если в нем фигурируют два термических и один механический параметры.

Потенциал Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$G = U - TS + PV,$$

полный дифференциал:

$$dG = dU - T dS - S dT + P dV + V dP. \quad (16)$$

Подставляя в (16) выражение для dU из (5), получаем

$$dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i. \quad (17)$$

Таким образом, для потенциала Гиббса соответствующим образом выбранными (естественными) параметрами системы являются

$$\{P, T, n_i\}, \quad \text{т. е.} \quad G = G(P, T, n_i).$$

Согласно (6), запишем

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (18)$$

Сопоставляя (17) и (18), получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad \text{— механическое уравнение состояния,}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad \text{— термическое уравнение состояния,}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Примером механического уравнения состояния является уравнение состояния Клапейрона—Менделеева для идеального газа: $PV = nRT$.

Потенциал Гиббса применяется чаще остальных, поскольку условия $P, T = \text{const}$ экспериментально легко осуществимы, и (18) принимает наиболее простой вид:

$$dG = \sum_{i=1}^{\nu} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad \text{или} \quad dG = \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i dn_i. \quad (19)$$

На основании теоремы Эйлера имеем

$$G = \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i n_i. \quad (20)$$

Формула (20) является ключевой формулой термодинамики растворов и смесей, поскольку для полной характеристики системы достаточно знать только химические потенциалы компонентов в смеси.

Энтальпия:

$$H = U + PV. \quad (21)$$

Определить естественные параметры энтальпии по типу предыдущих операций предоставляем читателю.

Согласно (21), потенциал Гиббса можно записать в виде

$$G = U + PV - TS = H - TS. \quad (22)$$

Существует так называемый мнемонический термодинамический квадрат (рис. 1), позволяющий быстро записать уравнения состояния системы. В углах квадрата размещают параметры системы так, как это показано на рис. 1: сначала экстенсивные величины S , V , потом интенсивные — T , P фундаментального уравнения Гиббса (5) по часовой стрелке. Между ними располагают термодинамические потенциалы, для которых эти параметры являются естественными. Значение первой производной потенциала по данному параметру (угол квадрата) находится по направлению отрезка прямой внутри квадрата. Если направление совпадает с направлением стрелки, то значение производной берется со знаком «плюс», если против направления стрелки, то — со знаком «минус».

Например, $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V$,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \text{ и т. д.}$$

Дифференциальные соотношения между разными термодинамическими потенциалами называют соотношениями Гиббса—Гельмгольца, например,

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) \quad (23)$$

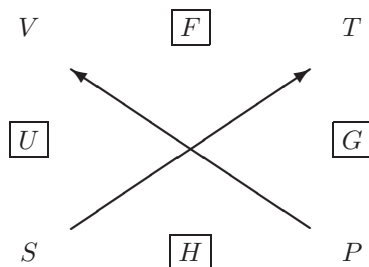


Рис. 1

Мнемонический термодинамический квадрат

или

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right] = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right],$$

что проверяется обратным действием:

$$-T^2 \left[\frac{\partial G}{\partial T} \frac{1}{T} - G \frac{1}{T^2} \right] = -T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) + G.$$

В дальнейшем будем рассматривать системы при условии постоянства температуры и давления ($P, T = \text{const}$), поэтому следует остановиться на понятии *парциальных мольных величин*, посредством которых экстенсивные величины переводятся в интенсивные.

Для экстенсивной величины Z *парциальная мольная величина i -го компонента* \bar{Z}_i определяется как

$$\bar{Z}_i \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}. \quad (24)$$

Например:

парциальная мольная энтальпия i -го компонента

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}},$$

парциальная мольная энтропия i -го компонента

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}},$$

парциальный мольный потенциал Гиббса i -го компонента

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Дифференциал любой экстенсивной величины Z в ν -компонентной системе представляет собой сумму dZ_i всех компонентов:

$$\begin{aligned} dZ &= dZ_1 + dZ_2 \cdots + dZ_\nu = \\ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} dn_2 + \cdots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_\nu} \right)_{T, P, n_{j \neq \nu}} dn_\nu = \\ &= \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \cdots + \bar{Z}_\nu dn_\nu = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{Z}_i dn_i. \end{aligned} \quad (25)$$

На основании теоремы Эйлера величину Z можно записать в виде суммы:

$$Z = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{Z}_i n_i. \quad (26)$$

Разделим обе части (26) на общее число молей в системе ($n = \sum_{i=1}^{\nu} n_i$), тогда

$$\bar{Z} = \frac{Z}{n} = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{Z}_i \frac{n_i}{n} = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{Z}_i x_i, \quad (27)$$

где \bar{Z} называется *средней мольной* величиной Z (или *мольной* величиной Z); x_i — мольная доля i -го компонента в системе.

Поскольку далее речь пойдет о растворах и смесях, необходимо перейти к понятию *величин смешения*.

Величину смешения $\Delta Z_{\text{см}}$ определим следующим образом:

$$\Delta Z_{\text{см}} = Z(\text{смеси}) - Z(\text{исх. компонент.}) = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{Z}_i n_i - \sum_{i=1}^{\nu} \bar{Z}_{0i} n_i. \quad (28)$$

Для гиббсовского потенциала смешения:

$$\Delta G_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{G}_i n_i - \sum_{i=1}^{\nu} \bar{G}_{0i} n_i = \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i n_i - \sum_{i=1}^{\nu} \mu_{0i} n_i = \sum_{i=1}^{\nu} n_i (\mu_i - \mu_{0i}) = \sum_{i=1}^{\nu} n_i \Delta \mu_i, \quad (29)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента в смеси (растворе); μ_{0i} — химический потенциал i -го компонента в индивидуальном состоянии; $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_{0i}$ — *химический потенциал смешения i -го компонента*.

Мольный гиббсовский потенциал смешения:

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = \frac{\Delta G_{\text{см}}}{n} = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{n_i}{n} \Delta \mu_i = \sum_{i=1}^{\nu} x_i \Delta \mu_i. \quad (30)$$

Мольная энтропия смешения:

$$\Delta \bar{S}_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{\nu} \bar{S}_i x_i - \sum_{i=1}^{\nu} \bar{S}_{0i} x_i = \sum_{i=1}^{\nu} x_i (\bar{S}_i - \bar{S}_{0i}), \quad (31)$$

где \bar{S}_i — мольная энтропия i -го компонента в смеси (растворе); \bar{S}_{0i} — мольная энтропия i -го компонента в индивидуальном состоянии.

Для величин смешения и мольных величин смешения справедливы те же уравнения, что и для самих величин:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}} &= \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}, \\ \Delta \bar{G}_{\text{см}} &= \Delta \bar{H}_{\text{см}} - T \Delta \bar{S}_{\text{см}}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial P} = \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial P} = \Delta \bar{V}_i,$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial T} = \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} = -\Delta \bar{S}_i,$$

и т. д.

Итак, переходим к изучению растворов. Необходимым условием существования раствора является неравенство

$$\Delta G_{\text{см}} < 0, \quad (32)$$

которое, однако, не является достаточным условием образования однофазного гомогенного раствора. При условии (32) может образоваться, например, двухфазная система, условием равновесия которой служат равенства термодинамических сил в обеих фазах:

$$\left. \begin{aligned} T_I &= T_{II}, \\ P_I &= P_{II}, \\ \mu_{1I} &= \mu_{1II}, \\ \mu_{2I} &= \mu_{2II}. \end{aligned} \right\}. \quad (33)$$

Равенство термодинамических сил (интенсивных величин) во всех фазах (частях системы) для каждого компонента является *общим* условием термодинамического равновесия многокомпонентной многофазной системы.

5.1.2. Идеальные смеси низкомолекулярных соединений

Изучение растворов начнем с наиболее простого случая — идеальных смесей низкомолекулярных соединений.

Разберем два подхода:

- классическая термодинамика,
- статистическая термодинамика.

Классическая термодинамика

Рассмотрим двухкомпонентную систему ($\nu = 2$):

$$\Delta \bar{G}_{\text{см. ид}} = \sum_{i=1}^{\nu} x_i \Delta \mu_{i, \text{ид}}, \quad (34)$$

где, по определению идеальных смесей,

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln x_i. \quad (35)$$

Целесообразность такого определения следует из сопоставления свойств смесей идеальных газов и идеальных растворов.

Из мнемонического квадрата (см. рис. 1) следует

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_{T, n} = V.$$

В правую часть этого равенства подставим выражение V из уравнения состояния идеального газа:

$$\frac{dG}{dP} = n \frac{RT}{P} \quad \text{или} \quad dG = nRT \frac{dP}{P}.$$

Интегрируем это уравнение для двух состояний газа с давлением P_{0i} для газа в индивидуальном состоянии и P_i — для газа в смеси с другими газами:

$$\int_{G_{0i}}^{G_i} dG = nRT \int_{P_{0i}}^{P_i} \frac{dP}{P}, \quad G_i - G_{0i} = nRT \ln \frac{P_i}{P_{0i}}, \quad \mu_i - \mu_{0i} = RT \ln \frac{P_i}{P_{0i}}.$$

Согласно закону Рауля, $P_i/P_{0i} = x_i$, где x_i — мольная доля этого газа, тогда $\mu_i - \mu_{0i} = RT \ln x_i$. Применяя это соотношение к идеальной смеси жидкостей, получаем выражение (35).

Тогда

$$\Delta \bar{G}_{\text{см. ид}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (36)$$

Для идеальных смесей эта величина отрицательна всегда, поскольку $(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) < 0$. Если известен мольный гиббсовский потенциал смешения, то можно рассчитать другие мольные величины смешения:

$$\Delta \bar{H}_{\text{см. ид}} = -T^2 \left[\frac{\partial \frac{\Delta \bar{G}_{\text{см. ид}}}{T}}{\partial T} \right] = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (Rx_1 \ln x_1 + Rx_2 \ln x_2) = 0, \quad (37)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{см. ид}} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{см. ид}}}{\partial T} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (38)$$

$$\Delta \bar{V}_{\text{см. ид}} = \frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{см. ид}}}{\partial P} = 0, \quad (39)$$

так как $\Delta G_{\text{см. ид}}$, согласно (30), не зависит от P

$$\Delta \bar{U}_{\text{см. ид}} = \Delta \bar{H}_{\text{см. ид}} - P \Delta \bar{V}_{\text{см. ид}}, \quad (40)$$

$$\Delta \bar{U}_{\text{см. ид}} = 0, \quad (41)$$

т. е. идеальные растворы являются атермическими смесями.

Статистическая термодинамика

Подход статистической термодинамики заключается в том, что задается молекулярная модель системы, согласно которой рассчитывается $\Delta G_{\text{см. ид}} = \Delta H_{\text{см. ид}} - TS_{\text{см. ид}}$.

Рассмотрим решетчатую модель (см. рис. 2).



Рис. 2

Решетчатая модель бинарной смеси

Главным параметром решетки является ее координационное число ν (или число ближайших соседей). Считаем, что в каждой ячейке решетки находится одна молекула какого-либо сорта, причем при размещении молекул ячейки решетки не деформируются и $\Delta V_{\text{см. ид}} = 0$. Принимаем также, что в результате смешения не изменяется внутренняя энергия системы, то есть $\Delta U_{\text{см. ид}} = 0$, тогда $\Delta H_{\text{см. ид}} = \Delta U_{\text{см. ид}} - P\Delta V_{\text{см. ид}}$ и, следовательно, $\Delta H_{\text{см. ид}} = 0$.

Пусть в решетке размещено m_1 молекул 1-го сорта и m_2 молекул 2-го сорта, тогда число молей 1-го сорта: $n_1 = \frac{m_1}{N_A}$, число молей 2-го сорта:

$$n_2 = \frac{m_2}{N_A}, \quad (42)$$

и $n = n_1 + n_2$ — общее число молей.

Согласно (28), запишем

$$\Delta S_{\text{см. ид}} = S - n_1 \bar{S}_{01} - n_2 \bar{S}_{02}, \quad (43)$$

где S — энтропия системы после смешения, которая выражается по формуле Больцмана:

$$S = k \ln \Omega,$$

где Ω — число способов, которыми можно разместить $m = m_1 + m_2$ молекул (термодинамическая вероятность).

Число способов размещения m молекул равно числу перестановок в системе $m! = [(m_1 + m_2)!]$, однако перестановки молекул одного сорта не приводят к изменению структуры системы, поэтому перестановки молекул каждого сорта оказываются неразличимыми в контексте данной задачи. Поэтому согласно известной формуле комбинаторики, запишем

$$\ln \Omega = \ln \frac{(m_1 + m_2)!}{m_1! m_2!}. \quad (44)$$

Найдем энтропии индивидуальных компонентов, когда в решетке размещаются молекулы одного сорта и все они неразличимы:

$$\begin{aligned} S_{01} &= k \ln \Omega = k \ln \frac{m_1!}{m_1!} = 0, \\ S_{02} &= k \ln \Omega = k \ln \frac{m_2!}{m_2!} = 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Следовательно, и

$$\bar{S}_{01} = \frac{S_{01}}{n_1} = 0, \quad \text{и} \quad \bar{S}_{02} = \frac{S_{02}}{n_2} = 0,$$

и уравнение для энтропии смешения (43) примет вид

$$\Delta S_{\text{см. ид}} = S = k \ln \Omega. \quad (46)$$

Для расчета $\ln \Omega$ применим формулу Стирлинга: $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \frac{(m_1 + m_2)!}{m_1! m_2!} \approx \ln(m_1 + m_2)! - \ln m_1! - \ln m_2! = \\ &= (m_1 + m_2) \ln(m_1 + m_2) - m_1 - m_2 - (m_1 \ln m_1 - m_1) - (m_2 \ln m_2 - m_2) = \\ &= -m_1 [\ln m_1 - \ln(m_1 + m_2)] - m_2 [\ln m_2 - \ln(m_1 + m_2)] = \\ &= -m_1 \ln \frac{m_1}{m_1 + m_2} - m_2 \ln \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (47)$$

Согласно (42), уравнение (47) примет вид

$$\ln \Omega = -n_1 N_A \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} - n_2 N_A \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (48)$$

Тогда с учетом (46)

$$\Delta S_{\text{см. ид}} = k \ln \Omega = n_1 N_A \ln x_1 - n_2 N_A \ln x_2 = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (49)$$

где $R = kN_A$ — газовая постоянная.

Для мольной энтропии смешения запишем

$$\Delta \bar{S}_{\text{см. ид}} = \frac{\Delta S_{\text{см. ид}}}{n} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (50)$$

Таким образом, для данной системы уравнение состояния выглядит следующим образом:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (51)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (52)$$

что совпадает с (36).

5.1.3. Осмотическое давление раствора (уравнение состояния раствора)

Явление осмотического давления растворов разберем на примере двухкомпонентной идеальной смеси в так называемой осмотической ячейке — сосуде, разделенном полупроницаемой мембраной на два отсека А и В (рис. 3).

Отсек А заполним однокомпонентной жидкостью, отсек В — двухкомпонентной системой (раствором), в которой в качестве растворителя (компонента 1) применяется та же жидкость, что и в отсеке А. Полупроницаемая мембрана представляет собой

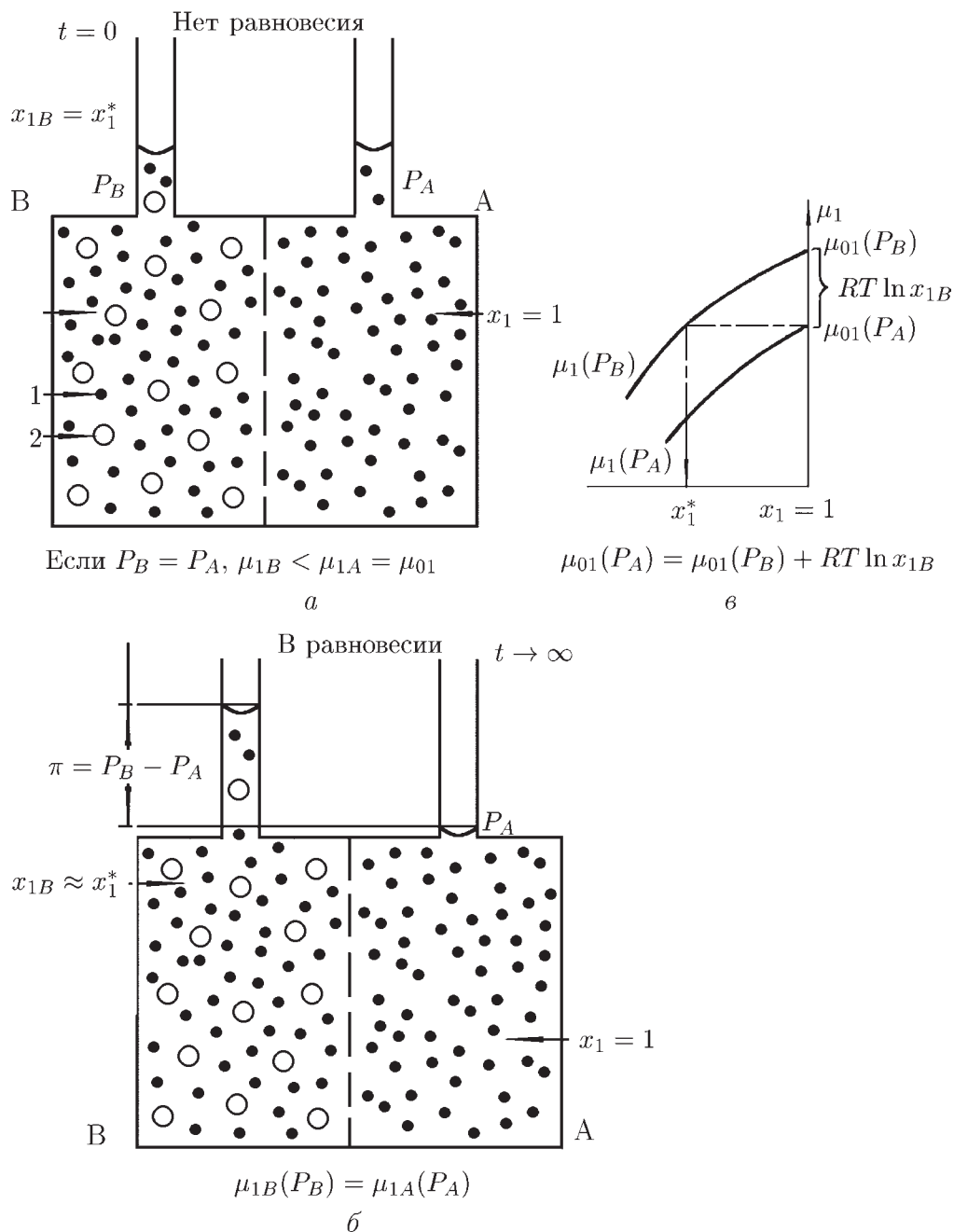


Рис. 3

К определению осмотического давления в растворе

пластину с микроотверстиями (порами), размер которых больше молекул растворителя и меньше молекул растворенного вещества (компонента 2).

Будем считать, что в отсеке В находится n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2, так что мольные доли компонентов:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}. \quad (53)$$

Примем, что $x_2 \ll 1$ ($n_2 \ll n_1$).

Осмотическая ячейка термостатируется для соблюдения изотермических условий: $T = \text{const}$. Оба отсека снабжены капиллярами для измерения давления жидкостей. Считается, что наличие капилляров не изменяет объемов отсеков, которые, таким образом, остаются постоянными в течение опыта.

Из термодинамики растворов известно, что в этих условиях равновесие системы обеспечивается равенством температуры и химического потенциала компонента 1. Для 2-го компонента перегородка оказывается непроницаемой стенкой, и отсеки представляют для него *две* разные системы. Примем, что в начальный момент ($t = 0$) давление в отсеках одинаково: $P_A = P_B$ (рис. 3а). Проверяем выполнимость условий равновесия. Так как опыт проводится в изотермических условиях, то $T_A = T_B$. Выясняем соотношение между химическим потенциалом компонента 1 в отсеках А (μ_{1A}) и В (μ_{1B}):

$$\mu_{1A} \left\{ \begin{array}{l} < \\ = \\ > \end{array} \right\} \mu_{1B}.$$

Если $\mu_{1A} = \mu_{1B}$, то система находится в равновесии, что исключает какие-либо процессы. Если между этими величинами стоит знак неравенства ($>$ или $<$), то равновесие отсутствует, и система «должна организовать» процесс, направленный на достижение равенства химического потенциала компонента 1 в обоих отсеках.

В отсеке А находится только компонент 1, следовательно, μ_{1A} равен химическому потенциалу вещества 1 в индивидуальном состоянии:

$$\mu_{1A} = \mu_{01}.$$

В отсеке В компонент 1 находится в идеальной смеси с компонентом 2, поэтому химический потенциал компонента 1 имеет выражение

$$\mu_{1B} = \mu_{01} + RT \ln x_1. \quad (54)$$

Так как мольная доля растворителя $x_1 < 1$ всегда, то и $\ln x_1 < 0$, т. е. химический потенциал компонента в идеальной смеси всегда меньше химического потенциала этого же компонента в индивидуальном состоянии при тех же давлении и температуре. Итак, в начальный момент

$$\mu_{1B} < \mu_{1A},$$

что говорит об отсутствии в системе равновесия. Попробуем предсказать, как система «может организовать» процесс, направленный на выравнивание химического потенциала компонента 1 при наличии полупроницаемой перегородки. Напомним, что

химический потенциал компонента является функцией не только концентрации, но и давления. Так как согласно уравнению,

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_T = \bar{V}, \quad \text{а} \quad \bar{G} = \mu,$$

то, действительно, интегрирование дифференциального уравнения, относящегося к компоненту 1,

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 dP$$

дает

$$\mu_1 = \bar{V}_1 P. \quad (55)$$

Таким образом, дефицит химического потенциала компонента 1 в отсеке В из-за того, что он находится в смеси, может быть скомпенсирован повышением давления. «Технически» это может быть реализовано за счет перехода молекул компонента 1 из отсека А в отсек В (рис. 3б). Результатом такого транспорта является выравнивание химического потенциала компонента 1:

$$\mu_{1B}(x_1, P_B) = \mu_{1A}(P_A).$$

Из-за перехода молекул растворителя из А в В в отсеке В давление повышается (обозначим его P_B), а в отсеке А — понижается (P_A). Строго говоря, в отсеке В повышается и концентрация x_1 , но в первом приближении можно считать, что она не изменилась. С учетом сказанного записываем

$$\mu_{01}(P_B) + RT \ln x_1 = \mu_{01}(P_A).$$

Неявную зависимость химического потенциала растворителя преобразуем в явную согласно выражению (55) и далее выполняем тождественные преобразования:

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 P_B + RT \ln x_1 &= \bar{V}_1 P_A, \\ P_B - P_A &= -\frac{RT \ln x_1}{\bar{V}_1}. \end{aligned}$$

Разность давлений в отсеках обозначим $\pi = P_B - P_A$ и назовем *осмотическим давлением*:

$$\pi = -\frac{RT \ln x_1}{\bar{V}_1}. \quad (56)$$

Преобразуем это уравнение, принимая во внимание условие $x_2 \ll 1$:

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \simeq -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \dots. \quad (57)$$

Будем считать неравенство $x_2 \ll 1$ настолько сильным, чтобы пренебречь уже вторым членом разложения в ряд Тейлора логарифмической функции (57). Тогда

$$\pi \simeq \frac{RT x_2}{\bar{V}_1} = \frac{RT n_2}{\bar{V}_1(n_1 + n_2)}. \quad (58)$$

Так как $n_2 \ll n_1$, пренебрегаем n_2 в знаменателе (58) и получаем

$$\pi \simeq \frac{RTn_2}{\bar{V}_1 n_1} = \frac{RTn_2}{V_1} \approx \frac{RTn_2}{V} = RTc_m. \quad (59)$$

В силу условия $x_2 \ll 1$ объем компонента 1 в отсеке В принимаем равным объему всего раствора в отсеке В: $V_1 \approx V$. Концентрацию компонента 2 c_m будем обозначать в единицах моль/см³.

Выразим в (59) концентрацию второго компонента в c , г/см³. Если за Z_2 обозначить массу растворенного вещества в г, то $n_2 = Z_2/M_2$ и $c_2 = Z_2/V$, где M_2 — молекулярная масса второго компонента. Тогда

$$\pi \simeq RT \frac{n_2}{V} = RT \frac{Z_2}{VM_2} = RT \frac{c_2}{M_2}. \quad (60)$$

Условимся, начиная с формулы (60) и далее, не писать индекс «2» для величин, относящихся к компоненту 2, если это не вызывает путаницы. Итак,

$$\pi = RT \frac{c}{M} \quad (61)$$

и есть уравнение состояния идеальной разбавленной смеси (раствора). В честь голландского физикохимика его называют *уравнением Вант-Гоффа*.

Сделаем некоторые уточнения. Для систем с полупроницаемой мембраной из условия равновесия снимается равенство давления в двух отсеках, как это доказывается в курсах термодинамики. Более того, неравенство $P_B > P_A$ обеспечивает обязательное равенство $\mu_{1A} = \mu_{1B}$.

В более общем случае компонент 2 может находиться в обоих отсеках. Если концентрация компонента 2 в отсеке В больше, чем в отсеке А: $c_B > c_A$, то

$$\pi = RT \frac{c_B - c_A}{M}.$$

Уравнение (61) является аналогом уравнения состояния идеального газа:

$$P\tilde{V} = RT, \quad (62)$$

в чем легко убедиться, переписав (61) в виде

$$\pi \frac{M}{c} = RT. \quad (63)$$

Правые части уравнений (62) и (63) одинаковы. Давление газа заменяется на осмотическое давление раствора π . С размерностью величины \tilde{V} (см³/моль) совпадает размерность величины M/c (см³/моль); последняя величина имеет смысл объема, в котором находится один моль компонента 2.

Для реальных растворов, учитывающих взаимодействие молекул компонентов, соотношение для химического потенциала μ_{1B} следует писать в виде

$$\mu_{1B} = \mu_{01} + RT \ln a_1,$$

где a_1 — активность растворителя, которая пропорциональна мольной доле x_1 через коэффициент активности γ_1 :

$$a_1 = \gamma_1 x_1.$$

Тогда

$$\mu_{1B} = \mu_{01} + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1,$$

и уравнение состояния для реальных растворов должно содержать дополнительные члены. Действительно, в форме вириального разложения уравнение состояния раствора записывается в виде

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots,$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент, учитывающий парные взаимодействия молекул компонента 2 (как энергетические — энтальпийные, так и энтропийные), а опосредованно — и взаимодействие молекул разных компонентов; A_3 — третий вириальный коэффициент, учитывающий взаимодействия при контакте трех молекул в результате теплового движения и т. д. Термин *вириальный* происходит от латинского *vires* — силы, т. е. учитывающий силовое взаимодействие молекул.

При малых концентрациях c достаточно ограничиться двумя слагаемыми:

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{M} + A_2 c \quad \text{или} \quad \pi = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 \right). \quad (64)$$

Прибор для измерения осмотического давления растворов называется *осмометром*. Сложность постановки осмотического опыта заключается в том, что для растворов низкомолекулярных соединений, когда эффект значителен, трудно изготовить полупроницаемую мембрану, удовлетворяющую требованиям селективности. В случае высокомолекулярных соединений проще изготовить такую мембрану, однако оказывается малой величина π , что приводит к большой погрешности ее определения.

Соотношение (64) применяют для определения среднечисловой молекулярной массы, о чем говорилось в гл. 3. Осмотический метод эффективен для определения молекулярной массы в диапазоне $10\,000 \div 500\,000$. Нижний предел определяется возможностью изготовления полупроницаемой мембраны, верхний — малым значением π .

Явление осмоса очень распространено в живой природе и при функционировании организмов. Клеточная стенка бактерий играет роль полупроницаемой мембраны в системе вода+раствор соли или вода+раствор сахарозы. Химический потенциал воды внутри микробного тела (аналог отсека А на рис. 3) больше, чем вне его, поэтому молекулы воды покидают микробную клетку, нарушая тем самым метаболизм, т. е. обмен веществ, в результате чего клетка погибает. Конечно, в бактериальной клетке находятся и другие компоненты (органеллы клетки, белки), однако их молекулярная масса значительно больше молекулярной массы сахарозы, поэтому и соответствующее осмотическое давление не может оказать конкуренцию осмосу раствора сахарозы.

Эритроциты (красные кровяные тельца) представляют собой клетки с полупроницаемой мембраной, в которых находится раствор гемоглобина (эритроциты < гр.

erytros — красный + *cytos* —местилище; гемоглобин < гр. *haimatos* — кровь + лат. *globus* — шар).

Если эритроциты попадают в дистиллированную воду, то осмотический поток молекул воды направлен внутрь эритроцитов. Мембрана эритроцитов не выдерживает повышенного (осмотического) давления и разрывается. Именно поэтому любое лекарство вводится внутривенно в физиологическом растворе NaCl (0,9%) — изотоническом для крови. *Изотоническими* называются растворы с одинаковым осмотическим давлением.

Если в начальный момент осмотического опыта в сосуд В поместить значительно больший объем раствора, так что $(P_B - P_A) > \pi$, то для выравнивания $\mu_{1B} = \mu_{1A}$ потребуется переход молекул растворителя из отсека В в отсек А до установления $(P_B - P_A) = \pi$. Такой процесс называется *обратным осмосом* и широко используется в промышленности в установках по опреснению воды.

Уравнения для осмотического давления идеального (63) и реального (64) растворов суть уравнения состояния этих систем, т. е. они отражают все основные свойства растворов. Из формул (54) и (56) следует более общее выражение для осмотического давления растворов:

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1}, \quad (65)$$

где $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_{01}$ — химический потенциал смешения растворителя.

Для лучшего понимания свойств растворов целесообразно рассмотреть аналогию в свойствах газов и растворов через сопоставление и анализ уравнений состояний этих систем. Как известно, молекулы идеального газа представляют собой бестелесные точки. В силу броуновского движения они соударяются друг с другом и со стенками сосуда, в результате чего создается макроскопическое свойство — давление, которое можно измерить прибором (манометром).

5.1.4. Уравнения состояния реального газа

Рассмотрим теперь уравнение состояния реального газа. Между любыми молекулами, атомами и ионами действуют силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса; ван-дер-ваальсовы силы). Они представляют собой суперпозицию сил, так или иначе связанных с флуктуационным проявлением электромагнитных взаимодействий.

Между двумя ионами с зарядами q_A и q_B действует сила электростатического взаимодействия по закону Кулона:

$$F(r) = \frac{q_A q_B}{r^2}.$$

Совокупность двух зарядов q разного знака, расположенных на расстоянии d , называется *диполем* (см. рис. 4) с дипольным моментом

$$p = q \cdot d. \quad (66)$$

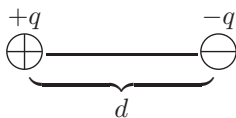


Рис. 4
Схема диполя

Средняя энергия взаимодействия двух дипольных молекул p_A и p_B определяется, согласно Рейнгануму:

$$U_{\text{ср}} = -\frac{2p_A^2 p_B^2}{3r^6 kT}. \quad (67)$$

Вследствие равновероятной ориентации дипольных моментов молекул газа в их тепловом движении усредненный по всем направлениям дипольный момент макроскопического объема газа равен нулю. Однако вследствие флуктуаций числа молекул (плотности газа) средние значения квадрата дипольного момента и квадрата создаваемого им электрического поля не равны нулю. Именно поэтому в формуле (67) фигурируют квадраты дипольных моментов. Взаимодействие такого типа называется *ориентационным*, или *дипольным*.

В электронейтральной молекуле, помещенной в электрическое поле напряженностью E , индуцируется дипольный момент, пропорциональный полю:

$$p = \alpha E, \quad (68)$$

где α — поляризуемость.

Электрическое поле E_1 , создаваемое дипольным моментом некоторой молекулы, индуцирует в соседней молекуле дипольный момент p_2 . В свою очередь, электромагнитное поле E_2 диполя второй молекулы индуцирует в первой молекуле дипольный момент p_1 . Средняя энергия диполь-дипольного индукционного взаимодействия имеет вид

$$U_{\text{ин}}(r) = -\frac{\alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2}{r^6}. \quad (69)$$

Энергия *индукционного* взаимодействия отвечает силам притяжения и не зависит от температуры. Они также обусловлены флуктуациями дипольных моментов. Эти силы часто называют *дебаевскими* в честь П. Дебая.

Согласно квантовой механике, дипольный момент атома в основном состоянии проявляет квантовые флуктуации. Хотя среднее значение дипольного момента атома равно нулю, вследствие флуктуаций квадрат дипольного момента уже не равен нулю. В силу этого обстоятельства два атома испытывают силу притяжения, которую называют *дисперсионным* взаимодействием:

$$U_{\text{д}} = -\frac{\beta}{r^6}, \quad (70)$$

где β — константа Лондона. Такого рода силы называют также лондонскими в честь Ф. Лондона.

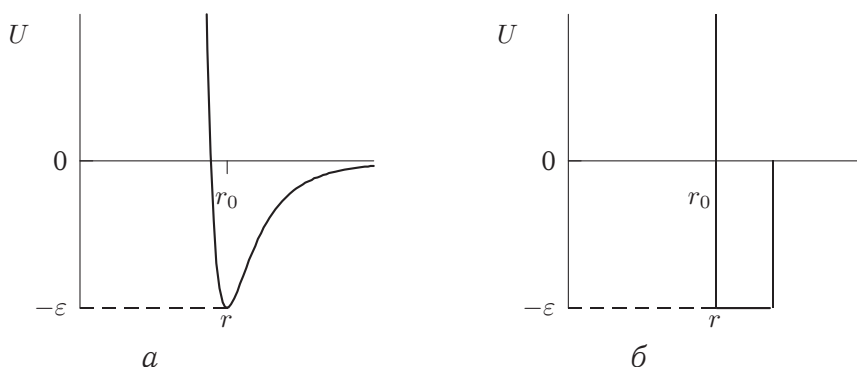


Рис. 5
Потенциал Леннард–Джонса (а) и потенциальная яма (б)

Все названные выше силы межмолекулярного взаимодействия приводят к эффекту притяжения. Однако на близком расстоянии должны с необходимостью проявляться и силы отталкивания, так как электронные оболочки атомов не могут проникать друг в друга. Условно принято считать потенциал притяжения отрицательным, а потенциал отталкивания — положительным.

Важным обстоятельством оказалось то, что для описания многих явлений, зависящих от проявления сил межмолекулярного взаимодействия, потенциал всех сил притяжения и отталкивания достаточно аппроксимировать суммой двух степенных функций (потенциал Леннард–Джонса):

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (71)$$

Таким образом, $U(r)$ включает крутую ниспадающую ветвь и более пологую возрастающую, расстояние минимума r_0 и величину потенциальной ямы $-\varepsilon$ (рис. 5а).

Вследствие значительной крутизны отталкивающей составляющей потенциала ее можно аппроксимировать вертикальной линией (рис. 5б). Это значит, что силы отталкивания учитываются существованием некоего эффективного объема атома (молекулы), так что центры двух молекул не могут приблизиться друг к другу ближе двойного радиуса r_0 эффективного шара (см. рис. 6).

В любом потенциальном поле сила f связана с потенциалом U как

$$f = -\frac{dU}{dr}. \quad (72)$$

Таким образом, зная U , можно определить f , и наоборот:

$$U = - \int f(r) dr.$$

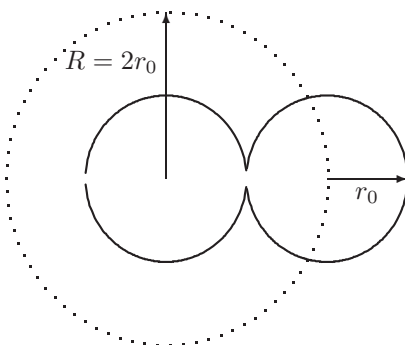


Рис. 6

Схема предельного сближения двух шаров

Было предложено более двадцати уравнений состояния реальных газов, учитывающих так или иначе силы межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрим два из них: уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и вириальное разложение.

Попробуем написать уравнение Ван-дер-Ваальса путем модифицирования уравнения Клапейрона—Менделеева из самых общих соображений:

$$P_{\text{ид}} \tilde{V}_{\text{ид}} = RT. \quad (73)$$

Силы отталкивания учитываем приписыванием молекуле эффективного объема $v_0 = 4\pi r_0^3/3$. Замечаем, что в случае идеального газа весь объем сосуда является доступным для теплового движения бестелесных молекул: $\tilde{V}_{\text{ид}} = \tilde{V}_{\text{дост}}$. С введением эффективного объема каждой молекулы возникает исключенный объем — объем, недоступный для движения молекул. В расчете на две молекулы таким исключенным объемом служит объем шара радиуса $R = 2r_0$ (рис. 6):

$$\beta' = \frac{4}{3}\pi(2r_0)^3 = \frac{32\pi}{3}r_0^3.$$

В расчете на одну молекулу:

$$\beta = \frac{\beta'}{2} = \frac{16\pi}{3}r_0^3 = 4\frac{4}{3}\pi r_0^3 = 4v_0.$$

Уравнение (73) записано для одного моля вещества, в котором находится N_A молекул. Следовательно, из объема \tilde{V} доступным для движения молекул оказывается только часть объема за вычетом исключенного (b):

$$\tilde{V}_{\text{дост}} = \tilde{V} - b,$$

где $b = \beta N_A = 4v_0 N_A = 4V_M$.

Таким образом, учет сил отталкивания молекул приводит к эквивалентному уменьшению \tilde{V} :

$$\tilde{V}_{\text{ид}} \approx \tilde{V}_{\text{дост}} = \tilde{V} - b. \quad (74)$$

Эффект давления в сосуде обусловлен тем, что при соударении со стенкой сосуда молекула передает ей некий механический импульс p и такие соударения происходят с некоторой частотой ν . Для идеального газа это приводит к величине макроскопического давления $P_{\text{ид}}$. Если же между молекулами действуют силы притяжения, то это должно привести к уменьшению каждого импульса p и частоты импульсов ν , т. е.

$$P = P_{\text{ид}} - P'. \quad (75)$$

В самом грубом приближении можно принять, что каждый из эффектов уменьшения давления пропорционален числу молекул в единице объема, т. е.

$$P' \sim \frac{N_A}{\tilde{V}} \cdot \frac{N_A}{\tilde{V}} \quad \text{или} \quad P' = \frac{a}{\tilde{V}^2}, \quad (76)$$

где константа a включает N_A^2 и специфику сил отталкивания молекул данного вещества. Из сопоставления (75) и (76) следует:

$$P_{\text{ид}} = P + \frac{a}{\tilde{V}^2}. \quad (77)$$

Подставляя выражение для $V_{\text{ид}}$ (74) и $P_{\text{ид}}$ (77) в уравнение (73), получаем уравнение состояния реального газа Ван-дер-Ваальса:

$$(\tilde{V} - b) \left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2} \right) = RT, \quad (78)$$

где b , a — постоянные для индивидуального вещества, учитывающие силы отталкивания и притяжения соответственно. В принципе, постоянные a и b могут быть определены экспериментально. С другой стороны, они могут быть рассчитаны на основе конкретной модели строения вещества и межмолекулярного взаимодействия.

Уравнение состояния реального газа в *вириальном разложении* имеет вид

$$\frac{P\tilde{V}}{RT} \cong 1 + \frac{B}{\tilde{V}} + \frac{C}{\tilde{V}^2} + \dots, \quad (79)$$

где B , C — второй и третий вириальные коэффициенты, учитывающие взаимодействие молекул при парных и тройных столкновениях молекул, соответственно.

Для не очень больших давлений ограничиваются только учетом парных взаимодействий:

$$\frac{P\tilde{V}}{RT} \cong 1 + \frac{B}{\tilde{V}}. \quad (80)$$

Сопоставим второй вириальный коэффициент B с постоянными Ван-дер-Ваальса a и b из (78). Для этого приведем уравнение (78) к виду, наиболее похожему на (80). Раскроем сначала скобки в (78):

$$P\tilde{V} - Pb + \frac{a}{\tilde{V}} - \frac{ab}{\tilde{V}^2} = RT. \quad (81)$$

Постоянные a и b суть поправки, т. е. величины второй степени малости. Произведение ab есть величина четвертой степени малости, и соответствующим членом можно пренебречь. В силу малости величины b произведение Pb также не должно вносить большой вклад, поэтому в нем P можно заменить через \tilde{V} из уравнения (73), т. е. в этом слагаемом (и только в нем — в силу его малости!) можно пренебречь силами притяжения. Тогда

$$P\tilde{V} - \frac{RTb}{\tilde{V}} + \frac{a}{\tilde{V}} = RT.$$

Тождественные преобразования приводят к выражению

$$\frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\tilde{V}}. \quad (82)$$

Сопоставление (82) и (80) дает

$$B \sim b - \frac{a}{RT}. \quad (83)$$

Как и следовало ожидать, B включает в себя два слагаемых, обязанных силам отталкивания и притяжения.

Анализируя выражение (83), можно сделать ряд интересных и полезных выводов. Поскольку $a > 0$, зависимость $B(T)$ есть возрастающая функция температуры (рис. 7). При достаточно высокой температуре вторым слагаемым можно пренебречь, и межмолекулярное взаимодействие отражается только в существовании сил отталкивания в терминах исключенного объема. При понижении температуры достигается *температура Бойля* (T_B), при которой $B = 0$, т. е. реальный газ ведет себя как идеальный вследствие взаимной компенсации сил отталкивания и притяжения:

$$b = \frac{a}{RT_B}. \quad (84)$$

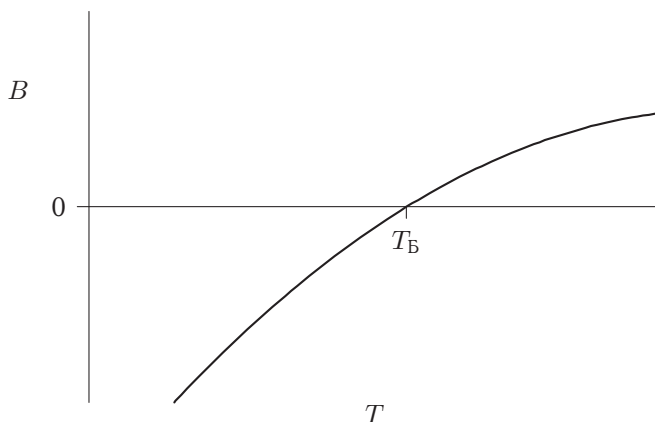


Рис. 7
Температурная зависимость второго вириального коэффициента реального газа

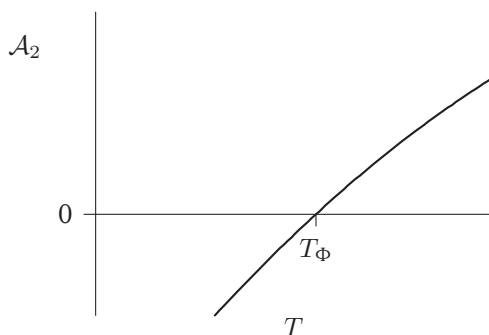


Рис. 8

Температурная зависимость второго вириального коэффициента для реальных растворов (с учетом сил межмолекулярного взаимодействия)

При дальнейшем понижении температуры ($T < T_B$) значение B становится отрицательным, что означает преобладание сил притяжения и приводит к конденсации пара.

Существует прямая аналогия между уравнениями состояния реального раствора (64) и реального газа (80) в форме вириального разложения. Преобразуем (64) к виду, похожему на (80):

$$\frac{M}{c} \frac{\pi}{RT} = 1 + A_2 M c + \dots \quad (85)$$

Так как во втором слагаемом правой части должна быть величина, соответствующая $1/\tilde{V}$, то числитель и знаменатель этого слагаемого умножаем на M . Таким образом, уравнение (85) принимает вид

$$\frac{M}{c} \frac{\pi}{RT} = 1 + A_2 M^2 \frac{c}{M}. \quad (86)$$

Сопоставление (86) и (80) дает

$$B \sim A_2 M^2 \quad \text{и} \quad A_2 \sim B/M^2.$$

Следовательно, с точностью до постоянной A_2 соответствует B . В частности, $A_2(T)$ имеет (для систем с верхней критической температурой смешения (ВКТС) — см. 5.3.2) такую же температурную зависимость (рис. 8).

Температура, при которой происходит взаимная компенсация сил двухчастичного взаимодействия ($A_2 = 0$), называется *температурой Флори* (T_F), или *θ -температурой*. При достаточно высокой температуре проявление сил межмолекулярного взаимодействия сводится лишь к учету исключенного объема молекул.

Специфика молекулярных взаимодействий в растворе связана с присутствием молекул *двух* компонентов. Малое значение A_2 означает малый исключенный объем молекул второго компонента, т. е. слабое взаимодействие (притяжение) молекул двух компонентов (см. рис. 9а). Сильное взаимодействие (притяжение) молекул растворенного вещества и растворителя (рис. 9б) ведет к увеличению исключенного объема молекул второго компонента, т. е. к увеличению A_2 .

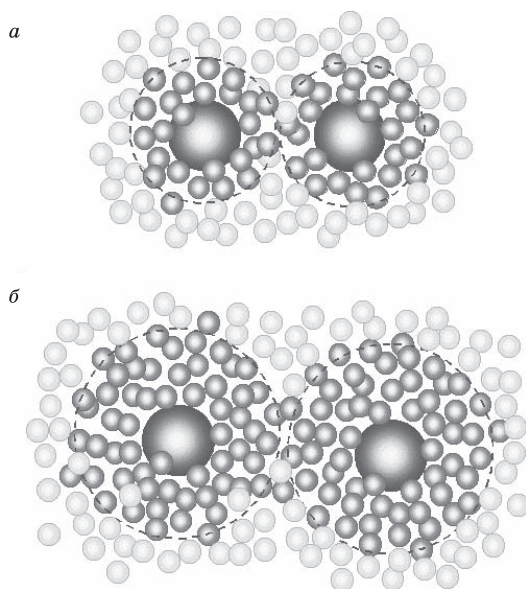


Рис. 9

Проявление межмолекулярного взаимодействия в двухкомпонентном растворе.

Молекулы растворенного вещества (компонента 2) имеют большие размеры. Молекулы растворителя (компонента 1), притягивающиеся к молекулам компонента 2, имеют более интенсивную окраску. Пунктирные окружности изображают исключенный объем молекул компонента 2. Малый исключенный объем (а) отвечает малому значению второго вириального коэффициента A_2 , большой (б) — большому значению A_2

Когда A_2 мал или равен нулю, говорят о термодинамически плохом растворителе, переходящим ($A_2 < 0$) в нерастворитель, т. е. к температурам, при которых происходит фазовое разделение (фазовый распад раствора). Большое значение A_2 говорит о термодинамически хорошем растворителе. Таким образом, A_2 является феноменологическим мерилем термодинамического качества растворителя (см. рис. 10).

5.1.5. Регулярные смеси

Регулярными называются смеси, для которых в расчете потенциала Гиббса взаимодействие молекул учитывается только в энтальпийной части, т. е. принимается, что эти взаимодействия настолько незначительны, что не влияют на хаотическое размещение молекул смеси, поэтому в энтропийной составляющей потенциала Гиббса взаимодействие не учитывается (как и в предыдущем случае, рассматривается только комбинаториальная энтропия):

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = \Delta \bar{H}_{\text{см}} - T \Delta \bar{S}_{\text{см. комб.}} \quad (87)$$

Для реальных систем процесс растворения бывает эндотермическим ($\Delta H_{\text{см}} > 0$) или экзотермическим ($\Delta H_{\text{см}} < 0$). В любой смеси при сближении молекул проявляются их потенциалы притяжения и отталкивания. Тепловой эффект взаимодействия определяется разницей между значениями потенциальной ямы конечного (ε_2) и ис-

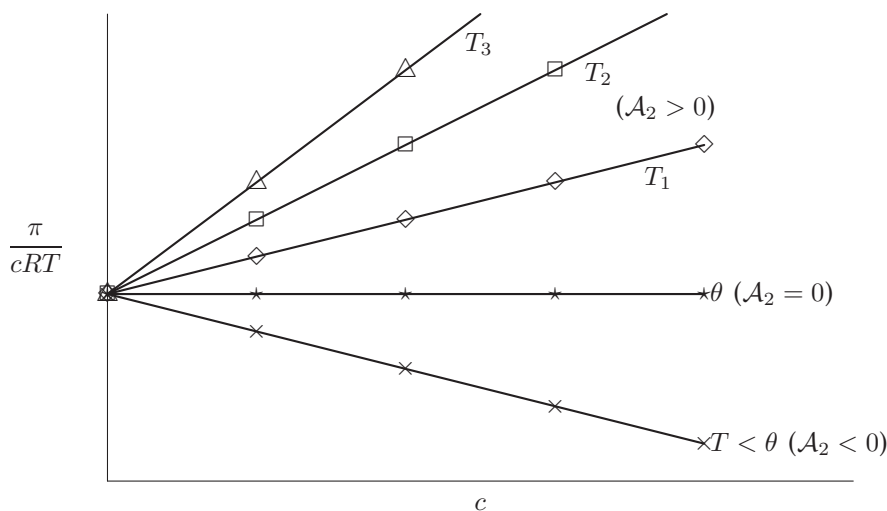


Рис. 10

Концентрационная зависимость приведенного осмотического давления раствора при разных температурах для систем с ВКТС в области малых концентраций растворенного вещества: $T_3 > T_2 > T_1 > \theta > T$

ходного (ε_1) состояний:

$$\Delta h \sim \varepsilon_2 - \varepsilon_1. \quad (88)$$

Рассмотрим для простоты индивидуальное вещество при плавлении (эндотермический) и кристаллизации (экзотермический эффект). Примем вырожденный вариант потенциальной ямы, так как размер молекул остается постоянным.

При плавлении вещества, согласно (88),

$$\Delta h \sim \varepsilon_{\text{ж}} - \varepsilon_{\text{к}}.$$

Положим $\varepsilon_{\text{ж}} = -5$ усл.ед., $\varepsilon_{\text{к}} = -10$ усл.ед. (см. рис. 11), тогда $\Delta h \sim -5 - (-10) = 5$ усл.ед.

Процесс плавления вещества является эндотермической реакцией, для которой значение потенциальной ямы молекул по абсолютной величине в конечном состоянии меньше, чем в исходном:

$$|\varepsilon_{\text{ж}}| < |\varepsilon_{\text{к}}|.$$

В кристаллическом состоянии энергия притяжения молекул гораздо больше, чем в жидком, при их разъединении высвобождается энергия.

При кристаллизации вещества, согласно (88),

$$\Delta h = \varepsilon_{\text{к}} - \varepsilon_{\text{ж}} = -10 - (-5) = -5 \text{ усл.ед.}$$

Процесс кристаллизации вещества является экзотермической реакцией, для которой значение потенциальной ямы молекул в конечном состоянии больше, чем в исходном:

$$|\varepsilon_{\text{к}}| > |\varepsilon_{\text{ж}}|.$$

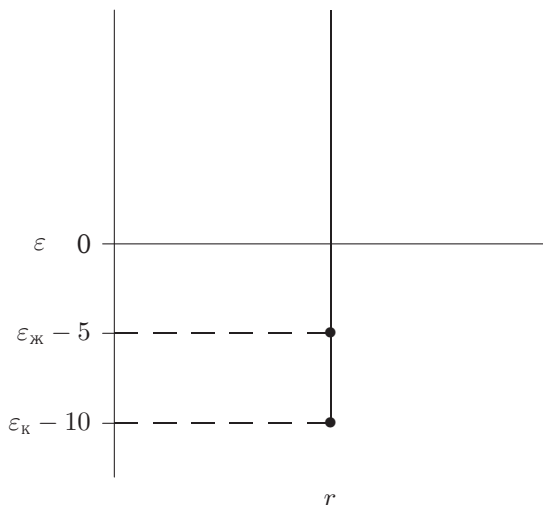


Рис. 11
Потенциал взаимодействия вещества в жидком
и кристаллическом состоянии

Аналогично происходит и в растворе. Обозначим: энергию притяжения молекул 1-го сорта — ε_{11} ; энергию притяжения молекул 2-го сорта — ε_{22} ; энергию притяжения смешанных контактов (см. рис. 12) — ε_{12} . Тогда в результате смешения получаем

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} &\rightarrow 2\varepsilon_{12}, \\ \Delta h &\sim 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}.\end{aligned}\tag{89}$$

Если по абсолютной величине энергия притяжения (потенциальная яма) двух смешанных контактов меньше суммы однородных контактов (более сильные контакты заменяются на менее сильные), то это эндотермический процесс: $|2\varepsilon_{12}| < |\varepsilon_{11}| + |\varepsilon_{22}|$.

Если по абсолютной величине потенциальная яма двух смешанных контактов больше суммы однородных контактов (менее сильные контакты заменяются более сильными), то это экзотермический процесс: $|2\varepsilon_{12}| > |\varepsilon_{11}| + |\varepsilon_{22}|$.

Для конденсированных систем вследствие их малой сжимаемости величина $P\Delta V$ очень мала, тогда (см. (21)) $\Delta H_{\text{см}} \cong \Delta U_{\text{см}}$ и из уравнений

$$\begin{cases} \Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \\ \Delta F_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} \end{cases}$$

следует, что

$$\Delta G_{\text{см}} \cong \Delta F_{\text{см}},$$

поэтому для одних и тех же задач с равным успехом применяют либо G , либо F .

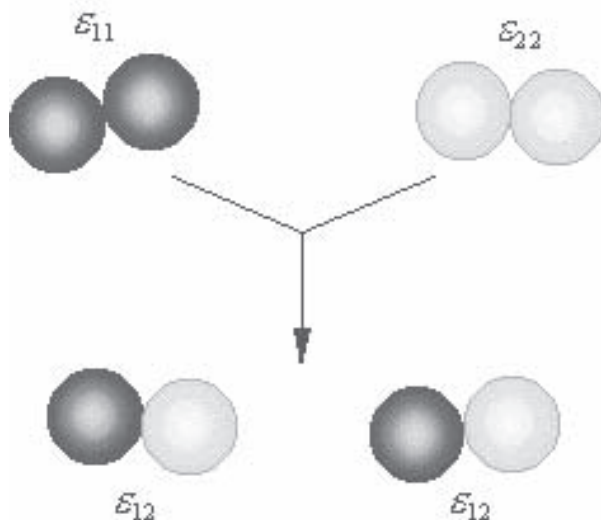


Рис. 12
К определению энергий притяжения

5.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА

В θ -растворителе макромолекулярная цепь, свернутая в статистический клубок, принимает невозмущенные размеры, определяемые только ее жесткостью (близодействием). В данном случае рассматриваются как бы бестелесные цепи, не имеющие собственного объема и состоящие из невзаимодействующих сегментов Куна (A).

В хороших растворителях при тепловом движении два сегмента не могут близко подойти друг к другу в силу существования исключенного объема β , который оказывается недоступным для других сегментов (см. рис. 13).

Следствием существования исключенного объема сегментов является увеличение размера (объема) макромолекулы. В этом случае говорят о *возмущенном состоянии* макромолекулярного клубка (об *эффекте дальнего действия*).

Подчеркнем еще раз, что в растворах низкомолекулярных соединений в термодинамически хорошем растворителе (A_2 велико) (см. рис. 10) исключенный объем молекул растворенного вещества увеличивается за счет увеличения числа взаимодействующих (притяжение) с молекулой растворенного вещества молекул растворителя (см. рис. 9). В растворах макромолекул этот эффект усилен за счет увеличения размера (объема) самих макромолекул (рис. 13).

Для характеристики размеров макромолекул в растворе (*эффекта дальнего действия*) вводится коэффициент разбухания макромолекулярного клубка α :

$$\alpha = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}, \quad (90)$$

где $(\overline{h^2})^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы в растворителе с учетом сил межмолекулярного взаимодействия между сегментами в присутствии молекул низкомолекулярной жидкости, т.е. в возмущенном состоянии; $(\overline{h_\theta^2})^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы в θ -растворителе, т.е. в невозмущенном состоянии.

Исходным пунктом вывода уравнения состояния молекулярного клубка в растворе служит функция распределения между концами полимерной цепи со свободными концами (4.44):

$$\frac{dN_{\{h, h+dh\}}}{N} = \tilde{f}(h) dh = \frac{4\beta_0^3}{\sqrt{\pi}} h^2 \exp(-\beta_0^2 h^2) dh = D h^2 \exp(-\beta_0^2 h^2) dh, \quad (91)$$

где $D = 4\beta_0^3/\sqrt{\pi}$, $\beta_0^2 = 3/2NA^2$ (см. (4.40)).

Напомним, что при выводе (91) сегменты Куна считались бестелесными, т.е. в $dN_{\{h, h+dh\}}$ учитывается какое-то число макромолекул с совершенно нереальными конформациями, скажем, когда m -й сегмент занимает в пространстве то же место, что и n -й сегмент.

На самом деле сегмент имеет собственный объем и сольватную оболочку из взаимодействующих с ним (притяжение!) молекул растворителя, что отражается в существовании исключенного объема β одного сегмента для другого.

Следовательно, функцию (91) следует изменить за счет сокращения нереалистических (запрещенных) конформаций в силу существования исключенного объема сегмента β . Число запрещенных конформаций зависит также и от объема молекулярного клубка — пространства, в котором размещено N сегментов. Объем клубка в данном приближении будем характеризовать величиной h^3 . Ясно, что в меньшем объеме h^3

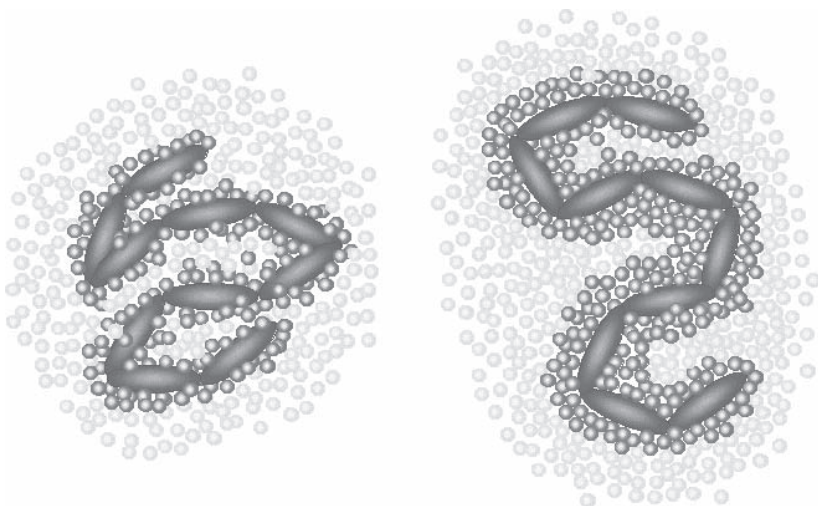


Рис. 13

Макромолекула в термодинамически плохом растворителе (A_2 мал) (слева) и в хорошем растворителе (большие значения A_2) (справа)

оказывается большая доля пространства, недоступного для двух сегментов. Обозначим долю запрещенного для двух сегментов пространства β/h^3 . Тогда доля разрешенного для движения двух сегментов пространства в объеме молекулярного клубка есть

$$\frac{h^3 - \beta}{h^3} = 1 - \frac{\beta}{h^3}. \quad (92)$$

Примем (92) за вероятность того, что два сегмента в процессе теплового движения не займут одно и то же место (вероятность существования разрешенного (доступного) пространства). Определим число всех возможных попарных сближений N сегментов цепи. Первый сегмент может столкнуться со 2, 3, ..., N : получается $(N - 1)$ возможных столкновений. Второй сегмент может столкнуться с 1, 3, ..., N ; итого $(N - 1)$ столкновений. Так как цепь содержит N сегментов, то получается $N(N - 1)$ столкновений. Однако в этой схеме каждое столкновение учитывается дважды: например, 1-й со 2-м и 2-й с 1-м и т. д. Значит, на самом деле число столкновений:

$$\frac{N(N - 1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}, \quad (93)$$

так как N — большое число,

$$(N - 1) \left\{ \begin{array}{cccccc} 1 & 1 & . & . & . & 1 \\ 2 & 2 & . & . & . & 2 \\ 3 & 3 & . & . & . & 3 \\ 4 & 4 & . & . & . & 4 \\ . & & & & & \\ . & & & & & \\ . & & & & & \\ N & N & . & . & . & N \end{array} \right\}$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_N$

Вероятность того, что *любая* пара сегментов не пересекается в пространстве друг с другом (избегают друг друга), должна быть равна произведению вероятностей (92) с учетом того, что эти события независимы друг от друга и совершаются одновременно:

$$W(\beta, h) = \underbrace{\left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right) \cdot \left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right) \cdots \left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right)}_{N^2/2} = \left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right)^{N^2/2}. \quad (94)$$

Для рациональности дальнейших преобразований представим (94) в экспоненциальном виде:

$$\left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right)^{N^2/2} = \exp \left[\frac{N^2}{2} \ln \left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right) \right]. \quad (95)$$

Из разложения функции $\ln(1 - x)$ в ряд Тейлора ограничимся одним членом:

$$\ln \left(1 - \frac{\beta}{h^3}\right) \approx -\frac{\beta}{h^3}$$

и

$$W(\beta, h) = \exp\left(-\frac{N^2\beta}{2h^3}\right). \quad (96)$$

Будем считать, что вероятность $W(\beta, h)$ (96) соответствует доле макромолекул с разрешенными конформациями, так что новую функцию распределения $f^*(h)$ получаем умножением (91) на (96):

$$f^*(h) = Dh^2 \exp\left(-\frac{3h^2}{2NA^2} - \frac{N^2\beta}{2h^3}\right). \quad (97)$$

Найдем моду этого распределения (h_m) из условия $\partial f^*(h)/\partial h = 0$:

$$-\frac{3h_m^2}{2NA^2} + \frac{3N^2\beta}{4h_m^3} + 1 = 0. \quad (98)$$

При $\beta = 0$ получаем естественный результат, совпадающий с прежним выражением моды для бестелесных цепей (см. (4.40)). Теперь эту моду переобозначим

$$h_{0m}^2 = \frac{2}{3}NA^2.$$

Принимаем, что в *возмущенном* (присутствием молекул растворителя, взаимодействующих с сегментами макромолекулы) состоянии все линейные размеры макромолекулы увеличиваются в α раз:

$$\alpha = \frac{(\overline{h^2})^{1/2}}{(\overline{h_\theta^2})^{1/2}} = \frac{h_m}{h_{0m}}. \quad (99)$$

Умножим все члены уравнения (98) на $-h_m^3/h_{0m}^3$ и после тождественных преобразований получим уравнение состояния макромолекулы в растворе:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{9\sqrt{3}\beta\sqrt{N}}{8\sqrt{2}A^3} = C \frac{\beta\sqrt{N}}{A^3}, \quad (100)$$

где C — численная константа.

Для очень хороших растворителей (A_2 велико) можно принять, что $\alpha^5 \gg \alpha^3$, и $\alpha^5 \sim \sqrt{N} = \sqrt{M/M_c}$, где M_c — молекулярная масса сегмента. Откуда следует $\alpha \sim \beta^{1/5}$, $\alpha \sim A^{-3/5}$ и

$$\alpha \sim M^{0,1}. \quad (101)$$

Таким образом, для возмущенной (присутствием растворителя) молекулярной цепи (см. (90))

$$(\overline{h^2})^{1/2} \sim \alpha (\overline{h_\theta^2})^{1/2} \sim M^{0,1} \cdot M^{0,5} \sim M^{0,6}, \quad (102)$$

так как для невозмущенной (бестелесной) цепи (см. (4.42))

$$(\overline{h_\theta^2})^{1/2} \sim M^{0,5}. \quad (103)$$

В более строгом и значительно громоздком выводе П. Флори получил уравнение состояния молекулярного клубка в виде

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2c_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{0,5}, \quad (104)$$

где ψ_1 — энтропийный параметр смешения (см. 5.3.1),

$$c_m = \frac{27\overline{v}_2^2}{2^{5/2}\pi^{3/2}N_A\overline{V}_{01}} \left(\frac{\overline{h}_\theta^2}{M}\right)^{-3/2}. \quad (105)$$

Как это следует из принятых допущений, (102) и (103) отражают предельные случаи. Однако в зависимости от качества растворителя может быть реализован и промежуточный вариант, для которого за среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы можно принять выражение

$$(\overline{h^2})^{1/2} \sim M^{(1+\varepsilon)/2}, \quad (106)$$

где ε — степень возмущения, $0 \leq \varepsilon \leq 0,2$.

Вернемся к уравнению Куна—Марка—Хаувинка (3.63):

$$[\eta] = KM^a, \quad (107)$$

где $[\eta]$ — предельное число вязкости, дл/г; K , a — константы, характеризующие данную пару полимер + растворитель, причем a для разных пар полимер+растворитель имеет значение в диапазоне $0,5 \leq a \leq 0,8$.

Гидродинамические теории Дебая, Кирквуда и других авторов верхний предел значений a объясняли протекаемостью макромолекулярного клубка. Термодинамического взаимодействия макромолекул с растворителем эти теории не учитывали. Хотя этот подход в настоящее время имеет только историческое значение как этап развития полимерной науки, разберем его несколько подробнее (хотя и качественно), так как для жесткоцепных макромолекул он сохраняет свое значение и поныне.

Макромолекула в растворе принимает форму статистически свернутого клубка. В ламинарном потоке такая свернутая цепь совершает не только поступательное и вращательное движения, но и претерпевает изменения конформации под действием гидродинамических сил потока (подроб. см. 6.4). При больших напряжениях сдвига эти деформации оказывают значительное влияние на вязкостные свойства раствора. В слабом потоке деформации молекулярного клубка незначительны, не вносят существенных изменений в потери на трение и поэтому в первом приближении их можно не принимать во внимание. Таким образом, при вычислении внутреннего трения в слабом потоке макромолекулы можно рассматривать как статистические клубки, форма которых соответствует наиболее вероятной конформации гибких молекулярных цепей. При движении такой цепи в среде растворителя составляющие ее элементы обтекаются окружающей жидкостью. Можно предположить, что скорость потока растворителя, обтекающего элемент цепи, не зависит от присутствия других элементов цепи в растворе, т. е. отсутствует гидродинамическое (передаваемое через молекулы

растворителя) взаимодействие. Такая макромолекула может быть названа абсолютно протекаемой, или гидродинамически проницаемой для растворителя. Поэтому в уравнении (107) для растворов протекаемых макромолекул показатель степени $a \approx 1$.

Если рассмотреть другой предельный случай — непроницаемую макромолекулу, и считать, что молекулярный клубок при своем движении полностью увлекает заключенные в нем молекулы растворителя (иммобилизирует их), тогда макромолекулу можно уподобить коллоидной частице, и для вязкости раствора макромолекул следует применять уравнение Эйнштейна для коллоидных растворов:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (108)$$

где $\varphi = vN$ — объемная доля коллоидных частиц; v — эффективный объем одной частицы; N — число частиц в единице объема.

Если учесть, что

$$N = \frac{cN_A}{M}, \quad (109)$$

где c — концентрация раствора, г/см³; M — молекулярная масса частицы, г/моль; N_A — число Авогадро, моль⁻¹, и принимая во внимание уравнение

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\varphi,$$

получим

$$[\eta] = \left. \frac{\eta_{уд}}{c} \right|_{c \rightarrow 0} = 2,5 \frac{vN_A}{M}. \quad (110)$$

Для частиц сферической формы эффективный объем соответствует кубу линейных размеров, т. е.

$$v \sim (\bar{h}^2)^{3/2},$$

тогда без учета взаимодействия молекулярной цепи с молекулами растворителя

$$[\eta] \sim \frac{2,5N_A (\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} = \frac{\Phi (\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M}, \quad (111)$$

где $\Phi = 2,5N_A$ — константа Флори, или (см. (103))

$$[\eta] \sim \frac{M^{3/2}}{M} \sim M^{0,5}. \quad (112)$$

Таким образом, в случае гидродинамически непроницаемой макромолекулы показатель степени в уравнении (107) $a \approx 0,5$.

При переходе от предельного случая гауссовой цепи без внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия (гидродинамически проницаемый клубок) к другому предельному случаю — цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием (непроницаемый клубок) — показатель степени a в уравнении (107) меняется от 1 до 0,5.

Однако П. Флори специально показал, что все молекулярные клубки с $M \geq 10^4$ непротекаемы. Величина $a > 0,5$ связана с разбуханием клубков в термодинамически хорошем растворителе. Согласно Флори, линейные размеры $(\bar{h}^2)^{1/2}$ макромолекулы в хорошем растворителе в α раз превышают ее невозмущенные размеры $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ в θ -растворителе (см. (102)):

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \alpha(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}. \quad (113)$$

Подстановка (113) в уравнение

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (114)$$

дает для предельного числа вязкости в термодинамически хорошем растворителе

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}{M} \alpha^3. \quad (115)$$

Так как $\bar{h}_\theta^2 \sim M$, то из (115) следует, что величина $a > 0,5$ в уравнении Куна—Марка—Хаувинка для непротекаемых клубков в хороших растворителях обусловлена зависимостью коэффициента разбухания α от молекулярной массы. Согласно уравнению разбухания макромолекулярного клубка (100), для больших M величина $\alpha \sim M^{0,1}$ (101).

Размеры макромолекул в невозмущенном состоянии: $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2} \sim M^{1/2}$, а в возмущенном состоянии (106): $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{(1+\varepsilon)/2}$. Подставляя последнее выражение в уравнение (114), получим:

$$[\eta] \sim \frac{M^{3(1+\varepsilon)/2}}{M} \sim M^{(3\varepsilon+1)/2}. \quad (116)$$

Таким образом, в отсутствие возмущения (θ -растворитель) $\varepsilon = 0$, и $a = 0,5$; если степень возмущения $\varepsilon \sim 0,2$, то $a \sim 0,8$. Согласно Флори, показатель степени a в уравнении Куна—Марка—Хаувинка для гибких молекулярных цепей характеризует качество растворителя, а не степень протекания молекулярного клубка.

Для полужестких макромолекул a зависит и от качества растворителя, и от протекания молекулярного клубка. В случае жестких макромолекул ($a \simeq 1,0 \div 1,2$) термодинамическое качество растворителя практически не сказывается на величине $[\eta]$.

Преобразуем (115), умножив числитель и знаменатель на $M^{1/2}$:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_\theta^2)^{3/2} M^{1/2}}{M^{3/2}} = \Phi \left(\frac{\bar{h}_\theta^2}{M} \right)^{3/2} \alpha^3 M^{1/2} = K_\theta \alpha^3 M^{1/2}, \quad (117)$$

где

$$K_\theta = \Phi \left(\frac{\bar{h}_\theta^2}{M} \right)^{3/2}$$

— новая константа, характеризующая гибкость молекулярного клубка (близкодействие).

Константа Флори $\Phi = 2,8 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹, если $[\eta]$ измеряют в дл/г. Величину $[\eta]$ определяют по экстраполяции к $c \rightarrow 0$ зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ (см. рис. 3.10), которая при малых c аналитически выражается прямой:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (118)$$

где k' — константа Хаггинса.

Так как в θ -растворителе $\alpha = 1$, то (117) примет вид

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2}. \quad (119)$$

Измерив предельное число вязкости в двух растворителях, один из которых — θ -растворитель, согласно (116) и (117), получим

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} = \alpha^3. \quad (120)$$

Следует отметить, что не всегда удается подобрать θ -растворитель, или же θ -температура оказывается очень низкой, что усложняет или исключает определение K_{θ} и непосредственную оценку термодинамической гибкости молекулярных цепей полимера согласно (119).

Подставляя α из последнего выражения (117) в (104), получают формулу Флори—Фокса, которая позволяет определять параметр гибкости K_{θ} по измерениям M и $[\eta]$ в хорошем растворителе (см. задачу 1).

Итак, в хорошем растворителе макромолекула разбухает в α раз за счет эффективного отталкивания сегментов. Напомним, что эффект отталкивания сегментов друг от друга формализуется в существовании исключенного объема сегментов β .

Наибольшее разбухание клубка вследствие взаимного отталкивания сегментов наблюдается в разбавленном растворе, где макромолекулы разделены на расстояния, при которых они не возмущают друг друга. При увеличении концентрации полимера происходит сближение макромолекул. По периферии каждой макромолекулы появляются соседние макромолекулы, сегменты которых имеют такой же исключенный объем β , что приводит к взаимному отталкиванию сегментов не только одной и той же макромолекулы, но и сегментов разных макромолекул (см. рис. 14).

При некоторой концентрации c^* данную макромолекулу окружает так много сегментов соседних макромолекул, что эффект отталкивания от них приводит к поджатию молекулярного клубка, и при концентрации $c > c^*$ эффект поджатия клубка начинает компенсировать разбухание клубка (см. рис. 15).

При концентрации c^+ эффект разбухания клубка за счет взаимного отталкивания сегментов одной и той же макромолекулы *полностью* компенсируется поджатием клубка вследствие отталкивания сегментов данной макромолекулы от сегментов окружающих макромолекул, в результате чего макромолекула оказывается в невозмущенном состоянии и имеет такие же размеры, как и в θ -растворителе — $(\overline{h_{\theta}^2})^{1/2}$.

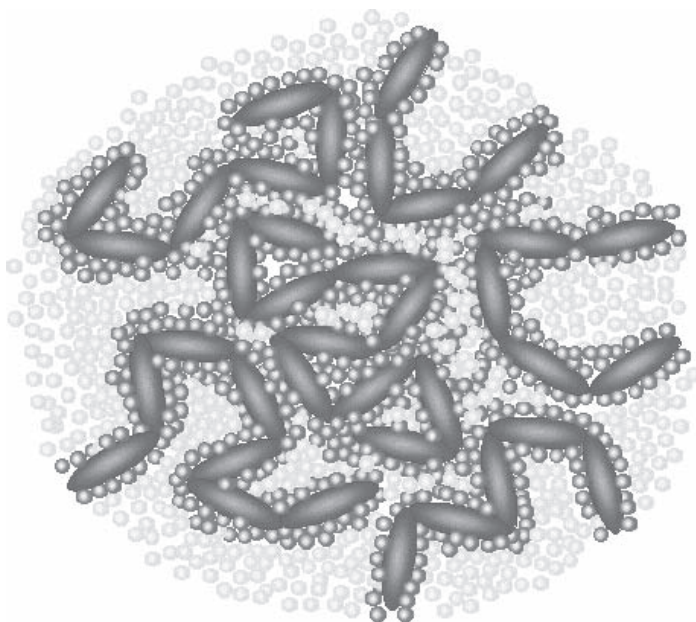


Рис. 14
Конформация макромолекулы в концентрированном растворе
(хороший растворитель)

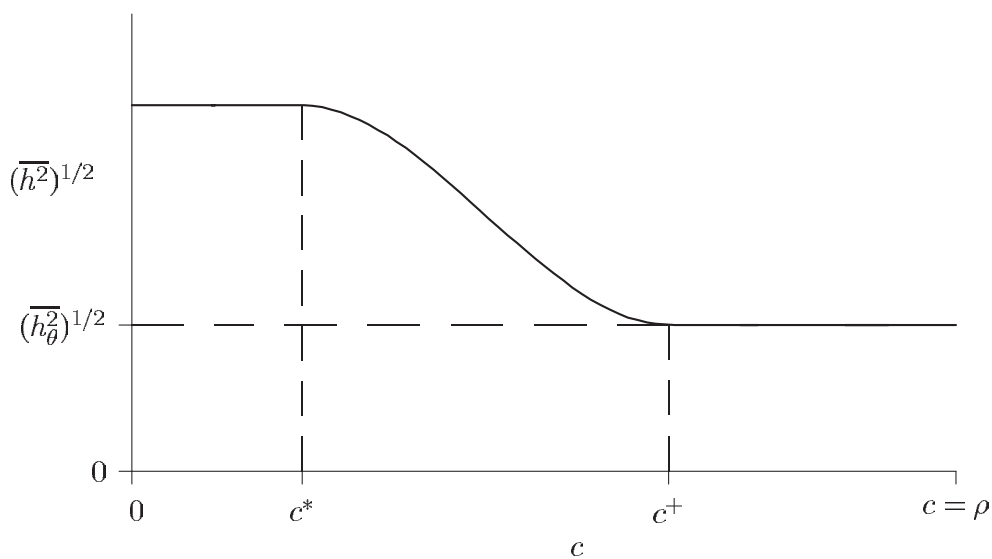


Рис. 15
Концентрационная зависимость размеров макромолекул
в хорошем растворителе

При дальнейшем увеличении концентрации $c > c^+$ вплоть до конденсированного состояния полимера ($c \rightarrow \rho$) размеры макромолекул не изменяются.

Для примера на рис. 16 приведены экспериментальные значения радиуса инерции R_g макромолекул полистирола в толуоле и в конденсированном состоянии в сопоставлении с концентрационной зависимостью $R_g = R_g(c)$ согласно одной из теорий.

Теория и эксперимент показывают, что концентрация возникновения компенсационного эффекта (c^*) соответствует концентрации, при которой молекулярные клубки касаются друг друга. В этом случае концентрация полимера внутри макромолекул равна общей концентрации полимера:

$$c^* = \frac{3M}{4\pi R_g^3 N_A}.$$

Эти компенсационные эффекты дали повод к еще одной градации всей концентрационной области растворов полимеров.

Растворы с концентрациями $c < c^*$ называют *разбавленными*, в концентрационной области $c^* < c < c^+$ — *полуразбавленными*, и при $c > c^+$ — *концентрированными*.

В некотором приближении вполне удовлетворительно для многих приложений

$$c^* \approx \frac{1}{[\eta]}.$$

Изменение размера макромолекул с увеличением концентрации раствора имеет фундаментальное значение. Положив в основу рассмотрения только это свойство ансамбля макромолекул, А. Рудин и др. [13] предложили теорию, из которой следуют все

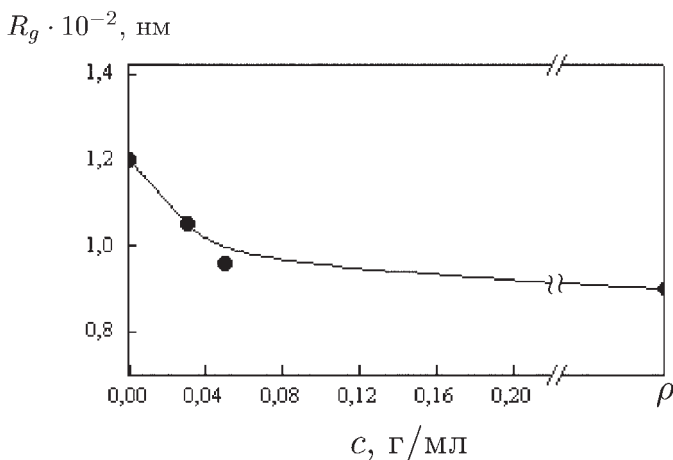


Рис. 16

Концентрационная зависимость радиуса инерции макромолекул полистирола ($M_w = 1,1 \cdot 10^5$) в толуоле при 25°C и в блоке по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [12]. Кривая проведена согласно теории [13]

остальные свойства растворов полимеров: осмотическое давление (уравнение состояния), второй вириальный коэффициент, параметр взаимодействия Флори–Хаггинса и др.

Невозмущенное состояние макромолекул в конденсированном полимере следует также из формулы Флори для α (104)–(105). В конденсированном полимере каждая макромолекула окружена себе подобными макромолекулами. Формально это можно представить так, что макромолекула находится в среде как бы «растворителя» с очень большим молекулярным объемом ($\bar{V}_{01} \rightarrow \infty$). Тогда константа (105) $c_m \rightarrow 0$, а

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \alpha^3(\alpha^2 - 1) \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \alpha \rightarrow 1,$$

что и означает невозмущенное состояние молекулярного клубка.

В 4.4 реальную молекулярную цепь *коррелированных* (близодействие!) n мономерных звеньев длиной l мы моделировали цепочкой N *независимых* сегментов длиной A . Величина A отражала степень коррелированности звеньев (жесткость цепи, близодействие) — см. формулу (4.49).

Применяя подобный *принцип масштабных преобразований* для возмущенного (дальнодействие!) молекулярного клубка, макромолекулу моделируют цепью участков размером ξ так, что совокупность этих участков образует невозмущенную цепь длиной, равной длине реальной макромолекулы.

На расстоянии $r \leq \xi$ участки цепи (их называют *блобами*) ведут себя так, как если бы молекулярный клубок был изолированным (при $c \rightarrow 0$), т. е. блок «сохраняет память» о структуре изолированного клубка в хорошем растворителе. Если блок состоит из g сегментов, то (см. (102))

$$\xi \sim g^{0,6}. \quad (121)$$

На расстоянии $r > \xi$ «память» о структуре изолированного клубка в хорошем растворителе в режиме полуразбавленного раствора утрачивается, а сами блобы образуют цепочку независимых (невозмущенных) элементов так, что (см. (4.42)):

$$\bar{h}^2(c) = \left(\frac{N}{g}\right) \xi^2,$$

где N/g — число блобов в макромолекуле.

По мере увеличения концентрации раствора величина блока уменьшается от размера клубка до размера сегмента Куна:

$$0 < c < \rho, \quad \left(\bar{h}^2\right)^{1/2} > \xi > A. \quad (122)$$

5.3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР + НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ

5.3.1. Теория среднего поля Флори–Хаггинса

Теория Флори–Хаггинса основана на модели недеформируемой решетки, состоящей из t ячеек. Объем ячейки соответствует объему молекулы низкомолекулярной

жидкости (НЖ) w_1 . Решетка характеризуется координационным числом ν (числом ближайших соседей каждой ячейки). Во всей решетке размещаются m_2 макромолекул и m_1 молекул НЖ. Считаем, что полимер мономолекулярный. Макромолекулу представляем как цепочку из z фрагментов, каждый из которых соответствует размеру ячейки (рис. 17):

$$z = \frac{w_2}{w_1} = \frac{w_2 N_A}{w_1 N_A} = \frac{\bar{V}_{02}}{\bar{V}_{01}} = \frac{\bar{v}_2 M}{\bar{V}_{01}}, \quad (123)$$

где w_2 — объем макромолекулы; \bar{V}_{01} — мольный объем НЖ; \bar{V}_{02} — мольный объем макромолекул; \bar{v}_2 — удельный парциальный объем полимера; M — молекулярная масса полимера.

Таким образом, m_2 макромолекул займут zm_2 ячеек. Тогда объемные доли компонентов выразятся следующим образом:

$$v_1 = \frac{m_1}{m_1 + zm_2} = \frac{n_1}{n_1 + zn_2}, \quad (124)$$

$$v_2 = \frac{zm_2}{m_1 + zm_2} = \frac{zn_2}{n_1 + zn_2}, \quad (125)$$

где $n_i = m_i/N_A$ — числа молей.

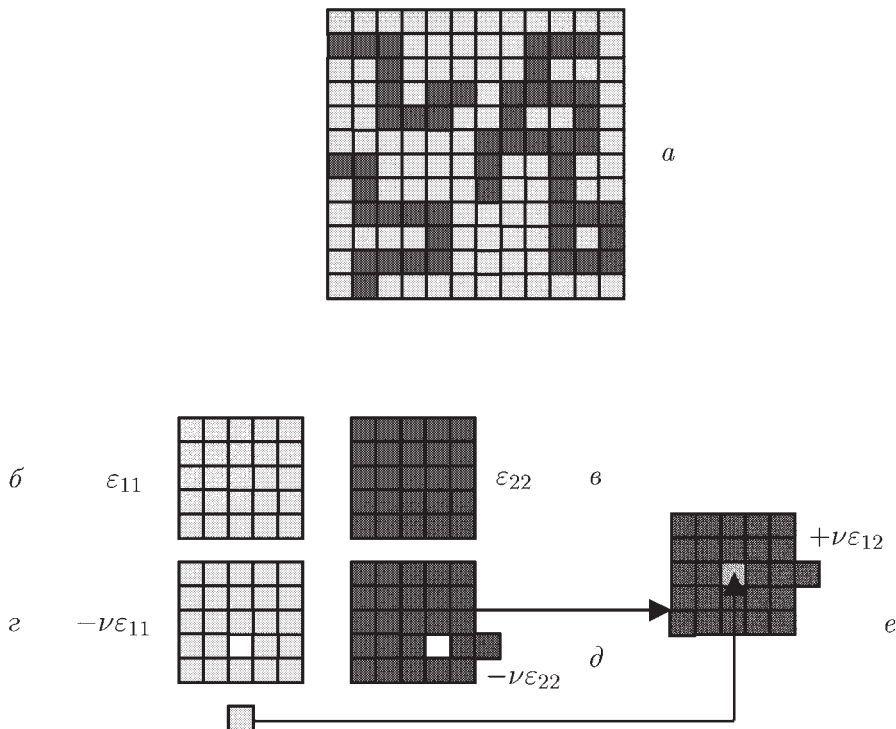


Рис. 17
Решетка Флори

В соответствии с общими принципами статистической термодинамики на основе принятой модели системы полимер + низкомолекулярная жидкость (П + НЖ) рассчитывается гиббсовский потенциал смешения:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (126)$$

$$\Delta S_{\text{см}} = S - n_1 \bar{S}_{01} - n_2 \bar{S}_{02} = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2 - n_1 \bar{S}_{01} - n_2 \bar{S}_{02}. \quad (127)$$

Флори и Хаггинс предложили модель регулярных смесей (растворов), согласно которой при расчете $\Delta S_{\text{см}}$ пренебрегают межмолекулярными взаимодействиями, т. е. считают, что $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{см. комб}}$, и рассчитывают энтропию смеси по формуле Больцмана без учета взаимодействий (комбинаториальная энтропия):

$$S = k \ln \Omega, \quad (128)$$

где Ω — число способов размещения структурных элементов в решетке.

В модели регулярных смесей межмолекулярные взаимодействия учитывают в энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$.

Для расчета Ω сначала определим число возможных размещений $(i+1)$ -й макромолекулы β_{i+1} при условии предварительного размещения в решетке i макромолекул.

Будем считать, что макромолекула абсолютно гибкая, т. е. каждый следующий фрагмент может занять любую соседнюю ячейку, кроме одной — занятой предыдущим фрагментом. После размещения всех макромолекул остальные ячейки занимают молекулы НЖ. В модели недеформируемой решетки размещение фрагментов макромолекулы не приводит к изменению объема ячеек.

Число вариантов размещения 1-го фрагмента $(i+1)$ -й макромолекулы Ω_1 принимается равным числу свободных мест в решетке:

$$\Omega_1 = m - zi, \quad (129)$$

где m — общее число ячеек; zi — число ячеек, занятых предварительно размещенными i макромолекулами.

Второй фрагмент, в силу его связанности с первым, может в принципе занять любую из ν ячеек, но есть вероятность того, что часть этих ячеек занята фрагментами уже размещенных макромолекул. Тогда

$$\Omega_2 = \nu - \nu_{\text{зан}}. \quad (130)$$

Будем считать, что вблизи 1-го фрагмента ситуация такая же, как в среднем по решетке (приближение среднего поля), т. е.

$$\frac{\nu_{\text{зан}}}{\nu} = \frac{zi}{m}, \quad (131)$$

тогда $\nu_{\text{зан}} = \nu zi/m$ и

$$\Omega_2 = \nu - \nu \frac{zi}{m} = \nu \left(1 - \frac{zi}{m} \right). \quad (132)$$

Для третьего и последующих фрагментов число доступных ячеек

$$\Omega_3 = (\nu - 1) \left(1 - \frac{zi}{m} \right), \quad (133)$$

так как одна ячейка занята предыдущим фрагментом.

Для одновременного размещения, скажем, четырех фрагментов $(i + 1)$ -й макромолекулы по теореме умножения вероятностей

$$\beta_{(i+1)4} = (m - zi)\nu(\nu - 1)^2 \left(1 - \frac{zi}{m} \right)^3, \quad (134)$$

откуда по аналогии записываем вероятность размещения $(i + 1)$ -й макромолекулы, состоящей из z фрагментов:

$$\beta_{(i+1)} = (m - zi)\nu(\nu - 1)^{z-2} \left(1 - \frac{zi}{m} \right)^{z-1}. \quad (135)$$

Так как z велико, то выражение (135) можно упростить, заменив $\nu(\nu - 1)^{z-2}$ на $(\nu - 1)^{z-1}$, тогда

$$\beta_{i+1} = (m - zi)(\nu - 1)^{z-1} \frac{(m - zi)^{z-1}}{m^{z-1}} = (m - zi)^z \frac{(\nu - 1)^{z-1}}{m^{z-1}}. \quad (136)$$

Для больших чисел m , z и i с хорошей точностью применима формула Флори¹:

$$(m - zi)^z \simeq \frac{(m - zi)!}{[m - z(i + 1)]!}. \quad (137)$$

Тогда

$$\beta_{i+1} \simeq \frac{(m - zi)!(\nu - 1)^{z-1}}{[m - z(i + 1)]! m^{z-1}}. \quad (138)$$

Для одновременного размещения m_2 макромолекул составляем произведение вероятности размещения всех макромолекул:

$$\Omega = \frac{\prod_{i=0}^{m_2-1} \beta_{i+1}}{m_2!}. \quad (139)$$

Факториал в знаменателе исключает в Ω число возможных одинаковых конформаций m_2 макромолекул. Подставляя (138) в (139), получаем

¹В справедливости (137) легко убедиться на частных примерах. Например, $m = 200$, $i = 3$; $z = 3$. Тогда $191 \cdot 191 \cdot 191 \approx 189 \cdot 190 \cdot 191$.

$$\begin{aligned}
\Omega &= \frac{1}{m_2!} \prod_{i=0}^{m_2-1} \frac{(m - zi)!(\nu - 1)^{z-1}}{[m - z(i + 1)]! m^{z-1}} = \\
&= \frac{m!(\nu - 1)^{z-1}(m - z)!(\nu - 1)^{z-1} \cdots [m - z(m_2 - 1)]!(\nu - 1)^{z-1}}{m_2!(m - z)!m^{z-1}(m - 2z)!m^{z-1} \cdots [m - z(m_2 - 1)]!m^{z-1}(m - zm_2)!m^{z-1}} = \\
&= \frac{(m_1 + zm_2)!}{m_1! m_2!} \left(\frac{\nu - 1}{m_1 + zm_2} \right)^{m_2(z-1)}. \quad (140)
\end{aligned}$$

Используем формулу Стирлинга (см. (4.20)) для расчета $\ln \Omega$:

$$\begin{aligned}
\ln \Omega &= (m_1 + zm_2) \ln(m_1 + zm_2) - (m_1 + zm_2) - m_2 \ln m_2 + m_2 - \\
&\quad - m_1 \ln m_1 + m_1 + m_2(z - 1) \ln(\nu - 1) - m_2(z - 1) \ln(m_1 + zm_2) = \\
&= m_1 \ln(m_1 + zm_2) + zm_2 \ln(m_1 + zm_2) - m_1 - zm_2 - m_2 \ln m_2 + m_2 - \\
&\quad - m_1 \ln m_1 + m_1 + m_2(z - 1) \ln(\nu - 1) - m_2 z \ln(m_1 + zm_2) + m_2 \ln(m_1 + zm_2) = \\
&= -m_1 [\ln m_1 - \ln(m_1 + zm_2)] - m_2 [\ln m_2 - \ln(m_1 + zm_2)] + m_2(z - 1) [\ln(\nu - 1) - 1] = \\
&= -m_1 \ln \frac{m_1}{m_1 + zm_2} - m_2 \ln \frac{m_2}{m_1 + zm_2} + m_2(z - 1) \ln \frac{\nu - 1}{e}. \quad (141)
\end{aligned}$$

Согласно (128),

$$S = -km_1 \ln \frac{m_1}{m_1 + zm_2} - km_2 \ln \frac{m_2}{m_1 + zm_2} + km_2(z - 1) \ln \frac{\nu - 1}{e}. \quad (142)$$

Так как $m_i = N_A n_i$, то при переходе к числам молей получим

$$S = -Rn_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + zn_2} - Rn_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + zn_2} + Rn_2(z - 1) \ln \frac{\nu - 1}{e} = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2. \quad (143)$$

Необходимо найти $\Delta S_{\text{см}}$ по формуле (127). Для НЖ

$$\bar{S}_{01} = k \ln \frac{m_1!}{m_1!} = k \ln 1 = 0. \quad (144)$$

Для макромолекул $\bar{S}_{02} \neq 0$, так как каждая макромолекула в решетке может разместиться разными способами.

$n_2 \bar{S}_{02}$ представляет собой частный случай более общего выражения (143) при $n_1 = 0$:

$$n_2 \bar{S}_{02} = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2 \quad \text{при} \quad n_1 = 0, \quad (145)$$

тогда

$$n_2 \bar{S}_{02} = -Rn_2 \ln z^{-1} + Rn_2(z - 1) \ln \frac{\nu - 1}{e}. \quad (146)$$

Итак, комбинаториальная энтропия смешения

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{см. комб}} &= -Rn_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + zn_2} - Rn_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + zn_2} + Rn_2(z-1) \ln \frac{\nu-1}{e} + \\ &\quad + Rn_2 \ln z^{-1} - Rn_2 \ln(z-1) \ln \frac{\nu-1}{e} = \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{m_1}{m_1 + zm_2} + n_2 \ln \frac{m_2}{m_1 + zm_2} + n_2 \ln z \right) = \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{m_1}{m_1 + zm_2} + n_2 \ln \frac{m_2 z}{m_1 + zm_2} \right). \quad (147)\end{aligned}$$

Умножив числитель и знаменатель аргументов логарифмических функций в (147) на объем одной ячейки w_1 , получим

$$\Delta S_{\text{см. комб}} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2), \quad (148)$$

где v_1 — объемная доля молекул НЖ; v_2 — объемная доля макромолекул.

Средняя мольная комбинаториальная энтропия смешения, отнесенная к молю ячеек решетки $n = n_1 + zn_2$, выражается как

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{\text{см. комб}} &= -R \left(\frac{n_1}{n_1 + zn_2} \ln v_1 + \frac{n_2 z}{z(n_1 + zn_2)} \ln v_2 \right) = \\ &= -R \left(v_1 \ln v_1 + \frac{v_2}{z} \ln v_2 \right). \quad (149)\end{aligned}$$

Если в (149) перейти к мольным долям компонентов,

$$\begin{aligned}x_1 &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{zv_1}{zv_1 + v_2}, \\ x_2 &= \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{v_2}{zv_1 + v_2},\end{aligned} \quad (150)$$

так что

$$v_1 = \frac{x_1}{x_1 + zx_2}, \quad v_2 = \frac{zx_2}{x_1 + zx_2}, \quad (151)$$

то можно убедиться в том, что $\Delta \bar{S}_{\text{см. комб}}$ по (149) больше энтропии смешения идеальной смеси $\Delta \bar{S}_{\text{см. ид.}}$. Они равны при $z = 1$. В этом проявляется специфика смешения гибких макромолекул по сравнению с жесткими той же молекулярной массы.

Ограничения приведенного вывода обусловлены также и тем, что не учитывалась связанность фрагментов предварительно размещенных i макромолекул, хотя в размещении $(i+1)$ -й макромолекулы эта связанность принималась во внимание.

В соответствии с общей идеей модели регулярных растворов принимается $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$, а в качестве энтропии смешения — только комбинаториальная энтропия смешения $\Delta S_{\text{см. комб}}$, в расчете которой не учитываются энергетические взаимодействия.

Расчет $\Delta H_{\text{см}}$ в теории Флори—Хаггинса проводится согласно модели парных взаимодействий (см. выше), причем под контактом 1–2 понимается контакт между молекулой НЖ и фрагментом макромолекулы, а под контактом 2–2 — контакт между двумя фрагментами:

$$\Delta H_{\text{см}} = P_{12} \Delta \varepsilon_{12}, \quad (152)$$

где P_{12} — число контактов молекул НЖ с фрагментами макромолекул; $\Delta\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})$ — разность энергии взаимодействия структурных элементов (энергия смещения) на один контакт.

В схеме размещения каждый неконцевой фрагмент макромолекулы контактирует с $(\nu - 2)$ молекулами НЖ, а на всю макромолекулу приходится $z(\nu - 2)$ смешанных контактов плюс два концевых. Для m_2 макромолекул число контактов составит

$$m_2[(\nu - 2)z + 2].$$

Не все эти контакты реализованы, так как у какого-либо фрагмента, кроме предыдущего и следующего, в соседях может оказаться фрагмент или фрагменты этой же самой или другой макромолекулы. Вероятность такой ситуации будет тем меньше, чем больше v_1 , поэтому коэффициент эффективности числа смешанных контактов по приведенной выше схеме принимается равным v_1 , и

$$P_{12} = m_2[(\nu - 2)z + 2]v_1 \approx m_2\nu zv_1.$$

Учитывая $zm_2/m_1 = v_2/v_1$, подставляем zm_2 в последнее выражение и получаем

$$P_{12} \cong \nu v_2 m_1. \quad (153)$$

Введем безразмерный параметр взаимодействия (*параметр Флори—Хаггинса*) χ как энергию взаимодействия, отнесенную к одной молекуле НЖ и выраженную в единицах kT :

$$\chi = \frac{\nu\Delta\varepsilon_{12}}{kT}, \quad (154)$$

т. е. параметр χ характеризует разность энергии взаимодействия в результате условного перемещения одной молекулы НЖ из среды себе подобных в окружение полимерных фрагментов. При этом разрывается $\nu\varepsilon_{11}$ контактов (см. рис. 17б,з) и $\nu\varepsilon_{22}$ контактов (фрагменты раздвигаются и освобождается одна ячейка) (рис. 17в,д), а $\nu\varepsilon_{12}$ контактов возникает (рис. 17е). Тогда

$$\nu\Delta\varepsilon_{12} = \nu\varepsilon_{12} - \nu\varepsilon_{11} - \nu\varepsilon_{22}.$$

Подставляя (153) в (152), с учетом (154) получаем

$$\Delta H_{\text{см}} = RT\chi n_1 v_2. \quad (155)$$

В расчете на моль ячеек решетки (155) примет вид

$$\Delta \bar{H}_{\text{см}} = \frac{\Delta H_{\text{см}}}{n_1 + zn_2} = RT \frac{n_1}{n_1 + zn_2} v_2 \chi = RT v_1 v_2 \chi. \quad (156)$$

Принимая во внимание (148) и (155), гиббсовский потенциал смещения П+НЖ запишем следующим образом:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2). \quad (157)$$

Средний мольный гиббсовский потенциал смешения выражается формулой (см. (149) и (156))

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = RT \left(v_1 \ln v_1 + \frac{v_2}{z} \ln v_2 + \chi v_1 v_2 \right). \quad (158)$$

Принимая во внимание детали модели системы П+НЖ, полученный результат (158) естественным образом обобщается на другие системы. Так, в системе П+НЖ молекулы НЖ занимают по одной ячейке решетки, а макромолекулы — по z ячеек. Имеем

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = RT \left(\frac{v_1}{1} \ln v_1 + \frac{v_2}{z} \ln v_2 + \chi v_1 v_2 \right).$$

Отсюда следует, что для смеси двух низкомолекулярных жидкостей (НЖ1+НЖ2), в которой молекулы обоих компонентов занимают по одной ячейке, уравнение состояния принимает вид

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = RT (v_1 \ln v_1 + v_2 \ln v_2 + \chi v_1 v_2). \quad (159)$$

А для смеси двух полимеров, макромолекулы которых размещаются в z_1 и z_2 ячейках, уравнение состояния (158) обобщается следующим образом:

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = RT \left(\frac{v_1}{z_1} \ln v_1 + \frac{v_2}{z_2} \ln v_2 + \chi v_1 v_2 \right). \quad (160)$$

Конечно, в общем случае χ должен быть функцией концентрации полимера и его молекулярно-массового распределения. Концентрационную зависимость χ в общем виде можно представить рядом разложения по v_2 :

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 + \dots$$

Тогда в отсутствие концентрационной зависимости или при $v_2 \rightarrow 0$ $\chi = \chi_1$. Это условие можно принять за первое приближение теории Флори—Хаггинса. Второе приближение связано с явной концентрационной зависимостью χ с определением коэффициентов ряда: χ_1 , χ_2 , χ_3 и т.д. Третье приближение теории учитывает также зависимость χ от ММР полимера.

Итак, в первом приближении теории Флори—Хаггинса, когда $\chi = \chi_1$,

$$\Delta \bar{G}_{\text{см}} = RT (v_1 \ln v_1 + \frac{v_2}{z} \ln v_2 + \chi_1 v_1 v_2). \quad (161)$$

При данной температуре χ_1 — число, характеризующее данную систему П+НЖ, или, другими словами, характеризующее термодинамическое качество растворителя.

Проанализируем уравнение (161). Необходимым признаком существования раствора является условие $\Delta \bar{G}_{\text{см}} < 0$. Чем более отрицательной является эта величина, тем лучше растворитель. В первом приближении теории Флори—Хаггинса принималось только эндотермическое смешение, так как именно в таком варианте ($|\varepsilon_{12}| < |\varepsilon_{11}| + |\varepsilon_{22}|$) с большим основанием можно применить приближение регулярных растворов. Если $\Delta H_{\text{см}} > 0$, то и $\chi_1 > 0$, поскольку остальные множители правой части (155) или (156) — положительные числа, тогда как первые два слагаемых в (157) или (158)

всегда отрицательны. Отсюда следует, что параметр χ_1 определяет термодинамическое качество (сродство) растворителя: чем меньше χ_1 , тем больше по абсолютной величине отрицательный гиббсовский потенциал смешения $\Delta\bar{G}_{\text{см}}$, тем предпочтительнее смешение. Самым хорошим оказывается атермический растворитель ($\chi_1 = 0$), в этом случае достигается наибольшее отрицательное значение $\Delta\bar{G}_{\text{см}}$.

Растворимость также зависит от молекулярной массы полимера. С увеличением z второе отрицательное слагаемое в (161) уменьшается по абсолютной величине, приводя к уменьшению по абсолютной величине отрицательный потенциал смешения, что отражает известный факт уменьшения растворимости полимера с увеличением его молекулярной массы.

Поскольку второй вириальный коэффициент \mathcal{A}_2 (см. 5.1.4) является феноменологическим показателем термодинамического качества растворителя, найдем связь \mathcal{A}_2 с параметром взаимодействия Флори—Хаггинса χ_1 .

Вернемся к уравнению состояния раствора (уравнению для осмотического давления раствора) (см. (65)):

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_{01}}. \quad (162)$$

Найдем химический потенциал смешения 1-го компонента в рамках первого приближения теории Флори—Хаггинса:

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial\Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1}. \quad (163)$$

Записывая (157) в явном виде от n_1 и n_2 с учетом $\chi = \chi_1$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= RT \frac{\partial}{\partial n_1} \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + zn_2} + n_2 \ln \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} + \chi_1 n_1 \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} \right) = \\ &= RT \left(\ln v_1 + v_2 - \frac{v_2}{z} + \chi_1 v_2^2 \right) = RT \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{z} \right) v_2 + \chi_1 v_2^2 \right]. \end{aligned} \quad (164)$$

Аналогично для $\Delta\mu_2$ получим

$$\Delta\mu_2 = \frac{\partial\Delta G_{\text{см}}}{\partial n_2} = RT [\ln v_2 - (z - 1)(1 - v_2) + \chi_1 z(1 - v_2)^2]. \quad (165)$$

Принимая v_2 настолько малым, чтобы в разложении $\ln(1 - v_2)$ в ряд Тейлора ограничиться двумя слагаемыми

$$\ln(1 - v_2) \approx -v_2 - \frac{v_2^2}{2} - \dots,$$

будем иметь

$$\Delta\mu_1 = RT \left[-\frac{v_2}{z} - \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) v_2^2 \right]. \quad (166)$$

Подставляя (166) в уравнение (162), получим

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_{01}} \left[\frac{v_2}{z} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) v_2^2 \right]. \quad (167)$$

Введем переводной множитель безразмерной объемной концентрации:

$$v_2 = c\bar{v}_2,$$

где \bar{v}_2 — удельный парциальный объем полимера. Тогда

$$\pi = RT \left[\frac{v_2}{z\bar{V}_{01}} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{v_2^2}{\bar{V}_{01}} \right] = RT \left[\frac{c\bar{v}_2}{z\bar{V}_{01}} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{\bar{v}_2^2 c^2}{\bar{V}_{01}} \right]. \quad (168)$$

Принимая во внимание $M = z\bar{V}_{01}/\bar{v}_2$ (см. (123)) и сравнивая (64) и (168), получим

$$\mathcal{A}_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{\bar{V}_{01}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right). \quad (169)$$

Таким образом, чем меньше χ_1 , тем больше \mathcal{A}_2 и, следовательно, лучше термодинамическое качество растворителя. В термодинамически хорошем растворителе $0 < \chi_1 < 1/2$, в плохом $\chi_1 > 1/2$, а в θ -точке $\chi_1 = 1/2$ (см. рис. 18а, б).

Параметр взаимодействия Флори—Хаггинса χ , как отмечалось выше, оказывается полуэмпирическим, в частности, из-за неопределенности координационного числа решетки ν (см. (154)). С другой стороны, это обстоятельство дает возможность обобщения χ при переходе от модели регулярного раствора к более реалистической модели *строго регулярного* раствора с отличным от нуля некомбинаториальным вкладом в энтропию смешения:

$$\Delta s_{\text{некомб}} \neq 0. \quad (170)$$

Подобный переход можно сделать, придав величине $\Delta \varepsilon_{12}$ в (154) значение дополнительного приращения потенциала Гиббса:

$$\Delta \varepsilon_{12} \rightarrow \Delta g_{12} = \Delta h_{12} - T\Delta s_{12\text{некомб}}, \quad (171)$$

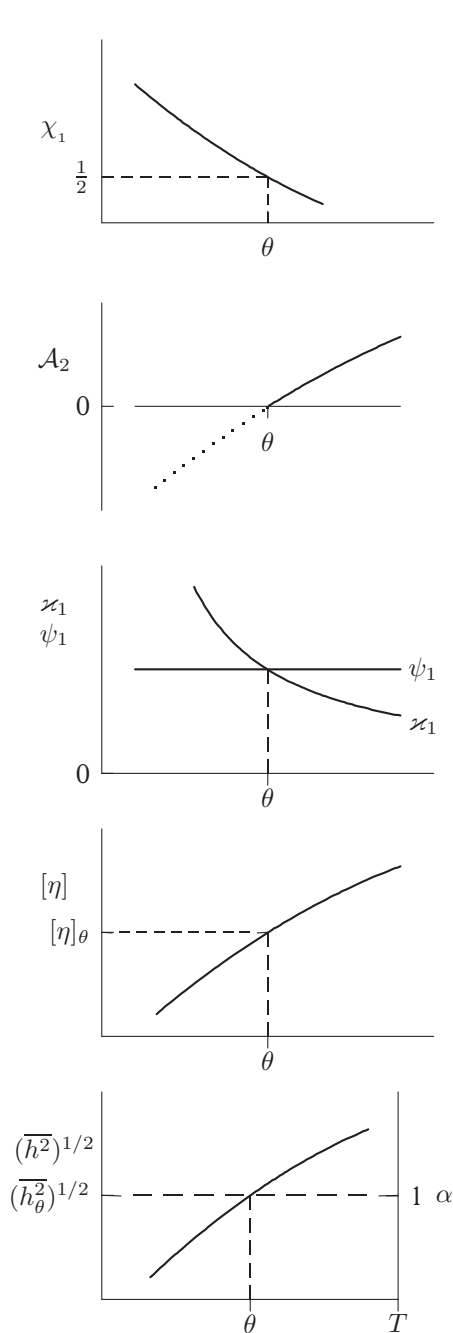
где $\Delta s_{12\text{некомб}}$ придается смысл некомбинаториальной составляющей общего изменения энтропии, приходящейся на один смешанный контакт.

При $\chi = \chi_1 = \text{const}$ и с учетом (171) и (154) получаем

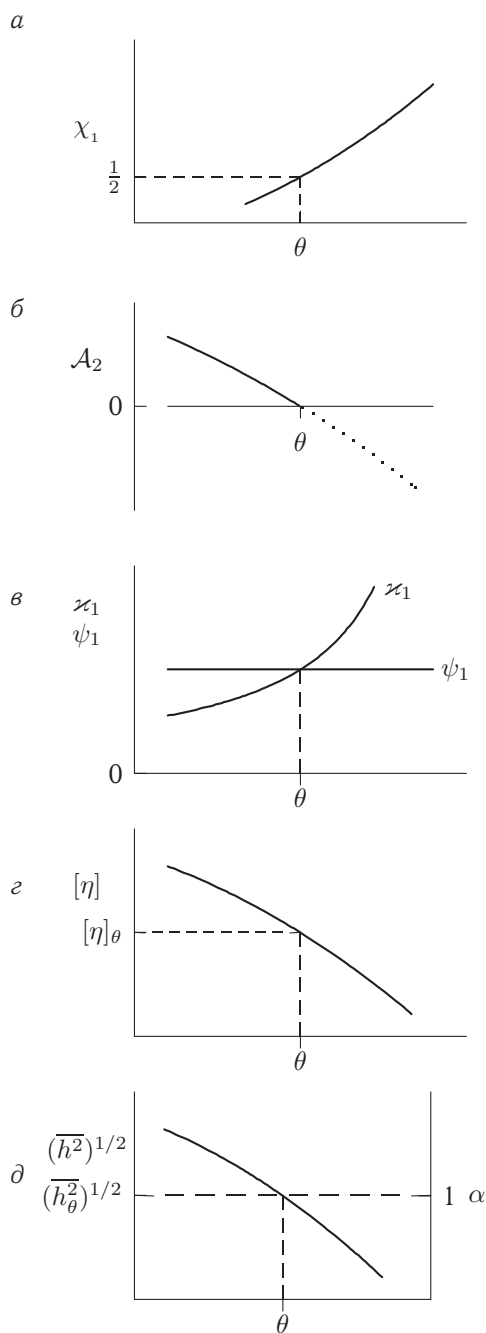
$$\chi_1 = \frac{\nu \Delta g_{12}}{kT} = \frac{\nu \Delta h_{12}}{kT} - \frac{\nu \Delta s_{12\text{некомб}}}{k}. \quad (172)$$

Если ввести безразмерные параметры взаимодействия:
энтальпийный

$$\varkappa_1 = \frac{\nu \Delta h_{12}}{kT} \quad (173)$$



Температурная зависимость
термодинамических и структурных параметров
раствора полимера (система П + НЖ с ВКТС)



Температурная зависимость
термодинамических и структурных параметров
раствора полимера (система П + НЖ с НКТС)

и энтропийный

$$\psi_1 = \frac{1}{2} + \frac{\nu \Delta s_{12\text{некомб}}}{k} \quad (174)$$

(здесь $1/2$ отвечает комбинаториальной энтропии), то

$$\chi_1 = \varkappa_1 - \psi_1 + \frac{1}{2} \quad (175)$$

или

$$\frac{1}{2} - \chi_1 = \psi_1 - \varkappa_1. \quad (176)$$

С учетом (176) выражение (169) примет вид

$$\mathcal{A}_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{\bar{V}_{01}} (\psi_1 - \varkappa_1) = \frac{\bar{v}_2^2}{\bar{V}_{01}} \psi_1 \left(1 - \frac{\varkappa_1}{\psi_1} \right). \quad (177)$$

Распишем последнее слагаемое в скобках:

$$\frac{\varkappa_1}{\psi_1} = \frac{\nu \Delta h_{12}}{kT \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu \Delta s_{12\text{некомб}}}{k} \right)}. \quad (178)$$

Здесь величина

$$\frac{\nu \Delta h_{12}}{k \left(\frac{1}{2} + \frac{\nu \Delta s_{12\text{некомб}}}{k} \right)}$$

должна иметь размерность температуры. Обозначим ее как температуру Флори (θ -температуру), т. е.

$$\frac{\varkappa_1}{\psi_1} = \frac{\theta}{T}, \quad (179)$$

тогда

$$\mathcal{A}_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{\bar{V}_{01}} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right). \quad (180)$$

При $T = \theta$ $\mathcal{A}_2 = 0$, т. е. θ -температура — это температура, при которой реальный раствор ведет себя как идеальный.

В соответствии с изложенным в 3.4 второй вириальный коэффициент определяется по методу осмотического давления как тангенс угла наклона при $c \rightarrow 0$ построения π/cRT относительно c .

Согласно (169),

$$\chi_1 = \frac{1}{2} - \frac{\mathcal{A}_2 \bar{V}_{01}}{\bar{v}_2^2}. \quad (181)$$

Энтальпийный параметр взаимодействия \varkappa_1 рассчитывается следующим образом. Так как

$$\chi_1 = \frac{\nu \Delta h_{12}}{kT} - \frac{\nu \Delta s_{12}}{k},$$

то

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial T} = -\frac{\nu \Delta h_{12}}{kT^2} = -\frac{\varkappa_1}{T},$$

откуда

$$\varkappa_1 = -T \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial T} \right). \quad (182)$$

Энтропийный параметр взаимодействия ψ_1 рассчитывается согласно (175):

$$\psi_1 = \varkappa_1 + \frac{1}{2} - \chi_1 \quad (183)$$

или с учетом (182):

$$\psi_1 = \frac{1}{2} - T \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial T} \right) - \chi_1 = \frac{1}{2} - \frac{\partial}{\partial T}(\chi_1 T). \quad (184)$$

Параметр взаимодействия Флори—Хаггинса χ_1 является основной величиной, характеризующей систему П+НЖ. Для систем с ВКТС χ_1 является антибатной функцией температуры и, согласно формуле (172), его можно аппроксимировать функцией

$$\chi_1 = \alpha + \frac{\beta}{T}, \quad (185)$$

где α, β — положительные константы.

Согласно (182) и с учетом (185)

$$\varkappa_1 = -T \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial T} \right) = -T \left(-\frac{\beta}{T^2} \right) = \frac{\beta}{T}$$

— это гипербола, а

$$\psi_1 = \frac{1}{2} - \frac{\partial}{\partial T}(\chi_1 T) = \frac{1}{2} - \frac{\partial}{\partial T}(T\alpha + \beta) = \frac{1}{2} - \alpha$$

— константа. Энтальпийный и энтропийный параметры пересекаются в θ -точке (см. рис. 18б).

Для строго регулярных смесей, согласно (177), второй вириальный коэффициент равен нулю, когда $\psi_1 = \varkappa_1$. Это означает, что происходит компенсация теплового эффекта некомбинаториальным вкладом энтропии, и поэтому θ -растворитель не является атермическим. Для низкомолекулярных соединений идеальные растворы ($\mathcal{A}_2 = 0$) являются атермическими, поскольку для них $\Delta H_{\text{см}} = 0$.

Для регулярной смеси (нет некомбинаториального вклада $\Delta s_{12\text{некомб}} = 0$), согласно (174),

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad \chi_1 = \kappa_1.$$

Для строго регулярной смеси (с учетом некомбинаториального вклада в энтропию)

$$\psi_1 \neq \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad \chi_1 \neq \kappa_1.$$

Особо необходимо обратить внимание на то, что в уравнении состояния (158), в котором отражены все термодинамические свойства системы П+НЖ, межмолекулярные взаимодействия представлены *одной величиной* — параметром взаимодействия Флори—Хаггинса χ .

Из этого следует то исключительно важное значение, которое придается этой величине. Параметр взаимодействия χ_1 определяется экспериментально (согласно (181)). С другой стороны, χ_1 можно рассчитать *a priori*, исходя из модели совокупности межмолекулярных взаимодействий в конкретной системе П+НЖ. В приближении строго регулярных растворов χ_1 представим суммой двух слагаемых (энтальпийного и энтропийного):

$$\chi_1 = \chi_{1H} + \chi_{1S}.$$

Соответствующие оценки привели к $\chi_{1S} \approx 0,34$, а

$$\chi_{1H} = \frac{\bar{V}_{01}}{RT}(\delta_2 - \delta_1)^2$$

и

$$\chi_1 = 0,34 + \frac{\bar{V}_{01}}{RT}(\delta_2 - \delta_1)^2, \quad (186)$$

где δ_2 , δ_1 — *параметры растворимости* полимера и растворителя или двух жидкостей.

Параметр растворимости полимера определяется экспериментально и рассчитывается по определенным схемам, исходя из химического строения полимера.

В расчете δ_i учитываются все виды межмолекулярного взаимодействия и способность к образованию водородной связи:

$$\delta_i = \sqrt{\delta_a^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}, \quad (187)$$

где δ_a , δ_p — вклад дисперсионного и полярного взаимодействия соответственно, δ_h — возможной водородной связи.

В справочниках и обзорных статьях приведены параметры растворимости для большого числа полимеров и низкомолекулярных жидкостей.

Из формулы (186) следует, что наилучшей растворимостью (совместимостью), т. е. способностью образовывать молекулярные растворы с хорошим термодинамическим качеством растворителя, обладают компоненты с близкими параметрами растворимости, объясняя старое эмпирическое правило «подобное растворяется в подобном».

Согласно рассмотренной теории Флори—Хаггинса, термодинамическое качество растворителя улучшается с повышением температуры (см. рис. 18). Ниже θ -температуры располагается область фазового разделения типа жидкость—жидкость (аморфного типа) с *верхней критической температурой смешения*, о чем подробнее будет говориться в 5.3.2.

Улучшение термодинамического качества растворителя с повышением температуры (характерный признак систем с ВКТС) на межмолекулярном уровне отражается в увеличении второго вириального коэффициента \mathcal{A}_2 с температурой, а на внутримолекулярном уровне — в увеличении коэффициента разбухания молекулярного клубка α с температурой. И та, и другая величины зависят от исключенного объема сегмента Куна β , поэтому между \mathcal{A}_2 и α существует симбатная зависимость. Сравните рис. 18б и 18д, правые оси ординат. Аналитическая форма взаимосвязи \mathcal{A}_2 с α выводится в специальной литературе.

Существуют системы с *нижней критической точкой смешения* (НКТС), в которых термодинамическое качество растворителя ухудшается с повышением температуры, а область фазового разделения типа жидкость—жидкость располагается выше θ -температуры (рис. 19а–д).

Таким образом, по характеру температурной зависимости термодинамических и структурных функций раствора можно судить о расположении области фазового разделения с отнесением П+НЖ к системам с ВКТС или НКТС.

В отношении предельного числа вязкости $[\eta]$ (см. рис. 18г и 19г) такая возможность существует только для гибких молекулярных цепей. Рассмотрим это обстоятельство подробнее.

О характере температурной зависимости $[\eta]$ можно судить по знаку первой производной $[\eta]$ по температуре.

Согласно (117),

$$\frac{\partial[\eta]}{\partial T} = \frac{\Phi}{M} \left[\left(\frac{\partial(\overline{h_\theta^2})^{3/2}}{\partial T} \right) \alpha^3 + (\overline{h_\theta^2})^{3/2} \frac{\partial \alpha^3}{\partial T} \right]. \quad (188)$$

Для гибких цепей

$$\left| \frac{\partial(\overline{h_\theta^2})^{3/2}}{\partial T} \alpha^3 \right| \ll \left| (\overline{h_\theta^2})^{3/2} \frac{\partial \alpha^3}{\partial T} \right|,$$

так как потенциальные барьеры близкого действия $U(\varphi)$ (см. (4.13)) невелики, поэтому с повышением температуры они практически не изменяются. Характер изменения $[\eta]$ с температурой определяется изменением размеров макромолекул вследствие изменения термодинамического качества растворителя с температурой (см. рис. 20).

Для полужестких цепей, к которым, в частности, относятся эфиры целлюлозы

$$\left| \alpha^3 \frac{\partial(\overline{h_\theta^2})^{3/2}}{\partial T} \right| \gg \left| (\overline{h_\theta^2})^{3/2} \frac{\partial \alpha^3}{\partial T} \right|,$$

так как в этом случае потенциальные барьеры близкого действия $U(\varphi)$ существенно уменьшаются с повышением температуры и $[\eta] = f(T)$ оказывается убывающей функцией независимо от термодинамического качества растворителя (см. рис. 21).

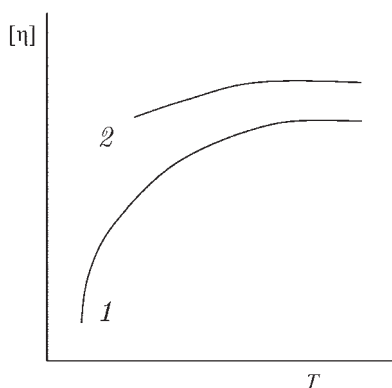


Рис. 20

Температурная зависимость $[\eta]$ для гибких цепей. Кривая 1 отражает значительное изменение термодинамического качества растворителя с температурой для системы П+НЖ с ВКТС. Кривая 2 показывает незначительное улучшение качества растворителя с температурой в том случае, когда оно было высокое уже при низкой температуре

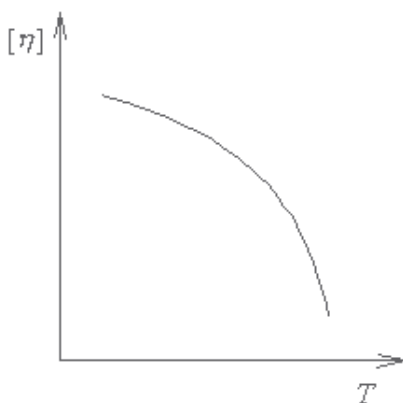


Рис. 21

Температурная зависимость $[\eta]$ для полужестких молекулярных цепей

До сих пор речь шла о межмолекулярных взаимодействиях ван-дер-ваальсовского типа (слабых взаимодействиях). Более сильные взаимодействия приводят к специальному поведению характеристических функций раствора полимера.

В частности, разберем гидродинамические свойства макромолекул полиэлектролита в растворе.

При определенной концентрации полимера в растворе и определенной степени диссоциации ионных пар i -я часть низкомолекулярных противоионов переходит во внешнее пространство макромолекулярного клубка. Одноименно заряженные ионы, жестко связанные с молекулярной цепочкой, отталкиваются друг от друга (электростатическое взаимодействие), что приводит к дополнительному разбуханию клубка. В этом

случае выражение для коэффициента разбухания клубка α (см. (100, 104)) имеет две составляющие. Такой конформации клубка соответствует вполне определенное число вязкости $\eta_{уд}/c$. Разбавление раствора водой приводит к перераспределению низкомолекулярных противоионов: часть ионов из внутренней области клубка переходит во внешнее окружение. Вдоль цепи оказывается больше заряженных (нескомпенсированных) групп, взаимодействие которых приводит к еще большему разбуханию молекулярного клубка.

Таким образом, при последовательном разбавлении раствора полиэлектролита водой увеличиваются размеры молекулярного клубка, что отражается в непрерывном повышении числа вязкости $\eta_{уд}/c$ при уменьшении c (рис. 22). Такое поведение зависимости $\eta_{уд}/c$ от c называют *полиэлектролитным эффектом*.

Напомним, что обычная концентрационная зависимость числа вязкости выражается прямой:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (189)$$

где k' — константа Хаггинса.

Зависимость (189) говорит о том, что с разбавлением раствора полимера конформация молекулярного клубка не меняется.

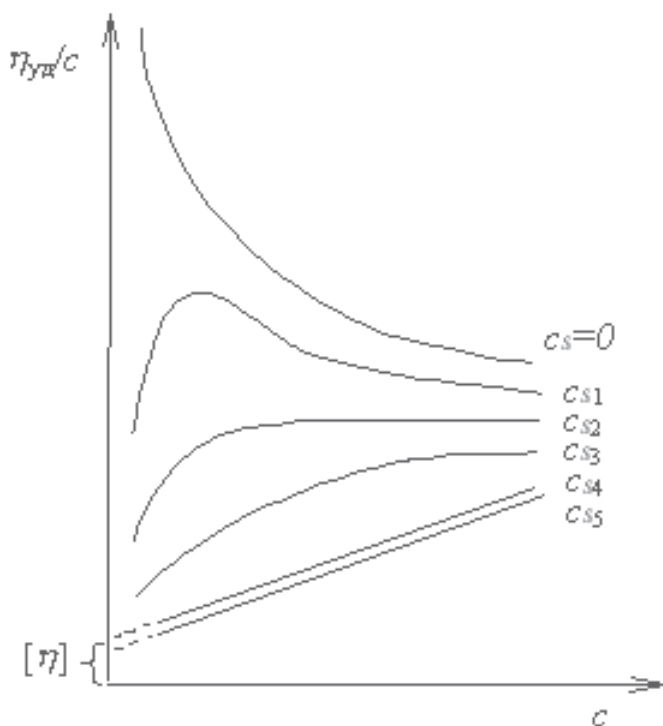


Рис. 22

Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c в отсутствие соли и при повышении концентрации низкомолекулярной соли: $c_{s1} < c_{s2} < c_{s3} < c_{s4} < c_{s5}$

Такое же поведение числа вязкости возможно и в случае раствора полиэлектролита, если в полимерный раствор добавить такое количество низкомолекулярного электролита, которое окажется избыточным для взаимодействия со всеми зарядами на молекулярной цепи. В этом случае конформация молекулярного клубка не изменяется при разбавлении раствора и зависимость $\eta_{уд}/c$ от c принимает обычный вид (см. рис. 22).

Теория и эксперимент показывают, что значительное разбухание полиэлектролитного клубка в воде или в растворе с малой ионной силой происходит без существенного изменения формы клубка. Такое увеличение размеров макромолекул можно уподобить разбуханию макромолекулы в термодинамически очень хорошем растворителе.

Прямолинейная зависимость $\eta_{уд}/c$ от c наблюдается также для раствора полиэлектролита в растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью. В этом случае не происходит диссоциация ионных групп полимерной цепи и макромолекулы ведут себя как незаряженные клубки, не изменяя свою конформацию при разбавлении раствора.

5.3.2. Фазовое разделение типа жидкость-жидкость (аморфное разделение). Уравнение бинодали

Другой экспериментальной процедурой, результаты которой сравнивают с расчетным вариантом, следующим из конкретной модели смеси П+НЖ, служит построение бинодали или области фазового разделения аморфного типа (разделения жидкость-жидкость) на диаграмме состояния в координатах $T-v_2$.

Для двухкомпонентной системы при условии $T, P = \text{const}$ бинодаль определяется из условия равенства химического потенциала смешения каждого компонента в двух фазах (римские цифры):

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{1I} &= \Delta\mu_{1II}, \\ \Delta\mu_{2I} &= \Delta\mu_{2II}.\end{aligned}\tag{190}$$

Если построить график мольного гиббсовского потенциала смешения $\Delta\bar{G}_{см}$ (161) от v_2 для значений χ_1 в диапазоне $0 < \chi_1 < 0,5$, то получим экстремальную зависимость с минимумом (см. рис. 23, нижняя кривая). Касательная к кривой $\Delta\bar{G}_{см}$ при любом значении v_2 отсекает на осях ординат (при $v_2 = 0$ и $v_2 = 1$) значения химического потенциала смешения компонентов в смеси (растворе) при данной концентрации $\Delta\mu_1(v_2)$ и $\Delta\mu_2(v_2)$ (см. разделы о смесях (растворах) в любом курсе термодинамики). На рис. 23 показана схема определения $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ при концентрации v_2^* и T_1 .

Функция $\Delta\bar{G}_{см}$ от v_2 при $\chi_1 > 0,5$ имеет вид кривой с двумя минимумами (см. рис. 23, верхняя кривая). При двух концентрациях (значениях аргумента) v_{2I} и v_{2II} кривая $\Delta\bar{G}_{см}$ имеет одну общую касательную, которая отсекает на осях ординат отрезки

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1(v_{2I}) &= \Delta\mu_1(v_{2II}) && \text{слева,} \\ \Delta\mu_2(v_{2I}) &= \Delta\mu_2(v_{2II}) && \text{справа.}\end{aligned}$$

Эта система определяет значения концентрации двух растворов (фаз), находящихся в термодинамическом равновесии при температуре T_2 . Совокупность концентраций v_{2I} и v_{2II} , определенных при разных температурах, представляет собой бинодальную кривую (бинодаль).

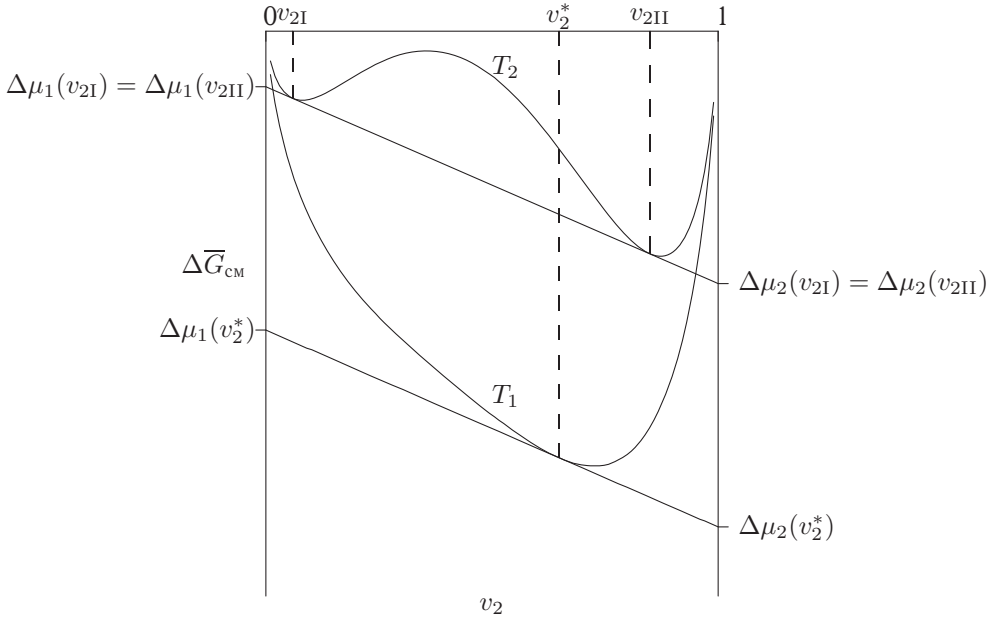


Рис. 23

Зависимость гиббсовского потенциала смешения $\Delta\bar{G}_{см}$ от v_2 при $0 < \chi_1 < 0,5$ (T_1) и при $\chi_1 > 0,5$ (T_2). Когда $T_2 < T_1$, система с ВКТС, при $T_2 > T_1$ система с НКТС

Согласно второму уравнению (190) и (165), имеем

$$\ln v_{2II} - (z-1)(1-v_{2II}) + \chi_1 z(1-v_{2II})^2 = \ln v_{2I} - (z-1)(1-v_{2I}) + \chi_1 z(1-v_{2I})^2. \quad (191)$$

Раскрыв скобки и проводя тождественные преобразования, получим

$$\begin{aligned} \ln v_{2II} - \ln v_{2I} &= z \left\{ \left[v_{2I} - \frac{v_{2I}}{z} + \chi_1 v_{2I}^2 \right] - \left[v_{2II} - \frac{v_{2II}}{z} + \chi_1 v_{2II}^2 \right] + 2\chi_1 v_{2II} - 2\chi_1 v_{2I} \right\} = \\ &= z \left\{ \left[v_{2I} \left(1 - \frac{1}{z} \right) + \chi_1 v_{2I}^2 \right] - \left[v_{2II} \left(1 - \frac{1}{z} \right) + \chi_1 v_{2II}^2 \right] + 2\chi_1 v_{2II} - 2\chi_1 v_{2I} \right\}. \end{aligned} \quad (192)$$

Проведем аналогичные преобразования первого уравнения (190), принимая во внимание (164):

$$\ln v_{1II} - \ln v_{1I} = \left[\left(1 - \frac{1}{z} \right) v_{2I} + \chi_1 v_{2I}^2 \right] - \left[\left(1 - \frac{1}{z} \right) v_{2II} + \chi_1 v_{2II}^2 \right]. \quad (193)$$

Подставляя правую часть (193) в (192), получим

$$\ln \frac{v_{2II}}{v_{2I}} = z \left[(\ln v_{1II} - \ln v_{1I}) + 2\chi_1 (v_{2II} - v_{2I}) \right], \quad (194)$$

или

$$\ln \frac{v_{2II}}{v_{2I}} = z \left[\ln \frac{v_{1II}}{v_{1I}} + 2\chi_1(v_{2II} - v_{2I}) \right],$$

$$\frac{v_{2II}}{v_{2I}} = e^{z\sigma}, \quad (195)$$

где величину

$$\sigma = \ln \frac{v_{1II}}{v_{1I}} + 2\chi_1(v_{2II} - v_{2I})$$

называют *фактором разделения*.

Для гибких макромолекул, согласно классическому варианту теории Флори, диаграмма состояния системы П+НЖ (кривая бинодали) имеет вид, представленный на рис. 24.

Эксперимент показывал качественное согласие с бинодалями типа рис. 24, однако имелись существенные расхождения количественного плана, которые связаны с приближенным характером модели первого приближения теории Флори—Хаггинса.

Для примера на рис. 25 представлены бинодальные кривые для системы полистирол + метилциклогексан.

Максимумы кривых на рис. 24 задают значения параметра взаимодействия в критической точке $\chi_{1кр}$ (или критическую температуру по формуле (185)):

$$\chi_{1кр} = \alpha + \frac{\beta}{T_{кр}}.$$

Из рис. 24 следует, что $\chi_{1кр} \rightarrow 1/2$, когда $z \rightarrow \infty$, при этом $v_{2кр} \rightarrow 0$. Количественно это выражается формулами (записываем без вывода):

$$2\chi_{1кр} = \frac{1}{(1 - v_{2кр})^2} = \frac{1}{v_{1кр}^2}, \quad (196)$$

$$v_{2кр} = \frac{1}{1 + \sqrt{z}}. \quad (197)$$

Значение $\chi_{1кр} = 1/2$, согласно (169) и рис. 18, определяет θ -температуру. Отсюда следует новая интерпретация θ -температуры как критической температуры системы П + НЖ при бесконечно большой молекулярной массе $M \sim z \rightarrow \infty$.

Подставляя (197) в (196) и проведя тождественные преобразования, получаем

$$\chi_{1кр} = \frac{1}{2z} + \frac{1}{\sqrt{z}} + \frac{1}{2} \quad (198)$$

или с учетом (175):

$$\chi_{1кр} - \psi_1 = \frac{1}{2z} + \frac{1}{\sqrt{z}}, \quad (199)$$

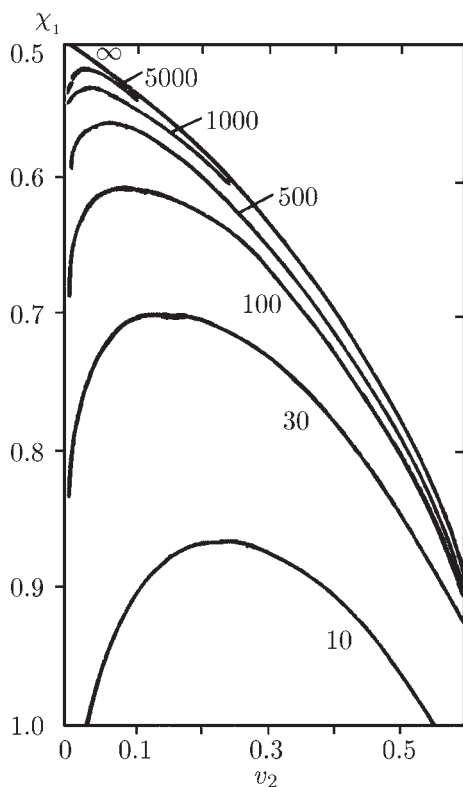


Рис. 24

Диаграмма состояния системы П+НЖ (бинодальные кривые) по теории Флори для разных значений z (цифры у кривых) [14]

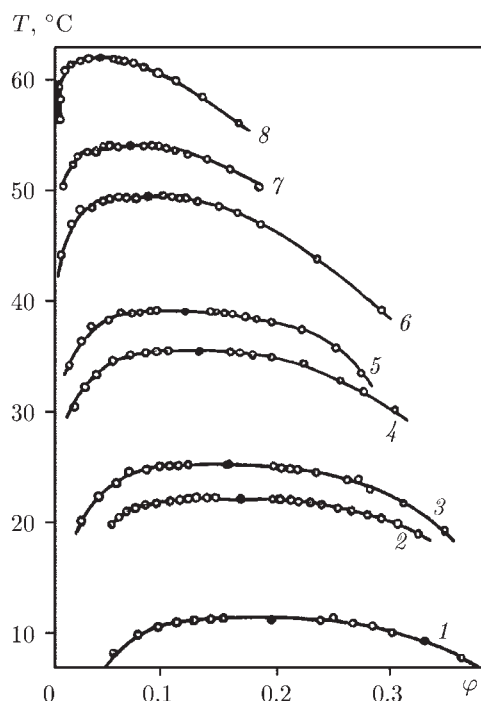


Рис. 25

Фазовая диаграмма (бинодали) системы полистирол+метилциклогексан с молекулярными массами полимера: $M_w \cdot 10^{-4} = 1,02$ (1), 1,61 (2), 2,02 (3), 3,49 (4), 4,64 (5), 10,9 (6), 18,1 (7), 71,9 (8) [15]

или

$$\psi_1 \left(\frac{\chi_{1\text{кр}}}{\psi_1} - 1 \right) = \frac{1}{2z} + \frac{1}{\sqrt{z}}. \quad (200)$$

Принимая во внимание (179),

$$\psi_1 \left(\frac{\theta}{T_{\text{кр}}} - 1 \right) = \frac{1}{2z} + \frac{1}{\sqrt{z}}. \quad (201)$$

Делим обе части (201) на $\theta\psi_1$ и переносим $1/\theta$ в правую часть:

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\psi_1\theta} \left(\frac{1}{2z} + \frac{1}{\sqrt{z}} \right). \quad (202)$$

Таким образом, по значениям $T_{кр}$ для фракций полимера из построения $T_{кр}^{-1}$ от $\left(\frac{1}{2z} + \frac{1}{\sqrt{z}}\right)$ (Шульца—Флори) определяются все термодинамические параметры системы: θ — по отрезку, отсекаемому прямой (202) на оси ординат, ψ_1 — из наклона, а затем по (179)

$$\chi_{1кр} = \frac{\psi_1 \theta}{T_{кр}}, \quad \text{или} \quad \chi_1 = \frac{\psi_1 \theta}{T}. \quad (203)$$

В связи с анализом рис. 23 отметим одно важное обстоятельство. В варианте с $T_2 < T_1$ функция $\Delta \bar{G}_{см}$ является убывающей функцией температуры и

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_{см}}{\partial T} < 0. \quad (204)$$

Тогда на основании (18) и (23)

$$\Delta \bar{S}_{см} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{см}}{\partial T} > 0, \quad (205)$$

$$\Delta \bar{H}_{см} = -T^2 \frac{\partial(\Delta \bar{G}_{см}/T)}{\partial T} > 0. \quad (206)$$

Условия $\Delta \bar{S}_{см} > 0$, $\Delta \bar{H}_{см} > 0$ и определяют систему с ВКТС.

В варианте с $T_2 > T_1$ функция $\Delta \bar{G}_{см}$ является возрастающей функцией температуры и

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_{см}}{\partial T} > 0. \quad (207)$$

Отсюда

$$\Delta \bar{S}_{см} = -\frac{\partial \Delta \bar{G}_{см}}{\partial T} < 0, \quad (208)$$

$$\Delta \bar{H}_{см} = -T^2 \frac{\partial(\Delta \bar{G}_{см}/T)}{\partial T} < 0. \quad (209)$$

Следовательно, условия $\Delta \bar{S}_{см} < 0$, $\Delta \bar{H}_{см} < 0$ определяют систему с НКТС.

Других комбинаций типа $\Delta \bar{S}_{см} < 0$, $\Delta \bar{H}_{см} > 0$ или $\Delta \bar{S}_{см} > 0$, $\Delta \bar{H}_{см} < 0$, которыми увлекаются авторы многих учебников и учебных пособий, не существует по определению!

В 50–60-х годах было установлено, что для большого числа систем П+НЖ диаграмма состояния имеет верхнюю критическую температуру смешения (ВКТС) и нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) (см. рис. 26а).

Для систем с ВКТС функция χ_1 должна быть убывающей, а для систем с НКТС — возрастающей. Простейшая аппроксимация функции χ_1 , убывающей при низких температурах и возрастающей при больших температурах, имеет вид (Р. Конингсвельд)

$$\chi_1 = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma T, \quad (210)$$

где α , β и γ — положительные константы.

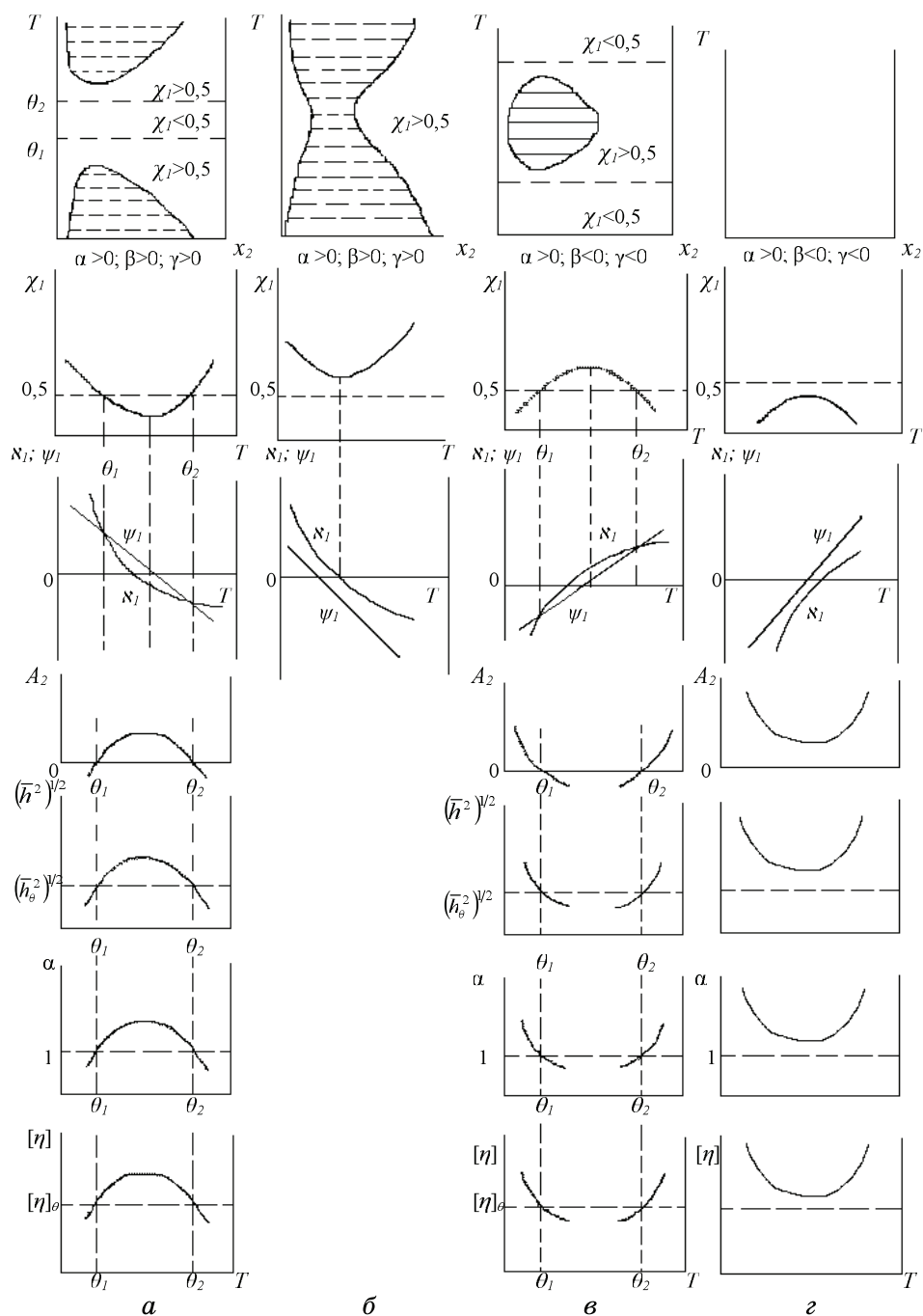


Рис. 26

Различные варианты расположения областей фазового разделения типа жидкость–жидкость

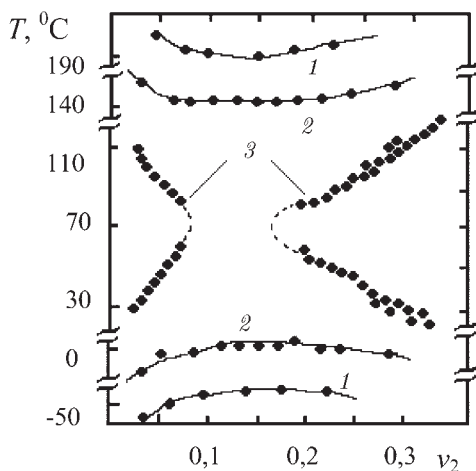


Рис. 27

Фазовая диаграмма системы
полистирол+ацетон. Молекулярная масса ПС:
4800 (1), 10 300 (2) и 19 800 (3) [16]

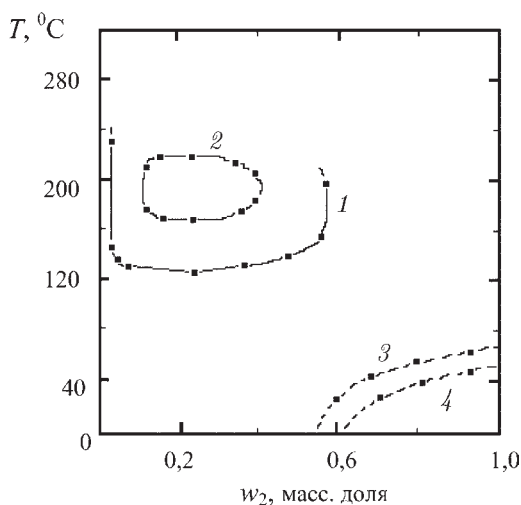


Рис. 28

Фазовая диаграмма системы
полиэтиленоксид+вода: разделение типа
жидкость-жидкость $M = 5000$ (1), $M = 3000$ (2);
разделение типа жидкость-кристалл $M = 5000$
(3) и $M = 3000$ (4) [17]

При увеличении молекулярной массы полимера ВКТС возрастает, а НКТС — уменьшается, и для некоторого значения молекулярной массы может возникнуть перекрывание областей фазового разделения (см. рис. 26б). Примером диаграммы состояния такого типа является система полистирол+ацетон (рис. 27) для полистирола большой молекулярной массы.

В оптимальном варианте теории константы термодинамического описания системы П+НЖ α , β и γ должны быть выражены через молекулярные параметры компонентов смеси. В частности, α симбатно зависит от молекулярной массы полимера, так что при увеличении α кривая χ_1 поднимается и ни при какой температуре не достигает значения $1/2$, что говорит об отсутствии θ -температуры, а диаграмма состояния принимает вид «песочных часов» (рис. 26б и 27).

Для системы полиэтиленоксид+вода диаграмма состояния имеет вид замкнутого овала. Кривая χ_1 также аппроксимируется функцией Р. Конингсвельда (210) с $\alpha > 0$, $\beta < 0$ и $\gamma < 0$ (рис. 26в и 28).

На рис. 29–32 представлены диаграммы фазового разделения типа жидкость-жидкость для системы сополимер винилового спирта с этиленом (ПВС-Э) + вода, которые относятся к системам типа рис. 26в.

Из рис. 29–32 видно, что по мере уменьшения молекулярной массы сополимеров и содержания в них этиленовых звеньев (Э) область фазового разделения сокращается, показывая для образцов с наименьшими ММ и содержанием Э замкнутые области.

На рис. 33 показано построение Шульца—Флори (202), из которого определена зависимость $\theta_{\text{НКТС}}$ и $\theta_{\text{ВКТС}}$ от содержания Э (см. рис. 34).

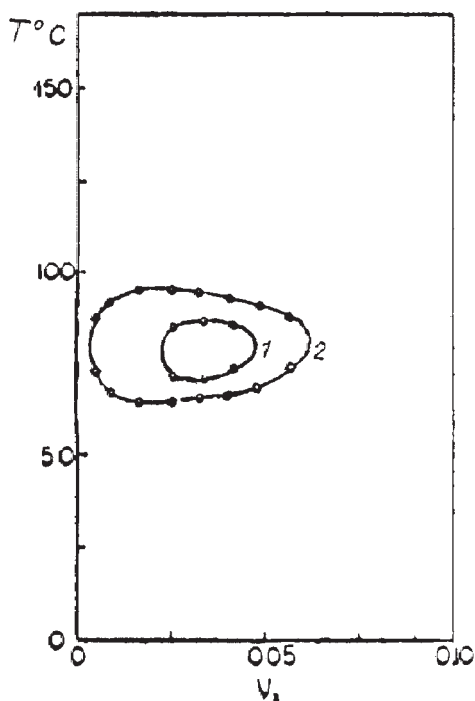


Рис. 29

Фазовая диаграмма системы ПВС Δ +вода.
 $\Delta = 5,5$ мольн. %, $\overline{M}_w \cdot 10^{-4} = 47,5$ (1), 84,3
 (2) [18]

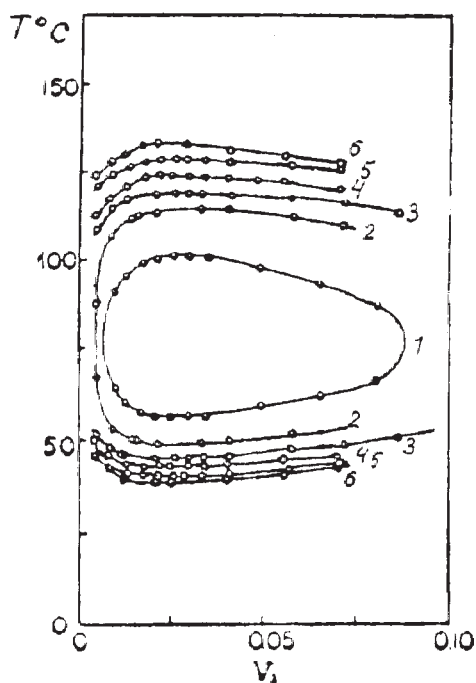


Рис. 30

Фазовая диаграмма системы ПВС Δ +вода.
 $\Delta = 9$ мольн. %, $\overline{M}_w \cdot 10^{-4} = 8,27$ (1), 11,46
 (2), 14,4 (3), 20,9 (4), 30 (5), 41,5 (6) [18]

Напомним, что θ -температуры определяют $T_{кр}$ для $M \rightarrow \infty$ ($z \rightarrow \infty$). Для реальных образцов области фазового разделения лежат между $\theta_{нкТС}$ и $\theta_{вкТС}$ (см. рис. 34). Из рис. 34 следует, что в системах ПВС- Δ + вода с содержанием $\Delta < 3$ мольн. % отсутствует область аморфного разделения, тем более это относится к системе ПВС + вода (см. рис. 26г).

И действительно, независимо измеренная температурная зависимость второго вириального коэффициента A_2 в водных растворах ПВС полностью согласуется с такими термодинамическими свойствами системы ПВС + вода (см. рис. 35).

5.3.3. Фазовый переход клубок – глобула

Основные свойства макромолекулы в растворе отражены в модели, представляющей собой цепь из N куновских сегментов длиной A . В результате теплового броуновского движения может произойти сближение удаленных по цепи сегментов, и их взаимодействие описывается парным потенциалом такого типа, как на рис. 5.

Потенциал парного взаимодействия моделирует взаимодействия молекул любого вещества и представляет собой суперпозицию сил притяжения и отталкивания. Потенциал такого типа, как на рис. 5, служит предпосылкой фазовых переходов 1-го рода в веществе: конденсация — испарение, кристаллизация — плавление.

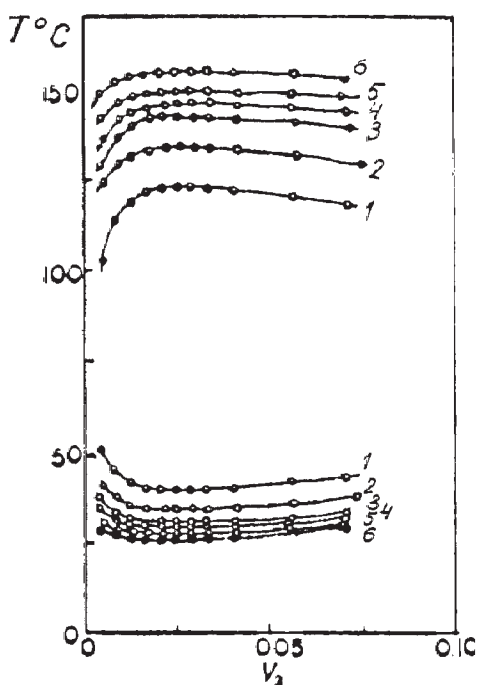


Рис. 31

Фазовая диаграмма системы ПВСЭ+вода.
 $\vartheta = 11,1$ мольн. %, $\overline{M}_w \cdot 10^{-4} = 4,46$ (1), 8,74 (2), 11,02 (3), 12,1 (4), 16,3 (5), 26,9 (6) [18]

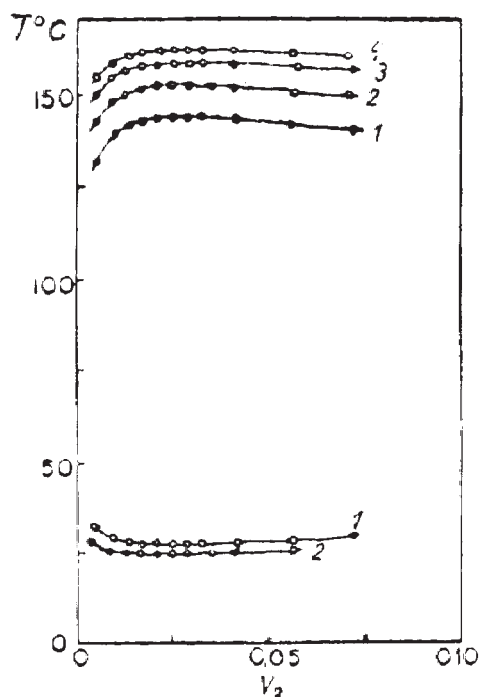


Рис. 32

Фазовая диаграмма системы ПВСЭ+вода.
 $\vartheta = 12,8$ мольн. %, $\overline{M}_w \cdot 10^{-4} = 3,69$ (1), 5,56 (2), 7,8 (3), 10,79 (4) [18]

Своеобразие макромолекулы как подсистемы с достаточно большим числом элементов N (с вполне адекватной экстраполяцией $N \rightarrow \infty$) заключается в связывании структурных элементов в цепь, что приводит к характерным особенностям, однако не может подавить основные свойства, обусловленные проявлением сил притяжения и отталкивания.

Для сегментов макромолекулы, находящейся в среде низкомолекулярной жидкости, потенциал взаимодействия соответствующим образом изменяется («перенормируется») с целью учета влияния молекул НЖ.

Из сказанного следует, что в области температур $T > \theta$ (для определенности имеем в виду системы с ВКТС) силы отталкивания удаленных по цепи сегментов преобладают над силами притяжения (см. верхний ряд макромолекул на рис. 36).

Для системы большого числа молекул низкомолекулярного соединения («разорванных сегментов») подобная ситуация соответствует существованию пара с низкой плотностью вещества по сравнению с плотностью жидкости.

В случае связанных сегментов в подобных условиях реализуется конформация клубка с малой ($\sim 1\%$) плотностью (концентрацией) сегментов в объеме клубка.

Продолжение аналогии в температурную область $T < \theta$ приводит к выводу о неизбежности «конденсации» связанных сегментов с образованием «капли» (глобулы)

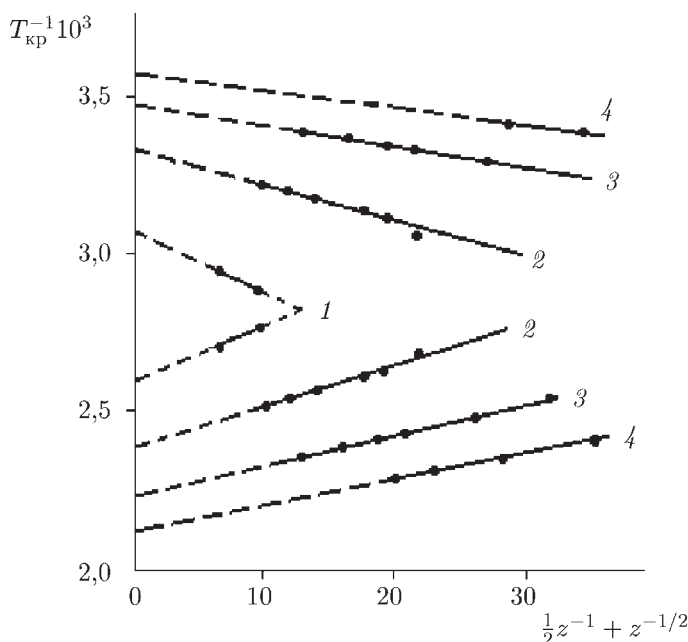


Рис. 33

Построение Шульца—Флори для системы ПВСЭ + вода. Э = 5,6 (1), 9 (2), 11,1 (3), 12,8 (4) мольн. %. По данным рис. 29–32 [18]

с плотностью сегментов, значительно превышающей плотность сегментов в клубке вплоть до плотности конденсированного полимера.

Когда общая концентрация полимерного вещества в системе мала (конфигуративная точка между осью ординат и левой ветвью бинодали), преобладание сил притяжения может привести к глобулизации клубка (переходу клубок—глобула), т. е. к существованию дисперсии молекулярных глобул («молекулярного латекса»).

Действительно, как показывают теория и эксперимент, при перемещении конфигуративной точки ниже θ -температуры в очень разбавленном растворе происходит переход клубок—глобула (см. рис. 36 и 37).

5.3.4. Система полимер + низкомолекулярная жидкость 1 + низкомолекулярная жидкость 2

В методе дробного осаждения полимера (см. 3.5) к раствору полимера добавляются последовательно порции другой жидкости-осадителя до полного осаждения полимера.

В методах суммирующего фракционирования фракции осаждаемого полимера не декантируются, а накапливаются (суммируются) в системе. Одним из вариантов суммирующего фракционирования является метод турбидиметрического титрования, в котором фракции полимера высаждаются в виде коллоидных частиц. Возрастающая концентрация дисперсной фазы определяется методами коллоидной оптики (светорассеяния). В результате получается *кривая осаждения*: зависимость доли осажденного

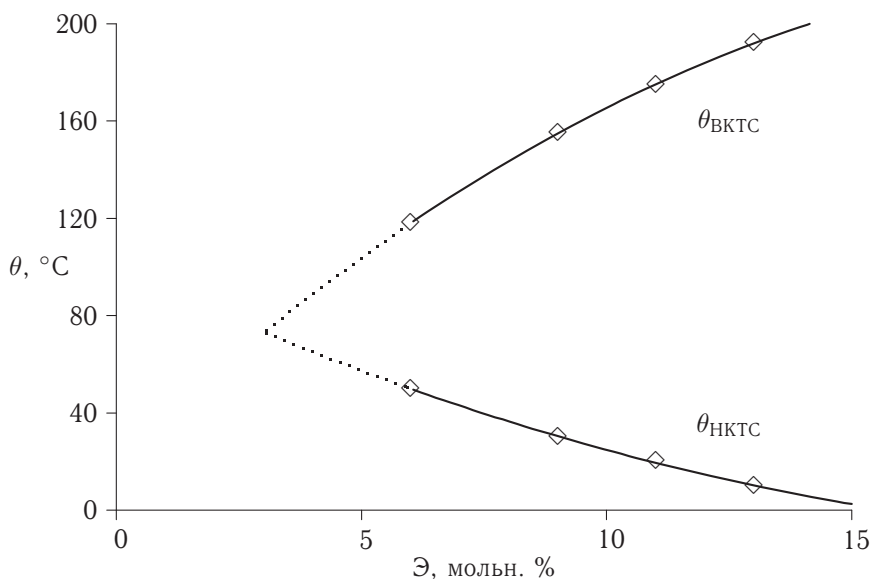


Рис. 34

Зависимость θ_{VKTS} и θ_{NKTS} в системе ПВСЭ + вода от содержания этиленовых звеньев в сополимере. По данным рис. 33 [18]

полимера x от относительной доли осадителя γ (в идеале кривая $x = x(\gamma)$ должна изменяться от 0 до 1). Затем методами термодинамики полимерных систем кривую осаждения $x = x(\gamma)$ можно трансформировать в массовую интегральную функцию ММР.

Основными трудностями осуществления приведенных выше операций оказалось то обстоятельство, что в процессе добавления в систему осадитель теряет свою осаждающую способность и зачастую превращается в свою противоположность — растворитель.

С другой стороны, в методе растворного фракционирования растворитель в процессе его добавления в систему оказывается осадителем. Эти эффекты инверсии связаны со взаимодействием двух низкомолекулярных жидкостей, откуда и следует важность понимания термодинамических особенностей тройной системы П + НЖ1 + НЖ2.

Рассмотрим взаимодействия в этой тройной системе в приближении единой жидкости (Р.Л. Скотт), в котором принимается аддитивность вкладов отдельных пар компонентов в параметр взаимодействия χ_1 , отнесенный к взаимодействию полимер + единая жидкость. Обозначим компоненты: 1 (НЖ1); 2 (НЖ2) и 3 (П), тогда

$$\gamma = \frac{V_2}{V_1 + V_2}, \quad (211)$$

где V_i — объемы НЖ; $\chi_{1\{ij\}}$ — параметр парного взаимодействия компонентов i и j .

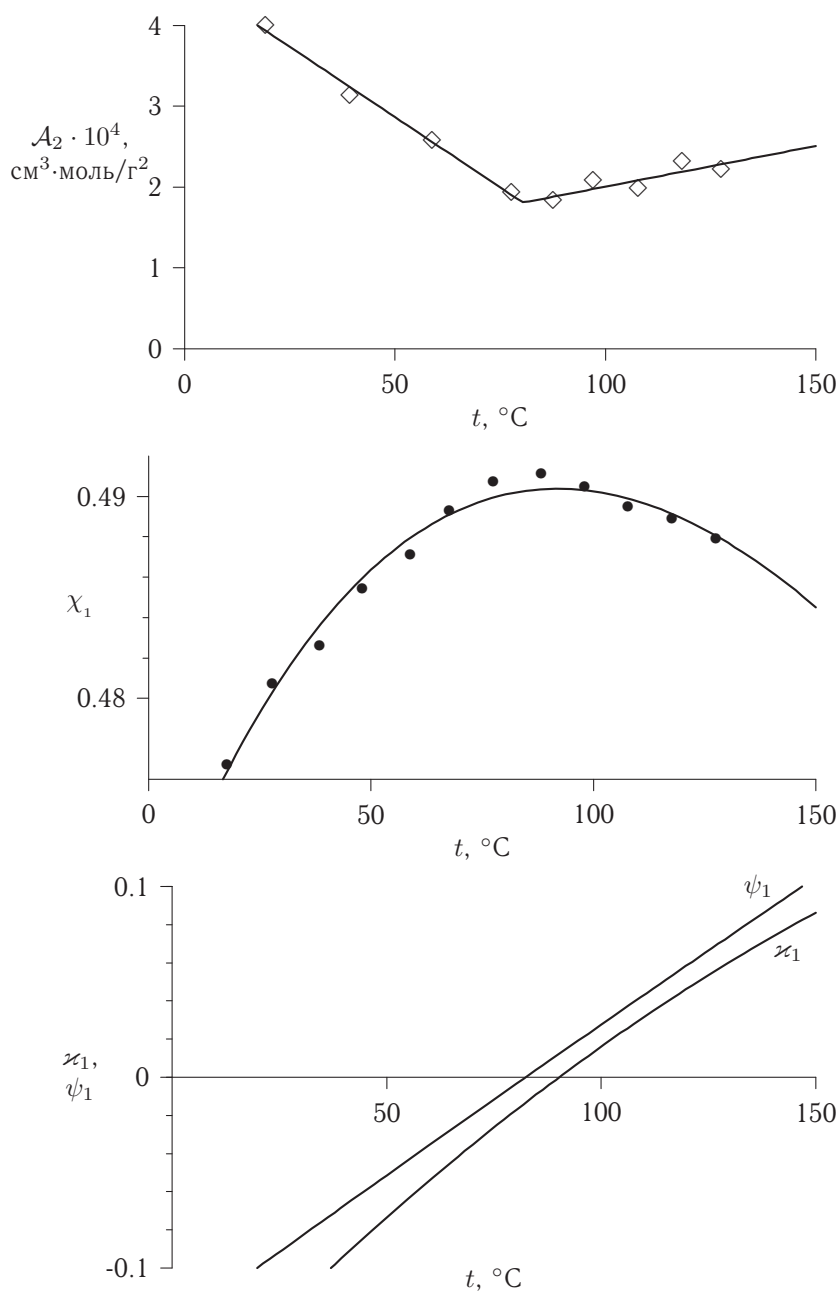


Рис. 35
Температурная зависимость термодинамических функций
водных растворов поливинилового спирта, $M_w = 85\,000$ [19]

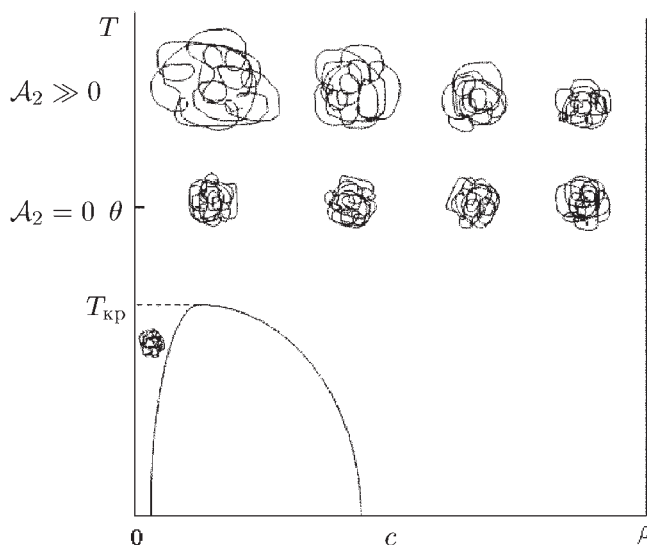


Рис. 36

Схема конформаций макромолекул в различных конфигуративных точках диаграммы состояния системы П + НЖ с аморфным разделением фаз (ВКТС)

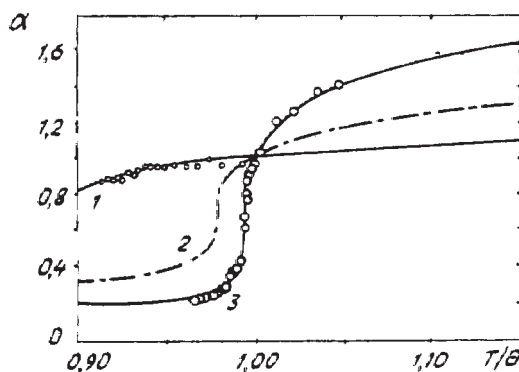


Рис. 37

Зависимость коэффициента разбухания клубка α от T/θ . Экспериментальные значения (кружочки) относятся к системе ПС + циклогексан с $M_w = 2,9 \cdot 10^3$ (1) [20]; $M_w = 2,6 \cdot 10^7$ (2) [21]. Кривые построены по теории [22] для $M_w = 2,9 \cdot 10^3$ (1), $1,0 \cdot 10^5$ (2), $2,6 \cdot 10^7$ (3)

Тогда

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \chi_{1(13)}(1 - \gamma) + \chi_{1(23)}\gamma - \chi_{1(12)}\gamma(1 - \gamma) = \\ &= \chi_{1(12)}\gamma^2 + (\chi_{1(23)} - \chi_{1(13)} - \chi_{1(12)})\gamma + \chi_{1(13)}. \end{aligned} \quad (212)$$

На рис. 38 представлена зависимость $\chi_1 = \chi_1(\gamma)$ для некоторых конкретных значений $\chi_{1(ij)}$, которые для реальных жидкостей можно рассчитать по формуле (186).

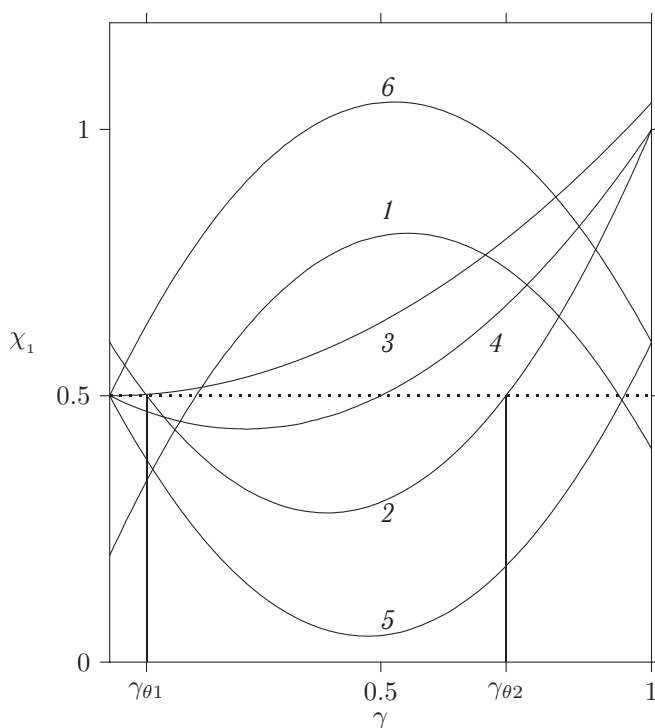


Рис. 38

Зависимость $\chi_1 = \chi_1(\gamma)$ в тройной системе П + НЖ1 + НЖ2 для значений парного параметра Флори—Хаггинса двойных систем П + НЖ1 ($\chi_{1<13>}$), НЖ1 + НЖ2 ($\chi_{1<12>}$), НЖ2 + П ($\chi_{1<23>}$), соотв., 0,2:–2,0,4 (1), 0,6:2,1 (2), 0,5:0,55:1,05 (3), 0,5:1:1 (4), 0,5:2:0,6 (5), 0,5:–2:0,6 (6); θ -составы $\gamma_{\theta 1}$ и $\gamma_{\theta 2}$ относятся к кривой 2 [23]

Поскольку (211) есть квадратичное уравнение аргумента γ , то это значит, что эффект инверсии сольватирующей способности жидкости по отношению к полимеру является правилом, а не исключением.

Действительно, расположение кривых 1 говорит о том, что два хороших растворителя в смеси дают осадитель. Это и понятно, так как смесь НЖ1 + НЖ2 — экзотермическая, что означает сильное притяжение друг к другу молекул НЖ1 и НЖ2, что выражается в ухудшении их взаимодействия (притяжения) с молекулами полимера, а это и означает проявление свойства осадителя.

Кривые 2 показывают обратный эффект: два плохих растворителя образуют смесь с хорошей растворяющей способностью по отношению к полимеру из-за плохого взаимодействия молекул НЖ1 и НЖ2.

Требованию осадительного фракционирования (включая турбидиметрическое титрование) отвечает по существу вырожденный вариант взаимодействий в тройной системе (кривые 3), реализуемый при оптимальном условии

$$(2\gamma - 1)\chi_{1\{12\}} + \chi_{1\{23\}} > \chi_{1\{13\}}. \quad (213)$$

5.3.5. Микрофазовое разделение типа жидкость–жидкость

Характер парных взаимодействий проявляется также в системе сополимер + НЖ, если параметры парного взаимодействия χ_1 между НЖ и компонентами сополимера Π_1 и Π_2 имеют существенно разные значения. Особенно ярко это проявляется для блоксополимеров, в частности, в самом простом варианте: диблоксополимер + НЖ (Π_1 – Π_2 + НЖ).

Обозначим $\chi_{1(1НЖ)}$ для взаимодействия НЖ с полимерной цепью одного сомономер-а, а $\chi_{1(2НЖ)}$ — для взаимодействия НЖ с полимерной цепью другого сомономер-а.

Если

$$\chi_{1(1НЖ)} > \chi_{1(2НЖ)}, \quad (214)$$

тогда НЖ для первой составляющей является осадителем, а для второй — растворителем. В результате первая половинка сополимера «выпадает в осадок», т. е. превращается в глобулу: под действием сил поверхностного натяжения принимает форму, отвечающую минимальной поверхности раздела. Вторая половина сополимера принимает обычную конформацию клубка, даже разбухшего, если параметр $\chi_{1(2НЖ)}$ очень

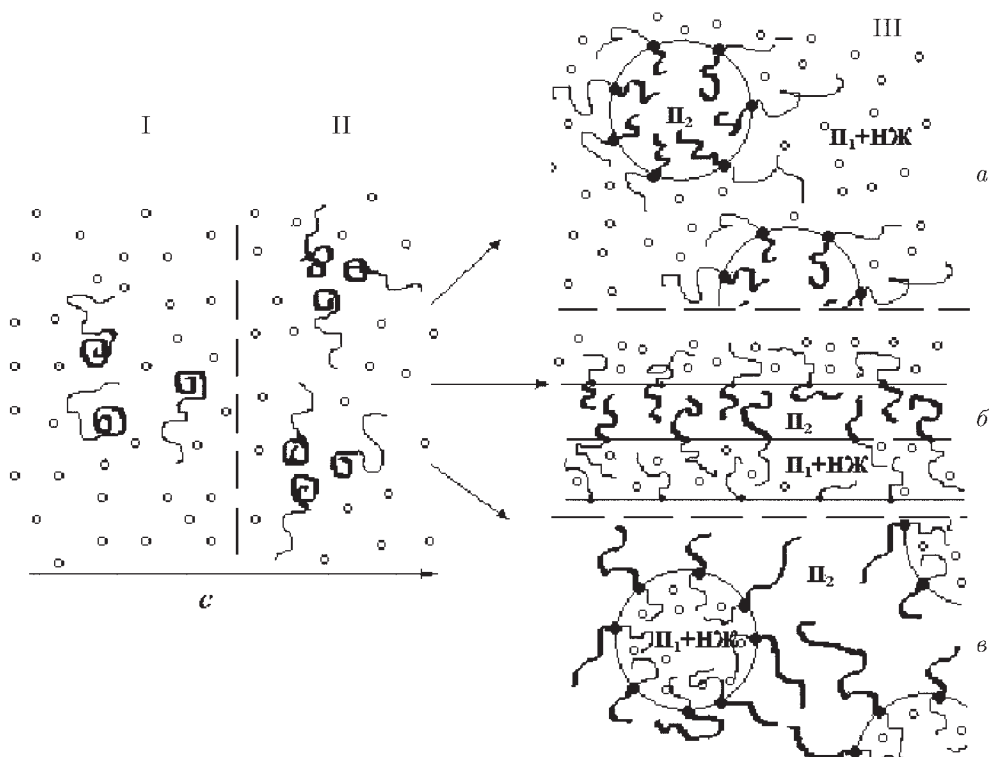


Рис. 39

Микрофазовое разделение типа жидкость–жидкость в разбавленных (слева) и концентрированных по сополимеру системах (справа): нормальные гексагональные (а), ламелярные (б) и обратные гексагональные структуры (в) по мере возрастания концентрации сополимера [24]

мал или равен 0. Такое фазовое разделение внутри одной макромолекулы и называется *микрофазовым разделением типа жидкость–жидкость*.

Вся макромолекула принимает конформацию глобулы с хвостом. Диаграмма состояния системы $P_1-P_2 + НЖ$ оказывается очень интересной и сложной. При малой концентрации полимера существует истинный раствор (см. рис. 39, область I). По мере увеличения концентрации сополимера взаимное притяжение глобул приводит к целому ряду специфических структур: мицеллярным (рис. 39, область II) и, наконец, к регулярным периодическим структурам различного типа (рис. 39, область III).

В 1980-х годах теоретиками (И. Я. Ерухимович, В. Ю. Борю) были предсказаны, а затем экспериментально подтверждены эффекты микрофазового разделения в некоторых полиэлектролитных системах. В этих системах при увеличении χ_1 парных взаимодействий *макрофазовому* разделению препятствуют сильные электростатические взаимодействия (А. Р. Хохлов). Учет всех взаимодействий в таких системах приводит к микрофазовому разделению, происходящему в области очень специфической формы — лунообразной, что подтверждается в эксперименте (рис. 40).

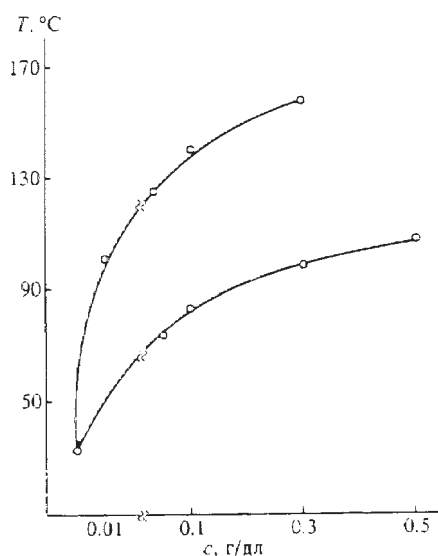


Рис. 40

Микрофазовое разделение в системе поли-2-метил-5-винилпиридиний гидрохлорид + вода + сульфат натрия (1 г-экв/л) [25]

5.3.6. Смеси полимеров

Системы полимер1 + полимер2 ($P_1 + P_2$) и полимер1 + полимер2 + низкомолекулярная жидкость ($P_1 + P_2 + НЖ$) приобретают все большее значение и распространение в технологической практике для создания материалов с разнообразными свойствами.

Гиббсовский потенциал смешения двух полимеров представляет собой простое обобщение выражения (161), см. также (160):

$$\frac{\Delta \bar{G}_{\text{см}}}{RT} = \frac{\varphi_1}{m_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{m_2} \ln \varphi_2 + \chi_1 \varphi_1 \varphi_2, \quad (215)$$

где φ_1, φ_2 — объемные доли П1 и П2; m_1, m_2 — относительные длины цепей, выраженные числом ячеек решетки, занятых полимерными молекулами. Из (215) следует малое значение энтропии смешения (два первых слагаемых правой части уравнения), поэтому даже при малых значениях χ_1 два полимера оказываются несовместимыми (нерастворимыми).

На рис. 41 представлены разнообразные варианты расположения области фазового разделения для систем П1+П2+НЖ. Особый интерес представляют системы, в которых пары П1+НЖ и П2+НЖ взаимно растворимы во всей области концентраций компонентов. Область фазового разделения может появиться и тогда, когда все компоненты попарно совместимы.

Основными направлениями практического использования смесей полимеров является получение материалов, обладающих либо уникальными свойствами, либо более дешевых по сравнению с другими. Практическое использование находят смеси как на основе совместимых полимеров (например, полистирол + полифениленоксид, поливинилхлорид + нитрильные каучуки и другие), так и на основе несовместимых

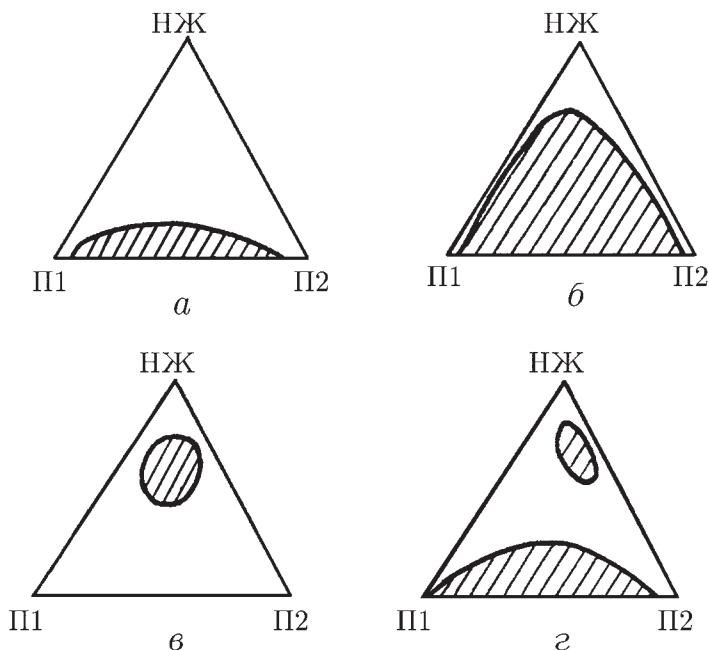


Рис. 41

Варианты расположения области фазового разделения для систем П1 + П2 + НЖ. Схема [26]

(например, смеси каучуков для производства шин; ударопрочные пластики; пленки и волокна, полученные совместной экструзией).

Если в системе сетчатый П1+НЖ в качестве НЖ взят мономер с инициатором и сшивателем, то после трехмерной полимеризации второго полимера получается система сетчатый П1 + сетчатый П2 — так называемые *взаимопроникающие полимерные сетки*. Если сшиватель отсутствует, то формируются *полузаимопроникающие полимерные сетки*, то есть сетчатый П1+П2. Определенным условиям (χ и концентрация узлов ν) отвечает двухфазное состояние (с разными конформациями ветвей), однако химические сшивки препятствуют процессу фазового разделения, который реализуется поэтому на коллоидном уровне дисперсности. Как правило, процесс микрофазового разделения начинается проявляться уже на стадии полимеризации и сшивания второго полимера.

Наложение процессов существенно разной природы приводит к созданию многообразной морфологической картины полимерных материалов, что, в свою очередь, обеспечивает широкий спектр их технического применения.

5.3.7. Система жесткоцепной полимер + низкомолекулярная жидкость

Своеобразную диаграмму состояния показывает система жесткоцепной полимер + низкомолекулярная жидкость (П. Флори). На рис. 42 представлена диаграмма состояния для палочкообразного полимера, которая характеризуется узким «коридором» сосуществования изотропной и анизотропной (нематической) фаз с концентрацией ν_{21} и ν_{21a} . В тройной точке при $T_{тр}$ сосуществуют три фазы: изотропная и две анизотропные $A_1 + A_2$, причем фаза A_2 имеет более совершенный порядок расположения палочкообразных макромолекул (частиц). В области $A_1 + A_2$ находятся в равновесии две анизотропные фазы A_1 и A_2 с критической точкой $T_{акр}$ и $\nu_{21aкр}$. При $T < T_{тр}$ в широком концентрационном диапазоне в равновесии находятся изотропная фаза и анизотропная фаза с более совершенным порядком. В области диаграммы состояния над куполом $A_1 + A_2$ происходит непрерывный переход анизотропных фаз.

Для жесткоцепных полимеров фазовое разделение происходит при значительно меньших χ_1 , чем для гибкоцепных полимеров. Например, для палочкообразных макромолекул с соотношением осей $x = 100$ фазовое разделение происходит при $\chi_1 > 0,08$.

При увеличении гибкости цепи характерные свойства фазовой диаграммы рис. 42 вырождаются (рис. 43).

5.4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

5.4.1. Индивидуальные полимеры

Блок полимера со стереорегулярными молекулярными цепями при охлаждении кристаллизуется: формируется кристаллическая фаза с трехмерным порядком. Кристаллизацию полимера в блоке или в растворе изучают теми же методами, что и для низкомолекулярных соединений: рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия и электронография, оптическая микроскопия и светорассеяние, дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия, дилатометрия, денситометрия и др.

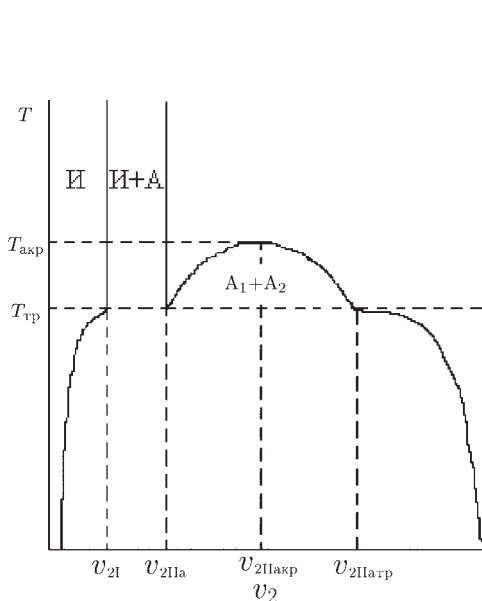


Рис. 42

Диаграмма состояния системы
палочкообразный полимер+низкомолекулярная
жидкость. Схема [27]

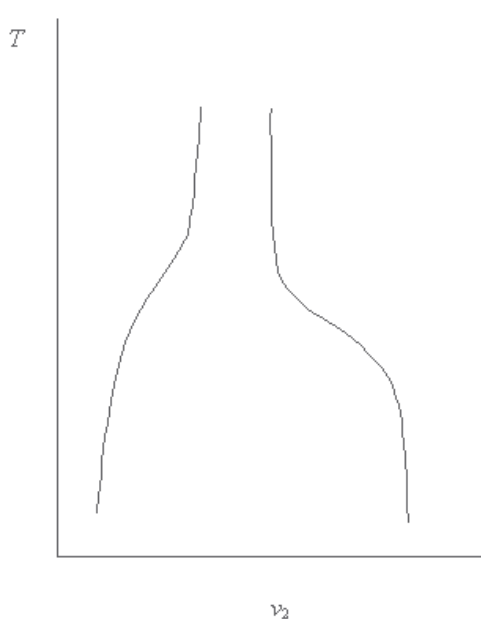


Рис. 43

Диаграмма состояния полужесткоцепной
полимер + низкомолекулярная жидкость [28]

Строение кристалла характеризуется повторением элемента структуры на расстояниях, значительно превышающих размеры повторяющегося элемента, — *элементарной ячейки*, тип симметрии и параметры геометрии которой рассчитывают из анализа рентгенограммы.

Для примера на рис. 44 приведена рентгенограмма образца полиэтилентерефталата (ПЭТФ). По специальным методикам идентифицируются плоскости, от которых отражение рентгеновских лучей дает рефлексы на рентгенограмме. Плоскости отражения характеризуются индексами Миллера (h, k, l). По соотношению Вульфа–Брэггов рассчитывается расстояние между отражающими плоскостями (см. табл. 1).

Напомним определение индексов Миллера. Пусть некоторая плоскость отсекает на осях координат, которыми служат продолжения сторон решетки a, b, c , отрезки p_1, p_2, p_3 , выраженные в числах a, b, c . Если величины, обратные p_1, p_2, p_3 , привести к общему знаменателю, а затем отбросить его, то полученные целые числа $h = p_2 p_3$, $k = p_1 p_3$, $l = p_1 p_2$ и есть индексы Миллера (h, k, l).

Индекс «0» означает, что плоскость параллельна данной оси. Если плоскость пересекает отрицательное направление оси, то над индексом ставится знак «минус». По форме элементарной ячейки, определяемой соотношениями между a, b, c и углами α, β, γ , различают 7 сингоний: триклинную $a \neq b \neq c$ и $\alpha \neq \beta \neq \gamma$; моноклинную $a \neq b \neq c$ и $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ и другие. Элементарные ячейки закристаллизованных

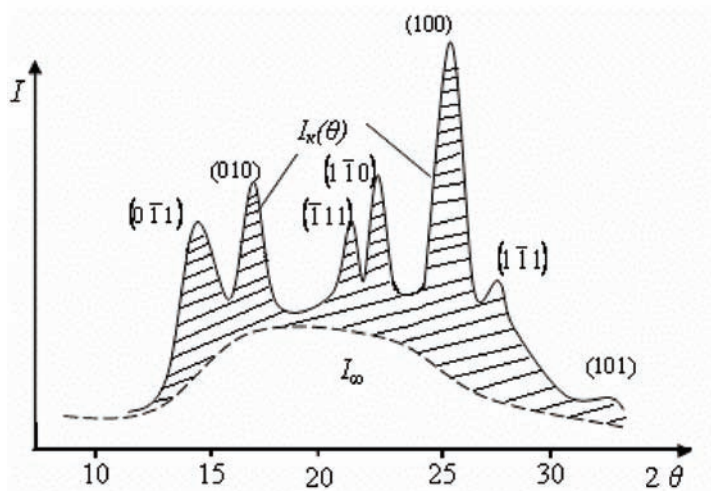


Рис. 44

Рентгенограмма закристаллизованного образца ПЭТФ с индексами Миллера.
Штриховая линия ограничивает аморфное гало [29]

Таблица 1

Расстояния между отражающими плоскостями d для образца ПЭТФ (рис. 44) в Å, определенные из положения рефлексов на рентгенограмме $d_{\text{экс}}$ и согласно элементарной решетке (см. рис. 45) $d_{\text{рас}}$

(h, k, l)	$d_{\text{экс}}$	$d_{\text{рас}}$
(101)	2,73	2,72
(111)	3,21	3,21
(100)	3,47	3,40
(110)	4,00	3,94
(111)	4,18	4,14
(010)	5,06	5,02
(011)	5,40	5,46

полимеров относятся к кристаллическим типам, известным из мира кристаллов низкомолекулярных соединений. Часто одну и ту же элементарную ячейку образуют вещества одного гомологического ряда от низкомолекулярных соединений до полимеров. Кристаллографическая ось c в элементарной ячейке полимера всегда соответствует направлению макромолекулярной цепи (см. рис 45). Разработаны методы определения расположения рефлексов на рентгенограмме по заданным параметрам элементарной ячейки ($d_{\text{рас}}$) (табл. 1). В настоящее время $d_{\text{рас}}$ известны для всех кристаллизующихся полимеров (см. табл. в [14–16]).

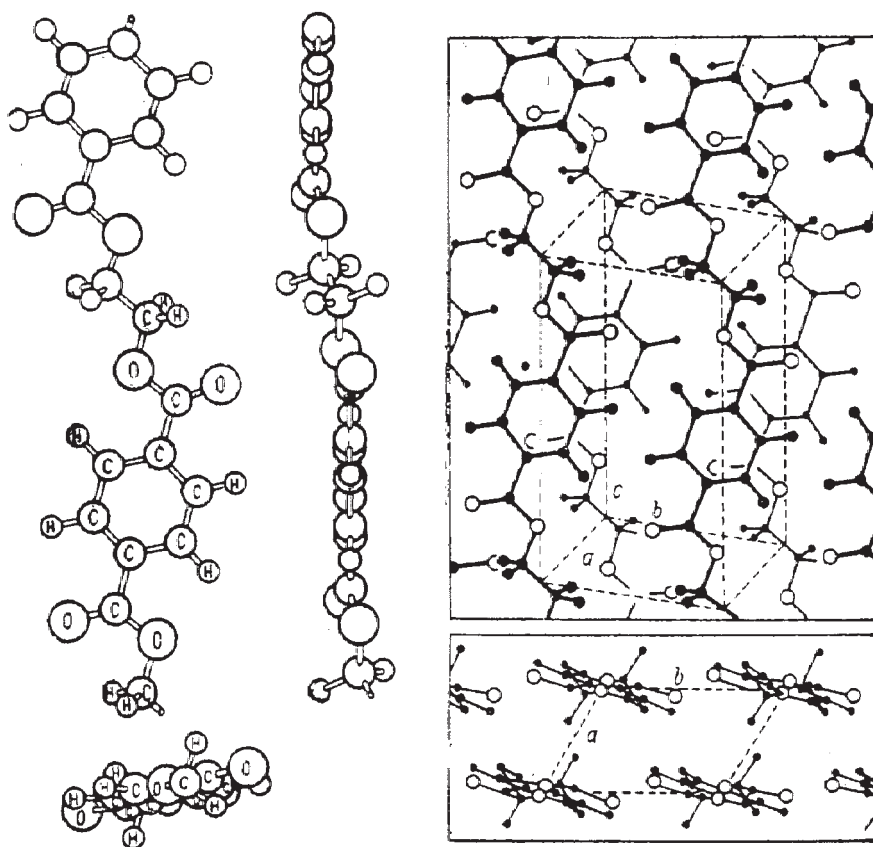


Рис. 45

Молекулярная конформация (слева) и триклинная кристаллическая решетка ПЭТФ (справа).
 $a = 4,56 \text{ \AA}$; $b = 5,95 \text{ \AA}$; $c = 10,75 \text{ \AA}$; $\alpha = 98,5^\circ$; $\beta = 118^\circ$; $\gamma = 112^\circ$ [30]

Основная особенность кристаллической фазы полимеров заключается в том, что полимер никогда не бывает закристаллизован полностью. Доля аморфной составляющей изменяется в широких пределах в зависимости от типа полимера и условий кристаллизации.

Для полимеров с регулярной молекулярной структурой, таких как полиэтилен (ПЭ) и полиизобутилен (ПИБ), доля аморфных областей составляет 20–40%, а для большинства каучуков и резин даже при оптимальных условиях кристаллизации — 70–80%.

Присутствие аморфных областей в закристаллизованном образце полимера проявляется в протяженном гало на рентгенограмме — см. штриховую линию на рис. 44. Степень кристалличности в таком случае определяют по отношению суммарной площади рефлексов (заштрихованные области) к общей площади рентгенограммы (см. рис. 44).

Другая особенность кристаллической структуры полимеров состоит в том, что размер отдельных кристаллических областей с сохранением трехмерного порядка (*кристаллитов*), как правило, значительно меньше (иногда на два порядка) длины макромолекулярной цепи. И даже внутри одного кристаллита не соблюдается идеальный трехмерный порядок, что проявляется в разного рода дефектах кристаллической структуры. Эти дефекты также вносят вклад в аморфное гало на рентгенограмме, поэтому разделение всей структуры закристаллизованного образца на кристаллическую и аморфную составляющие оказывается довольно условным. В связи с этим разные способы оценки, не говоря уж о разных методах, приводят зачастую к существенно отличающимся значениям.

Разберем процесс кристаллизации с применением dilatометра, простая схема которого представлена на рис. 46. Dilатометр состоит из большого резервуара, соединенного с капиллярной трубкой. Так как диаметр капилляра одинаков по всей длине, то по уровню мениска в капилляре можно измерить объем вещества с большой точностью. Плотность кристаллической фазы полимера ρ_k всегда больше плотности аморфной фазы ρ_a при той же температуре.

Будем считать, что отметке h_0 соответствует объем аморфного полимера в блоке или в растворе в начальный момент времени ($t = 0$). Высота h_∞ отвечает завершению процесса кристаллизации, h — промежуточному положению мениска в некоторый момент времени t .

Вес образца полимера W в процессе кристаллизации остается постоянным, но уменьшается его объем V , который в момент времени t представляет собой сумму аморфной и кристаллической составляющих:

$$V = \frac{W_a}{\rho_a} + \frac{W_k}{\rho_k}, \quad (216)$$

где W_a — вес; ρ_a — плотность аморфной составляющей; W_k , ρ_k — вес и плотность кристаллической составляющей. Так как $W_k = W - W_a$, то

$$V = \frac{W_a}{\rho_a} + \frac{W - W_a}{\rho_k} = \frac{W}{\rho_k} + \frac{W_a}{\rho_a} - \frac{W_a}{\rho_k}. \quad (217)$$

Обозначим объем полностью закристаллизованного образца $V_\infty = W/\rho_k$; V_0 — объем полностью аморфного образца (начальный объем), тогда (217) можно переписать так:

$$V = V_\infty + W_a \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_k} \right) = V_\infty + W_a \left(\frac{V_0}{W} - \frac{V_\infty}{W} \right);$$

$$V - V_\infty = \frac{W_a}{W} (V_0 - V_\infty)$$

и

$$\frac{W_a}{W} = \frac{V - V_\infty}{V_0 - V_\infty}. \quad (218)$$

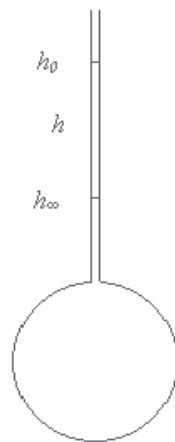


Рис. 46
Dilatометр

Определим *весовую степень кристалличности* образца отношением

$$x = \frac{W_k}{W}, \quad (219)$$

$$x = \frac{W - W_a}{W} = 1 - \frac{W_a}{W} = 1 - \frac{V - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty}.$$

Учитывая постоянство диаметра капилляра,

$$x = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_\infty}. \quad (220)$$

Термодинамическим стимулом процесса кристаллизации служит минимум химического потенциала полимера в кристаллической фазе (подробнее см. в учебниках по физической химии).

Процесс кристаллизации включает в себя три основные стадии: зародышеобразование, рост кристаллитов и торможение роста (завершение процесса). Каждая из этих стадий может проходить по разным механизмам. Для примера разберем один из возможных процессов кристаллизации.

Примем, что число зародышей в единице объема увеличивается со временем согласно

$$n = v_n t, \quad (221)$$

где v_n — скорость зародышеобразования.

Рост кристаллитов из зародышей (ядер кристаллизации) может быть одномерным, двумерным или трехмерным, в результате чего образуются стержни, диски и сферы. Будем считать, что

$$r = Gt, \quad (222)$$

где r — линейный размер кристаллита (например, радиус сферической частицы); G — скорость роста кристаллита.

Выявим детали кинетики образования сферических кристаллитов (сферолитов). Если сферолиты зарождаются и растут в течение времени τ , то число зародышей, образованных за бесконечно малый интервал времени $d\tau$, равно

$$dn = v_n d\tau. \quad (223)$$

Определим степень кристалличности образца в момент времени t .

Масса кристаллитов (кристаллической фазы), образовавшихся из этих зародышей за время $(t - \tau)$, выразится следующим образом:

$$dW_k = dn \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_k = v_n d\tau \frac{4}{3} \pi G^3 (t - \tau)^3 \rho_k. \quad (224)$$

Масса всей кристаллической фазы к моменту t находится интегрированием:

$$W_k = \int_0^t \frac{4}{3} \pi v_n G^3 \rho_k (t - \tau)^3 d\tau \quad (225)$$

с помощью замены переменной интегрирования $y = t - \tau$:

$$W_K = -\frac{4}{3}\pi v_n G^3 \rho_K \int_t^0 y^3 dy = \frac{\pi v_n G^3 \rho_K}{3} t^4$$

и

$$x = \frac{W_K}{W} = \frac{\pi v_n G^3 \rho_K}{3W} t^4. \quad (226)$$

Из (226) следует, что в случае роста сферолитов из спорадически возникающих зародышей степень кристалличности x возрастает со временем по степенной зависимости t^4 . Показатель степени 4 называется *показателем Аврами* и представляет собой сумму числа измерений растущего кристаллита (в данном случае 3) и порядка временной зависимости возникновения зародышей (в данном случае 1) — см. (221).

Далее, учтем замедление роста кристаллитов в случае их соприкосновения на более поздних стадиях кристаллизации.

Будем считать, что после некоторого момента времени τ отношение количества закристаллизованного вещества dW_K в последующем интервале времени $d\tau$ и того количества вещества, которое закристаллизовалось бы в отсутствие взаимных столкновений dW'_K , равно аморфной доле вещества:

$$\frac{dW_K}{dW'_K} = 1 - \frac{W_K}{W}. \quad (227)$$

Вес dW'_K в момент τ выразим, согласно (223) и (224):

$$dW'_K = \frac{4}{3}\pi v_n G^3 \rho_K \tau^3 d\tau. \quad (228)$$

Из (227) и (228) получаем

$$\frac{dW_K}{1 - W_K/W} = \frac{4}{3}\pi v_n G^3 \rho_K \tau^3 d\tau, \quad (229)$$

$$\frac{dW_K}{W - W_K} = \frac{4\pi}{3} \frac{v_n G^3 \rho_K \tau^3}{W} d\tau. \quad (230)$$

Интегрируем уравнение (230) по τ от 0 до t , левую часть — от 0 до W_K . В левой части уравнения целесообразно сделать замену переменной $y = W - W_K$:

$$\begin{aligned} - \int_{W}^{W-W_K} \frac{dy}{y} &= \frac{4\pi v_n G^3 \rho_K}{3W} \int_0^t \tau^3 d\tau, \\ \ln \frac{W - W_K}{W} &= -\frac{\pi v_n G^3 \rho_K}{3W} t^4. \end{aligned} \quad (231)$$

Так как $W - W_k = W_a$, то

$$\frac{W_a}{W} = \exp(-zt^4). \quad (232)$$

Величину z называют *константой скорости кристаллизации*. Для данного механизма кристаллизации

$$z = \frac{\pi v_n G^3 \rho_k}{3W}. \quad (233)$$

Уравнения (231) и (232) представляют собой разновидность уравнения Аврами. Первые два члена разложения в ряд (232) соответствуют более простому варианту (226), когда не происходит взаимное столкновение растущих кристаллитов.

Таким образом, применяя метод дилатометрии (220), с учетом (232) получаем

$$\frac{W_a}{W} = 1 - x = \frac{h - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \exp(-zt^4). \quad (234)$$

При рассмотрении других типов зародышеобразования и роста кристаллов выводят уравнения, аналогичные (234). *Обобщенное уравнение Аврами* имеет вид

$$\frac{W_a}{W} = \frac{h - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \exp(-zt^n), \quad (235)$$

где n — *показатель Аврами*. Возможные значения n приведены в табл. 2.

Таблица 2

Величина показателя Аврами для различных типов зародышеобразования и роста кристаллов

n	Механизм роста кристаллитов
$3 + 1 = 4$	Рост кристаллитов из спорадических зародышей
$3 + 0 = 3$	Рост сферолитов из мгновенно образовавшихся зародышей
$2 + 1 = 3$	Рост дисков из спорадических зародышей
$2 + 0 = 2$	Рост дисков из мгновенно возникших зародышей
$1 + 1 = 2$	Рост стержней из спорадических зародышей
$1 + 0 = 1$	Рост стержней из мгновенно образовавшихся зародышей

Согласно (235),

$$\ln \frac{h_0 - h_\infty}{h - h_\infty} = z t^n \quad (236)$$

или

$$\lg \left(\lg \frac{h_0 - h_\infty}{h - h_\infty} \right) = \lg \frac{z}{2,3} + n \lg t. \quad (237)$$

Для примера на рис. 47 показаны изотермы кристаллизации поликапроамида, а на рис. 48 — соответствующие им построения Аврами.

Отрезки изотермы кристаллизации, отвечающие времени после стрелки (см. рис. 47), относятся к *вторичной кристаллизации*, в течение которой происходит

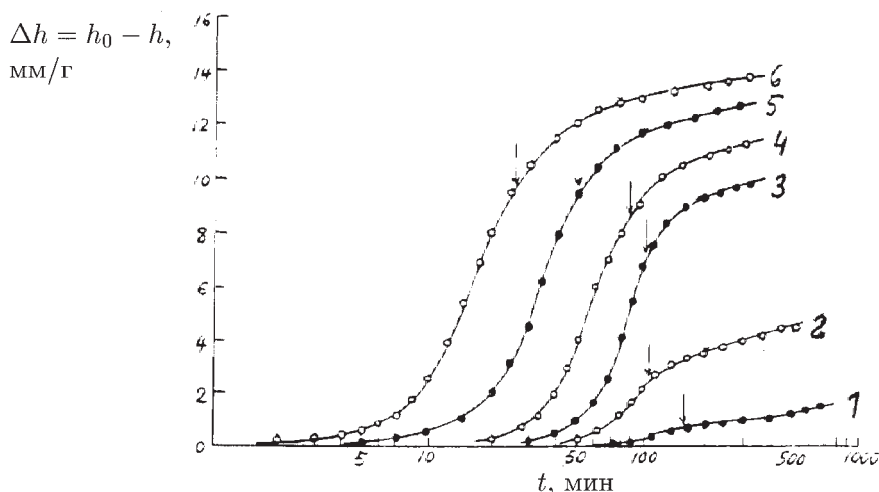


Рис. 47

Изотермы кристаллизации поликапроамида ($P_n = 130$) при температурах 215 (1), 212 (2), 209,7 (3), 198,5 (4), 207 (5) и 205°C (6). Ось ординат: разность уровней в капилляре дилатометра $\Delta h = h_0 - h$, отнесенная к 1 грамму полимера. Ось абсцисс: логарифмическая шкала времени в мин. Стрелками отмечен интервал кинетики кристаллизации, отвечающей прямым линиям на рис. 48 [31]

совершенствование кристаллической фазы. Эта стадия кристаллизации протекает значительно медленнее предыдущей (по Аврами), при этом степень кристалличности увеличивается пропорционально времени.

Свойства кристаллов в значительной степени зависят от характера зародышей. Наиболее отличаются друг от друга *гомогенные* и *гетерогенные* зародыши.

Гомогенное зародышеобразование обусловлено флуктуационным объединением полимерных цепей, превышающим так называемый *размер критического зародыша*. В этом случае зародыши кристаллизации хаотично распределены по объему образца, и их число возрастает пропорционально времени — см. уравнение (221).

Гетерогенные зародыши представляют собой частицы случайных примесей или специально вводимых частиц кристаллов того же самого или другого вещества. В этом случае число зародышей остается постоянным во времени.

Число зародышей, возникающих или введенных в процессе кристаллизации, определяет размеры кристаллитов. При гетерогенном зародышеобразовании средний объем кристаллита φ определяется из простого соотношения:

$$\varphi = \frac{V_\infty}{nV_0} \approx \frac{1}{n}, \quad (238)$$

где n — концентрация введенных кристаллитов.

В случае гомогенного зародышеобразования φ выражается соотношением скорости роста G и зародышеобразования v_n :

$$\varphi \approx \left(\frac{G}{v_n} \right)^{3/4}. \quad (239)$$

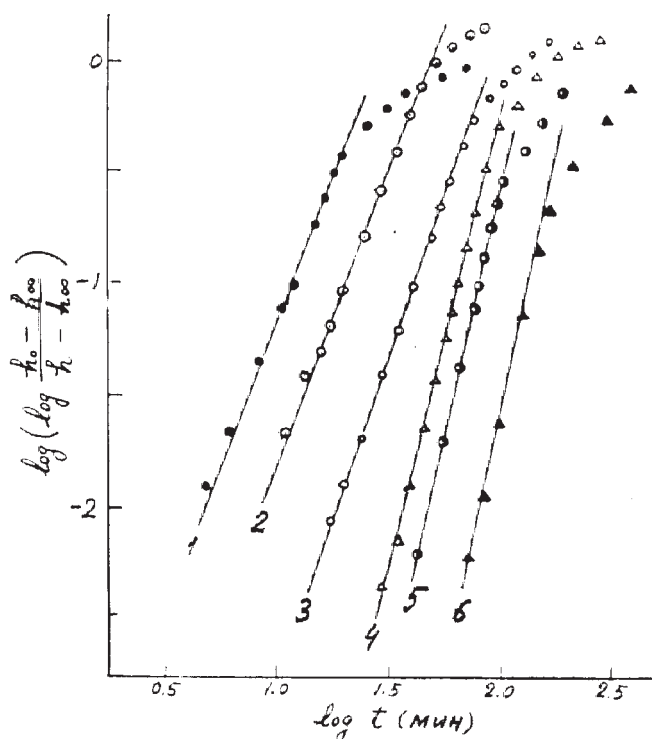


Рис. 48

Построение Аврами для изотермы кристаллизации поликапроамида по данным рис. 47. Номера у прямых соответствуют обозначениям на рис. 47 [31]

Согласно теории гомогенного зародышеобразования Торнбалла и Фишера, $v_n = v_n(T)$ оказывается экстремальной функцией температуры:

$$v_n = v_{n0} \exp \left(-\frac{E}{kT} - \frac{\Delta G^* T_{\text{пл}}^m}{kT \Delta T^m} \right), \quad (240)$$

где E — энергия активации переноса структурных элементов через поверхность жидкость—зародыш; ΔG^* — потенциальный барьер образования зародыша критического размера, трехмерного ($m = 2$) или двухмерного ($m = 1$) (см. рис. 49).

Формула (240) представляет собой произведение двух экспоненциальных функций. Одна из них (вторая) является убывающей функцией температуры T или возрастающей функцией от степени переохлаждения

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T \quad (241)$$

со значением 0 при $T = T_{\text{пл}}$ ($\Delta T = 0$). Эта функция отражает термодинамическое предпочтение образования кристалла по мере возрастания степени переохлаждения ΔT .

Первая экспонента (240) — возрастающая функция температуры — описывает возможность транспорта структурных элементов к зарождающемуся кристаллическому

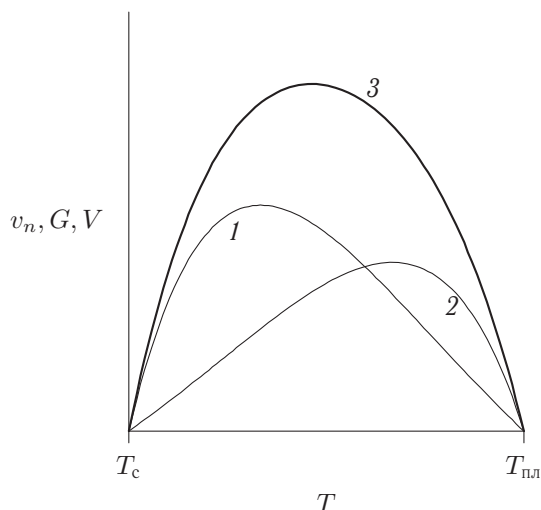


Рис. 49

Схема температурной зависимости скорости
гомогенного зародышеобразования v_n (1), скорости роста кристаллита G (2) и общей (суммарной)
скорости кристаллизации V (3).

T_c — температура стеклования; $T_{пл}$ — температура плавления кристаллитов

ядру. Естественно, такой транспорт зависит от вязкости окружающей среды (системы), которая возрастает с понижением температуры по экспоненциальному закону (подроб. см. 6.4), принимая гигантское значение при температуре стеклования T_c . В связи с этим подвижность структурных элементов с увеличением температуры возрастает от 0 при T_c . Результат умножения двух экспонент (возрастающей и убывающей) представлен экстремальной функцией V (кривая 3 на рис. 49).

Естественно, что скорость роста кристаллита G должна иметь такой же вид, как и (240):

$$G = G_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} - \frac{\Delta G^{**} T_{пл}^m}{kT \Delta T^m} \right), \quad (242)$$

поскольку имеет по существу то же значение термодинамического стимула и возможности транспорта структурных элементов к поверхности растущего кристаллита. В соответствии с этим ΔG^{**} — потенциальный барьер образования вторичного зародыша на поверхности кристаллита и $m = 2$ — для трехмерного, а $m = 1$ — для двухмерного зародыша (кривая 2 рис. 49).

Соответствующие расчеты для модельных систем показывают, что максимум скорости роста G располагается при меньших степенях переохлаждения, чем максимум скорости зародышеобразования v_n , поэтому максимум валовой скорости кристаллизации V занимает промежуточное положение (рис. 49).

Важно отметить, что при температурах $T_{пл}$ и T_c скорости v_n , G и, следовательно, V равны нулю. Для примера на рис. 50 представлен рост сферолитов полипропилена, а на рис. 51 — температурная зависимость скорости роста сферолитов нейлона-6.

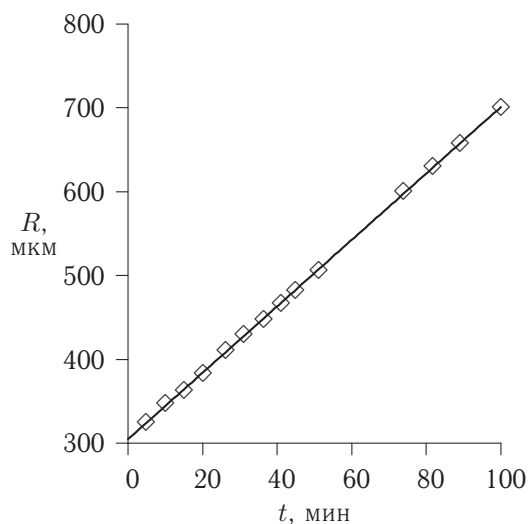


Рис. 50

Радиальный рост сферолита полипропилена при 125°C [32]

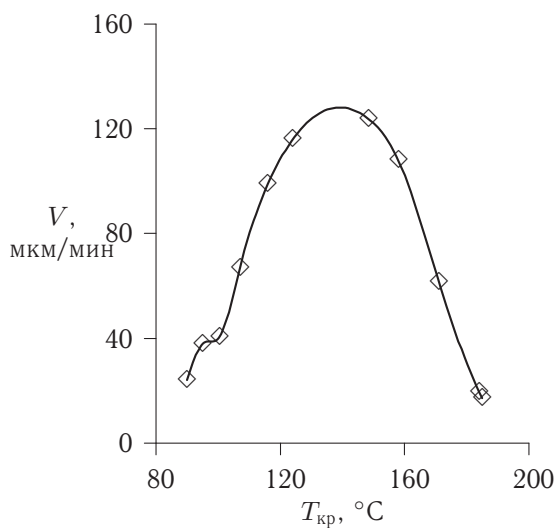


Рис. 51

Температурная зависимость скорости роста сферолитов нейлона-6 [33]

На рис. 52 представлены экспериментальные данные по температурной зависимости скорости кристаллизации различных полимеров. В качестве характеристики скорости кристаллизации выбрана обратная величина времени полукристаллизации $\tau_{0,5}^{-1}$, по оси абсцисс отложена степень переохлаждения ΔT .

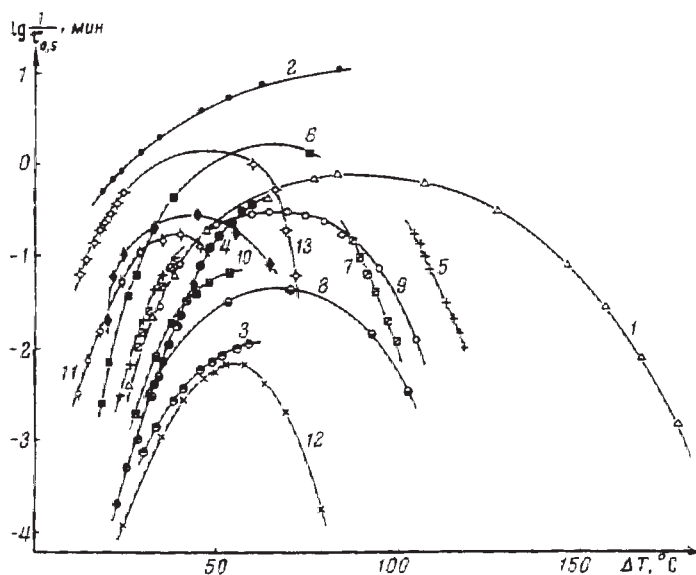


Рис. 52

Зависимость $\lg \tau_{0,5}^{-1}$ от степени переохлаждения ΔT для полимеров: полиэтилентерефталата (1), нейлона-66 (2), полистирола (3), полипропилена (4), полиуретана (гексаметилендиизоцианат-диэтиленгликоля) (5), полибутена-1 (6), полиуретана (гексаметилендиизоцианат-триэтиленгликоля) (7), полиэтиленисукцината (8), полипентена (9), гуттаперчи (10), полиэтиленадипината (11), натурального каучука (12), полидиметилсилоксана (13) [34]

Из большого числа данных, включая рис. 52, выведено универсальное соотношение между температурой максимума скорости кристаллизации и температурой плавления кристаллитов $T_{пл}$ (Ю. К. Годовский):

$$T_{кр. макс} = 0,825T_{пл}. \quad (243)$$

Из рис. 52 следует, что скорость кристаллизации полимера, включая максимальную скорость, для разных полимеров отличается на несколько порядков. Это различие обусловлено характером регулярности полимерных цепей и громоздкими боковыми группами.

К полимерам с высокой скоростью кристаллизации относятся полиэтилен, полидиметилсилоксан, нейлон-66, линейные полиуретаны и др. Малая скорость кристаллизации наблюдается у изотактического полистирола, поликарбоната и др.

В зависимости от механизма роста формируются кристаллиты различной морфологии. Общей морфологической формой кристаллитов являются *ламели*, в которых макромолекулы находятся в складчатой конформации (см. рис. 53).

На рис. 54 показано расположение осей кристаллической решетки a , b и c . Ламели, выращенные из раствора, имеют толщину 5–25 нм и длину сторон 0,1–1 мкм и 1–50 мкм.

Кристаллизацией полимера из разбавленных растворов с малой скоростью получают монокристаллы, которые имеют, как правило, форму ромбовидной полый пластины

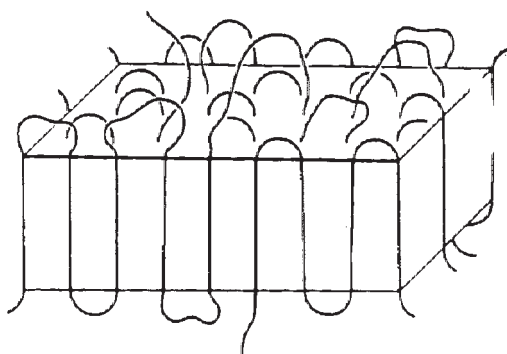


Рис. 53

Ламелярный кристаллит полимера

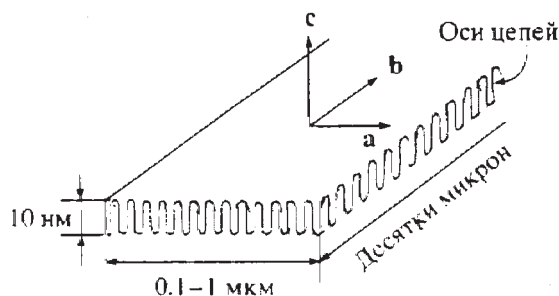


Рис. 54

Геометрические масштабы ламели полиэтилена
и направления кристаллических осей a , b , c

или пирамиды. Например, типичные монокристаллы полиэтилена формируются при кристаллизации из 0,01%-ного раствора в ксилоле при температуре 70–80°C (см. рис. 55). Толщина таких пластин или пирамид зависит от температуры кристаллизации и природы растворителя, но не зависит от ММ и концентрации полимера в растворе.

При кристаллизации полимера из расплава чаще всего образуются *сферолиты*, в которых ламели располагаются из одного центра по радиусу сферы (см. рис. 56), при этом кристаллографическая ось b направлена по радиусу сферолита, а оси a и c перпендикулярны радиальному направлению. В процессе роста сферолита ламели разветвляются наподобие дендритных структур, иногда закручиваясь вокруг своей длинной оси (см. рис. 57).

Размеры сферолитов для различных полимеров и условий кристаллизации отличаются на порядки величины: 0,1–1 000 мкм. Как правило, наблюдается линейный рост сферолитов во времени (см. рис. 50) в согласии с уравнением (222).

Обычно поляризуемость (связанная с показателем преломления) вдоль полимерной цепи отличается от поляризуемости в направлении, перпендикулярном цепи. Это приводит к тому, что показатель преломления сферолита по радиусу отличается от по-



Рис. 55
Монокристаллы полиэтилена.
Электронная микроскопия, $\times 24\,000$

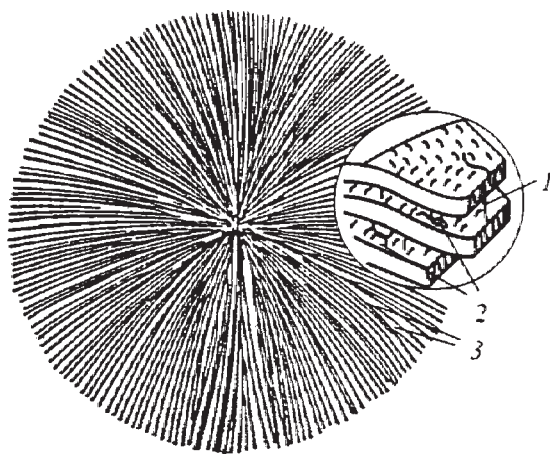


Рис. 56
Морфология сферолита полипропилена: проходная цепь (1),
межкристаллитные зацепления (2), точка разветвления ламели (3) [35]

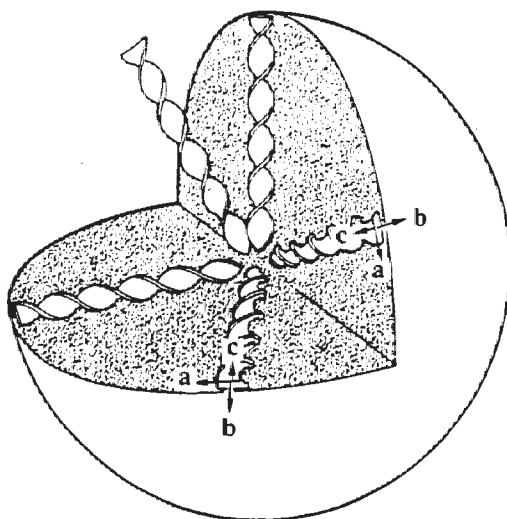


Рис. 57

Схема расположения скрученных ламелей в сферолите полипропилена [36]

казателя преломления вдоль окружностей. Если поляризуемость вдоль цепи больше, чем в перпендикулярном направлении, тогда сферолит называют *отрицательным*, в противоположном варианте — *положительным*. Такая структура объясняет так называемый *мальтийский крест* при наблюдении сферолитов в поляризационном микроскопе в скрещенных поляризаторах (см. рис. 58). Стопки ламелей образуют еще одну морфологическую форму кристаллитов полимеров — *эдриты*. В целом ряде случаев, особенно в условиях высокого давления, формируются *кристаллиты с выпрямленными цепями* (КВЦ). Такие кристаллиты образуются в образцах полимеров с относительно низкой ММ и узким ММР. В таких кристаллитах макромолекулярные цепи подстраиваются друг к другу своими концами. Кристаллиты с выпрямленными цепями получают также при полимеризации молекул мономера, образующих моно-кристалл.

Еще одной особенностью полимерных кристаллов оказывается очень широкий интервал плавления. В ряде случаев интервал плавления кристаллической фазы полимеров может составлять порядка 100° .

Как правило, кристаллы низкомолекулярных соединений имеют очень близкие значения температур кристаллизации и плавления. Понижение температуры плавления кристаллов данного типа является следствием уменьшения размеров кристаллитов, что объясняется возрастанием отношения поверхности кристаллической фазы к ее объему, т. е. увеличением общей дефектности кристаллической структуры.

В силу специфики и морфологии полимерных кристаллов некоторые участки одной макромолекулы принадлежат кристаллиту, а другие ее участки образуют нерегулярную аморфную область.

Наличие широкой области температур плавления обусловлен набором кристаллитов разной степени дефектности (см. рис. 59). При достаточно медленном нагревании

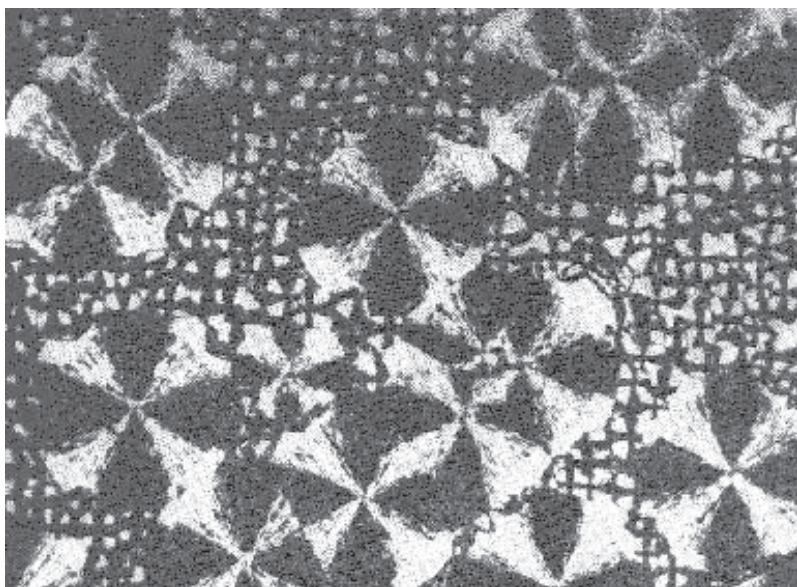


Рис. 58
Сферолитная структура кристаллического полимера, видимая
через скрещенные поляризаторы [37]

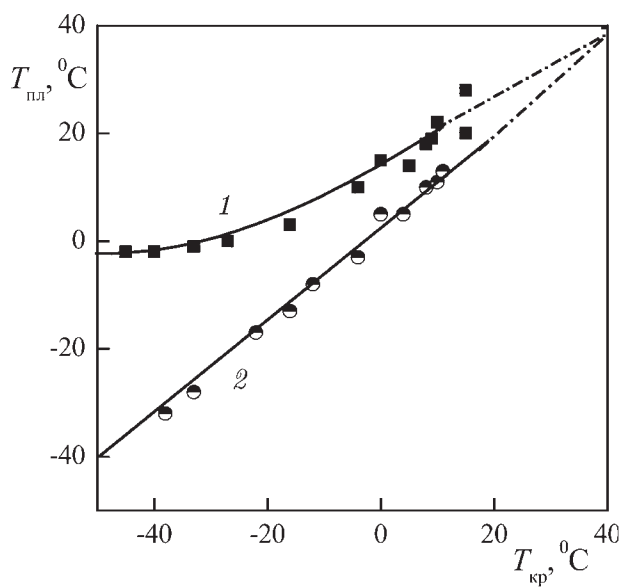


Рис. 59
Зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации натурального каучука:
1 — конец плавления $T_{пл}$; 2 — начало плавления [38]

плавление самых последних порций кристаллической фазы соответствует истинной (равновесной) температуре плавления (температуре фазового перехода первого рода) данного полимера. С термодинамической точки зрения равновесная температура плавления определяется двумя факторами: теплотой плавления ΔH и энтропией плавления ΔS , причем $T_{\text{пл}} = \Delta H / \Delta S$. По сравнению с низкомолекулярными веществами, и в частности с соответствующими мономерами, $T_{\text{пл}}$ кристаллического полимера более высока. Например, кристаллы этилена плавятся при минус 169°C , а полиэтилена — при 138°C . В этом случае теплота плавления обоих веществ, отнесенная к единице массы, отличается незначительно, а энтропия плавления кристаллического полимера гораздо меньше энтропии плавления кристаллов мономера. Это объясняется тем, что в расплаве полиэтилена число способов размещения звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ значительно меньше из-за химической связи мономерных звеньев. По этой же причине кристаллические полимеры с более жесткими молекулярными цепями имеют более высокую температуру плавления. Например, оцененная косвенными методами $T_{\text{пл}}$ кристаллов триацетата целлюлозы составляет $\sim 700^\circ\text{C}$, что, конечно, практически нереализуемо из-за деструкции молекулярных цепей при гораздо меньшей температуре. В то же время температура плавления кристаллов полиэтиленоксида близка к $67-70^\circ\text{C}$.

Истинная (равновесная) температура кристаллизации может быть также определена по экстраполяции экспериментально найденной прямой $T_{\text{пл}}$ (эксп.) в зависимости от температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$ до точки пересечения с прямой $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$ (рис. 60).

Как и в случае низкомолекулярных соединений в полимерных кристаллах наблюдается очень интересное явление — *рекристаллизация*, которую называют также *отжигом*. При температурах, очень близких к $T_{\text{пл}}$, удельный объем кристаллическо-

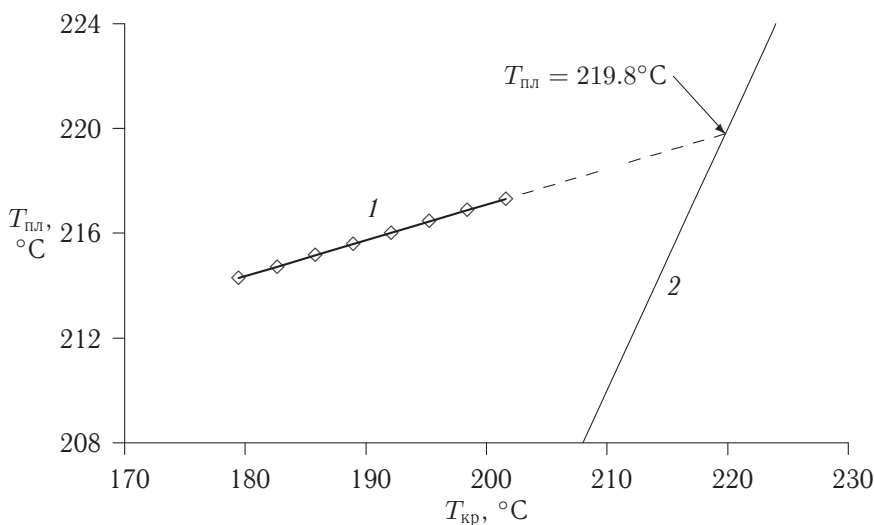


Рис. 60

Зависимость температуры плавления $T_{\text{пл}}$ от температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$ для образцов политрифторхлорэтилена (1); $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$ (2) [39]

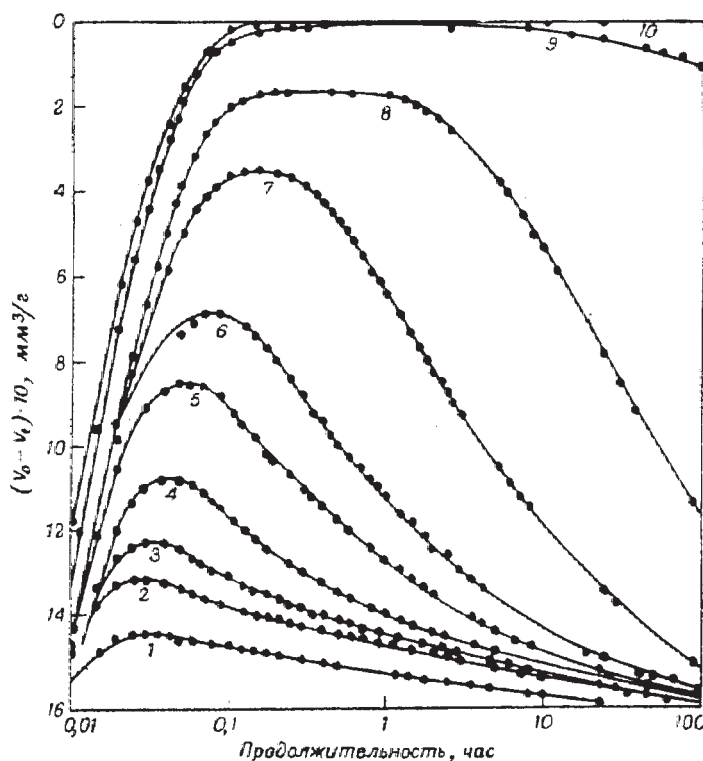


Рис. 61

Отжиг кристаллитов полиэтилена при температурах 115 (1), 120 (2), 124 (3), 127 (4), 129 (5), 139 (6), 131 (7), 132 (8), 133 (9) и 135°C (10). $T_{пл} = 138^\circ\text{C}$ [40]

го образца увеличивается в течение некоторого времени (происходит плавление), а затем начинается обратный процесс — уменьшение удельного объема, как при кристаллизации (рис. 61).

В некоторых случаях конечное значение объема достигает меньших значений, чем удельный объем закристаллизованного образца (h_∞) — кривые 1 и 2 на рис. 61, т. е. в результате рекристаллизации получают более совершенные кристаллиты — с более высокой температурой плавления.

Наиболее эффективно явление отжига проявляется при резком охлаждении расплава полимера, что часто называют *закалкой*. Резкое охлаждение расплава приводит к переходу полимера в стеклообразное состояние или к неполной кристаллизации с образованием дефектных кристаллических структур. Повышение температуры (но не выше равновесной $T_{пл}$) приводит к плавлению этих несовершенных кристаллитов и к *одновременному* образованию более совершенных кристаллитов.

Часто именно в условиях рекристаллизации (отжига) при температуре, немного меньшей равновесной температуры плавления, можно получить наиболее совершенные кристаллические структуры с равновесной температурой плавления. Кристаллические области в образце полимера играют роль армирующей структуры, поэтому

у закристаллизованных образцов повышаются модуль упругости, прочность (пример см. гл. 6).

Другой особенностью кристаллизации полимеров является значительная интенсификация процесса кристаллизации при растяжении образца или, в общем случае, при наложении каких-либо механических возмущений, например, при перемешивании раствора кристаллизующегося полимера (эта тема будет более подробно обсуждена в гл. 6).

5.4.2. Система полимер + низкомолекулярная жидкость

В присутствии второго компонента — низкомолекулярной жидкости (НЖ) — изменяется скорость зародышеобразования v_n и скорость роста кристаллитов G , хотя характер температурной зависимости $v_n = v_n(T)$ и $G = G(T)$ остается тем же самым. На рис. 62 показана температурная зависимость $G = G(T)$ в системе П+НЖ согласно теории Лауритцена—Хоффмана—Манделькерна, а на рис. 63 — экспериментальные значения скорости роста сферолитов G в системе изотактический полистирол + бензофенон.

Согласно теории, при $T = T_{\text{пл}}$ $G = 0$, поэтому по экстраполяции правой ветви кривых $G = G(T)$ к $G \rightarrow 0$ можно определить $T_{\text{пл}}$. На рис. 64 сопоставлены полученные таким образом $T_{\text{пл}}$ по теоретическим (рис. 62) и экспериментальным (см. рис. 63) кривым. Как видно, согласие оказалось очень хорошим.

Таким образом, при добавлении к полимеру НЖ (растворителя) происходит понижение (депрессия) температуры плавления. Влияние термодинамического качества растворителя на величину депрессии $T_{\text{пл}}$ рассматривается в приближении теории Флори—Хаггинса.

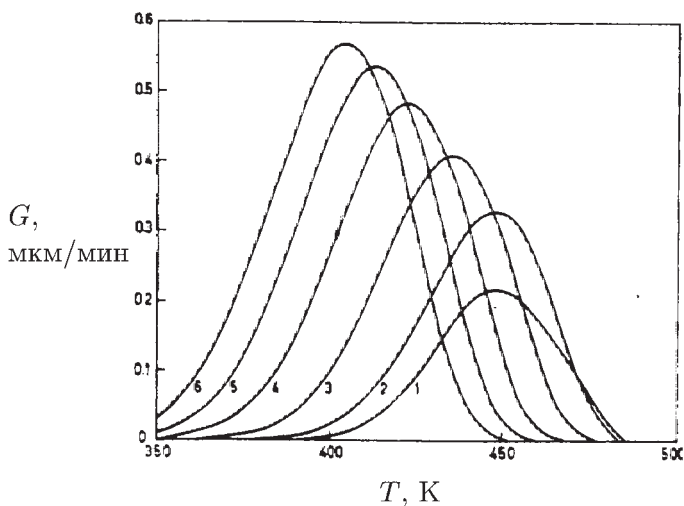


Рис. 62

Температурная зависимость скорости роста сферолитов в системе полимер + низкомолекулярная жидкость согласно теории Лауритцена—Хоффмана—Манделькерна. Объемная концентрация полимера v_2 : 1,0 (1), 0,98 (2), 0,91 (3), 0,833 (4), 0,77 (5) и 0,714 (6) [41]

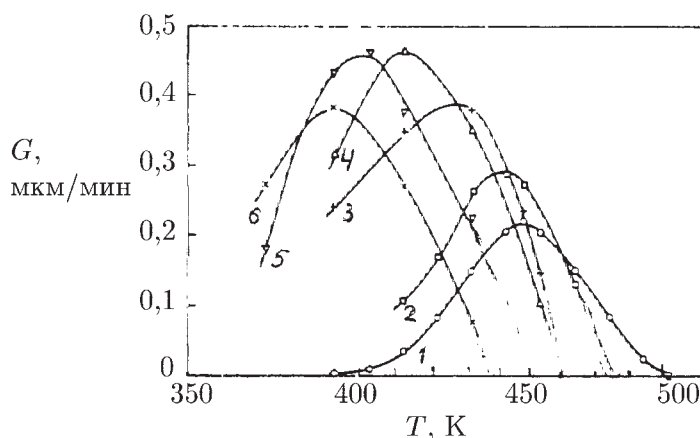


Рис. 63

Температурная зависимость линейного роста сферолитов в системе изотактический полистирол + бензофенон. Номера кривых соответствуют их обозначению на рис. 62 [41]

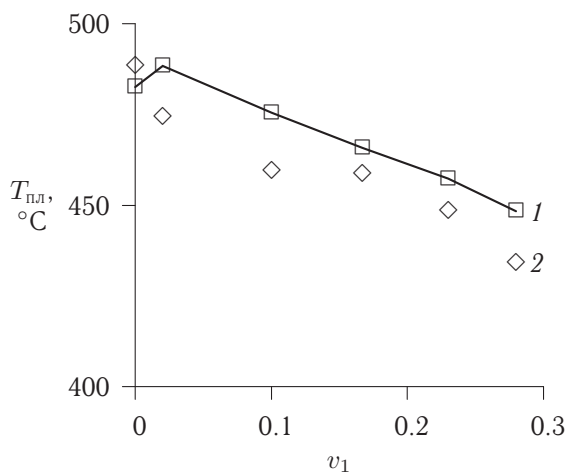


Рис. 64

Температура плавления по экстраполяции правых ветвей скорости роста $G \rightarrow 0$ (рис. 62 и 63) согласно теории (1) (данные рис. 62) и эксперименту (2) (данные рис. 63) в зависимости от содержания растворителя

Если в системе П+НЖ при некоторой температуре T_1 химический потенциал смешения полимера в растворе на моль мономерных звеньев $\Delta\mu_{2p}$ при концентрации $v_2 = v_2^*$ оказывается равным разности химических потенциалов полимера в кристаллической и аморфной фазах $\Delta\mu_{2k}$, тогда в равновесии находятся две фазы: раствор полимера концентрации $v_2 = v_2^*$ и кристаллы полимера (см. рис. 65).

Запишем условие равенства химических потенциалов полимера в растворе и в кристаллическом состоянии в расчете на моль мономерных звеньев, так как в процессе

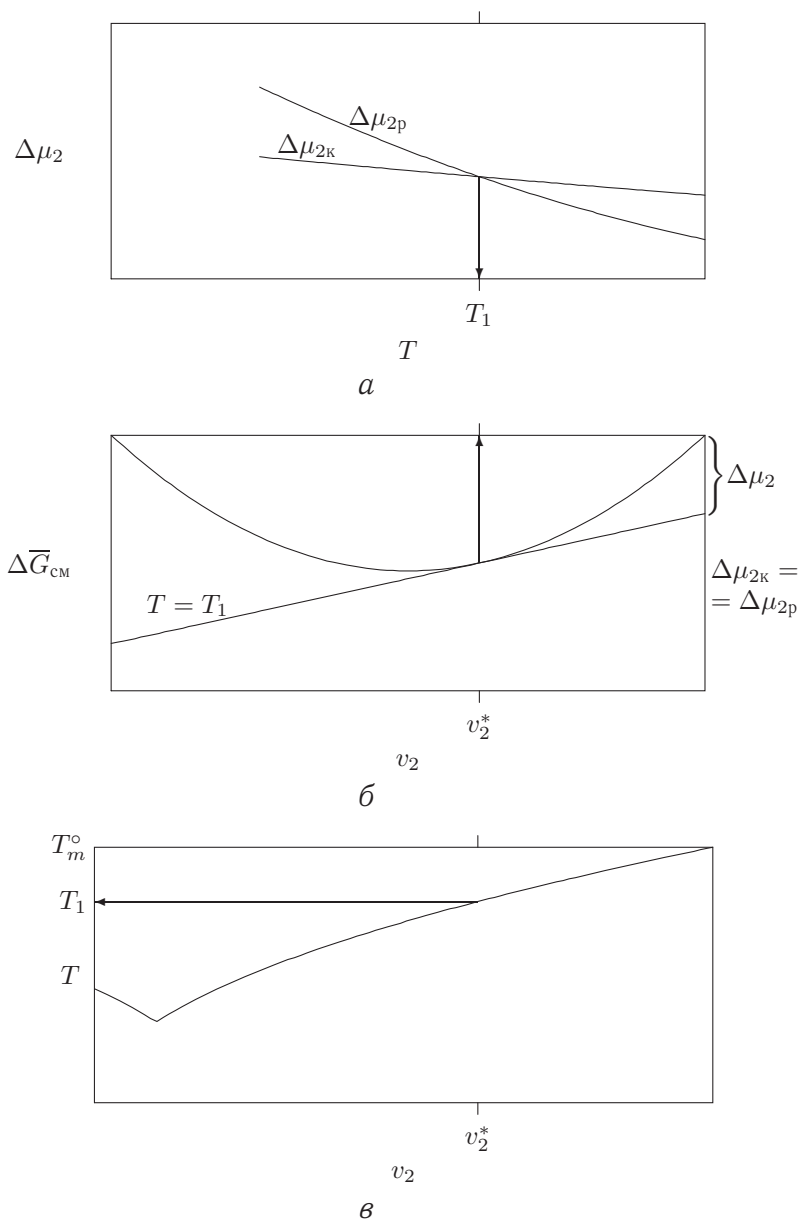


Рис. 65
Равновесие кристалл—раствор

кристаллизации мономерное звено играет роль структурного элемента:

$$\Delta\mu_{2p} = \Delta\mu_{2k}. \quad (244)$$

Здесь $\Delta\mu_{2p} = (\mu_2 - \mu_{02})/p = \Delta\mu_2/p$; $\Delta\mu_{2k} = \mu_{2k} - \mu'_{02}$; μ_{2k} — химический потенциал полимера в кристаллическом состоянии на моль мономерных звеньев; μ'_{02} — химический потенциал полимера в аморфном состоянии на моль мономерных звеньев; $\Delta\mu_2$ — химический потенциал смешения полимера в приближении среднего поля (165); p — степень полимеризации, которая по решеточной модели равна $\bar{V}_{01}z/\bar{V}_{02m}$, где \bar{V}_{02m} — мольный объем мономерного звена (см. (123)). Тогда

$$\Delta\mu_{2p} = \frac{RT\bar{V}_{02m}}{\bar{V}_{01}} \left[\frac{\ln v_2}{z} - \left(1 - \frac{1}{z}\right)(1 - v_2) + \chi_1(1 - v_2)^2 \right], \quad (245)$$

а в приближении $z \rightarrow \infty$

$$\Delta\mu_{2p} = \frac{RT\bar{V}_{02m}}{\bar{V}_{01}} \left[-(1 - v_2) + \chi_1(1 - v_2)^2 \right]. \quad (246)$$

По условию обратимости процессов кристаллизации-плавления

$$\Delta\mu_{2k} = -\Delta\mu_{2пл}, \quad (247)$$

а $\Delta\mu_{2пл} = \Delta\bar{G}_{2пл} = \Delta\bar{H}_{2пл} - T\Delta\bar{S}_{2пл}$.

При температуре фазового перехода 1-го рода полимера в конденсированном состоянии T заменяем на $T_{пл}^\circ$:

$$\Delta\bar{G}_{2пл} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta\bar{H}_{2пл} - T_{пл}^\circ \Delta\bar{S}_{2пл} = 0, \quad \text{а} \quad T_{пл}^\circ = \frac{\Delta\bar{H}_{2пл}}{\Delta\bar{S}_{2пл}}. \quad (248)$$

В растворе и при любой другой температуре T

$$\Delta\mu_{2пл} = \Delta\bar{H}_{2пл} - T\Delta\bar{S}_{2пл} = \Delta\bar{H}_{2пл} \left(1 - \frac{T\Delta\bar{S}_{2пл}}{\Delta\bar{H}_{2пл}}\right) = \Delta\bar{H}_{2пл} \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^\circ}\right). \quad (249)$$

Из (244) и (247) следует

$$\Delta\mu_{2p} = -\Delta\mu_{2пл} = -\Delta\bar{H}_{2пл} \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^\circ}\right),$$

а принимая во внимание (246), получаем

$$\begin{aligned} RT \frac{\bar{V}_{02m}}{\bar{V}_{01}} \left[-(1 - v_2) + \chi_1(1 - v_2)^2 \right] &= \\ &= -\Delta\bar{H}_{2пл} \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^\circ}\right) = -\Delta\bar{H}_{2пл} T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}^\circ} \right). \end{aligned} \quad (250)$$

В (250) T представляет собой температуру плавления $T_{пл}$ кристаллов полимера в растворе с концентрацией полимера v_2 и поэтому

$$\frac{R\bar{V}_{02m}}{\Delta\bar{H}_{2пл}\bar{V}_{01}} \left[(1 - v_2) - \chi_1(1 - v_2)^2 \right] = \frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^\circ},$$

или

$$\frac{1}{v_1} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\circ}} \right) = \frac{R\bar{V}_{02m}}{\Delta\bar{H}_{2\text{пл}}\bar{V}_{01}} - \frac{R\bar{V}_{02m}}{\Delta\bar{H}_{2\text{пл}}\bar{V}_{01}} \chi_1 v_1. \quad (251)$$

Согласно (251), чем лучше растворитель — меньше χ_1 (рис. 66), тем больше депрессия температуры плавления кристаллитов, сформированных из раствора. Построение

$$\frac{1}{v_1} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\circ}} \right) \quad \text{vs} \quad v_1$$

есть прямая, отсекающая на оси ординат величину, из которой можно вычислить мольную энтальпию плавления на мономерное звено $\Delta\bar{H}_{2\text{пл}}$. Из тангенса угла наклона прямой вычисляется параметр взаимодействия χ_1 . Для примера приведен рис. 67.

В указанных выше вариантах растворитель играет роль разбавителя кристаллизующихся структурных элементов. Однако известны системы П+НЖ, в которых фор-

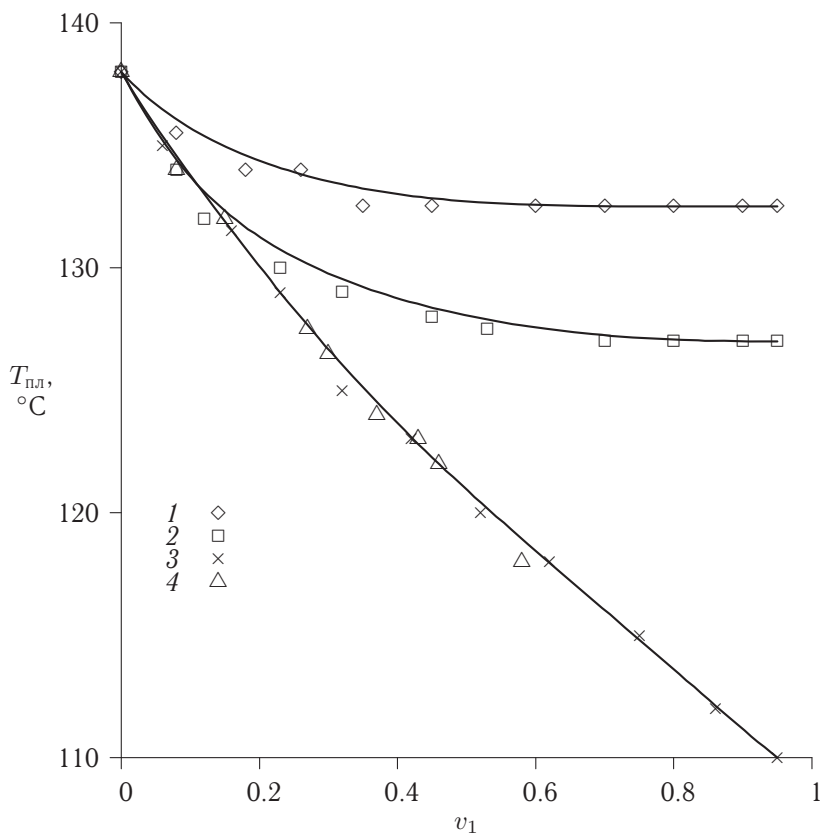


Рис. 66

Зависимость температуры плавления полиэтилена от объемной доли растворителя v_1 : н-бутилфталата (1), нитротолуола (2), хлорнафталина (3), тетралина (4) [42]

$$[(1/T_{\text{пл}} - 1/T_{\text{пл}}^0)/\nu_1] \cdot 10^3$$

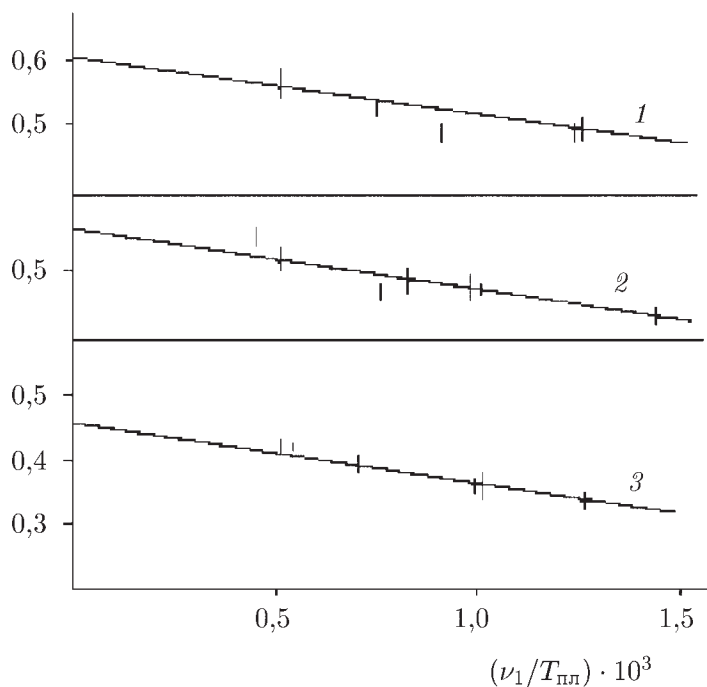


Рис. 67

Построение (251) для натурального каучука в присутствии декана (1), тетрадекана (2), метилолеата (3) [43]

мируется кристаллическая решетка с участием молекул растворителя. Например, в системе полифениленоксид + толуол в кристаллической фазе на 8 мономерных звеньев приходится 4 молекулы толуола, т. е. образуется структура *кристаллосольвата*. Полиоктаметилендибензимидазол (ПОМБИ) вообще не кристаллизуется в отсутствие растворителя, а в системе ПОМБИ + НЖ кристаллизация происходит в некоторой области концентрации полимера с образованием кристаллической решетки, характерной для каждой пары ПОМБИ + НЖ.

Для некоторых систем П + НЖ растворитель может быть настолько плохим, что в некоторой области диаграммы состояния происходит фазовое разделение типа жидкость-жидкость. Примеры сосуществования на диаграмме состояния областей фазового разделения типа жидкость-жидкость и жидкость-кристалл представлены на рис. 68. Особенность диаграммы состояния состоит в том, что при температуре $T_{\text{тр}}$ в конфигуративной точке между левой стороной бинадали и $\nu_2 = 1$ в равновесии находятся три фазы: две жидкие и кристаллический полимер.

Для изучения фазового разделения типа жидкость-кристалл применяют традиционные методы исследования кристаллических структур: рентгеноструктурный анализ,

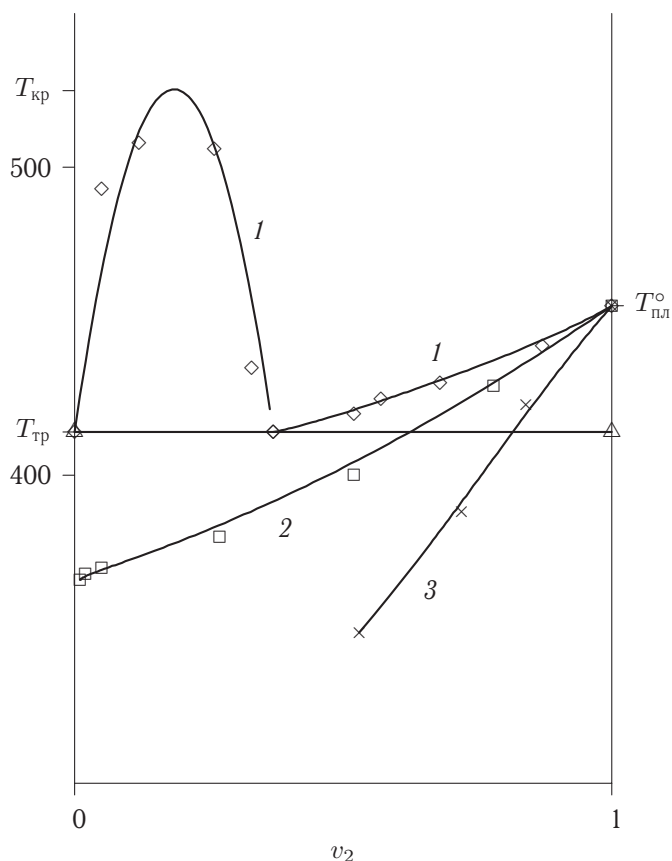


Рис. 68

Диаграмма состояния системы поли(N,N' -себацилпиперазин) (ПСП) + дифениловый эфир (1); ПСП + *о*-динитротолуол (2); ПСП + *м*-крезол (3). По оси ординат — температура в К [44]

электронографию, термический анализ, электронную микроскопию, денситометрию. Большинство методов исследования кристаллической фазы основано на существенном структурном различии аморфной и кристаллической фаз. Однако в случае полимерных систем эти различия могут оказаться недостаточными для эффективного применения классических методов, поскольку полимерные кристаллы в значительной степени менее совершенны, чем кристаллы низкомолекулярных соединений.

С другой стороны, в силу релаксационных эффектов аморфная фаза может не показывать полностью бесструктурной морфологии. Кроме того, специфика релаксационно-кинетических процессов перестройки в полимерных системах приводит к существенному замедлению фазового разделения уже на первых стадиях процесса и структура системы «замораживается» на достаточно большой промежуток времени в коллоидно-дисперсном состоянии. Полная конверсия кристаллической фазы полимера невозможна и по чисто термодинамическим причинам.

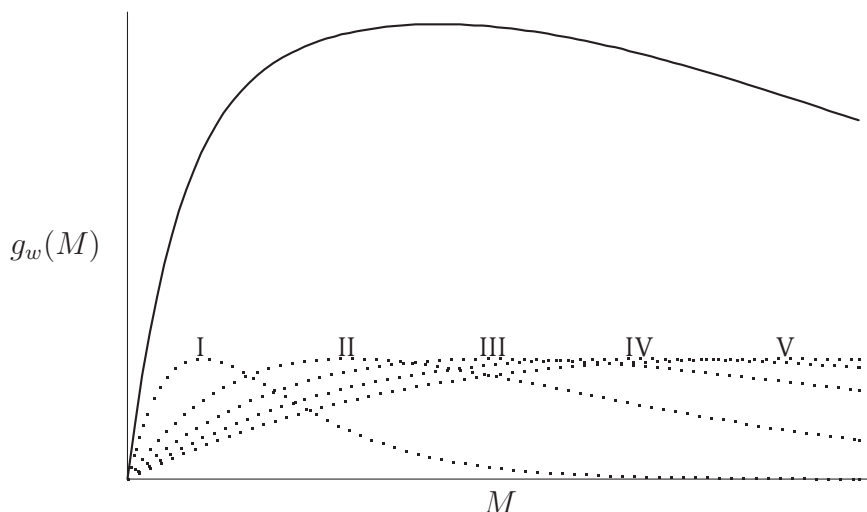


Рис. 69

Реальное фракционирование

точку (ВКТС или НКТС). Спинодаль имеет ключевое значение для описания механизма кинетики фазового разделения типа жидкость-жидкость.

Из термодинамики смесей следует, что условием устойчивости однофазного состояния двухкомпонентной системы при постоянных температуре и давлении служит неравенство $(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T} < 0$ и эквивалентные ему $((\partial\mu_2/\partial x_2)_{P,T} > 0$ и т. п.). Выполнение обратного неравенства $(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T} > 0$ и др. говорит о потере устойчивости, а равенства $(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T} = 0$, $(\partial\mu_2/\partial x_2)_{P,T} = 0$ и др. определяют границу устойчивости — спинодаль, где x_i — мольные доли компонентов.

Таким образом, производные $(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T}$ и др. имеют ключевое значение в термодинамике смесей, особенно для кинетики фазового разделения типа жидкость-жидкость. Естественно, что эти производные имеют исключительно важное значение для тех свойств растворов, аналитические выражения которых включают эти производные. В выражении для интенсивности рассеянного излучения I производная $(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T}$ стоит в знаменателе, а для коэффициента диффузии D — в числителе, поэтому вблизи границы устойчивости (спинодали) $I \rightarrow \infty$ и $D \rightarrow 0$, что и характеризует комплекс явлений, называемых критическими — *критическая опалесценция* и *критическое замедление*. Так как $D \sim -(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T}$, то в конфигуративных точках вне спинодали $D > 0$, а внутри спинодали $D < 0$. Обратная величина $(\partial\mu_1/\partial x_2)_{P,T}^{-1}$ определяет уровень флуктуаций концентрации в области однофазного состояния смеси (растворов). Из этого следует, что уровень флуктуаций концентрации увеличивается по мере приближения конфигуративной точки к спинодали. Для проявления свойств растворов важен не только уровень (масштаб и амплитуда) флуктуаций концентрации, но и их динамика: время возникновения и исчезновения в некоторой локальной области. Согласно принципу Онсагера, рассасывание спонтанно возникающих флуктуаций концентрации Δx_2^2 следует законам макрофизики, в данном случае

первому и второму законам Фика:

$$\vec{L} = -D \frac{d\Delta x_2}{dz}; \quad \frac{\partial \Delta x_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta x_2}{\partial z^2}.$$

В этом заключается смысл критического замедления: вблизи спинодали ($D \approx 0$) возникшие флуктуации не рассасываются, имитируя существование «устойчивого» коллоидного раствора (эмульсии и т. п.). Следствием критического замедления является необходимость очень большого времени для установления термодинамического равновесия при перемещении конфигуративной точки вблизи спинодали.

В конфигуративных точках между бинодалью и спинодалью система находится в *метастабильном состоянии*. Если конфигуративная точка переведена из области однофазного состояния бинарной системы в метастабильную область при некоторой температуре T^* , то система устойчива относительно малых флуктуаций концентраций (по масштабу и амплитуде) и неустойчива относительно больших флуктуаций концентрации. Поэтому система сохраняет морфологию исходного состояния (раствора) в течение *индукционного периода* τ (времени ожидания большой флуктуации), а затем начинается процесс фазового разделения по механизму *зародышеобразования (нуклеации) и диффузионно-контролируемого роста*. В этом случае морфология системы представляет собой совокупность шарообразных частиц, размеры которых увеличиваются во времени. Шарообразная форма обусловлена действием сил поверхностного натяжения (см. рис. 70). После возникновения большой флуктуации — области повышенной концентрации второго компонента (частицы с размером больше размера критического зародыша) — ближайшее окружение этой частицы обедняется вторым компонентом и возникает градиент концентрации в направлении «от частицы» к матрице раствора. Так как в этой области диаграммы состояния $D > 0$, то транспорт молекул второго компонента вследствие диффузии происходит в направлении «к частице», доставляя материал для роста частиц. Отсюда смысл термина: зародышеобразование и диффузионно-контролируемый рост частиц новой фазы.

Процесс разделения завершается установлением двух жидких фаз (растворов) с концентрациями v_{2I} и v_{2II} , отвечающими пересечению изотермы T^* с бинодальной кривой.

Внутри спинодали система *абсолютно неустойчива* относительно флуктуаций концентрации любого размера. Если конфигуративная точка попадает в область внутри спинодали при той же температуре T^* , то в системе мгновенно начинает происходить процесс фазового разделения по *спинодальному механизму*. Специфика этого механизма заключается в том, что происходит транспорт молекул второго компонента из областей, обедненных им из-за флуктуаций концентрации, в области, им обогащенные ($D < 0$!). В результате более контрастно проявляется морфология исходного раствора, в котором происходили флуктуации концентрации. В силу случайного характера флуктуаций концентрации в системе возникает характерная морфология взаимосвязанных областей различной формы и размеров (рис. 70), которая видоизменяется (укрупняется) во времени до установления равновесного состояния двух жидких фаз (растворов) с теми же самыми v_{2I} и v_{2II} , определяемыми пересечением изотермы T^* с бинодальной кривой.

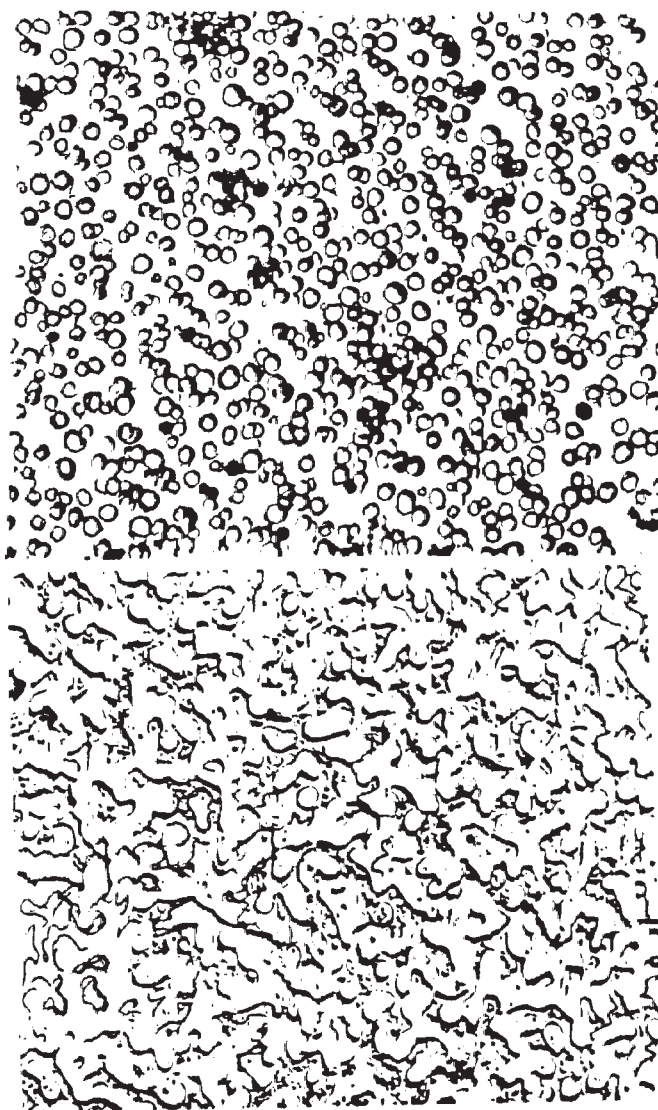


Рис. 70

Морфология системы при фазовом разделении типа жидкость–жидкость по механизму нуклеации и диффузионно-контролируемого роста (вверху) и по спиновальному механизму (внизу) [45]

Таким образом, для равновесного состояния не имеет значения, в каком именно месте располагается конфигуративная точка на отрезке изотермы T^* между двумя точками бинодали. А для механизма кинетики фазового разделения имеет принципиально важное значение, располагается ли конфигуративная точка между двумя точками спинодали (спиновальное разделение) или между точками бинодали и спинодали (механизм зародышеобразования и диффузионно-контролируемого роста).

Если систему, разделяющуюся по двум этим механизмам, *закалить* (например, резким понижением температуры, что вызывает резкое увеличение вязкости и замедление подвижности молекул), то получим материал с существенно разной морфологией и соответственно существенно разными физико-механическими (вообще – эксплуатационными) свойствами, что и используется в материаловедении.

Например, если композиции для получения неорганических стекол, разделяющиеся по механизму спиновального разделения, закалить, а потом выщелачиванием растворить и удалить одну из фаз, то получают порообразные стекла, которые применяются для фильтрации и других целей. Регулируя время (и другие условия) разделения, можно получать поры в стекле разного размера (см. рис. 70).

Уже из приведенных выше соображений следует, что научной базой современного материаловедения служит триада: термодинамика многокомпонентных многофазных систем, кинетика и морфология, что показано на рис. 71.

Дальнейшее обсуждение продолжим на сравнении систем с низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями.

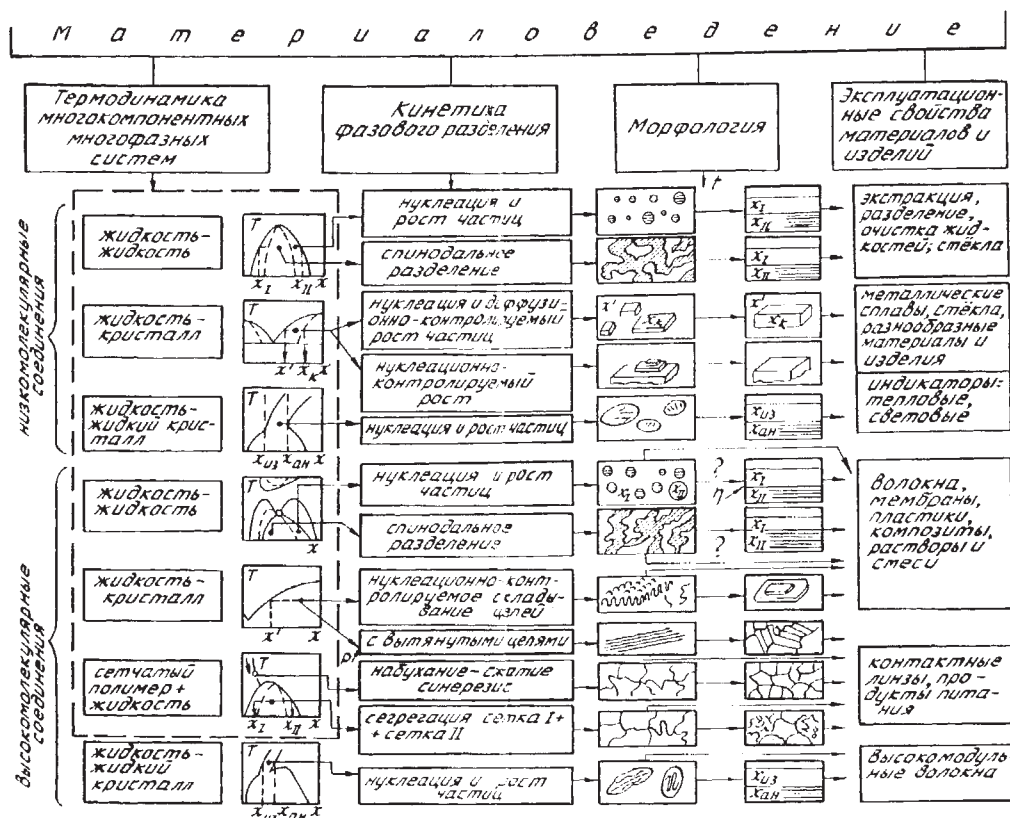


Рис. 71

Схема современного материаловедения

К настоящему времени в материаловедении низкомолекулярных соединений достигнуты выдающиеся результаты: создание материалов и изделий с широким диапазоном свойств из металлов, стекол, жидкостей, жидких кристаллов и т.д. В этом отношении полимерное материаловедение еще отстает, что объясняется молодостью полимерной науки и технологии, а также значительными принципиальными трудностями реализации упомянутой триады: термодинамика — кинетика — морфология.

Эксплуатация и исследование структуры металлов и стекол низкомолекулярных соединений происходит в условиях громадного переохлаждения и закалки, в результате чего структура систем практически не меняется во времени, что, помимо вопросов эксплуатации, обеспечивает комфортные условия их всестороннего изучения. Смеси низкомолекулярных соединений характеризуются многообразием фаз, что находит отражение в довольно сложных диаграммах состояния. Однако в силу своего четкого морфологического отличия фазы поддаются исчерпывающему анализу с помощью комплекса чувствительных и информативных инструментальных методов: рентгеноструктурного анализа, электронографии, дифференциально-термического анализа и др., что в конечном счете привело к накоплению богатейшей информации типа структура—свойства и к эффективным методам регулирования эксплуатационных свойств материалов и изделий.

В системах с полимерами большая молекулярная масса и цепное строение макромолекул, полимолекулярность (многокомпонентность даже индивидуального полимерного вещества!), большая разница в размерах молекул в смесях с низкомолекулярными соединениями находит свое отражение в термодинамике (диаграммах состояния).

В то же время в термодинамике (диаграммах состояния) низко- и высокомолекулярных соединений обнаруживаются и большие аналогии (см. рис. 71). Пожалуй, специфичными только для полимерного мира оказываются системы с сетчатым полимером. Тем не менее именно с ними связано становление и развитие полимерного материаловедения: производство резин, контактных линз, продуктов питания и др.

Наибольшие отличия между системами с низко- и высокомолекулярными соединениями наблюдаются, конечно, в кинетике фазового разделения и, как следствие, в морфологии полимерных систем. В силу значительных кинетических затруднений процесс фазового разделения в полимерных смесях, даже в присутствии низкомолекулярных соединений, замедляется уже на начальных стадиях: на коллоидно-дисперсном уровне частиц (структур) новой фазы. Таким образом, независимо от природы фазового разделения (к примеру, жидкость—жидкость или жидкость—кристалл) система на долгое время оказывается гетерогенной, не показывая явно отличительных признаков морфологии равновесного состояния. На схеме (рис. 71) это обстоятельство отмечено знаком вопроса.

Конфигуративная точка, отвечающая условиям эксплуатации и исследования, не находится в области больших переохлаждений и закалки, а чаще всего располагается вблизи или даже внутри области фазового разделения, обуславливая изменения морфологии во времени, иногда именуемое в технологической и эксплуатационной практике «старением», «созреванием», «структурообразованием» и т.д.

Эксплуатация полимерных систем часто происходит в условиях наложения гидродинамического поля, что существенно меняет термодинамику (диаграмму состояния) системы. Гидродинамическое поле оказывает кардинальное влияние на термодинами-

ку и кинетику фазового разделения именно в случае полимерных систем, так как под действием механического поля значительно изменяется структура (конформация) макромолекул (см. гл. 6). В силу цепного строения макромолекул кристаллизующиеся полимеры не образуют совершенных кристаллических форм и не показывают многообразия модификаций. Для многих систем П + НЖ на диаграмме состояния отсутствует солидус.

С другой стороны, именно в силу кинетической заторможенности аморфные полимеры не достигают, как правило, термодинамически равновесного бесструктурного состояния, и в образцах полимеров обнаруживаются области упорядоченности той или иной степени порядка и протяженности. Вследствие этого может оказаться, что удаленные по термодинамически-морфологической шкале системы (кристаллы и жидкости) незначительно отличаются по своей фактической морфологии, экспериментально регистрируемой традиционными методами. Такая стертость морфологических форм, кинетическая заторможенность фазовых превращений на коллоидном уровне дисперсности создают принципиальные трудности фазового анализа полимерных систем, в результате чего традиционные методы фазового анализа могут оказаться нечувствительными и (или) неспецифичными.

В силу перечисленных особенностей корректные фазовые диаграммы полимерных систем типа жидкость–жидкость получены для очень ограниченного числа систем (не больше 10). К примеру, бинадали, приведенные на рис. 25, были получены на специально сконструированном рефрактометре, в котором кювета с 1 мл раствора термостатировалась с точностью $\pm 0,001^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней. При небольшом изменении температуры равновесие достигалось в течение 24 часов.

В смесях низкомолекулярных соединений фазовые границы получают двумя способами. Термостатированием при заданной температуре достигают равновесия двух фаз, в которых концентрацию одного из компонентов определяют любым методом, чаще всего рефрактометрическим. Часто применяют так называемый политермический способ, когда конфигуративную точку при заданном составе перемещают изменением температуры до появления критической опалесценции. Из-за небольшой разницы в размерах молекул двух компонентов в смесях низкомолекулярных соединений бинадаль и спинодаль располагаются по температурной шкале очень близко (десятые и сотые доли градуса).

Хотя максимум интенсивности рассеянного света находится на спинодали, эта температура в пределах обычных традиционных экспериментов совпадает с температурой бинадали. Вся область критической опалесценции по температурной шкале очень узка (десятые—сотые доли градуса), и эффект помутнения смеси настолько значителен, что не имеет большого значения способ регистрации температуры — визуальный, инструментальный и т. д.

В полимерных системах из-за большой разницы в размерах молекул смеси расстояние между бинадалью и спинодалью по температурной шкале возрастает до десяти и более градусов. Увеличивается область метастабильного состояния. Возникают и другие трудности принципиального характера (критическое замедление, большой уровень мутности растворов в области до бинадали из-за большой молекулярной массы полимера и т. д.). Поэтому способ построения бинадалей «по помутнению» для полимерных

систем совершенно неприемлем, хотя существующие атласы и базы данных состоят в большинстве своем из бинодалей, полученных именно таким способом.

Несмотря на принципиальные трудности фазового анализа полимерных систем, прогресса в полимерном материаловедении следует ожидать только на пути развития классической триады: термодинамика – кинетика – морфология. Поэтому для полимерных систем необходима разработка новых подходов и экспериментальных методов, обеспечивающих фазовый анализ на начальных стадиях фазового разделения: на коллоидно-дисперсном уровне организации системы.

В заключение можно опять пожелать читателю продолжить свое образование на следующем организационно-методическом уровне, где его ждет увлекательнейшее и чрезвычайно полезное занятие как для него самого, так и для развития науки и промышленности страны.

ЗАДАЧИ К ГЛАВАМ 4 И 5

Задача 1. Вывести уравнение Флори–Фокса, позволяющее определять параметр жесткости цепи K_θ по измерениям $[\eta]$ в хорошем растворителе:

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_\theta^{2/3} + 2c_m \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) K_\theta^{5/3} \frac{M}{[\eta]}.$$

Задача 2. Найти аналитический вид химического потенциала смешения полимера по теории Флори–Хаггинса (первое приближение) с $\Delta G_{\text{см}} = RT(n_1 \ln \nu_1 + n_2 \ln \nu_2 + \chi_1 n_1 \nu_2)$.

Задача 3. Вычислить коэффициент набухания макромолекул с массой $1 \cdot 10^5$ в растворе двух растворителей, для которых параметры уравнения Куна–Марка–Хаувинка: $K = 1,6 \cdot 10^{-3}$; $a = 0,5$ и $K = 2,0 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,7$ (размерность $[\eta]$ в дл/г).

Задача 4. Рассчитать невозмущенные размеры макромолекул $(\overline{h_\theta^2})^{1/2}$ (в ангстремах) для полимера с молярной массой $3 \cdot 10^5$ г/моль, с предельным числом вязкости в некотором растворителе 0,25 дл/г и показателем степени в уравнении Куна–Марка–Хаувинка $a = 0,5$.

Задача 5. Показать, что в формулах (5.100) и (5.104, 5.105) представлена одна и та же зависимость коэффициента разбухания молекулярного клубка от жесткости полимерной цепи.

Задача 6. В теории Флори–Хаггинса выразить химический потенциал смешения $\Delta \mu_i$ через средний мольный гиббсовский потенциал смешения $\Delta \overline{G}_{\text{см}}$ [Ш].

Задача 7. Вывести уравнение бинодали для смеси двух полимеров [Ш].

Задача 8. Найти соотношение между показателем степени в уравнении Куна–Марка–Хаувинка a и b из уравнения $D = K_D M^{-b}$, где для коэффициента диффузии D справедливо соотношение Эйнштейна

$$D = P \frac{kT}{(\overline{h^2})^{1/2}}.$$

Задача 9. Найти аналитическую связь между параметрами жесткости σ и K_θ в общем виде (а) и для полимеров винилового ряда (б), для которых

$$\overline{h_{\text{св.в}}^2} = 3,08 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{1/2} 10^{-8}, \text{ см.}$$

Задача 10. Определить σ по $[\eta]_\theta$.

Задача 11. Определить молекулярную массу и размеры макромолекул полимера, для которого в растворе в некотором растворителе $[\eta] = 1,2$ дл/г, а $[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{0,8}$.

Задача 12. Определить число сегментов N в макромолекуле, если молярная масса $8 \cdot 10^4$ г/моль, предельное число вязкости в θ -растворителе $[\eta]_\theta = 0,3$ дл/г. Длина сегмента Куна $A = 10 \text{ \AA}$, постоянная Флори $\Phi = 2,86 \cdot 10^{21} \text{ моль}^{-1}$.

ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА

6.1. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Наиболее характерным свойством полимерных тел является высокоэластичность, которая относится к структурно-механическим свойствам материалов. Для рассмотрения этого и других свойств полимеров целесообразно вначале представить общие структурно-механические свойства материалов. *Структурно-механические*, или *реологические*, свойства материалов (тел) подразделяются на:

- существенные реологические свойства;
- технологические свойства.

К *существенным* реологическим свойствам относятся фундаментальные и сложные.

Фундаментальные свойства представлены упругостью, вязкостью и пластичностью. Им соответствуют идеальное твердое тело (или тело Гука) (Н), жидкость и пластическое тело Сент-Венана (StV). Различают идеальную жидкость (тело Ньютона, или ньютоновскую жидкость) (N), структурированную и дилатантную жидкости.

Сложными свойствами обладают системы, представляющие комбинацию из элементов с фундаментальными свойствами: вязкоупругость: последовательное соединение элементов — тело Максвелла (М), параллельное соединение элементов — тело Кельвина (К); вязко-упруго-пластичность (тело Бингама) и др.

Совокупность систем, состоящих из двух и более элементов с фундаментальными свойствами, образует *реологическое древо*.

К технологическим относятся свойства, важные в технологическом или эксплуатационном отношении, которые не удается моделировать комбинацией фундаментальных свойств.

В тех или иных производствах находят способ характеристики таких свойств. Однако их теоретико-фундаментальная интерпретация существенно затруднена, поэтому весьма ограничены возможности их целенаправленного изменения. К таким свойствам относятся ковкость, клейкость, прядомость и др.

Перечисленные реологические свойства представлены на рис. 1.

6.1.1. Фундаментальные свойства

Упругость

Разместим тело в виде прямоугольного параллелепипеда в декартовой системе координат так, чтобы координатные оси совпали с ребрами параллелепипеда (рис. 2).

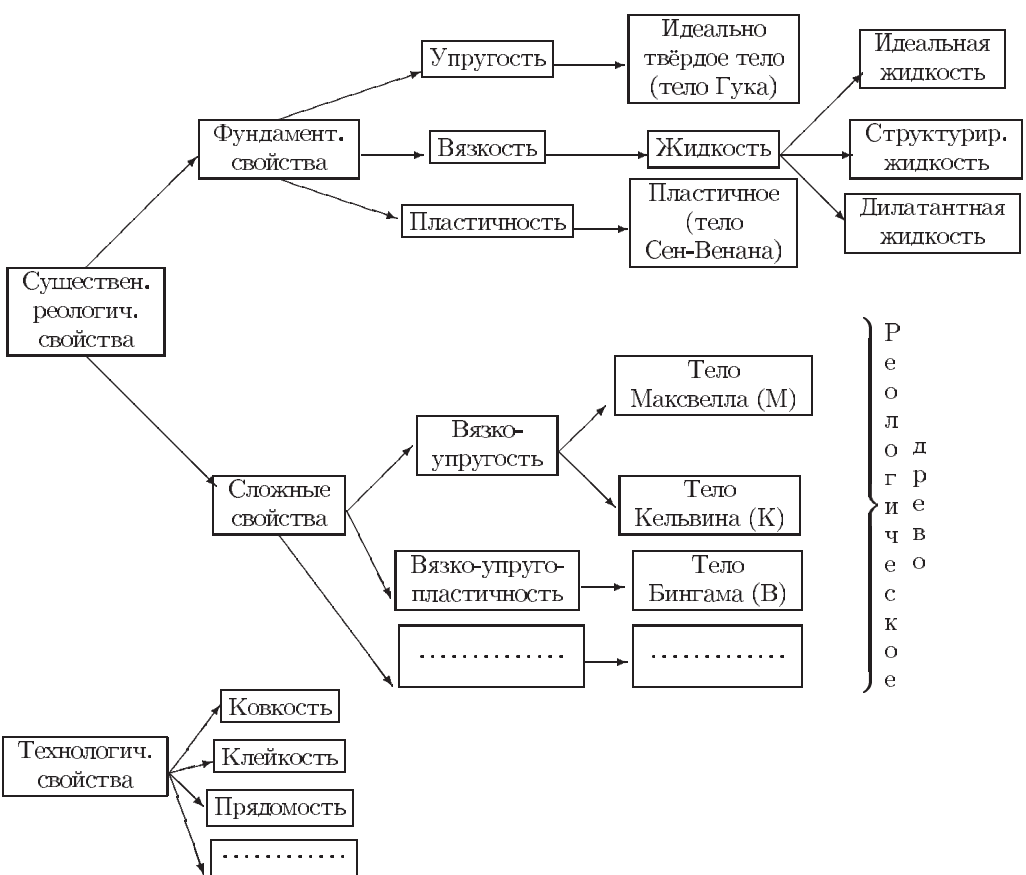


Рис. 1
Схема реологических свойств материалов

Пусть площадь верхней и нижней грани есть S . Приложим к верхней грани параллелепипеда силу f , направленную параллельно оси x .

Отношение

$$\tau = \frac{f}{S} \tag{1}$$

назовем *касательным напряжением*. Замечаем, что при действии напряжения τ верхняя грань *почти мгновенно* смещается на расстояние Δx , а нижняя грань сохраняет прежнее положение. Параллелепипед изменил форму, как показано на рис. 2. Такое изменение формы под действием касательного напряжения называется *деформацией* (в данном случае — *простым сдвигом*) и характеризуется *относительной деформацией простого сдвига*:

$$\gamma \equiv \frac{\Delta x}{y}. \tag{2}$$

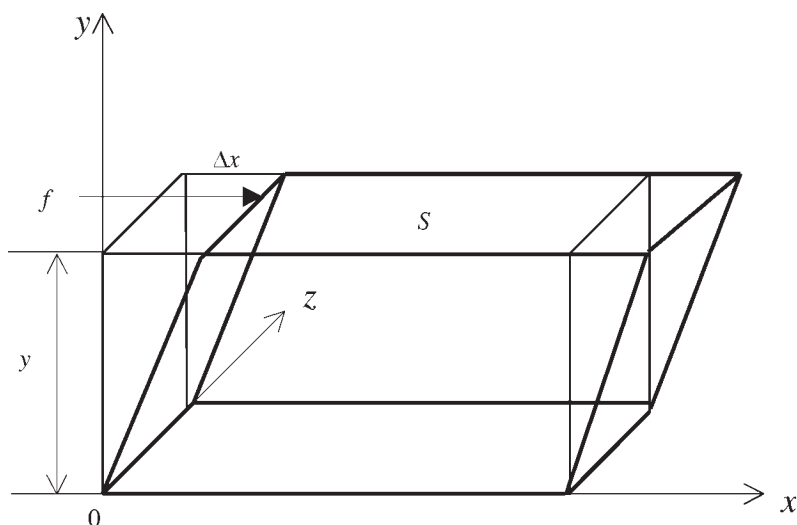


Рис. 2
Тело Гука

Опыт показывает, что $\gamma \sim \tau$, так что при введении коэффициента пропорциональности G получаем

$$\tau = G\gamma. \quad (3)$$

Свойство тела деформироваться так, как показано на рис. 2 с соблюдением соотношения (3), называется *упругостью*, а само тело — *идеальным твердым телом*. Соотношение (3) представляет *закон Гука*. Коэффициент пропорциональности G — *модуль сдвига*.

Идеальное твердое тело будем называть также телом Гука и обозначать Н.

В схемах, отражающих свойства сложных тел, элемент «тело Гука» (Н) изображается пиктограммой



Вязкость

Существуют тела, для которых касательное напряжение τ , приложенное к верхней грани прямоугольного параллелепипеда, вызывает перемещение слоя бесконечно малой толщины dy параллельно оси x с постоянной скоростью \vec{U} . Пусть сторона, к которой приложено напряжение τ , находится на расстоянии y от начала координат (см. рис. 3).

В соседнем слое $y - dy$ действует напряжение $\tau - d\tau$, которое вызывает смещение слоя с координатой $y - dy$ с постоянной скоростью $\vec{U} - d\vec{U}$ и т. д. При $y = 0$, $\tau = 0$ и $\vec{U} = 0$. Величина $g = dU/dy$ называется *градиентом скорости*. Операция интегрирования с конкретными граничными условиями дает картину изменения τ и \vec{U} вдоль оси y .

- Итак, постоянное напряжение вызывает в идеальном твердом теле *постоянную деформацию*, а в жидкости — *постоянную скорость деформации*.
- В твердом теле деформация возникает практически мгновенно после приложения напряжения (вернее, со скоростью ультразвука), а в жидкости деформация развивается во времени с постоянной скоростью (жидкость течет).
- Под действием приложенного напряжения изменяется относительное расположение атомов или молекул в твердом теле, что влечет за собой возникновение *внутренних напряжений*. В твердом теле устанавливается равновесие внешнего напряжения с внутренними напряжениями. В жидкости такое равновесие отсутствует.
- В твердом теле приложенное напряжение создает запас энергии вследствие возникновения внутренних напряжений. В жидкости приложенное напряжение приводит к расходу (диссипации) энергии.
- После снятия напряжения твердое тело принимает исходную форму в отличие от жидкости, т. е. в твердом теле запасенная энергия расходуется на возвращение телу исходной формы.

Различия свойств твердого тела и жидкости сведены в табл. 1, а также показаны

Таблица 1

Сравнение свойств идеального твердого тела и идеальной жидкости

Твердое тело	Жидкость
$\tau = G\gamma$	$\tau = \eta\dot{\gamma}$
$U \rightarrow 0$	$U = \text{const}$ при данном y
Равновесие внешних и внутренних напряжений	Отсутствие такого равновесия
Запас механической энергии	Расход (диссипация) энергии

на рис. 4.

Из уравнения Ньютона можно получить уравнение Пуазейля, характеризующее вязкое течение жидкости в трубке (капилляре):

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi P r^4}{8 l \eta}, \quad (6)$$

где V — объем жидкости, протекающей через капилляр за время t ; r и l — радиус и длина капилляра; P — разность давления на концах капилляра (см. рис. 5).

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 l V} = C t, \quad \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}, \quad \frac{\eta_x}{\eta_э} = \frac{t_x}{t_э}, \quad \eta_x = \eta_э \frac{t_x}{t_э}. \quad (7)$$

Таким образом, по отношению времени истечения исследуемой жидкости и эталонной $t_x/t_э$ и по значению вязкости эталонной жидкости $\eta_э$ можно определить вязкость жидкости η_x .

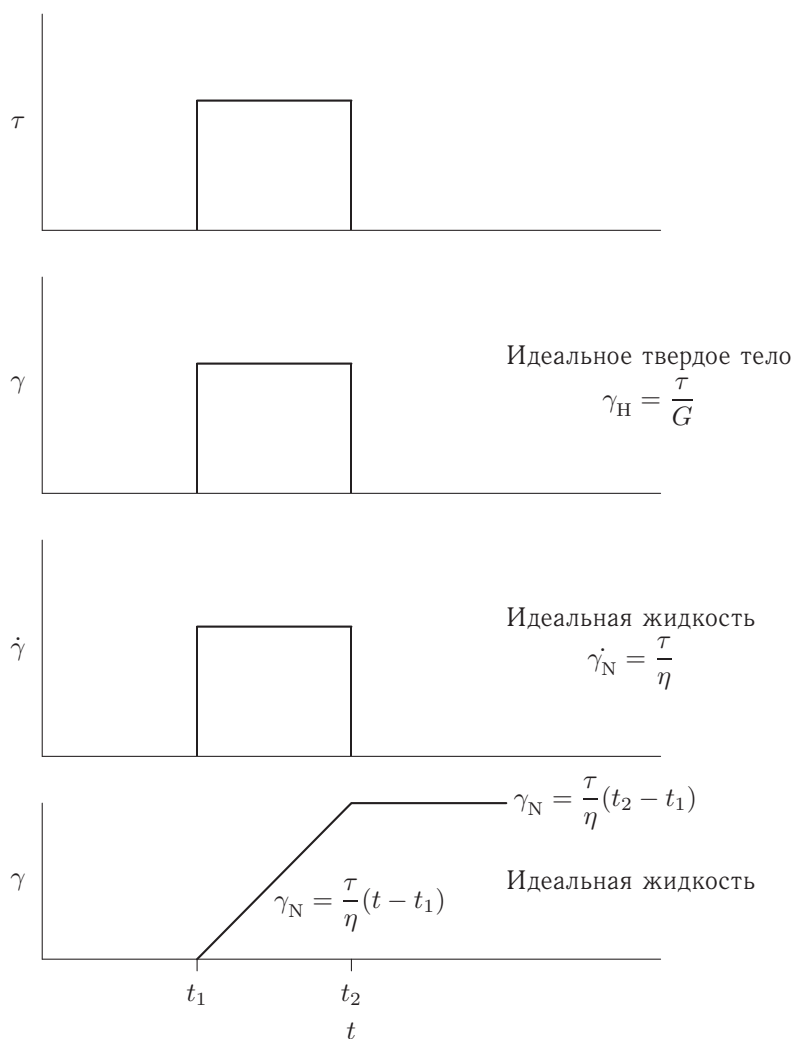


Рис. 4

Реакция твердого тела и жидкости на постоянное напряжение от t_1 до t_2

Если коэффициент вязкости уменьшается с увеличением напряжения, то говорят о *структурированной жидкости*. У *дилатантной жидкости* коэффициент вязкости увеличивается с увеличением напряжения (рис. 6).

В случае структурированной жидкости вязкость уменьшается во времени при *постоянном* напряжении. Такое свойство жидкости называют *тиксотропией*. При снятии напряжения вязкость может частично или полностью восстановиться. В случае дилатантной жидкости вязкость увеличивается во времени при *постоянном* напряжении. Такое изменение вязкости называется *реопексией*.

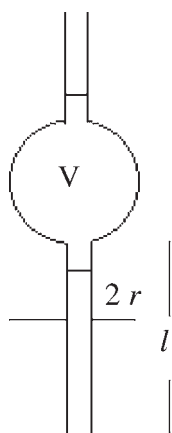


Рис. 5
Капилляр вискозиметра

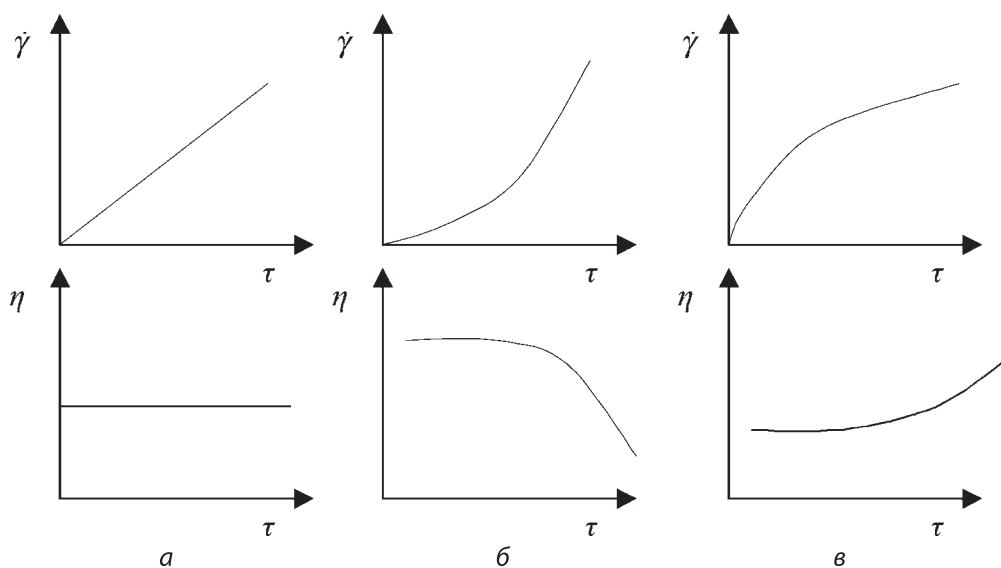


Рис. 6
Кривые течения жидкостей: а — ньютоновская, идеальная жидкость, тело Ньютона (N);
б — структурированная жидкость; в — дилатантная жидкость

Разбавленный коллоидный раствор шарообразных частиц ведет себя как ньютоновская жидкость, для которой выполняется формула Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi), \quad (8)$$

где η_0 — вязкость дисперсионной среды; Φ — объемная доля дисперсной фазы.

Таким образом, вязкость разбавленной дисперсной системы не зависит от размера частиц. Часто встречаются жидкости, которые ведут себя как ньютоновские при

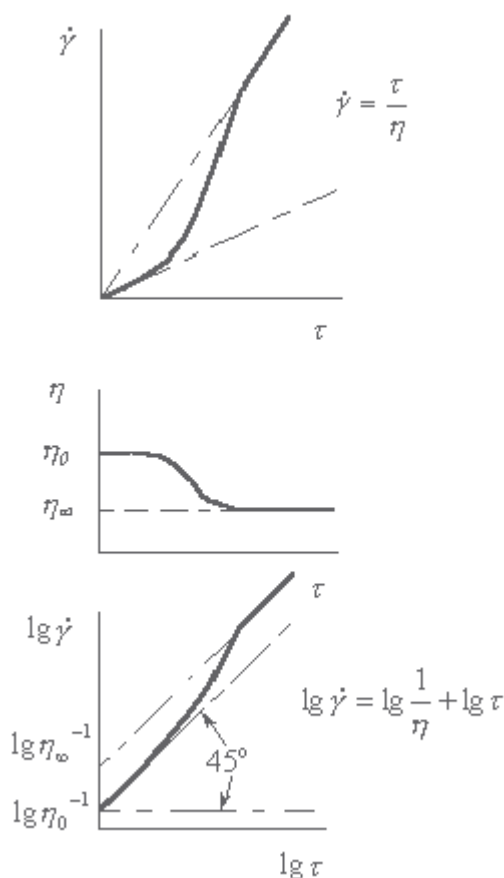


Рис. 7
Полная кривая течения структурированной жидкости
в различных координатах

малых и больших напряжениях сдвига, а при промежуточных значениях τ показывают эффект структурной вязкости. Вязкостные свойства такой жидкости описываются *полной кривой течения* структурированной жидкости (рис. 7).

Пластичность

Свойством пластичности обладает идеальное пластическое тело, или *тело Сент-Венана* (StV).

Для пластического тела особую роль играет напряжение $\tau_{\text{пр}}$, называемое *пределом текучести*. При $\tau < \tau_{\text{пр}}$ тело ведет себя как твердое тело Н, а при $\tau > \tau_{\text{пр}}$ — *пластически* течет. Такое поведение тела представимо зависимостью $\dot{\gamma}$ от τ , изображенной на рис. 8.

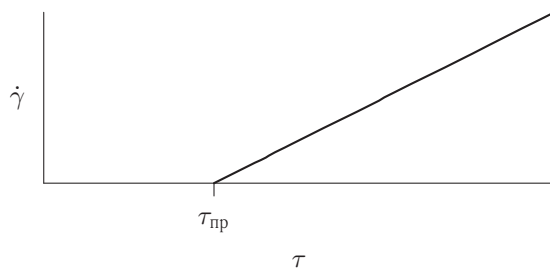


Рис. 8

Зависимость скорости пластического течения от напряжения сдвига

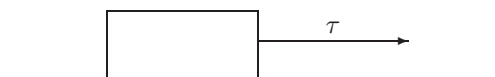



Рис. 9

Механическая модель пластического тела

Механической моделью пластического тела служит брусок, привязанный к резиновой нити (рис. 9). До некоторой степени растяжения резинки ($\tau < \tau_{пр}$) брусок не перемещается (нет течения), а при увеличении растяжения резинки ($\tau > \tau_{пр}$) брусок начинает двигаться (происходит течение). На схемах сложных тел пластичность обозначается пиктограммой .

Следует иметь в виду, что в отличие от вязкого течения при пластическом течении направление градиента скорости деформации совпадает с направлением напряжения. Работа, совершаемая напряжением вплоть до предела текучести, накапливается в теле в виде энергии внутренних напряжений и возвращается без потерь при разгрузке. Работа же напряжения сверх предельного значения энергии внутренних напряжений рассеивается (диссипирует) в теле вследствие *внутреннего трения*.

Классическая теория пластичности применяется в материаловедении с двух совершенно различных точек зрения. Во-первых, к расчету элементов сооружений и деталей машин, где допустимы только ничтожно малые пластические деформации; во-вторых, к процессам технологической обработки материалов, например прокатке, волочению, выдавливанию (экструзии), волокнообразованию, где эффект пластичности должен быть очень большим.

6.1.2. Сложные свойства

Сложные свойства приписываются системам, состоящим из комбинации трех фундаментальных тел: Н, N и StV со свойствами упругости, вязкости и пластичности.

Последовательное соединение идеального упругого тела Н и идеальной жидкости N представляет собой вязкоупругое тело Максвелла: $M = H - N$ (см. рис. 10).

Результирующая деформация тела Максвелла γ складывается из деформаций твердого тела и жидкости, которые подчиняются законам Гука и Ньютона:

$$\gamma_H + \gamma_N = \gamma.$$

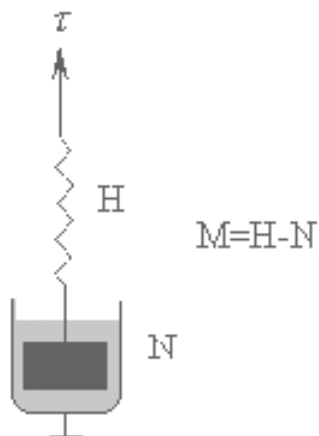


Рис. 10
Тело Максвелла

Для жидкости: $\dot{\gamma} = \tau/\eta$, $d\gamma = \tau dt/\eta$, $\gamma_N = \int_{t_1}^t \tau dt/\eta$.

Тогда:

$$\gamma = \gamma_H + \gamma_N = \frac{\tau}{G} + \int_{t_1}^t \frac{\tau dt}{\eta} = \frac{\tau}{G} + \frac{\tau(t - t_1)}{\eta}. \quad (9)$$

После снятия напряжения мгновенная деформация, обязанная твердому телу, снимается, а остается деформация, возникшая в результате течения жидкости $\tau(t_2 - t_1)/\eta$. Константы G и η легко определяются из начальной относительной деформации $G = \tau/\gamma_1$, а η — из тангенса угла наклона изменения γ во времени.

Характер развития деформации во времени при воздействии на тело напряжения τ в течение некоторого времени представлен на рис. 11.

Параллельное соединение идеального упругого тела H и идеальной жидкости N образует *тело Кельвина*: $K = H|N$ (рис. 12).

В модели Кельвина складываются напряжения, приложенные к твердому телу (закон Гука) и идеальной жидкости (уравнение Ньютона):

$$\tau = \tau_H + \tau_N = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}. \quad (10)$$

Перенесем первое слагаемое правой части уравнения (10) в левую часть, поделим обе части уравнения на G и обозначим $y = \tau/G - \gamma$:

$$\tau - G\gamma = \eta \frac{d\gamma}{dt}, \quad \frac{\tau}{G} - \gamma = \frac{\eta}{G} \frac{d\gamma}{dt}, \quad y = -\frac{\eta}{G} \frac{dy}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} = -\frac{d\gamma}{dt}.$$

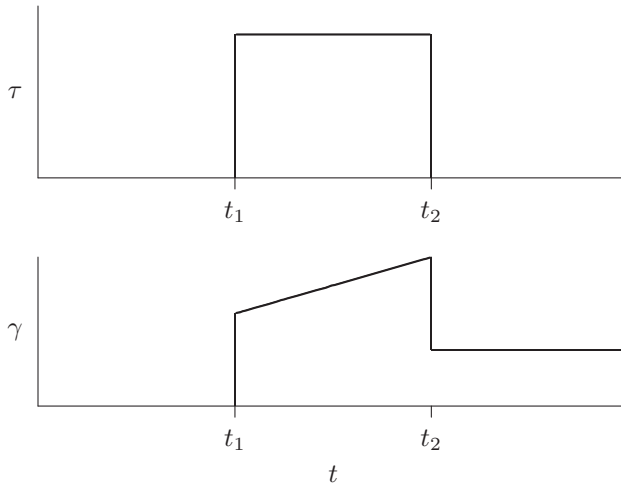


Рис. 11

Модель Максвелла: изменение во времени относительной деформации при воздействии постоянным напряжением в интервале $t_1 < t < t_2$

Разделяем переменные и интегрируем. В момент времени t_1 $\gamma = 0$, поэтому нижний предел равен τ/G , верхний $y = \tau/G - \gamma$:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{y} &= -\frac{G}{\eta} dt, & \int_{\tau/G}^{\tau/G-\gamma} \frac{dy}{y} &= -\frac{G}{\eta} \int_{t_1}^t dt, \\ \ln \frac{\tau/G - \gamma}{\tau/G} &= -\frac{G}{\eta} (t - t_1), & \frac{\tau}{G} - \gamma &= \frac{\tau}{G} \exp \left[-\frac{G}{\eta} (t - t_1) \right], \\ \gamma &= \frac{\tau}{G} - \frac{\tau}{G} \exp \left[-\frac{G}{\eta} (t - t_1) \right] = \frac{\tau}{G} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{G}{\eta} (t - t_1) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, в теле Кельвина деформация возрастает со временем по обратной экспоненте (см. рис. 13).

Определим поведение деформации после t_2 , т. е. после снятия нагрузки. Так как в момент t_2 напряжение $\tau = 0$, то

$$-G\gamma = \eta \frac{d\gamma}{dt}. \quad (12)$$

Интегрируем от t_2 и далее $t > t_2$. Относительное напряжение изменяется от γ_2 до текущего значения γ :

$$\begin{aligned} -\frac{G}{\eta} dt &= \frac{d\gamma}{\gamma}, & \int_{\gamma_2}^{\gamma} \frac{d\gamma}{\gamma} &= -\frac{G}{\eta} \int_{t_2}^t dt, & \ln \gamma - \ln \gamma_2 &= -\frac{G}{\eta} (t - t_2), \\ \gamma &= \gamma_2 \exp \left[-\frac{G}{\eta} (t - t_2) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

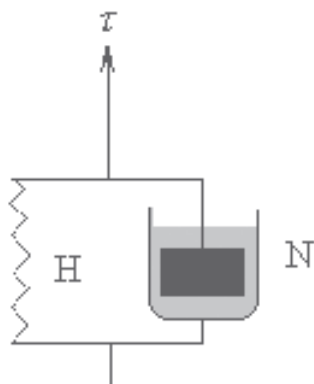


Рис. 12
Тело Кельвина

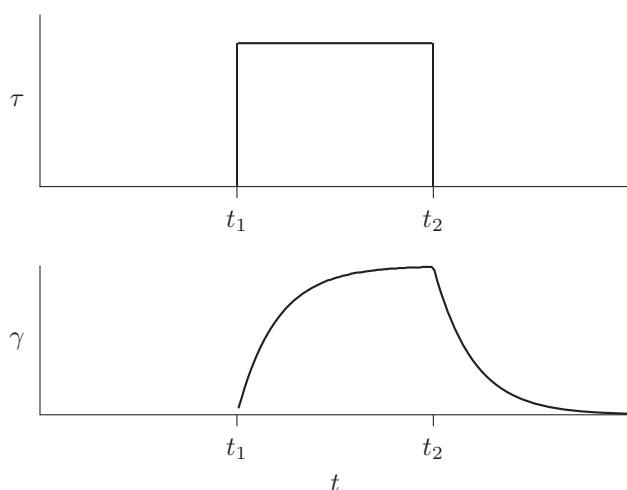


Рис. 13
Модель Кельвина: изменение относительной деформации во времени при воздействии постоянного напряжения во временном интервале $t_1 < t < t_2$

В теле Кельвина после снятия напряжения деформация сокращается по обратной экспоненте. Отношение $\eta/G = t_p$ имеет размерность времени и называется *временем релаксации*. При $t - t_2 = t_p$ $\gamma = \gamma_2/e$, т. е. время релаксации t_p определяет интервал, на котором γ уменьшается в e раз (т. е. в 2,7 раза, грубо — втрое). Время релаксации t_p определяется из тангенса угла наклона построения (13) после логарифмирования (рис. 14):

$$\ln \gamma = \ln \gamma_2 - \frac{G}{\eta}(t - t_2) \quad \text{или} \quad \ln \gamma = \ln \gamma_2 - \frac{t - t_2}{t_p}, \quad (14)$$

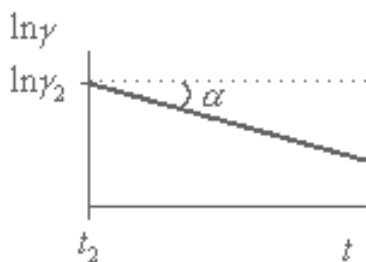


Рис. 14
Определение времени релаксации

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{G}{\eta} = t_p^{-1}. \quad (15)$$

Модуль сдвига G определяется из максимального, практически постоянного, значения относительной деформации

$$\gamma_2 = \frac{\tau}{G}. \quad (16)$$

Таким образом, из (15) и (16) определяются обе константы тела Кельвина: G и η .

Явление релаксации напряжения можно наблюдать и в теле Максвелла.

Предположим, что на тело Максвелла действует изменяющееся во времени напряжение, тогда скорость изменения относительной деформации согласно (9)

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (17)$$

Если в некоторый момент времени t_2 зафиксировать γ , т. е. принять $\dot{\gamma} = 0$, тогда

$$0 = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}, \quad \int_{\tau_2}^{\tau} \frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G}{\eta} \int_{t_2}^t dt, \quad \text{что дает}$$

$$\tau = \tau_2 \exp \left[-\frac{G}{\eta} (t - t_2) \right] \quad \text{или} \quad \tau = \tau_2 \exp \left[-\frac{t - t_2}{t_p} \right], \quad (18)$$

т. е. напряжение на теле Максвелла спадает по обратной экспоненте.

Если тела Максвелла и Кельвина соединить последовательно М—К (см. рис. 15), то для относительной деформации имеем сумму (9) и (11):

$$\gamma = \frac{\tau}{G_M} + \frac{\tau}{\eta_M} (t - t_1) + \frac{\tau}{G_K} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{G_K}{\eta_K} (t - t_1) \right] \right\}. \quad (19)$$

$$t_1 < t < t_2$$

На рис. 16 представлено развитие относительной деформации для тел Максвелла, Кельвина и последовательного соединения этих тел при действии постоянного напряжения в течение времени от t_1 до t_2 .

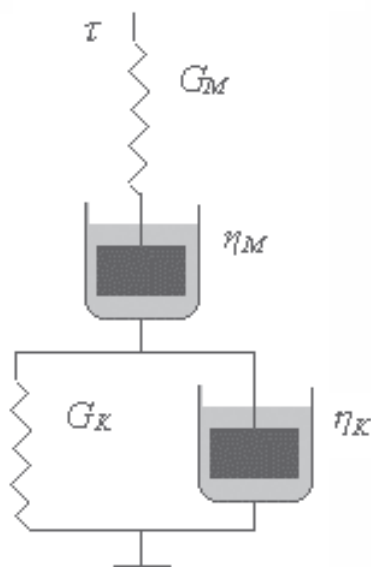


Рис. 15

Последовательное соединение тел Максвелла и Кельвина: М—К

Модуль G_M определяется из начального изменения γ :

$$G_M = \frac{\tau}{\Delta B} \quad (20)$$

Так как при продолжительном действии напряжения деформация тела Кельвина практически постоянна, то LD определяет ньютоновское течение тела Максвелла. Продолжим LD до точки C, тогда

$$\frac{\gamma}{t_2 - t_1} = \frac{DE}{EC} = \frac{\tau}{\eta_M} \quad \text{и} \quad \eta_M = \frac{\tau \cdot EC}{DE}. \quad (21)$$

Максимальное значение относительной деформации к моменту t_2 складывается из мгновенной деформации тела Максвелла (тела Гука с G_M) $AB=DF$, течения тела Максвелла (тела Ньютона с η_M) DE и практически постоянного значения деформации тела Кельвина $CB=FK$:

$$\gamma_{\max} = AB + CB + DE.$$

После снятия нагрузки ($t > t_2$) практически мгновенно относительная деформация уменьшается на величину высокоэластической деформации $DF=AB$, а затем ($t > t_2$) происходит экспоненциальный спад относительной деформации тела Кельвина ($FK=CB$) плюс постоянное значение γ после течения тела Максвелла $KN=DE$. Таким образом, при $t = t_2$ максимальная относительная деформация складывается также из отрезков $\gamma_{\max} = DF + FK + KN$. Отношение $\eta_K/G_K = t_p$ тела М—К определяется так

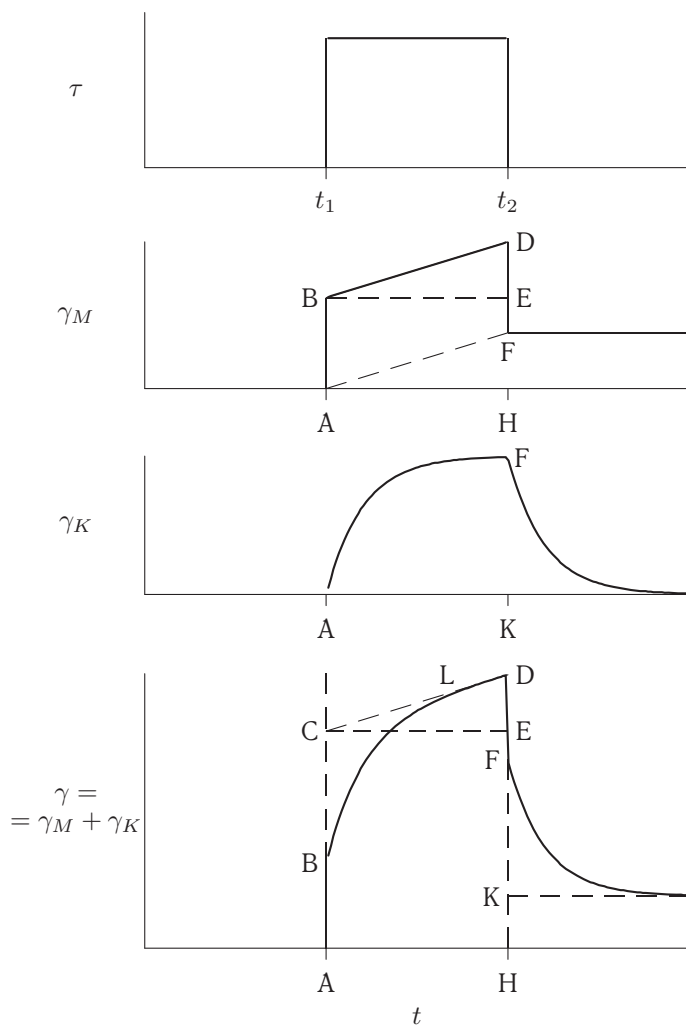


Рис. 16

Развитие относительной деформации тел Максвелла, Кельвина и последовательного соединения этих тел при наложении постоянного напряжения в течение времени от t_1 до t_2 : $AB=DF$; $DE=KH$; $CB=FK$

же, как и у тела Кельвина (см. рис. 14):

$$\ln \gamma = \ln FK - \frac{G_K}{\eta_K}(t - t_2) \quad (22)$$

или

$$\ln \gamma = \ln FH - \frac{G_K}{\eta_K}(t - t_2).$$

Модуль G_K определяется согласно

$$G_K = \frac{\tau}{CB}, \quad (23)$$

где $CB = \gamma_{\max} - DE - AB$. Из отношения констант η_K и G_K и значения G_K (23) определяется η_K .

Таким образом, определены все четыре константы вязкоупругого тела М—К.

Другим примером сложных свойств материалов служит *тело Бингама*, которое описывает поведение краски или лака на основе раствора полимера.

Какими реологическими свойствами должна обладать краска, например, для покраски стены? Во-первых, краска должна легко наноситься кистью при умеренном напряжении; во-вторых, не должна оставлять следов воздействия кисти; в-третьих, не должна стекать со стены до высыхания. Первые два свойства относятся к структурированной жидкости и пластичности, а третье — к твердому телу. Следовательно, краска должна удовлетворять комбинированному свойству твердого тела при малых внешних напряжениях, соответствующих весу слоя краски, и структурированной жидкости при больших напряжениях. Подобной комбинации свойств отвечает тело Бингама, составленное из трех элементов: Н, N и StV (рис. 17, 18).

Упругие свойства твердого тела проявляются также и при другом виде деформации: *растяжении* при действии *нормального* напряжения $\sigma = f/S$ вдоль оси z (3) на торец бруска — прямоугольного параллелепипеда со сторонами L_{0z} , L_{0x} , L_{0y} (см. рис. 19).

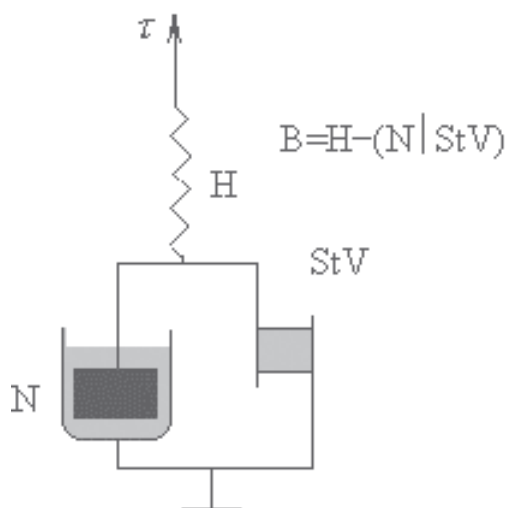


Рис. 17
Тело Бингама

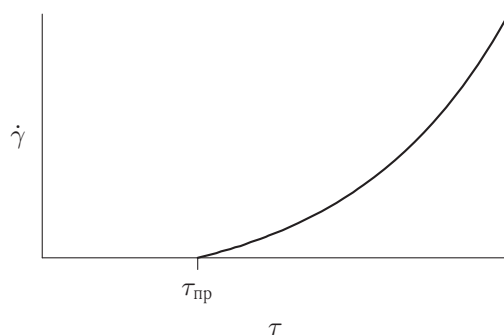


Рис. 18

Скорость изменения относительной деформации тела Бингама от приложенного напряжения

Действие нормального напряжения вызывает относительную деформацию по всем осям координат:

$$\lambda_i = \frac{L_i}{L_{0i}}, \quad (24)$$

где L_{0i} — длина стороны бруска до растяжения; L_i — длина стороны бруска после растяжения, где i обозначает $x, y, z \rightarrow 1, 2, 3$. Для твердого тела выполняется пропорциональность между относительной деформацией и напряжением:

$$\sigma = E\lambda_z. \quad (25)$$

Коэффициент E называется *модулем растяжения* (или *модулем Юнга*).

Отношение поперечного относительного сжатия λ_x или λ_y к продольному относительному растяжению называют *коэффициентом Пуассона*:

$$\frac{\lambda_x - 1}{\lambda_z - 1} = -\sigma. \quad (26)$$

Для этого вида деформации справедливы все соотношения сложных тел (см. выше) с заменой G на E . Сжатие тела приводит к отрицательной относительной деформации, но в остальном остаются справедливыми другие соотношения между характеристическими величинами.

Из модели тела Максвелла следует, что некое тело проявляет свойства как твердого тела, так и жидкости.

Некоторые морфологические свойства тел, состоящих из атомов или молекул, являются общими как для твердого тела, так и для жидкости. Однако эти два состояния тела существенно различаются морфологией и характером теплового движения частиц (атомов или молекул).

В кристаллическом твердом теле существует *дальний порядок* в расположении частиц. Это означает, что частицы занимают определенное место в трехмерном пространстве, и такое расположение сохраняется по всему объему образца в течение неопределенно долгого времени.

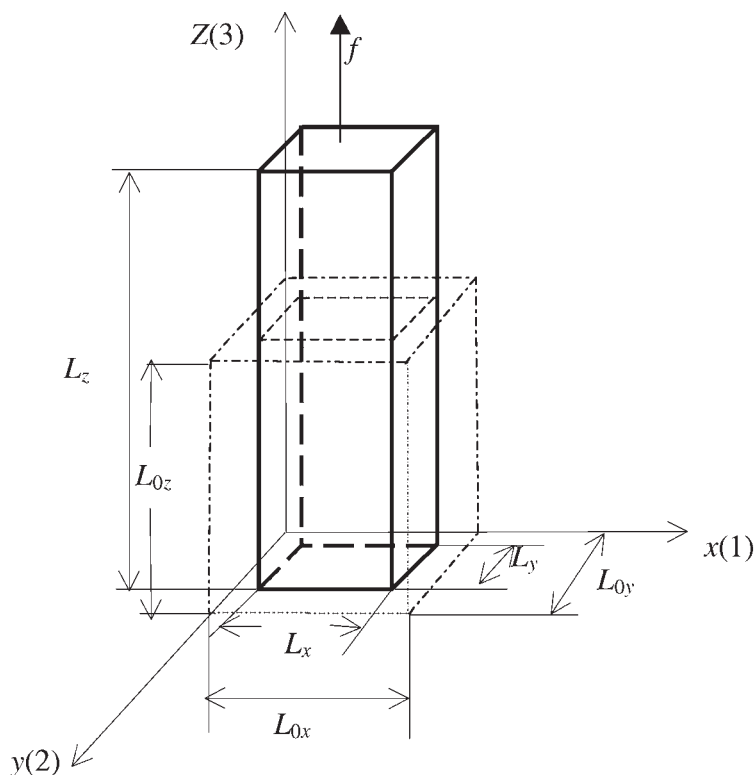


Рис. 19

Растяжение бруска по оси z под действием нормального напряжения $\sigma = f/S$

Характер расположения частиц в пространстве задается межчастичным потенциалом взаимодействия, который, в свою очередь, определяется суперпозицией потенциала парного взаимодействия (см. рис. 5.5). Частицы располагаются в положении минимумов потенциальной кривой $W = f(x)$ — рис. 20. Более правильным было бы написать $W = f(\vec{r})$, имея в виду \vec{r} — расстояние в трехмерном пространстве. В результате флуктуаций внутренней энергии тела любая молекула (атом) кристалла может быть выведена из состояния равновесия (см. стрелки в нижней части рис. 20), в результате чего происходят колебания частиц около положения равновесия. В первом приближении эти колебания аппроксимируются синусоидой с периодом $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с. Вследствие широкого распределения энергии частиц имеется определенная вероятность того, что некая частица покинет свое место и расположится где-то в ближайшем междузлии (рис. 20 сверху). Прежнее положение частицы считается *вакантным*, или *дыркой*. Чем больше температура кристалла, тем больше перескоков происходит в единицу времени. Однако эти перескоки не нарушают общей структуры дальнего порядка в кристалле, которая резко разрушается при достижении температуры плавления данного кристалла. При наложении на верхнюю грань кристалла силы f частицы смещаются относительно равновесного

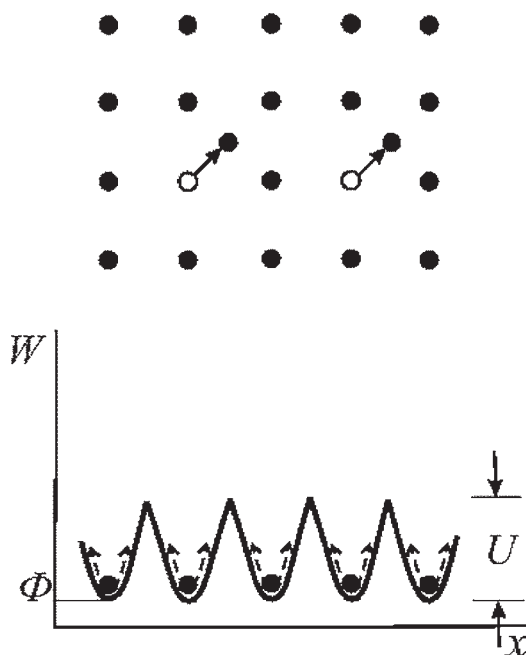


Рис. 20

Схема расположения молекул (атомов) в кристалле
и потенциал межмолекулярного взаимодействия

положения без нагрузки: возникают внутренние напряжения (рис. 21). После снятия внешнего напряжения частицы возвращаются в исходное положение.

Морфология жидкости характеризуется существованием *ближнего порядка* в отсутствие дальнего. Ближний порядок означает, что в ближайшем окружении любой частицы пространственное расположение других частиц приближается к положению частиц в кристалле (см. рис. 22).

Условно выделенная частица колеблется вблизи положения равновесия с той же самой частотой, как и в кристалле (с периодом $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с) в течение времени «оседлой жизни» τ_{oc} . Затем частица перескакивает в новое положение на расстояние, значительно большее, чем в кристалле. Время перескока τ_1 по порядку величины совпадает с периодом колебаний $\tau_1 \sim \tau_0 \sim 10^{-13}$ с, а время «оседлой жизни» τ_{oc} значительно больше τ_0 и для разных жидкостей и температур оценивается как $\tau_{oc} \sim (10 \div 1000)\tau_0$, т. е. $\tau_{oc} \gg \tau_0$.

Движение выделенной частицы жидкости очень приблизительно и условно представлено на рис. 23. Условность и схематичность отражается в том, что для каждого положения частицы приведена ось времени, показывающая колебательные движения частицы в данном месте ее расположения. Отсутствие дальнего порядка означает, что после перескока частица попадает в окружение, отличное от исходного расположения соседних частиц.

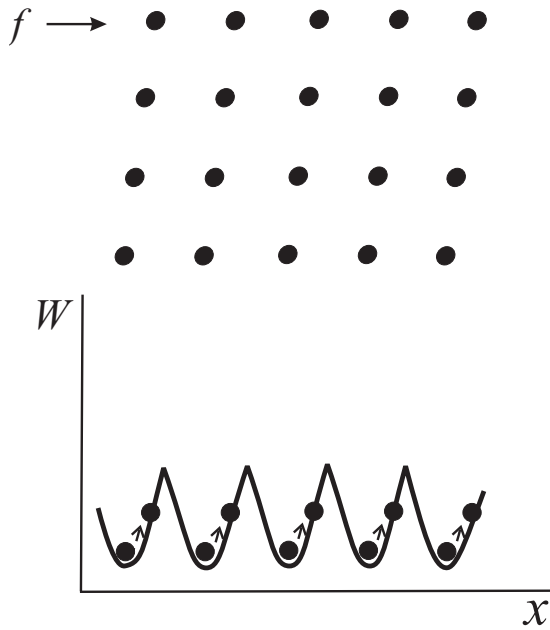


Рис. 21

Смещение равновесного положения частиц в кристаллической решетке под действием напряжения сдвига

Согласно распределению Больцмана температурная зависимость τ_{oc} , τ_1 и τ_0 принимает вид:

$$\tau_1 \sim \tau_0 \approx A_0 \exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (27)$$

$$\tau_{oc} \approx A_0 \exp\left(\frac{\Phi + U}{kT}\right), \quad (28)$$

и

$$\frac{\tau_{oc}}{\tau_1} \sim \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (29)$$

где U называется энергией активации.

Среднее время перехода частицы из одного положения в другое составляет $\tau_{\Pi} \sim \tau_1 + \tau_{oc} \sim \tau_{oc}$.

Тогда средняя скорость перемещения частицы

$$V = \frac{r}{\tau_{\Pi}} \sim \frac{r}{\tau_{oc}} \sim \frac{r}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (30)$$

т. к. из (27) и (28) следует $\tau_{oc} \sim \tau_0 \exp(U/kT)$.

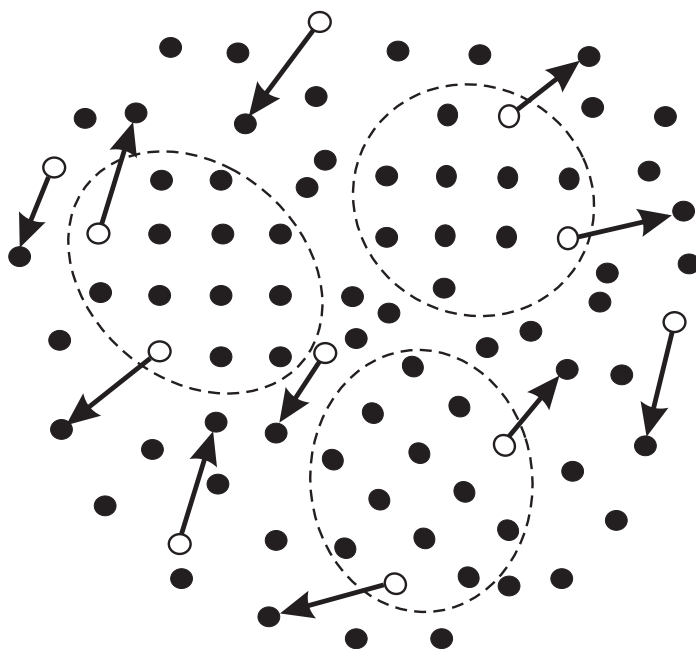


Рис. 22

Схема структуры жидкости: пунктирными линиями показаны области ближнего порядка

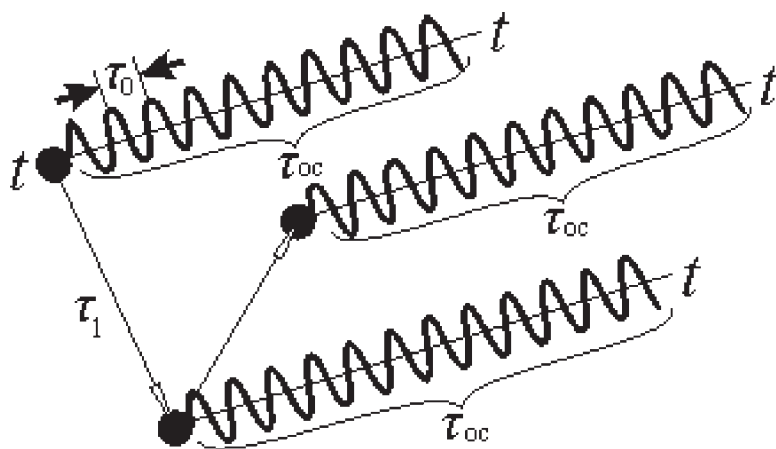


Рис. 23

Схема теплового движения частицы (молекулы или атомы) жидкости:
 τ_0 — период колебания; τ_1 — время перескока; τ_{oc} — время «оседлой жизни»

Такое перемещение частицы называется *самодиффузией*. Перескок частицы происходит по всем направлениям с равной вероятностью.

В грубом приближении движение одной частицы в окружении других представляется как движение шарика в непрерывной среде. Если шарик (молекула или атом) радиусом a перемещается со скоростью V , то на него действует сила трения

$$f_{\tau} = 6\pi a\eta V, \quad (31)$$

где η — вязкость среды. Силе f_{τ} соответствует потенциал (см. (5.72)) (рис. 24)

$$W_{\tau} = -f_{\tau}x. \quad (32)$$

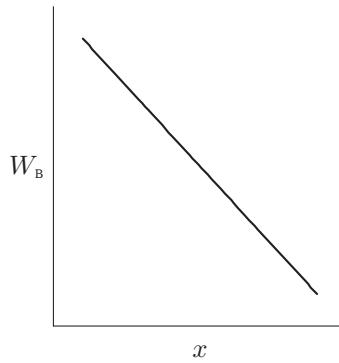


Рис. 24
Потенциал приложенной силы

Совмещение потенциалов рис. 24 и 20 приводит к потенциалу рис. 25.

В условиях приложенного напряжения сдвига (потенциал рис. 25) перескоки частиц принимают направленный характер, так как вероятность смещения частицы в направлении действия силы f больше, чем в остальных. Средняя скорость перемещения частиц в направлении действия силы f

$$V^* \sim \frac{r}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U - \Delta U}{kT}\right), \quad (33)$$

в противоположном —

$$V^0 \sim \frac{r}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U + \Delta U}{kT}\right). \quad (34)$$

Приращение потенциала ΔU разложим в ряд Тейлора и ограничимся первым членом разложения:

$$\Delta U \approx -\frac{dW}{dx} \frac{r}{2} = \frac{f_{\tau} r}{2}, \quad (35)$$

(с учетом (32)). Тогда

$$U^* = U - \Delta U = U - \frac{f_{\tau} r}{2}, \quad (36)$$

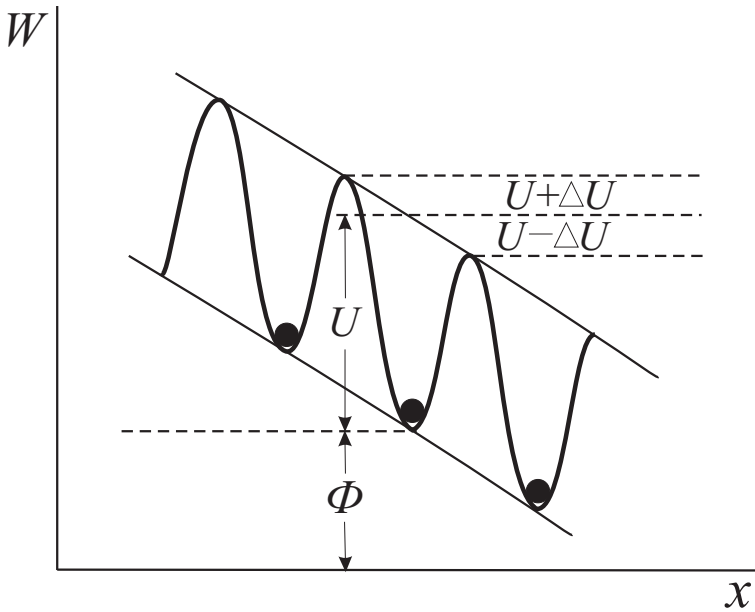


Рис. 25

Потенциал межмолекулярного взаимодействия с приложенным напряжением сдвига

$$U^0 = U + \Delta U = U + \frac{f_{\tau} r}{2}. \quad (37)$$

Средняя скорость перемещения частицы

$$\begin{aligned} V = V^* - V^0 &= \frac{r}{\tau_0} \left[\exp \left(-\frac{U - f_{\tau} r/2}{kT} \right) - \exp \left(-\frac{U + f_{\tau} r/2}{kT} \right) \right] = \\ &= \frac{r}{\tau_0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \left[\exp \left(\frac{f_{\tau} r}{2kT} \right) - \exp \left(-\frac{f_{\tau} r}{2kT} \right) \right]. \end{aligned}$$

При условии $f_{\tau} r \ll 2kT$

$$V = \frac{r}{\tau_0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{f_{\tau} r}{kT} \quad (38)$$

(так как $e^a \sim 1 + a + \dots$, $e^{-a} \sim 1 - a + \dots$ и $e^a - e^{-a} = 2a$).

После подстановки (31) в (38)

$$V \approx \frac{r}{\tau_0} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right) \frac{r}{kT} 6\pi\eta a V, \quad (39)$$

откуда

$$\eta \sim \frac{\tau_0 kT}{6\pi r^2 a} \exp \left(\frac{U}{kT} \right). \quad (40)$$

Если принять, что путь перескока соответствует диаметру частицы $r \approx 2a$, тогда

$$\eta \sim \frac{\tau_0 kT}{18v} \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (41)$$

где v — объем частицы.

Таким образом,

$$\eta = A^* T \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (42)$$

а в узком интервале температур

$$\eta = A \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (43)$$

где A — константа, характерная для данного вещества.

Большой экспериментальный материал (рис. 26) подтверждает универсальную температурную зависимость типа (42) и (43).

В координатах $\lg \eta \sim 1/T$ кривая для большого числа жидкостей экстраполируется на значение -3 при $T^{-1} \rightarrow 0$, т. е. предэкспоненциальный множитель имеет универсальное значение для всех жидкостей $A \approx 10^{-3}$ пуаз.

Характер кривых на рис. 26 говорит о зависимости энергии активации вязкого течения от температуры, что отражает зависимость межмолекулярного взаимодействия от температуры.

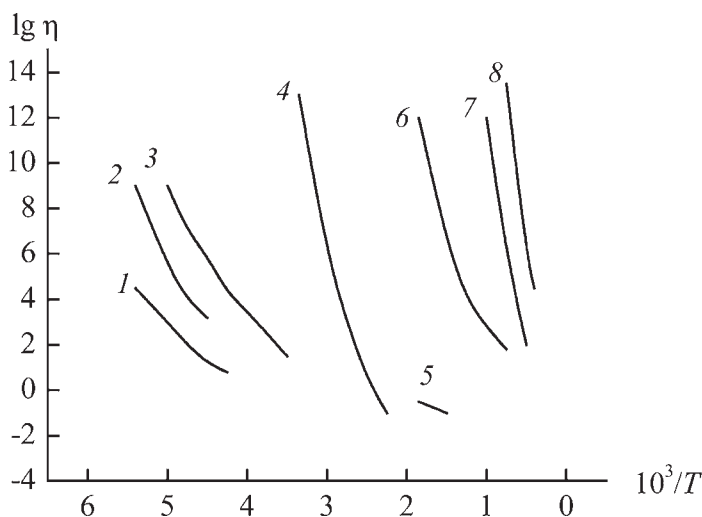


Рис. 26

Зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры:
кривые: 1 — H_2SO_4 ; 2 — H_3PO_4 ; 3 — глицерин; 4 — канифоль; 5 — $BiCl_3$;
6 — B_2O_3 ; 7 — силикатное стекло; 8 — SiO_2 ; значения η даны в пуазах [46]

6.2. ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ (ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК)

Фундаментальное уравнение Гиббса (5.5) для стержня при растяжении имеет вид

$$dU = T dS - P dV + f dL, \quad (44)$$

где f — приложенная сила; L — длина стержня.

Для дифференциала потенциала Гельмгольца (см. (5.13)) выполняется

$$dF = -P dV - S dT + f dL, \quad (45)$$

откуда следует (ср. с (5.15))

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (46)$$

или, так как $F = U - TS$,

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}. \quad (47)$$

В гл. 4 (4.5) мы уже говорили, что существует большая группа материалов (металлы, минералы, стекла), для которых энергетическая составляющая силы в (47) преобладает над энтропийной, а для полимерных тел — эластомеров, наоборот, энтропийная составляющая превосходит энергетическую.

Разберем механическое поведение полимерного тела-эластомера на основе простой модели Куна—Трелора.

Будем считать, что полимерное тело в виде бруска представляет собой совокупность сшитых полимерных цепей. Число сшивок должно быть настолько малым, а длина ветвей такой большой, чтобы к ним можно было применить законы статистики, рассмотренные в четвертой главе. Длина ветвей считается одинаковой. Кроме того, принимается принцип «аффинности» (подобия), т. е. деформация всего образца подобна деформации отдельной ветви. Модель предусматривает неизменность объема тела при деформации, а энтропия образца складывается из энтропий отдельных ветвей.

Рассмотрим поведение образца при растяжении. Пусть одна из сшивок находится в начале координат, а другая сшивка, принадлежащая этой же ветви, находится в точке Р с координатами (h_x, h_y, h_z) (см. рис. 27). В результате деформации сшивка Р перемещается в точку Р' с координатами (h'_x, h'_y, h'_z) и

$$\begin{aligned} h'_x &= \lambda_1 h_x, \\ h'_y &= \lambda_2 h_y, \\ h'_z &= \lambda_3 h_z. \end{aligned} \quad (48)$$

В силу неизменности объема $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$, тогда для одноосного растяжения выполняется

$$\lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}.$$

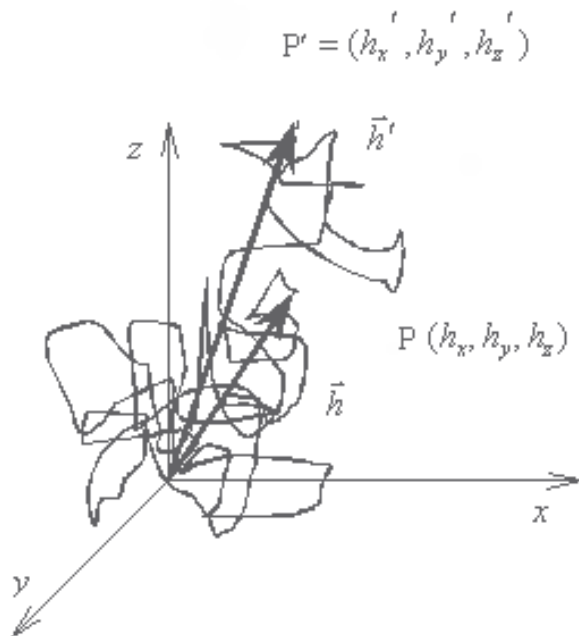


Рис. 27

Деформация молекулярной цепи под действием растягивающего напряжения

Энтропия единицы объема недеформированного образца

$$S_{0\nu} = \int s_0 dN, \quad (49)$$

где s_0 — энтропия отдельной ветви в недеформированном состоянии; dN — число сшивок (недеформированных ветвей) в элементарном объеме $dh_x dh_y dh_z$. Величина dN находится из функции распределения вероятностей (4.37):

$$d\Omega = \frac{dN}{N} = \frac{\beta_0^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta_0^2 h^2) dh_x dh_y dh_z. \quad (50)$$

Энтропия одной ветви (см. (4.53))

$$s_0 = A' - k\beta_0^2(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2). \quad (51)$$

Тогда энтропия единицы объема недеформированной сетки-образца выражается как

$$\begin{aligned} S_{0\nu} &= \int s_0 dN = \\ &= \frac{N\beta_0^3}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [A' - k\beta_0^2(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)] \exp[-\beta_0^2(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)] dh_x dh_y dh_z, \end{aligned} \quad (52)$$

где N — число ветвей в единице объема образца.

Интеграл в (52) вычисляется с помощью табличных интегралов

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\beta}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^3}$$

и

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)} dx dy dz = \frac{\pi^{3/2}}{2\beta^5}.$$

В результате получаем

$$S_{0\nu} = N \left(C - \frac{3}{2}k \right), \quad (53)$$

где C — константа.

Энтропия каждой деформированной ветви выражается аналогично (51):

$$s = A' - k\beta_0^2 (\lambda_1^2 h_x^2 + \lambda_2^2 h_y^2 + \lambda_1^3 h_x^2), \quad (54)$$

а энтропия *единицы объема* деформированного образца соответственно

$$\begin{aligned} S_\nu &= \int s dN = \\ &= \frac{N\beta_0}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [A' - k\beta_0^2 (\lambda_1^2 h_x^2 + \lambda_2^2 h_y^2 + \lambda_1^3 h_x^2)] e^{-\beta_0^2 (h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)} dh_x dh_y dh_z = \\ &= N \left[C - \frac{1}{2}k(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right]. \end{aligned} \quad (55)$$

Изменение энтропии единицы объема полимерного образца в результате деформации составляет

$$S_\nu - S_{0\nu} = -\frac{1}{2}Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (56)$$

Изменение энтропии в результате деформации всего образца выразится как

$$\Delta S = -\frac{1}{2}NVk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = -\frac{1}{2}\nu k(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3), \quad (57)$$

где ν — число сшивок или число ветвей в образце; V — объем образца.

Число сшивок часто выражают в молях ν_e , т.е. $\nu = \nu_e N_A$, где N_A — число Авогадро. Тогда

$$\Delta S = -\frac{\nu_e N_A k}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = -\frac{\nu_e R}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (58)$$

В случае растяжения вдоль оси $z(3)$

$$\lambda_3 = \lambda, \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda^{-1/2}, \quad \text{так как} \quad \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1. \quad (59)$$

Тогда

$$\Delta S = -\frac{R\nu_e}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right). \quad (60)$$

Для идеальных сеток принимаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} \approx 0$$

и (см. (47))

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}, \quad (61)$$

или, так как $L = \lambda L_0$,

$$f = -\frac{T}{L_0} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,V}. \quad (62)$$

Принимая во внимание (60), имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = -R\nu_e \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (63)$$

Подставляя (63) в (62) и деля на площадь поперечного сечения образца (V_0/L_0 или V/L_0), для растягивающего напряжения получаем

$$\sigma = \frac{fL_0}{V} = \frac{RT\nu_e}{V} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (64)$$

На рис. 28 представлены данные удлинения образца вулканизированного каучука в традиционных координатах, а на рис. 29 — в координатах уравнения (64).

На рис. 30 сопоставлены зависимости деформации от приложенного напряжения для сшитого каучука (резины) и стали.

Для простого сдвига рассмотрение, аналогичное предыдущему, приводит к соотношению

$$\tau = G\gamma, \quad \text{где} \quad G = \frac{RT\nu_e}{V}. \quad (65)$$

Таким образом, для полимерных высокоэластичных материалов (например, редкосшитый каучук — резина) закон Гука выполняется в случае сдвига (65) и не выполняется при растяжении (64), а также и при других видах деформации. Если модулем считать множитель деформационного члена $(\lambda - \lambda^{-2})$ (64) и γ (65), то он оказывается одинаковым для двух видов деформации, поэтому его можно считать универсальным модулем высокоэластичности, который пропорционален температуре

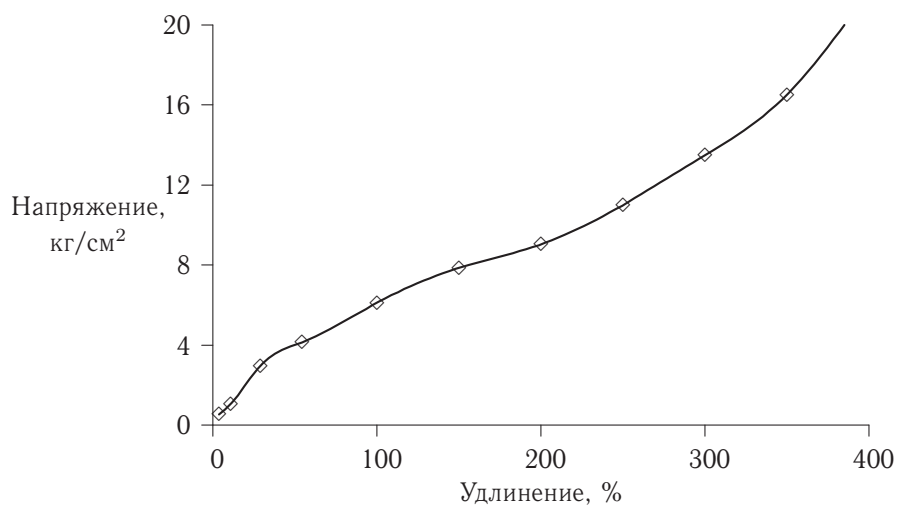


Рис. 28

Зависимость удлинения от напряжения для вулканизированного каучука [47]

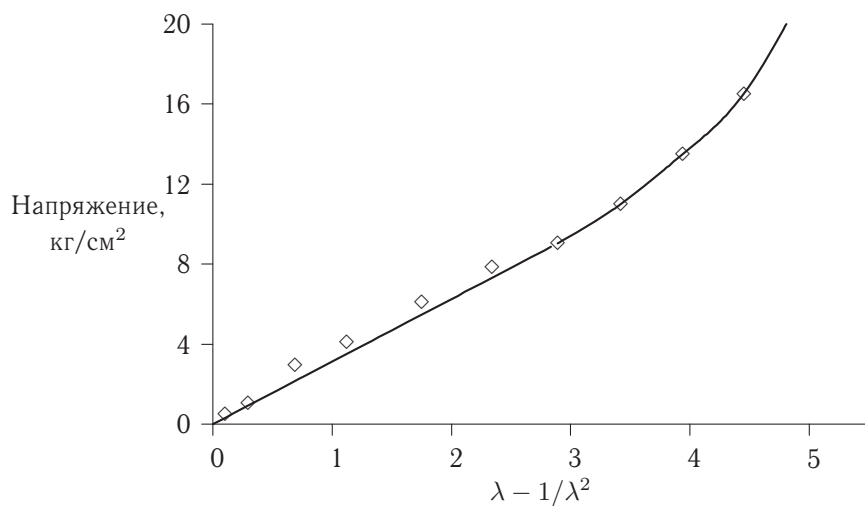


Рис. 29

Построение: напряжение от $\lambda - 1/\lambda^2$ по данным рис. 28

T и числу швов ν_e . Следовательно, в случае эластомеров модуль не является константой материала и зависит от числа швов в образце.

Способность полимерных сеток к *большим обратимым* деформациям под малой нагрузкой характеризуется малым значением модуля. Например, для сшитого каучука (резины) модуль имеет порядок величины 1 кгс/мм^2 , а для стали $G \sim 10^4 \text{ кгс/мм}^2$.

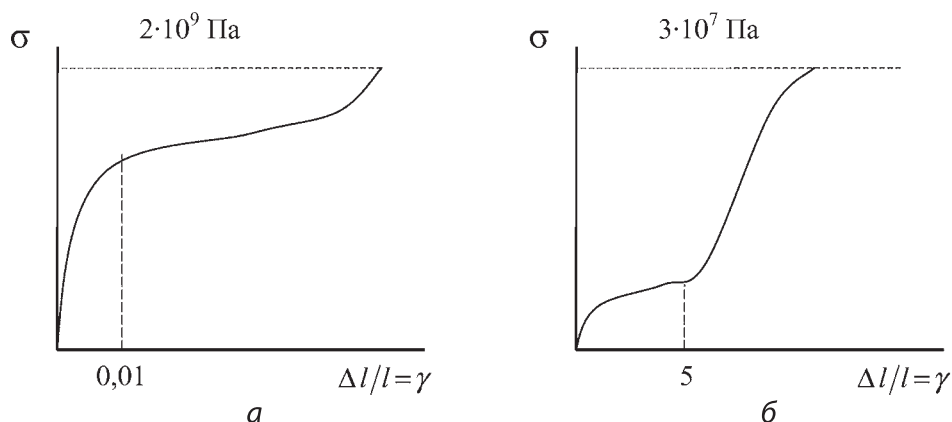


Рис. 30

Зависимость деформации от напряжения для стали (а) и резины (б) [48]

Приведенная теория высокоэластичности эластомеров основана на очень простой модели, тем не менее в общих чертах она подтверждается экспериментом. Разумеется, современные теории, основанные на более реалистической модели полимерного тела, добиваются лучшего согласия с экспериментальными данными. Более того, оказалось, что упругие свойства линейных аморфных (несшитых химическими связями) полимеров, а тем более частично кристаллических полимеров также подчиняются приведенным выше соотношениям. Отсюда следует, что в образце (блоке) линейного аморфного полимера имеется сетка зацеплений, играющих роль физических сшивок. Кроме того, в кристаллизующемся полимере роль физических сшивок играют кристаллиты.

Такие свойства проявляются при не очень больших напряжениях и при небольшой продолжительности нагружения, а также при умеренных температурах. Дело в том, что при больших напряжениях и продолжительном нагружении происходит распутывание зацеплений, скольжение узлов и другие изменения элементов структуры полимерного тела, играющих роль эффективных узлов.

При больших нагрузках и существенном увеличении времени приложения напряжения механические свойства блоков из линейного аморфного или частично кристаллического полимера часто можно описать моделью К—М (см. рис. 15 и 16).

Начальный вертикальный участок относительной деформации образца АВ на рис. 16 отвечает эластической упругой деформации с модулем G_M . Участок ВД отражает наложение двух процессов: течения и так называемой *вынужденной высокоэластической* деформации, которая развивается во времени с запаздыванием и характеризуется *временем запаздывания* $t_{\text{зап}} = \eta_K / G_K$. Необратимую деформацию течения (участок LD на рис. 16) называют *ползучестью*, или *крипом* (с вязкостью η_M).

После снятия напряжения размеры образца сразу уменьшаются на долю, обусловленную высокоэластической деформацией ($DF=AB$), а затем происходит релаксация деформации со временем релаксации $t_p = \eta_K / G_K$.

Таковыми же механическими свойствами обладают системы сетчатый полимер + низкомолекулярная жидкость — гели, которые очень широко применяются в различных областях народного хозяйства и имеют природные аналоги. Кроме традиционных мармеладов, желе и кулинарных студней, в последнее время полимеры с сетчатой структурой с жидкими компонентами применяют для создания новых пищевых продуктов (белковая икра, искусственное мясо и др.). В специальную отрасль медицинской техники превратилось изготовление контактных линз для коррекции зрения. Хрусталик и стекловидное тело глаз представляют собой натуральные гели.

Если образец полимерной сетки с объемом V_0 набухает в жидкости (термодинамически хорошем растворителе для линейного аналога полимера), то объемная концентрация полимера в геле выразится как $v_2 = V_0/V$. Принимается также, что при деформации объем геля не меняется, поэтому

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \frac{V}{V_0} = \frac{1}{v_2} = \text{const.} \quad (66)$$

Здесь λ_i отвечают изменению размеров образца в результате деформации и набухания. В случае изотропного набухания

$$L_{0H} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} L_0 \quad (67)$$

и для одноосного растяжения с учетом (66)

$$\lambda_1 = \lambda \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} = \frac{\lambda}{v_2^{1/3}}, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\lambda^{1/2} \cdot v_2^{1/3}.$$

Подстановка полученных λ_i в (58) приводит к

$$\Delta S = \frac{R\nu_e}{2} \left(\frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 \right) \quad (68)$$

и далее к

$$\sigma = \frac{RT\nu_e}{V v_2^{2/3}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (69)$$

или

$$\sigma = \frac{RT\nu_e}{V_0} v_2^{1/3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (70)$$

В кристаллизующихся полимерах роль сшивок могут играть кристаллиты, связывающие протяженные аморфные участки, в которых полимерные ветви имеют достаточно большую длину и термическую подвижность для реализации энтропийной упругости. Такие гели (например, гели желатины в воде) имеют характерную особенность — *термообратимость*, причем модуль упругости

$$G = \frac{RT\nu_e}{Vv_2^{2/3}} \quad (71)$$

является экстремальной функцией температуры. При низких температурах $\nu_e = \text{const}$ и G увеличивается с повышением температуры (см. (71)). Однако по мере приближения T к температуре ликвидуса T_l (самых совершенных кристаллитов) происходит частичное плавление менее совершенных кристаллитов и число эффективных сшивок ν_e сокращается, происходит перекомпенсация температурного фактора, и G уменьшается. При пересечении конфигуративной точки ликвидуса T_l кристаллиты полностью расплавляются и гель превращается в текучую жидкость. При повторном понижении температуры опять возникают кристаллиты и происходит гелеобразование со всеми характерными признаками кристаллизации в полимерной системе (см. 5.4). Поэтому количество эффективных ν_e , а с ними и модуль геля в сильной степени зависят от режима термообработки полимерного образца, приводящего к застудневанию системы полимер + низкомолекулярная жидкость.

Энтропийная природа упругости эластомеров приводит и к своеобразным *термомеханическим* явлениям. Согласно формуле (64) при $\sigma = \text{const}$ повышение температуры сопровождается сокращением образца λ (резиновой полоски) в *противоположность* материалам из низкомолекулярных соединений. Если растянутую полоску эластомера зафиксировать ($\lambda = \text{const}$) и повышать температуру, то возрастает компенсирующее внутреннее напряжение образца, так как сила энтропийной природы увеличивается при повышении температуры (см. формулу (62)). Такое проявление энтропийной природы упругости называется *эффектом Гуха—Джоуля*.

Согласно принципу Ле-Шателье, при внешнем воздействии на систему равновесие смещается таким образом, чтобы уменьшить изменения состояния системы. При резком увеличении длины резиновая полоска нагревается, так как более высокой температуре отвечает большее внутреннее напряжение (большой модуль), а с повышением температуры полоски эффект воздействия резкого увеличения внутренних напряжений уменьшается.

Рассмотрим характер изменения размеров молекулярных ветвей между двумя сшивками при набухании сетки в хорошем растворителе. При достаточно длинной ветви (редкие сшивки) расстояние между концами молекулярной ветви подчиняется функции распределения с фиксированными концами (4.43).

Другой величиной, характеризующей линейные размеры макромолекул (или молекулярных ветвей, как в данном случае), является средний квадрат радиуса инерции, который связан со средним квадратом расстояния между концами макромолекулы $\overline{h^2}$ соотношением

$$\overline{h^2} = 6\overline{R^2}, \quad (72)$$

что доказывается в специальной литературе по статистике полимерных цепей.

Примем, что молекулярная ветвь состоит из N сегментов длиной A с исключенным объемом β . Как и ранее, применяем к *одной* ветви правила термодинамики и записываем выражение для потенциала Гельмгольца:

$$F = U - TS. \quad (73)$$

Энтропию рассчитываем, как и в начале параграфа (см. (51)):

$$S = k \left(A - \beta_0^2 h^2 \right) = k \left(A - \frac{h^2}{h_m^2} \right) = k \left(A - \frac{3h^2}{2NA^2} \right) = A' - \frac{3kh^2}{2NA^2} = \\ = A' - \frac{3kh^2}{2h_\theta^2} = A' - \frac{3kR^2}{2R_\theta^2}. \quad (74)$$

В хорошем растворителе энергия взаимодействия представляет собой энергию отталкивания сегментов друг от друга и пропорциональна числу всех возможных пар сегментов $\sim N^2/2$ (см. 5.2). Все взаимодействия происходят в объеме клубка объемом $\sim R^3$, поэтому в данном случае важна именно плотность числа взаимодействия, т. е. $N^2/2R^3$.

Каждый акт взаимодействия характеризуется исключенным объемом β и энергией kT , тогда для энергии ветви получаем

$$U = \frac{kT\beta N^2}{2R^3}. \quad (75)$$

С учетом (73)–(75) записываем

$$F = \frac{kT\beta N^2}{2R^3} - A'T + \frac{3kTR^2}{2R_\theta^2}. \quad (76)$$

Равновесное значение R определяется из условия минимума F : $\partial F/\partial R = 0$, т. е.

$$-\frac{3kT\beta N^2}{2R^4} + \frac{6kTR}{2R_\theta^2} = 0. \quad (77)$$

После тождественных преобразований получаем

$$R^5 = \frac{\beta N^2 R_\theta^2}{2}. \quad (78)$$

Принимая во внимание $R_\theta^2 \sim NA^2$, имеем

$$R^5 \sim \beta N^3 A^2 \quad \text{и} \quad R \sim \beta^{1/5} N^{3/5} A^{2/5}, \quad (79)$$

т. е. получили результат, аналогичный случаю разбухания макромолекулы в растворе (со свободными концами):

$$\alpha = \frac{R}{R_\theta} \approx \frac{\beta^{1/5} M^{3/5} A^{2/5} M_c^{1/2}}{M_c^{3/5} M^{1/2} A} \approx \beta^{1/5} M^{0,1} A^{-3/5}. \quad (80)$$

Таким образом, молекулярная ветвь между сшивками в хорошем растворителе увеличивается в α раз.

Эффект набухания гранул сшитого полимера в хорошем растворителе используют для влагопоглощающих гигиенических средств (например, прокладки и т. д.). Подобные суперабсорбенты применяют в сельском хозяйстве для удержания влаги в почвах в засушливых районах земледелия.

В качестве суперабсорбентов воды чаще всего синтезируют сшитые системы на основе полиакриламида (ПАА). Гели-суперабсорбенты выполняют важные функции при строительстве туннелей и подобных сооружений.

Специальными композитами, основной составляющей которых служат гранулы сшитого ПАА, обмазывают поверхность бетонных блоков. Как только к блокам просачивается вода, суперабсорбент набухает, плотно заполняя пространство между блоками, предотвращая тем самым доступ воды в туннель. Этот метод был успешно применен на строительстве туннеля под Ла-Маншем.

Среда различных органов человека имеет разную степень кислотности — рН. Например, в желудке — кислая среда (рН 1,4), а в кишечнике — близкая к нейтральной (рН 6,7–7,4). Гели на основе слабого основания сжаты (сколлапсированы) в нейтральной и щелочной среде, а в кислой среде набухают. Такие гели выполняют роль носителей лекарственных веществ в желудок, так как транспорт лекарственного компонента из геля возможен только в набухом состоянии. Гели на основе слабой кислоты сколлапсированы в кислой среде, а набухают в щелочной. В желудке при рН 1,4 гели запирают лекарственное вещество, а в кишечнике набухают, обеспечивая транспорт лекарства к поврежденному органу.

Больные панкреатитом должны постоянно принимать в качестве лекарства ферменты, которые способствуют перевариванию пищи в кишечнике. Эффективность действия ферментов значительно снижена из-за их разрушения в кислой среде желудка. В новых лекарственных формах ферменты включают в рН-чувствительные гели, которые в желудке находятся в поджатом состоянии, защищая ферменты от разрушения. В кишечнике гели набухают, освобождая ферменты.

Теория и эксперимент по рассеянию света растворами указывают на то, что интенсивность рассеянного света I и/или интегральная величина — *мутность* (τ) возрастают с увеличением концентрации второго компонента раствора до $c_{кр}$ (максимум I соответствует $c_{кр}$), так как эффект рассеяния света пропорционален квадрату флуктуаций концентрации $\overline{(\Delta c)^2} \sim (\partial \mu_1 / \partial c)^{-1}$ (см. заключение к гл. 5). Классические гели с редкими «точечными» сшивками оказываются очень прозрачными в силу того, что сшивки препятствуют развитию флуктуаций концентрации. Именно поэтому контактные линзы в офтальмологии изготавливают из редко сшитых сополимеров, в которых основным сомономером служит метилметакрилат (О. Вихтерле).

Из термодинамического анализа свойств гелей следует, что термодинамическое сродство системы сшитый полимер+НЖ ухудшается с увеличением параметра взаимодействия Флори—Хаггинса χ_1 и числа сшивок в единице объема ν_e . Поэтому в системе сшитый полимер+НЖ могут быть выполнены условия существования двух фаз сшитого полимера, отличающихся конформацией ветвей сетки:

$$\begin{aligned}\mu_{1Ic} &= \mu_{1IIc}, \\ \mu_{2Ic} &= \mu_{2IIc},\end{aligned}\tag{81}$$

где μ_{2Ic} — химический потенциал сшитого полимера в I фазе; μ_{2IIc} — химический потенциал сшитого полимера в II фазе; μ_{1Ic} — химический потенциал жидкости в сетке I; μ_{1IIc} — химический потенциал жидкости в сетке II.

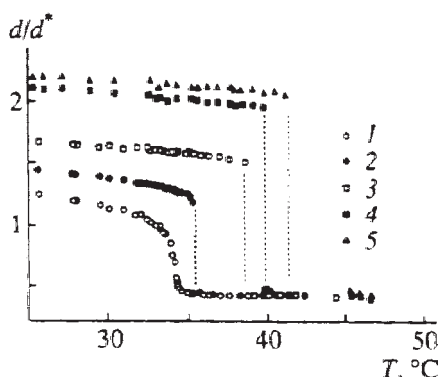


Рис. 31

Коллапс гелей на основе поли-(*N*-изопропилакриламида) с содержанием заряженных звеньев акрилата натрия 0 (1), 8 (2), 32 (3), 50 (4) и 70 ммоль/л (5): d/d^* — отношение диаметра образца набухшего геля к диаметру образца исходного геля [49]

Из-за наличия сшивок фазы I и II не могут разделиться пространственно, поэтому данный процесс происходит на локальном уровне с формированием характерной гетерогенной морфологии системы. Если из такой системы выпарить низкомолекулярную жидкость, то получится пористый полимерный материал, который находит широкое применение (абсорбенты, заготовки для продуктов искусственной пищи и т. д.). С другой стороны, необходимо следить за тем, чтобы в процессе изготовления контактных линз избежать выполнения условия (81).

В гелях также может быть реализован аналог перехода клубок-глобула на молекулярном уровне, который приводит к резкому сокращению или увеличению объема образца геля при изменении термодинамического качества низкомолекулярной жидкости, изменении температуры или вариации состава смеси растворитель+осадитель.

Если молекулярная ветвь содержит заряженные группы, то эффект изменения объема геля усиливается — рис. 31. В том случае, когда параметр взаимодействия χ_1 — экстремальная (с минимумом) функция температуры (см. рис. 5.26a), при умеренном повышении температуры объем образца геля увеличивается, а при дальнейшем нагревании гель коллапсирует — рис. 32.

Если в смеси двух НЖ χ_1 оказывается экстремальной (с максимумом) функцией состава γ (см. рис. 5.38, кривая 1), тогда с увеличением γ после коллапса гель возвращается в исходное состояние — рис. 33.

В не очень разбавленных по полимеру системах кристаллизующийся полимер+НЖ (крП+НЖ) формирующиеся кристаллиты играют роль сшивок, и при достаточной их концентрации система проявляет свойства гелей (высокоэластическая деформация). Такие гели обычно очень мутные из-за значительного рассеяния света в гетерогенной системе. В процессе кристаллизации увеличивается концентрация сшивок ν_e , в силу чего могут происходить очень разные явления, связанные с изменением термодинамических параметров системы. Например, происходит такое фазовое разделение, в результате которого из геля выделяется НЖ (например, пластификатор), что называют *синерезисом* гелей, или *отпотеванием* пластификатора.

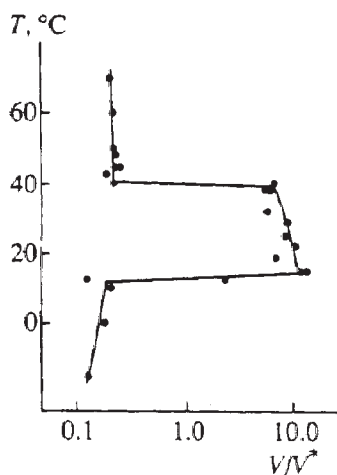


Рис. 32

Влияние температуры на степень набухания геля сополимера акриамида с триметил-(N-акрилоид-3-аминопропил)аммоний иодидом в 40%-ном растворе ацетона в воде: V/V^* — отношение объема набухшего геля к исходному объему геля [50]

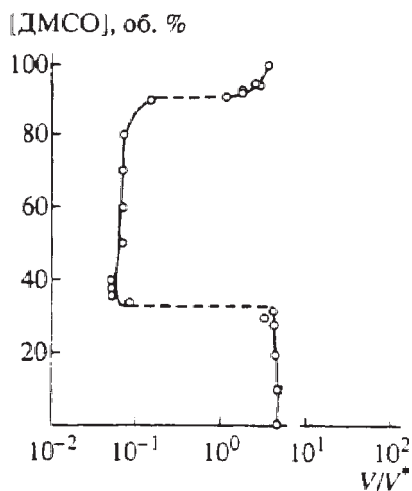


Рис. 33

Изменение степени набухания гелей поли-(N-изопропилакриламида) в смесях воды с ДМСО: V/V^* — отношение объема набухшего геля к исходному объему геля [51]

6.3. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Как следует из раздела 6.2, режим высокоэластичности полимерного тела — линейного аморфного полимера — реализуется в случае редких участков зацепления, между которыми участки полимерных цепей должны иметь достаточную протяженность и подвижность для того, чтобы цепи между зацеплениями могли принять статистически наиболее вероятную конформацию. Иными словами, между точками

зацеплений молекулярные ветви должны состоять из достаточно большого числа сегментов. Такая тепловая подвижность участков свободных цепей проявляется только в определенной области температур и в отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, речь идет именно о тепловой *сегментальной подвижности*, которую часто называют *микроброуновским движением*. При понижении температуры снижается интенсивность микроброуновского движения, сокращается подвижность сегментов, растет корреляция между ближайшими мономерными звеньями (увеличиваются потенциальные барьеры $U(\varphi)$ (см. (4.13)), что ведет к увеличению длины сегмента Куна A и, следовательно, к сокращению числа этих сегментов между зацеплениями.

При некоторой температуре длина сегмента настолько велика, а число сегментов между зацеплениями настолько мало, что уже не выполняются условия для проявления высокоэластичности, и полимерное тело утрачивает данное свойство. В этом случае говорят, что полимерное тело перешло в *стеклообразное состояние*, или *застекловывается*. Температура, при которой полимерный образец утрачивает свойства высокоэластичности, называют *температурой стеклования* T_c , которая в значительной степени зависит не только от химической структуры, но и от режима охлаждения и других факторов (размер и форма образца и т. д.).

Типичная зависимость удельного объема полимерного образца \bar{v} от температуры для аморфного полимера (при разных скоростях охлаждения, кривые 1, 2, ... ∞) и аморфно-кристаллического полимера (кривая 3) приведена на рис. 34.

Температура стеклования T_c фиксируется как точка пересечения прямолинейных участков зависимости $\bar{v} = f(T)$. При уменьшении скорости охлаждения температура стеклования уменьшается. При условно бесконечно большом времени охлаждения температура стеклования принимает значение $T_{c\infty}$.

Если полимер способен кристаллизироваться, то на зависимости наблюдается вертикальный участок (разрыв) при температуре кристаллизации $T_{кр}$. Между $T_{кр}$ и T_c кристаллизация происходит с максимальной скоростью.

У максимально закристаллизованных полимеров стеклование не обнаруживается.

При последующем нагревании застеклованного полимера переход в высокоэластическое состояние происходит при *температуре расстекловывания*, или *температуре размягчения* T_p , которая обычно выше температуры стеклования T_c на 10–15°C.

Таким образом, переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние имеет *релаксационный характер*. Как правило, этот переход происходит в некотором интервале температур: на рис. 34 — $T_1 - T_{\infty}$.

В стеклообразном состоянии как бы замораживается (фиксируется) структура жидкости. Поэтому стеклование не является фазовым переходом, хотя по температурной зависимости некоторых термодинамических функций данный процесс довольно похож на фазовый переход 2-го рода.

В застеклованном состоянии полимер становится твердым и хрупким. Максимально допустимая относительная деформация образца полимера в стеклообразном состоянии при растяжении не превышает 0,1%. При большей деформации происходит разрушение образца.

Число сегментов, проявляющих микроброуновское движение (подвижность) между точками зацепления, и число самих эффективных зацеплений зависит от молеку-

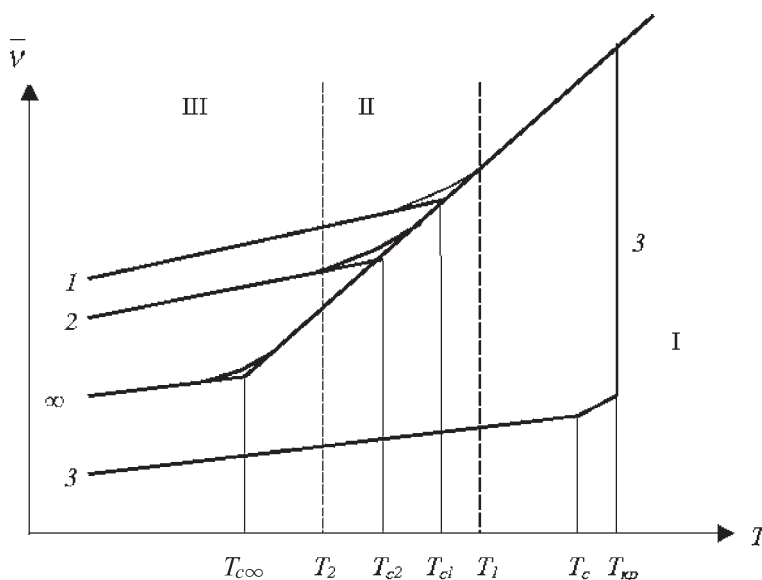


Рис. 34

Изменение удельного объема полимерного образца в процессе стеклования: I — область жидкого состояния (расплава) с высокой вязкостью; II — область высокоэластического состояния; III — область стеклообразного состояния; кривая 1 соответствует быстрому охлаждению; кривая 2 — более медленному охлаждению; кривая ∞ — предельно медленному охлаждению; T_{c1} — температура стеклования при быстром охлаждении; T_{c2} — при медленном; $T_{c\infty}$ — при предельно медленном охлаждении; кривая 3 соответствует охлаждению частично кристаллического полимера; $T_{кр}$ — температура кристаллизации полимера; T_c — температура стеклования частично кристаллического полимера

лярной массы полимера. Поэтому температура стеклования увеличивается с возрастанием молекулярной массы полимера, особенно в области сравнительно небольших молекулярных масс. При $M > 2000$ T_c уже не зависит от молекулярной массы полимера.

Естественно, что при прочих равных условиях подвижность сегментов молекулярной ветви зависит от *гибкости* цепи, определяемой потенциалом взаимодействия ближайших мономерных звеньев, который, в свою очередь, зависит от размера, формы и химической природы групп в основной цепи макромолекул. Если в цепи находятся жесткие и громоздкие боковые группы, то гибкость цепи уменьшается, что приводит к повышению T_c .

Так, к примеру, температура стеклования полистирола — $\sim 100^\circ\text{C}$, а у поли- α -метилстирола — $\sim 175^\circ\text{C}$, у полиацетилена — $\sim 264^\circ\text{C}$.

Температура стеклования понижается при увеличении симметричности цепи. Так, у поливинилхлорида $T_c \sim 83^\circ\text{C}$, у поливинилиденхлорида $\sim -17^\circ\text{C}$.

Из-за различий в характере вращения атомов цепи, расположенных по ту или другую сторону двойной связи, цис-транс-изомерия влияет на T_c . Так, например, для цис-полибутадиена $T_c \sim -98^\circ\text{C}$, а для транс-полибутадиена $\sim -83^\circ\text{C}$.

На подвижность участков цепи между зацеплениями существенно влияет наличие пластификатора, поэтому T_c снижается при введении в полимер пластификаторов.

В табл. 2 приведены температуры стеклования некоторых полимеров.

Таблица 2
Температура стеклования некоторых полимеров [17]

Полимер	T_c , °C
Силиконовый каучук (полидиметилсилоксан)	-120
Полиизобутилен	-70
Натуральный каучук	-72
Полибутилакрилат	-56
Поливинилиденфторид	-40
Полиэтилакрилат	-22
Полиметилакрилат	9
Полиперфторпропилен	11
Поли-н-бутилметакрилат	22
Поливинилацетат	30
Поли-н-пропилметакрилат	35
Политрифторхлорэтилен	45
Полиэтилметакрилат	65
Поливинилхлорид	82
Полистирол	100
Полиметилметакрилат	105
Полиакриловая кислота	106
Полиметакрилонитрил	120

С учетом релаксационного характера стеклования приведенные температуры T_c следует воспринимать как ориентировочные для каждого полимера.

Таким образом, в стеклообразном состоянии полимерные образцы показывают относительно малую величину относительной деформации подобно твердым телам низкомолекулярных соединений.

Однако увеличение напряжения приводит к разрыву некоторых межцепных контактов (точек зацеплений) и значительному увеличению относительной деформации, что называют *вынужденной эластической деформацией* (ВЭД).

Для наблюдения и изучения эффекта ВЭД приготавливают образцы в виде прямоугольных пластин (см. рис. 35а).

Концы пластин закрепляются в специальных зажимах динамометра и растягивают их (или сжимают) с определенной скоростью. При изменяющейся относительной деформации измеряют напряжение на концах образцов (отношение силы к начальной площади поперечного сечения).

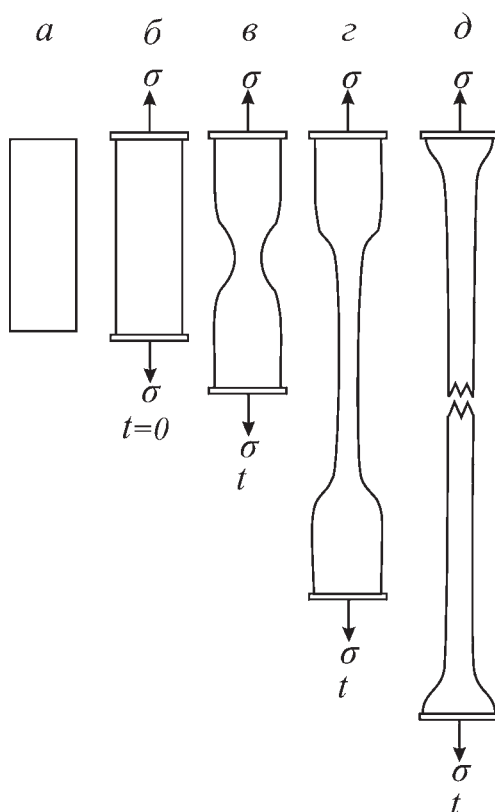


Рис. 35

Схема растяжения образца полимера в стеклообразном состоянии

Для полимерных образцов получают очень характерную картину деформации (рис. 35) и зависимость напряжения σ от относительной деформации (см. рис. 36). На первой стадии растяжения (или сжатия) проявляется обычная гуконская деформация, обязванная смещению атомов с изменением валентных углов и других эффектов, универсальных для всех твердых тел (рис. 35а, б).

Однако в случае полимерных стекол в некоторый момент происходит разрыв межмолекулярных (физических) контактов, и частично «освобожденные» макромолекулы начинают проявлять свойства эластичности, обусловленные изменением конформации. В результате этого напряжение на зажимах может даже несколько уменьшиться, а потом остается постоянным на довольно большом интервале изменения ε (этап II на рис. 36). Достижение σ_{\max} связано с образованием перешейка на пластине образца (рис. 35в), который называют «шейкой». При дальнейшей деформации шейка удлиняется, а ширина концов пластины остается практически постоянной. Дело в том, что в шейке макромолекулы ориентируются под действием приложенной силы и активно взаимодействуют друг с другом, что приводит к упрочнению образца в области шейки. Поэтому продолжающееся приложение силы более эффективно сказывается

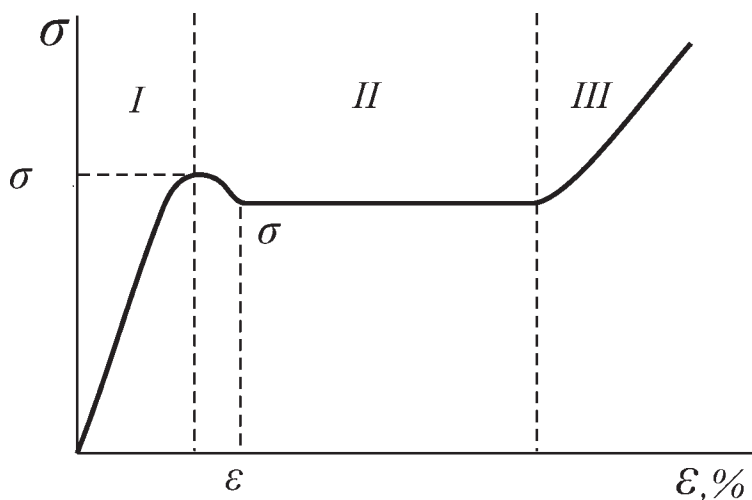


Рис. 36

Зависимость напряжения на концах образца полимерного стекла от относительной деформации при определенной скорости деформации. $\varepsilon_{в.э}$ — вынужденная эластическая относительная деформация. Выпада σ_{max} может и не быть

на неориентированном (более широком) участке пластины, и она деформируется, что приводит к удлинению шейки (рис. 35з). Когда вся полоска перейдет в шейку, образец деформируется «по обычным правилам» — за счет изменения межатомных расстояний и валентных углов, что отражается в увеличении напряжения (III этап деформации на рис. 36). При дальнейшем приложении напряжения происходит разрыв образца (см. рис. 35д).

Конкретный вид деформационной кривой — зависимости σ от ε определяется химической структурой полимера (см. рис. 37), температурой (см. рис. 38) и скоростью растяжения (сжатия) (см. рис. 39).

Важным обстоятельством оказывается то, что в приведенных координатах получается одна, *универсальная* кривая (рис. 40).

Тангенс угла наклона начального участка универсальной кривой на рис. 40

$$\frac{\sigma \varepsilon_{в.э}}{\sigma_{в.э} \varepsilon} = 1,6. \quad (82)$$

Если учесть, что отношение σ/ε определяет модуль сжатия E_0 , то получается универсальная формула (М. С. Аржаков)

$$\frac{\varepsilon_{в.э}}{\sigma_{в.э}} E_0 = 1,6. \quad (83)$$

Соотношение (83) оказывается универсальным для стекол различной химической структуры, условий синтеза и переработки полимера независимо от температуры, режима и скорости деформирования.

Для целого ряда полимеров выполняется линейная зависимость напряжения вынужденной эластичности от температуры деформирования $T_{деф}$ при фиксированной скорости деформирования — рис. 41.

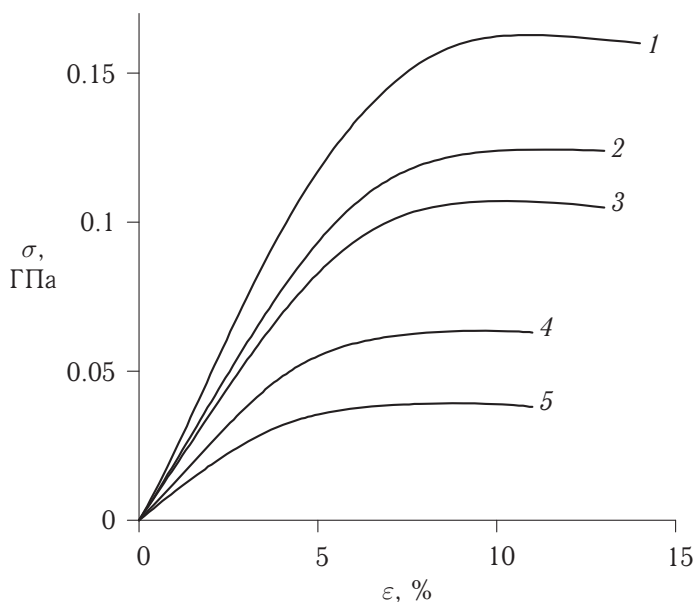


Рис. 37

Зависимость напряжения от относительной деформации для полимеров в стеклообразном состоянии: сополимера ММА/МАК (70/30) (1); ПММА (2); ПС (3); ПММА, пластифицированного 20% ДБФ (4) и сополимера ММА/БМА (50/50) (5); температура деформирования (сжатие) 20°С, скорость деформирования $-1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [52]

В координатах $\sigma_{в.э} - \Delta T$, где $\Delta T = T_c - T_{\text{деф}}$, получена универсальная прямая для большого числа полимеров — рис. 42. Также оказываются универсальными зависимость $\sigma_{в.э} - \Delta T$ при разных скоростях деформирования (см. рис. 43) и $\sigma_{в.э} - \ln \varepsilon$ при разных ΔT (см. рис. 44).

Из приведенных экспериментальных зависимостей следует, что при температурах деформирования, равноудаленных от температуры стеклования T_c , полимерные стекла показывают одинаковые механические свойства.

Образцы ПММА деформировали в режиме одноосного сжатия со скоростью $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $T_{\text{деф}} = 293 \text{ К}$ до определенной степени деформации ε , затем в нагруженном состоянии охлаждали до температуры жидкого азота и при этой температуре снимали нагрузку. При скорости нагрева 0,8 К/мин фиксировали этапы восстановления размера образцов до исходного значения (см. рис. 45).

Такое изменение деформации образца называется *термостимулируемым восстановлением* (ТСВ) деформированных полимерных стекол.

При заданных $\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э}$ полное восстановление размеров образцов наблюдается при температурах ниже T_c , причем при увеличении исходной деформации температура восстановления сдвигается в область более высоких значений (см. рис. 45).

Характер кривых ТСВ для конкретного полимера зависит от условий нагружения: температуры и скорости деформирования. Однако для большого числа полимерных стекол, деформированных в широком интервале температур и скоростей нагружения,

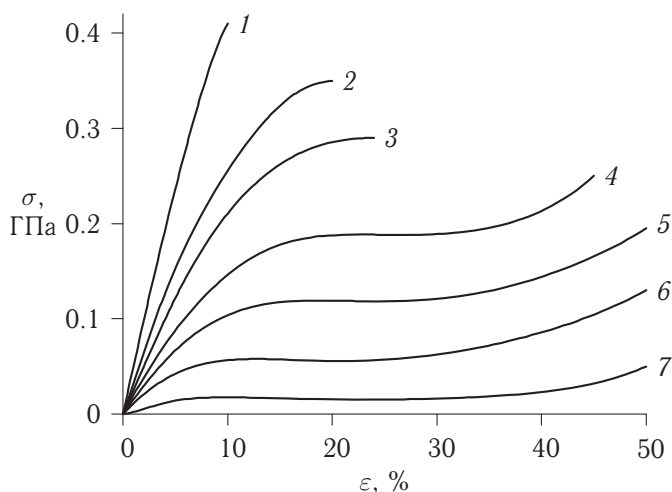


Рис. 38

Деформационная кривая $\sigma - \varepsilon$ для ПММА при одноосном сжатии: скорость деформирования $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$; температура деформирования: -150 (1); -120 (2); -80 (3); -40 (4); 20 (5); 50 (6) и 120°C (7); $T_c = 120^\circ \text{C}$ [52]

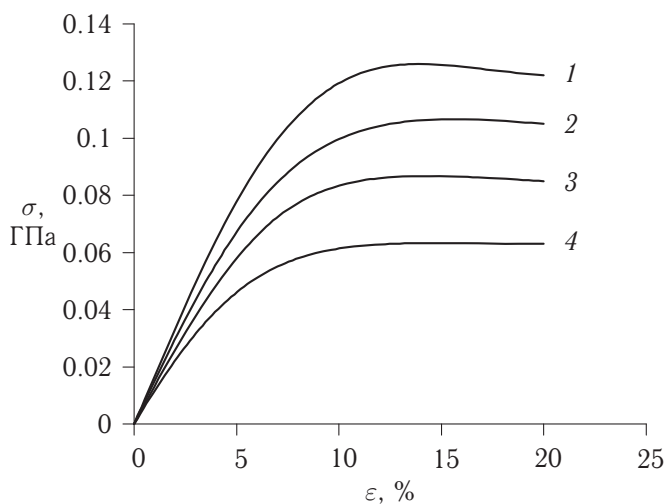


Рис. 39

Деформационная кривая $\sigma - \varepsilon$ для ПММА при одноосном сжатии при скорости деформирования: $1,7 \cdot 10^{-2}$ (1); $1,7 \cdot 10^{-3}$ (2); $1,7 \cdot 10^{-4}$ (3) и $1,7 \cdot 10^{-5}$ (4); температура деформирования 50°C [52]

данные ТСВ, представленные в координатах

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_T}{\varepsilon_{в.э}} = f\left(\frac{T - T_c}{T_c - T_{деф}}\right),$$

приводят к универсальной зависимости (см. рис. 46).

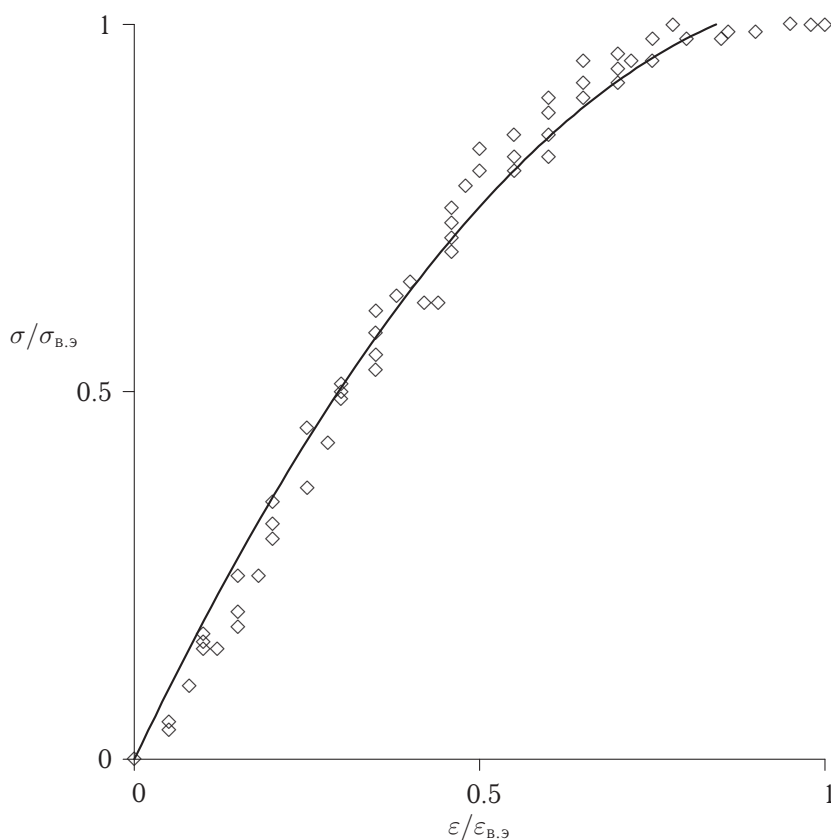


Рис. 40

Обобщенная деформационная кривая для полимерных стекол [52]

Из приведенного экспериментального материала следует, что по существу единственным параметром стеклообразного полимера, ответственным за его физико-механические свойства, является температура стеклования T_c .

Универсальность приведенных зависимостей говорит о единой природе физико-механических свойств стеклообразных полимеров.

Другим следствием разрыва физических межмолекулярных связей под нагрузкой оказывается уменьшение времени релаксации макромолекул, что отражается в формуле Александрова—Гуревича

$$t_p = t_{0p} \exp \left(\frac{U_0 - a\sigma}{kT} \right), \quad (84)$$

где U_0 — активационный барьер в исходном образце; σ — напряжение; a — коэффициент с размерностью объема.

Температурная зависимость разрушающего образец напряжения $\sigma_{\text{раз}}$ и напряжения начала вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э}}$ показана на рис. 47. Пересечение кривых

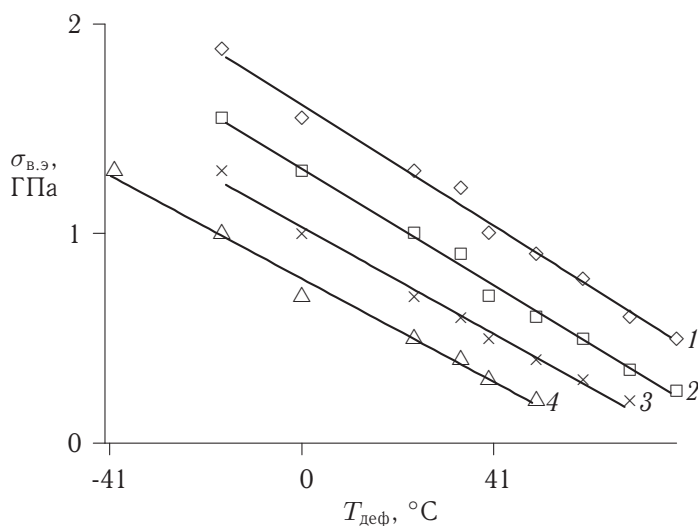


Рис. 41

Зависимость напряжения вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ от температуры деформирования при одноосном сжатии для ПММА (1); ПВХ (2); ПС (3) и ПММА, пластифицированного 10% ДБФ (4); скорость деформирования $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [52]

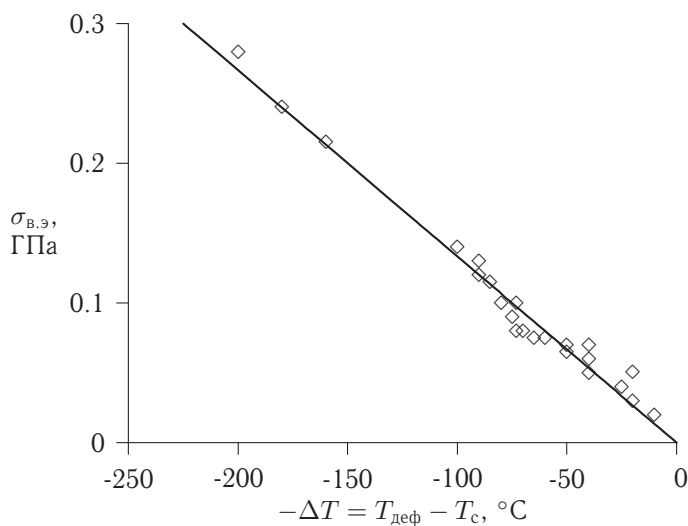


Рис. 42

Зависимость напряжения вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ от разности температур стеклования и деформирования для карбоцепных полимерных стекол: скорость деформирования $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [52]

определяет *температуру хрупкости* $T_{хр}$, которая всегда ниже температуры стеклования. При $T < T_{хр}$ стеклообразный полимер становится обычным хрупким материалом.

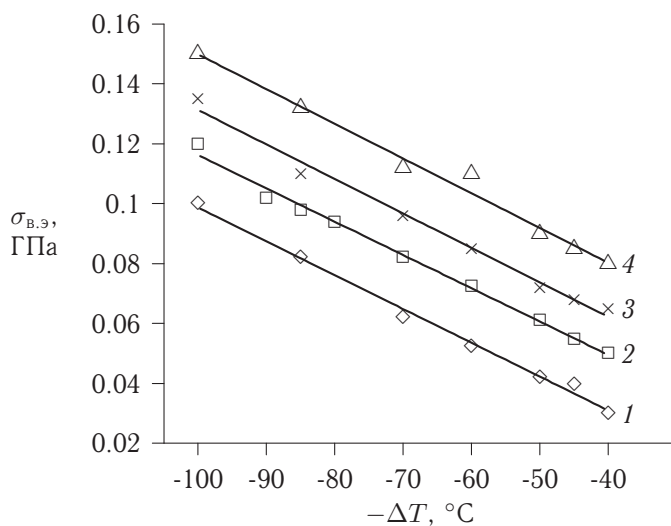


Рис. 43

Обобщенная зависимость напряжения вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ от $\Delta T = T_c - T_{деф}$ при скорости деформирования: $1,7 \cdot 10^{-5}$ (1); $1,7 \cdot 10^{-4}$ (2); $1,7 \cdot 10^{-3}$ (3) и $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ (4) [52]

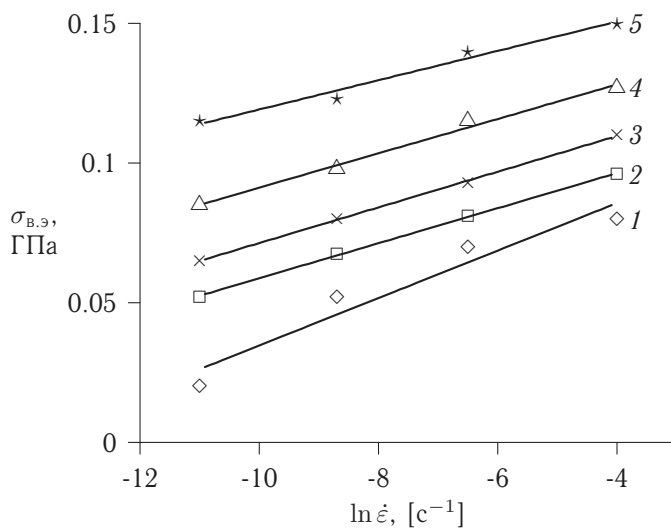


Рис. 44

Обобщенная зависимость напряжения вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ от скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ (логарифмическая шкала) при $\Delta T = T_c - T_{деф}$: 50 (1); 60 (2); 70 (3); 85 (4) и 100°C (5) [52]

Поэтому температурный интервал $T_c - T_{хр}$ задает температурный интервал применения пластмасс в качестве конструкционного материала.

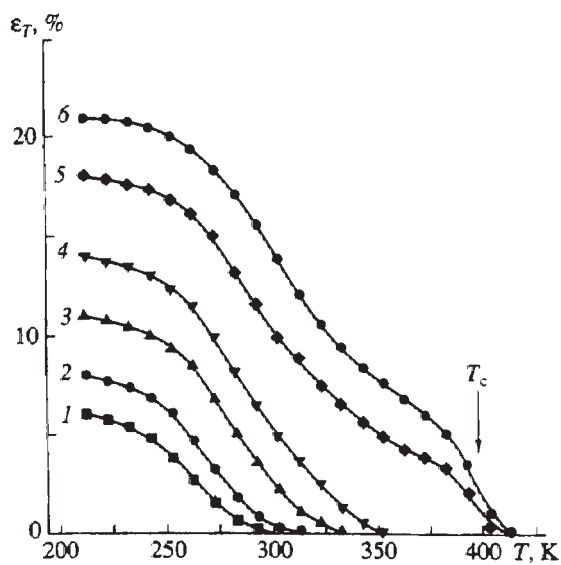


Рис. 45

Термостимулированное восстановление образцов ПММА, одноосно сжатых при 20°C на 6 (1); 8 (2); 11 (3); 14 (4); 18 (5) и 21% (6) [53]

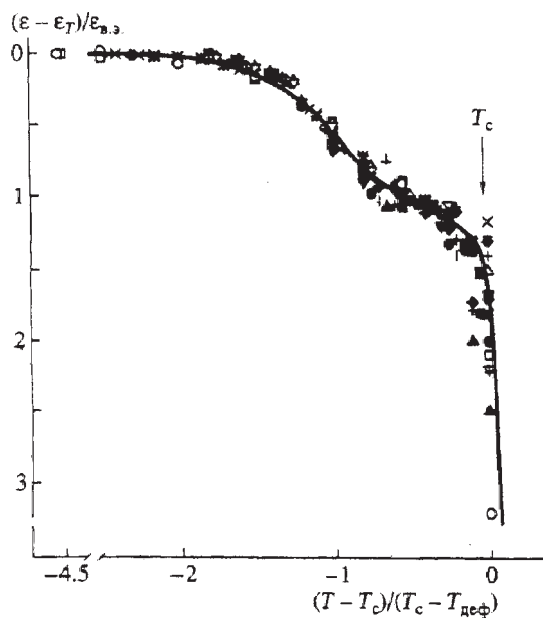


Рис. 46

Обобщенная кривая термостимулированного восстановления деформированных полимерных стекол для разных полимеров и условий деформирования [53]

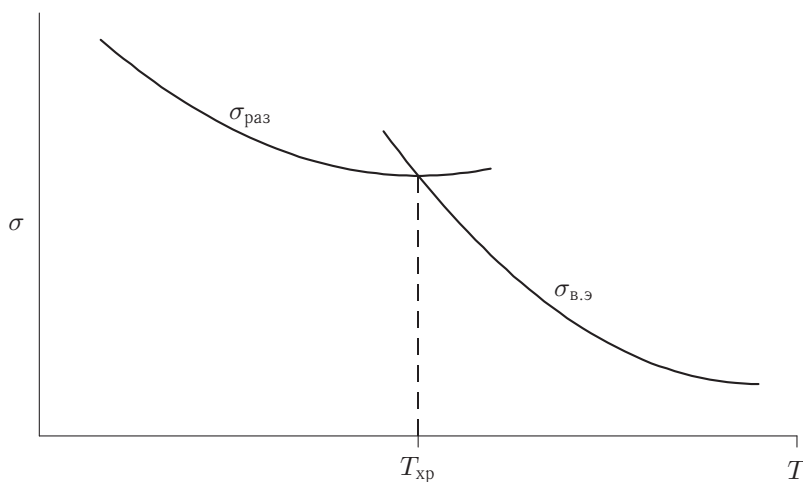


Рис. 47

Схема температурной зависимости разрушающего образца напряжения $\sigma_{\text{раз}}$ и напряжения вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э.}}$ для полимерных стекол

Так, для полистирола этот интервал соответствует 10°C ($T_c \approx 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{хр}} \approx 90^\circ\text{C}$), а для полиметилметакрилата (оргстекла) почти 100°C ($T_c \approx 105^\circ\text{C}$, $T_{\text{хр}} \approx 10^\circ\text{C}$), поэтому оргстекло и находит такое широкое применение для изготовления изделий различного назначения.

Подобно тому как проявление высокоэластической деформации является универсальным свойством всех полимеров при температуре *выше* температуры стеклования, обусловленным существованием ансамблей большого числа связанных сегментов Куна, так же универсальны физико-механические свойства полимеров *ниже* T_c , обусловленные увеличению сегментов Куна и сокращению их числа по мере уменьшения температуры.

Количество разрывов физических межмолекулярных зацеплений универсальным образом увеличивается по мере удаленности от T_c по температурной шкале независимо от химической структуры полимера и деталей проведения физико-механических испытаний.

6.4. ТЕЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

При достаточно высокой температуре полимер проявляет свойства вязких жидкостей. К жидкостям относятся и растворы полимеров практически во всем концентрационном диапазоне, в котором вязкость жидкости (раствора) изменяется на несколько порядков.

Для растворов полимеров, как правило, характерна зависимость вязкости от напряжения сдвига или градиента скорости (см. рис. 7). Молекулярный механизм зависимости $\eta = \eta(\tau)$ довольно сложен. Чтобы в этом убедиться, разберем сначала

более простой вариант: поведение палочкообразных частиц (стержней) в ламинарном потоке.

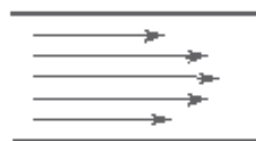
Траектория движения элемента жидкости с постоянной скоростью называется *линией тока*. Если линии тока жидкости параллельны стенкам трубы (капилляра), в которой течет жидкость, то течение называется *ламинарным* (рис. 48, сверху).

Если это условие не выполняется, то движение называется *турбулентным* (см. рис. 48, снизу). Турбулентность вызывается либо большой скоростью течения жидкости, либо перемешиванием различными мешалками. Для характеристики течения жидкости в трубе (капилляре) часто используют число Рейнольдса:

$$\text{Re} \equiv \frac{\rho \bar{U} d}{\eta}, \quad (85)$$

где ρ — плотность жидкости; d — диаметр трубы; \bar{U} — средняя скорость течения; η — вязкость жидкости. Число Рейнольдса — величина безразмерная. $\text{Re}_{\text{кр}} \sim 2500$ — критическое значение числа Рейнольдса. При $\text{Re} < 2500$ происходит ламинарное течение, при $\text{Re} > 2500$ — турбулентное течение.

Поместим палочкообразную частицу длиной l в ламинарный поток жидкости (растворителя) с постоянным градиентом скорости $g = dU/dy$ (см. рис. 49). В силу гидродинамического взаимодействия поверхности частицы с молекулами жидкости каждый элемент частицы перемещается с той же скоростью, что и прилегающий к нему элемент объема жидкости. Скорость элементов объема жидкости в линии тока задается расстоянием по оси ординат — в направлении градиента скорости (см. левую часть рис. 49). Таким образом, центр частицы перемещается вдоль потока со скоростью \vec{U}_c , верхний конец частицы — со скоростью \vec{U}_1 , а нижний — со скоростью \vec{U}_2 . Определим характер перемещения концов стержня относительно его центра. Для этого поместим в центр частицы начало координат xOy . Для определения скорости концов стержня относительно его центра рассмотрим разность $\Delta \vec{U} = \vec{U} - \vec{U}_c$. Тогда $\Delta \vec{U}_c = 0$, а $\Delta \vec{U}_1 = \vec{U}_1 - \vec{U}_c$; $\Delta \vec{U}_2 = \vec{U}_2 - \vec{U}_c$ (рис. 49). Разложим приращение скорости концов частицы



Ламинарное течение



Турбулентное течение

Рис. 48

Ламинарное и турбулентное течения

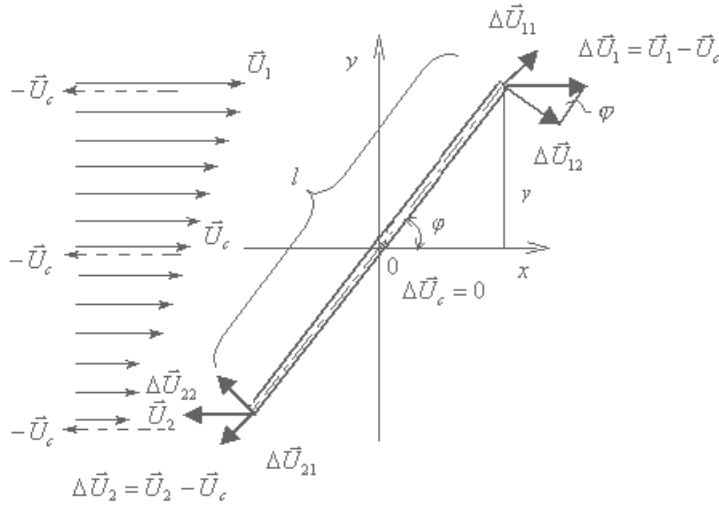


Рис. 49

Палочка в ламинарном потоке

на две перпендикулярные составляющие: вдоль оси частицы $\Delta\vec{U}_{11}$, $\Delta\vec{U}_{21}$ и $\Delta\vec{U}_{12}$, $\Delta\vec{U}_{22}$. Из такого представления векторов приращения скорости $\Delta\vec{U}_1 = \Delta\vec{U}_{11} + \Delta\vec{U}_{12}$ и $\Delta\vec{U}_2 = \Delta\vec{U}_{21} + \Delta\vec{U}_{22}$ следует, что частица вращается вокруг своего центра под действием момента сил, вызывающих линейные скорости вращения $\Delta\vec{U}_{12}$ и $\Delta\vec{U}_{22}$. Кроме того, когда частица находится в квадрантах 1 и 3, на нее действуют растягивающие силы, обуславливающие приращения скорости $\Delta\vec{U}_{11}$ и $\Delta\vec{U}_{21}$. Когда концы частицы попадают в квадранты 2 и 4, силы, ответственные за $\Delta\vec{U}_{11}$ и $\Delta\vec{U}_{21}$, оказываются сжимающими (см. рис. 50).

Выразим угловую скорость вращения частицы в потоке через угол φ между осью частицы и осью x . Так как верхний конец частицы находится на расстоянии y от оси x , то

$$\Delta\vec{U}_1 = gy, \quad (86)$$

тогда

$$\Delta\vec{U}_{12} = \Delta\vec{U}_1 \sin \varphi. \quad (87)$$

Угловая скорость вращения ω тела связана с линейной скоростью посредством

$$\omega R = \Delta\vec{U}_{12}, \quad (88)$$

где R — радиус вращения, в данном случае $R = l/2$; l — длина стержня.

Подставляем (86) и (88) в (87):

$$\omega R = gy \sin \varphi. \quad (89)$$

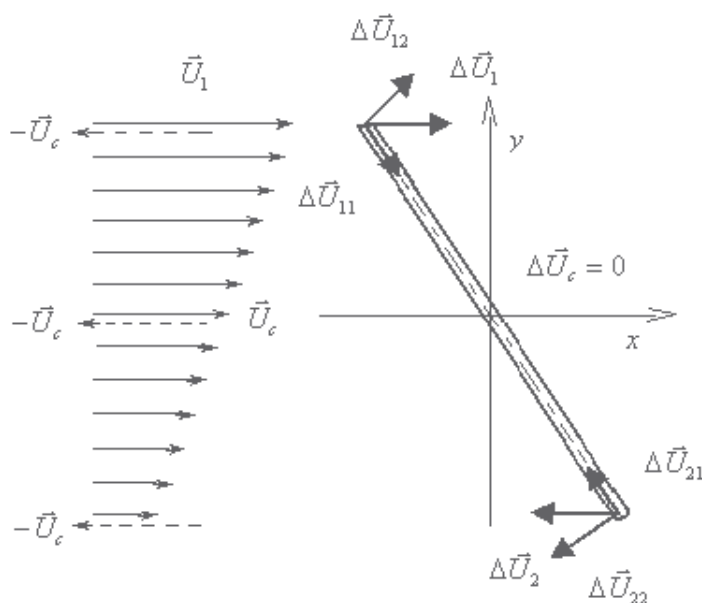


Рис. 50
Расположение концов стержня во 2-ом и 4-ом квадрантах

Так как $y/R = \sin \varphi$, то окончательно получаем

$$\omega = g \sin^2 \varphi. \quad (90)$$

Скорость вращения частицы зависит от ее положения относительно направления потока (угла φ): чем меньше угол φ , тем *медленнее* вращается частица. Получается, что большую часть времени частица находится при малых φ , т.е. *в среднем* (за большой промежуток времени) частица ориентируется по потоку.

Таким образом, в потоке жидкости с градиентом скорости g частица перемещается в направлении потока, неравномерно вращается и подвергается попеременно растяжению и сжатию. Если частица достаточно жесткая, то растягивающие и сжимающие силы потока компенсируются реакцией внутренней структуры частицы за счет возникновения внутренних напряжений. Если же частица представляет собой макромолекулярный клубок, то силы растяжения и сжатия попеременно изменяют форму частицы, т.е. части макромолекулярного клубка при прохождении положений, отмеченных линиями AA' и BB' (см. рис. 51), подвергаются попеременному растяжению и сжатию, приводя к сложной картине диссипации энергии.

Кроме того, следует учесть дезориентирующее влияние вращательной диффузии.

Количественный учет всей совокупности действующих сил при движении макромолекулы в потоке жидкости представляет собой очень сложную задачу, которая решается в том или ином приближении с помощью модельного представления структуры макромолекулы и действия гидродинамических сил. Существуют несколько вариантов теории гидродинамического взаимодействия макромолекул в ламинарном потоке.

Однако все они приводят к зависимости вязкости раствора полимера от напряжения сдвига или градиента скорости по типу «структурной вязкости» (см. рис. 6). В более концентрированных растворах картина усложняется эффектом зацепления макромолекул, которые как бы «распутываются» при увеличении напряжения сдвига, что также ведет к уменьшению вязкости. Термин «структурная вязкость» заимствован из коллоидной химии концентрированных дисперсных систем. Наибольшая ньютоновская вязкость η_0 относится к течению «структурированных частиц», а наименьшая ньютоновская вязкость η_∞ приписывается вязкости самих частиц после разрушения структурных образований под действием увеличивающегося напряжения сдвига (или градиента скорости).

Таким образом, расплавы и растворы полимеров показывают кривые течения (см. рис. 7). К примеру, на рис. 52 показаны кривые течения растворов полиизобутилена в декалине в диапазоне концентраций от 0 (прямая 1) до 9% (кривая 7). На рис. 53 приведены кривые течения полидиметилсилоксанов с разной молекулярной массой: от 11 300 (прямая 1) до 482 000 (кривая 7).

Для тех систем, которые показывают зависимость вязкости от напряжения сдвига, часто наблюдается уменьшение вязкости во времени при *постоянном* напряжении. При снятии напряжения ($\tau = 0$) вязкость системы может полностью или частично восстанавливаться. В этом случае говорят о явлении *тиксотропии* (от греческого *thixis* — прикосновение, *trope* — поворот, изменение). Для полимерных систем известно и обратное явление: увеличение вязкости во времени под действием постоянного напряжения — *реопексия* (пример: сбивание белкового крема). Реопексия проявляется у дилатантных жидкостей. Причины такого поведения жидкостей также могут

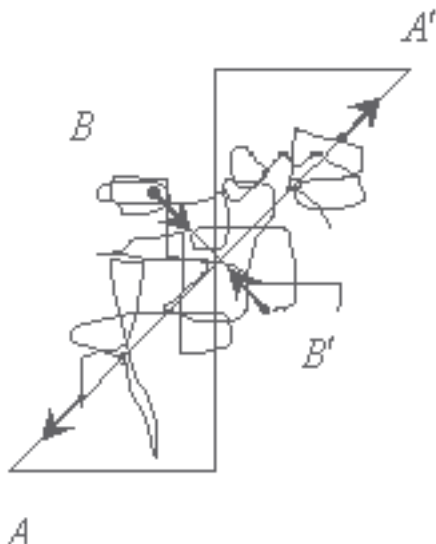


Рис. 51

Схема, показывающая действие сил на мономерные звенья при вращении макромолекулы относительно центра масс

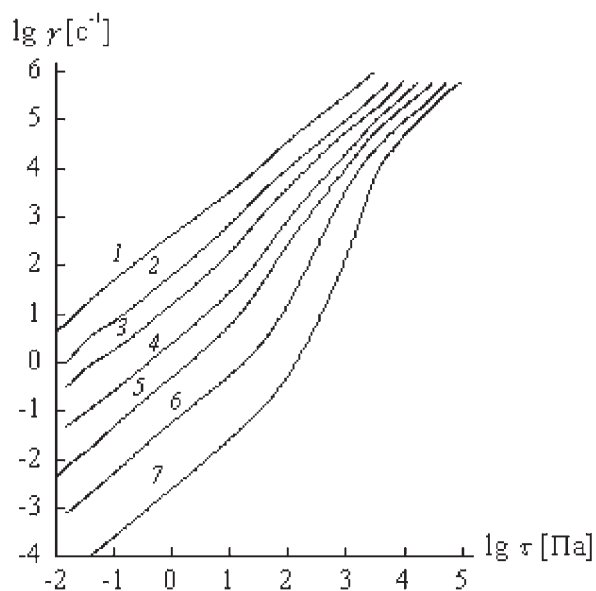


Рис. 52

Кривые течения раствора полиизобутилена в декалине с различным содержанием полимера в растворе, %: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 3; 6 — 5; 7 — 9 [54]

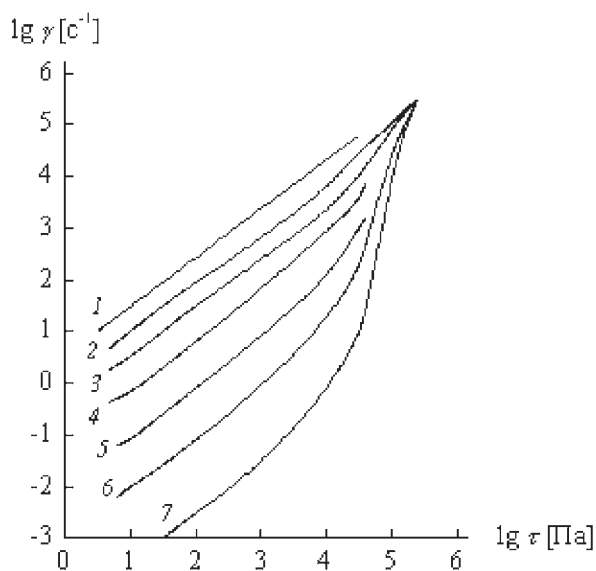


Рис. 53

Кривые течения полидиметилсилоксанов с молекулярной массой $M \cdot 10^{-4}$: 1,03 (1); 2,2 (2); 3,34 (3); 5,7 (4); 10,5 (5); 20,6 (6); 48,2 (7) [55]

быть очень разными: сильные взаимодействия между различными группами макромолекул, вероятность столкновения которых увеличивается со временем, или процесс кристаллизации макромолекул под действием механического возмущения (см. 6.6.).

Наибольшая ньютоновская вязкость расплавов полимеров проявляет характерную степенную зависимость от молекулярной массы с резким изменением показателя степени при критическом значении молекулярной массы:

$$\eta_0(M) = \begin{cases} AM^\gamma & \text{при } M < M_{\text{кр}}, \\ BM^\beta & \text{при } M > M_{\text{кр}}, \end{cases} \quad (91)$$

где γ — величина, близкая 1 (обычно немного больше 1); β имеет значение, близкое к 3,4–3,5 (рис. 54). Значение $M_{\text{кр}}$ существенно отличается для разных полимер-

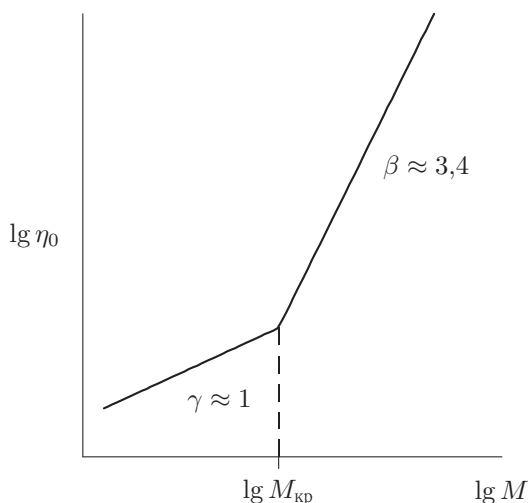


Рис. 54

Типичная зависимость η_0 расплава полимера от молекулярной массы в двойных логарифмических координатах

гомологических рядов: 4000 (полиэтилены); 5600 (полибутадиены); 17 000 (полиизобутилены); 22 500 (поливинилацетаты); 27 500 (полиметилметакрилаты); 29 000 (полидиметилсилоксаны); 35 000 (полистиролы). Резкая смена режима течения при $M_{\text{кр}}$ объясняется возникновением пространственной сетки узлов зацеплений макромолекул, поэтому $M_{\text{кр}}$ следует рассматривать как характеристическую величину полимергомологического ряда.

Пространственная сетка зацеплений возникает и при увеличении концентрации полимера выше характеристической величины $c_{\text{кр}}$. Общая зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации и молекулярной массы выражается как

$$\eta_0 = Kc^\alpha M^\beta. \quad (92)$$

Коэффициенты α и β в общем случае являются возрастающими функциями концентрации полимера. Для линейных гибкоцепных полимеров α имеет значение в диапазоне 5–7, а $\beta \sim 3$ –5. До определенных, довольно больших концентраций коэффициенты α и β изменяются симбатно, так что их отношение β/α остается постоянным и близким к показателю степени a в формуле Куна—Марка—Хаувинка.

Важнейшее значение для понимания механизма течения полимеров имеет температурная зависимость вязкости полимеров. Кроме того, температурная зависимость вязкости полимеров значительно влияет на их технологические свойства.

Течение жидкости обусловлено перемещением молекул относительно друг друга в пространстве, что связано с двумя основными факторами: существованием в жидкости незанятого молекулами свободного пространства и преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. Свободный объем жидкости существенно зависит от температуры, отсюда и значительная температурная зависимость вязкости жидкости.

Для низкомолекулярных жидкостей часто оправдывается простая формула Бачинского

$$\eta \sim V_f^{-1}, \quad (93)$$

где V_f — свободный объем на единицу массы вещества (*свободный удельный объем*), равный разности $V_f = V - V_0$, где V — удельный объем жидкости; V_0 — удельный объем, занятый молекулами вещества.

Однако для полимеров более подходящей оказалась формула Дулиттла

$$\eta = A' \exp \frac{B_0 V}{V_f}, \quad (94)$$

где A' и B_0 — постоянные (B_0 близка к 1), характерные для каждого полимера.

Перемещение макромолекул аморфных полимеров возможно только при температуре выше температуры стеклования T_c , при которой свободный объем 1 грамма любого полимера составляет одну и ту же долю от удельного объема, примерно равную 0,025 (2,5%). Поэтому T_c обычно принимают за начало отсчета температуры, и свободный удельный объем V_f при температуре $T > T_c$ выражают соотношением

$$V_f = V_{f,c} + \alpha_0 V_{f,c} (T - T_c), \quad (95)$$

где $V_{f,c}$ — свободный удельный объем полимера при T_c ; α_0 — коэффициент термического расширения свободного объема.

Температурная зависимость V аналогична (95)

$$V = V_c + \alpha_l V_c (T - T_c), \quad (96)$$

где V_c — удельный объем жидкости при температуре стеклования; α_l — коэффициент термического расширения жидкости.

Если ввести в рассмотрение отношение η/η_c , где η_c — вязкость при температуре стеклования, то из (94)–(96) следует:

$$\lg \frac{\eta}{\eta_c} = \lg a_T = \frac{B_0 V_c}{2,3 V_{f,c}} \left(\frac{\alpha_l}{\alpha_0} - 1 \right) \frac{T - T_c}{\alpha_0^{-1} + (T - T_c)}. \quad (97)$$

Если обозначить

$$C_{1,c} = \frac{B_0 V_c}{2,3 V_{f,c}} \left(\frac{\alpha_l}{\alpha_0} - 1 \right), \quad C_{2,c} = \alpha_0^{-1},$$

то

$$\lg \frac{\eta}{\eta_c} = \lg a_T = \frac{C_{1,c}(T - T_c)}{C_{2,c} + (T - T_c)}. \quad (98)$$

Соотношение (98) называют формулой *Вильямса—Лэндела—Ферри* (ВЛФ).

Так как трудно определить вязкость при температуре стеклования, то в качестве величины приведения принимают вязкость η_s при температуре $T_s > T_c$. Если

$$T_s = T_c + \delta, \quad (99)$$

то формула ВЛФ принимает вид

$$\lg \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{C_{1,s}(T - T_s)}{C_{2,s} + (T - T_s)}, \quad (100)$$

$$\text{где} \quad C_{1,s} = \frac{C_{1,c} C_{2,c}}{C_{1,c} + \delta}, \quad C_{2,s} = C_{2,c} + \delta.$$

Температуру T_s можно выбрать произвольно. Часто принимают $T_s \approx T_c + 50^\circ$.

Формулы (98) и (100) хорошо согласуются с экспериментальными данными для многих полимеров.

С точки зрения кинетической теории жидкостей процесс течения заключается в том, что молекулярно-кинетический (структурный) элемент преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое. Для такого перехода структурный элемент должен обладать достаточной энергией. Кроме того, вблизи исходного положения равновесия должно существовать свободное пространство — «дырка». Если вероятность накопления энергии, требуемой для преодоления потенциального барьера (по аналогии с химическими реакциями она называется *энергией активации*), есть P_E , а вероятность того, что вблизи исходного положения равновесия существует дырка, есть P_V , то общая вероятность перехода — элементарного акта течения P составляет

$$P = P_E P_V. \quad (101)$$

Теорию абсолютных скоростей реакций разработал Г. Эйринг. Он же перенес ее основные положения на процессы диффузии и течения. При этом Эйринг широко пользовался представлениями о свободном объеме и дырках в жидкостях, но фактически за величину P принимал P_E . Соответственно в этой теории температурная зависимость вязкости представляется числом возможных переходов структурных элементов через потенциальный барьер при различных температурах.

Общие методы теории абсолютных скоростей реакций приводят к выражению для вязкости жидкости:

$$\eta = \frac{h N_A}{V} \exp \frac{\Delta H}{RT} \exp \frac{-\Delta S}{R}, \quad (102)$$

где h — постоянная Планка; N_A — число Авогадро; \bar{V} — мольный объем жидкости; ΔS и ΔH — энтропия и теплота активации процесса вязкого течения. Поскольку \bar{V} мало изменяется с температурой, уравнение (102) записывают в виде

$$\eta = A \exp \frac{\Delta E}{RT}, \quad (103)$$

где $\Delta E = \Delta H - T \Delta S$ называют *энергией активации вязкого течения* (ср. с (43)). Уравнение (103) эмпирически получил С. А. Аррениус, затем его теоретически вывел Я. И. Френкель на основе теории абсолютных скоростей реакций. Формулу (103) называют *формулой Аррениуса—Френкеля—Эйринга (АФЭ)*. Энергию активации вязкого течения ΔE определяют из наклона построения $\ln \eta - 1/T$:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E}{RT}. \quad (104)$$

В соответствии с главными принципами теории энергия активации вязкого течения ΔE должна иметь порядок величины, сравнимый с теплотой испарения E_u . На самом деле это выполняется для низкомолекулярных соединений, например для линейных низкомолекулярных углеводородов $\Delta E \sim E_u/4$. С увеличением молекулярной массы углеводорода ΔE стремится к пределу, который, однако, меньше, чем $E_u/4$.

Предельного значения ΔE достигает для линейных углеводородов с 20–25 углеродными атомами основной цепи.

Независимость ΔE от молекулярной массы для высокомолекулярных линейных углеводородов говорит о сегментальном характере течения полимеров.

Обнаружена линейная зависимость ΔE от $\lg \sigma$, где σ — фактор жесткости молекулярной цепи (см. гл. 4): ΔE увеличивается от 20 до 100 кДж/моль при изменении $\lg \sigma$ от 0,16 до 0,36. Таким образом, стерические ограничения вращению мономерных звеньев вокруг валентных связей существенным образом сказываются на свойствах течения полимеров.

Возвращаясь к зависимости η от напряжения сдвига, можно сказать, что отношение η/η_0 количественно характеризует отклонение гидродинамических свойств раствора или расплава полимера от показателя предельного состояния, соответствующего гидродинамическим свойствам ньютоновской жидкости. Если для полимерной системы измерена полная кривая течения, то свойства системы при данном режиме сдвигового напряжения целесообразно характеризовать отношением

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty}.$$

Возможность сопоставления и обобщения вязкостных свойств полимерных систем в широком диапазоне температур, молекулярных масс, концентраций и режима внешнего воздействия, определяемого скоростью и напряжением сдвига, основана на применении параметра, характеризующего соотношение скорости сдвига и скорости протекания релаксационных процессов. Такое рассмотрение приводит к введению безразмерной приведенной скорости сдвига $\dot{\gamma}\theta$, где θ — время релаксации системы, а описание гидродинамических свойств полимерных систем сводится к построению зависимости $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}\theta)$. В первом и часто достаточном приближении принимают

$\theta \approx \eta_0$, тогда приведенная скорость сдвига выражается произведением $\dot{\gamma}\eta_0$ или эквивалентным ему

$$\dot{\gamma}\eta_0 = \frac{\tau}{\eta}\eta_0 = \frac{\tau}{\eta/\eta_0}. \quad (105)$$

Важным свойством функциональной зависимости η/η_0 от $\dot{\gamma}\theta$ оказывается ее инвариантность относительно температуры.

Действительно, эксперимент показал, что зависимость η/η_0 от $\dot{\gamma}\theta$ имеет универсальный характер для полимеров с близким временем релаксации (рис. 55).

На рис. 56 представлена зависимость

$$\eta/\eta_0 = F(\tau) \quad (106)$$

в логарифмических координатах.

Возможность применения приведенных координат $\eta/\eta_0 \leftrightarrow \dot{\gamma}\eta_0$ для обобщения вязкостных свойств расплавов полимеров привела к правилу раздельного определения влияния на вязкость напряжения сдвига, температуры и молекулярной массы:

$$\eta = \eta_c f_1(T) f_2(M) f_3(\tau), \quad (107)$$

где η_c — константа.

На основании предыдущего анализа (см. (92), (98), (106)) записываем в явном виде *правило логарифмической аддитивности* вязкостных свойств расплавов полимеров:

$$\lg \eta = \frac{C_{1,c}(T - T_c)}{C_{2,c} + T - T_c} + 3,4 \lg \frac{M}{M_{кр}} + \lg F(\tau) + \lg \eta_c. \quad (108)$$

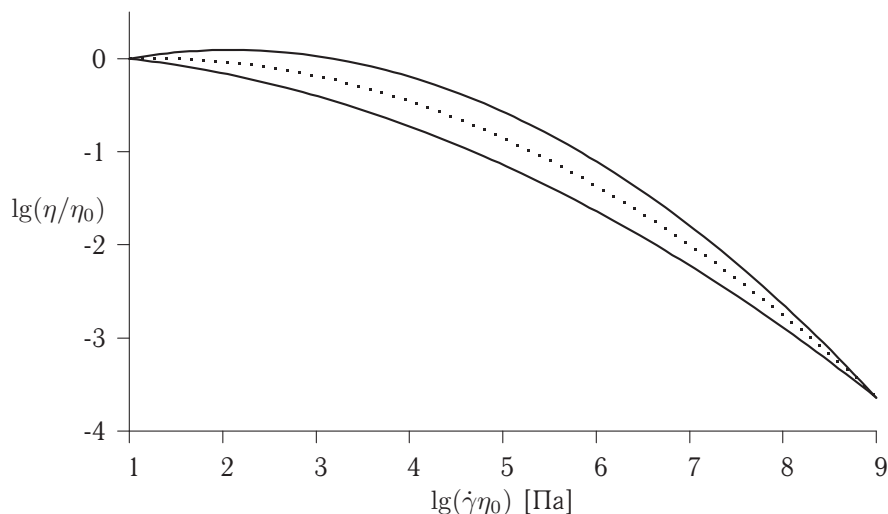


Рис. 55

Обобщенная характеристика вязкостных свойств расплавов промышленных термопластов и каучуков с широкими ММР. Заштрихована область разброса экспериментальных данных [56]

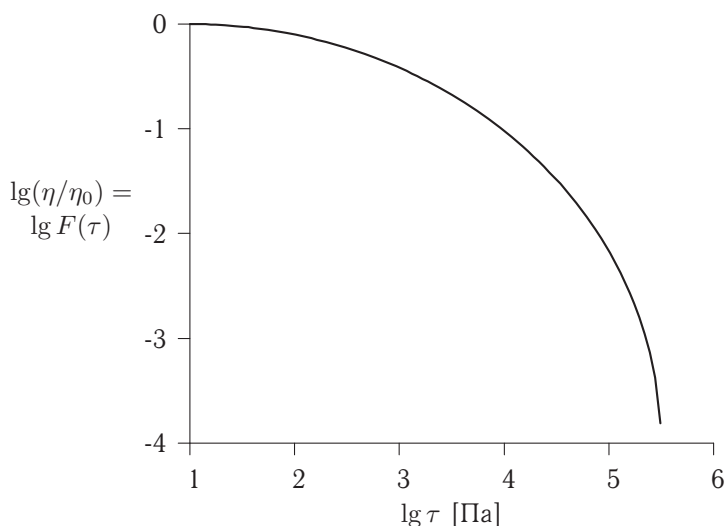


Рис. 56

Усредненная обобщенная характеристика вязкостных свойств расплавов термопластов и каучуков с широкими ММР, представленная в виде функции $F(\tau)$ (соответствует пунктирной линии на рис. 55) [56]

Из формулы (108) следует физический смысл константы η_c , которая представляет собой ньютоновскую вязкость полимера при $\tau \rightarrow 0$ с $M = M_{кр}$ при температуре стеклования $T = T_c$.

За условие стеклования принимают значение вязкости 10^{12} Па·с, поэтому константа η_c в (108) принимает универсальное значение.

В приведенных ниже показательных опытах наглядно проявляются особенности течения полимерной жидкости (раствора или расплава полимера) по сравнению с низкомолекулярной ньютоновской жидкостью.

На рис. 57 проведено сравнение течений ньютоновской и полимерной жидкостей, создаваемых вращающимися стержнями. Различие состоит в том, что поверхность ньютоновской жидкости вблизи стержня опускается, в то время как полимерная жидкость поднимается по стержню (*эффект Вайсенберга*).

Вращающийся диск на дне сосуда приводит к течению, при котором в ньютоновской жидкости поверхность в центре опускается, а в полимерной — поднимается (рис. 58).

При вращении диска на поверхности жидкостей (см. рис. 59) возникает первичный поток в касательном к этому диску направлении, который, в свою очередь, вызывает вторичный поток. При этом ньютоновская жидкость отбрасывается вращающимся диском так, что у стенок сосуда движение направлено вниз, а затем вблизи оси сосуда жидкость снова поднимается вверх. В полимерной жидкости вторичное движение происходит в противоположном направлении.

Движение жидкости по трубке (ряд последовательных моментов времени) показано на рис. 60. При выключении насоса в третьем положении ньютоновская жидкость

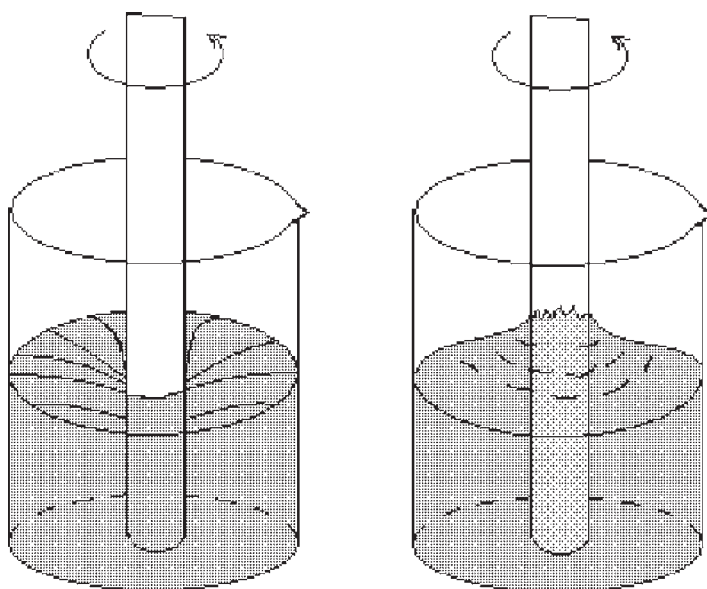


Рис. 57

Вращающиеся стержни, опущенные в ньютоновскую (слева) и полимерную (справа) жидкости [57]

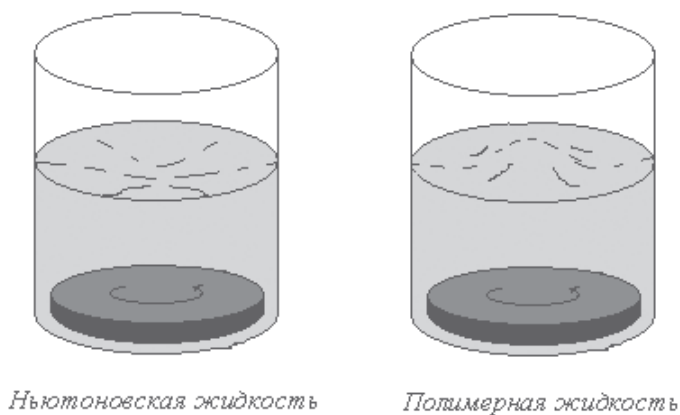
*Ньютоновская жидкость**Полимерная жидкость*

Рис. 58

Вращающийся диск на дне сосуда с ньютоновской и полимерной жидкостью [57]

приходит в состояние покоя. В отличие от этого полимерная жидкость проявляет эффект «отдачи». Этот эффект часто можно наблюдать при выдавливании зубной

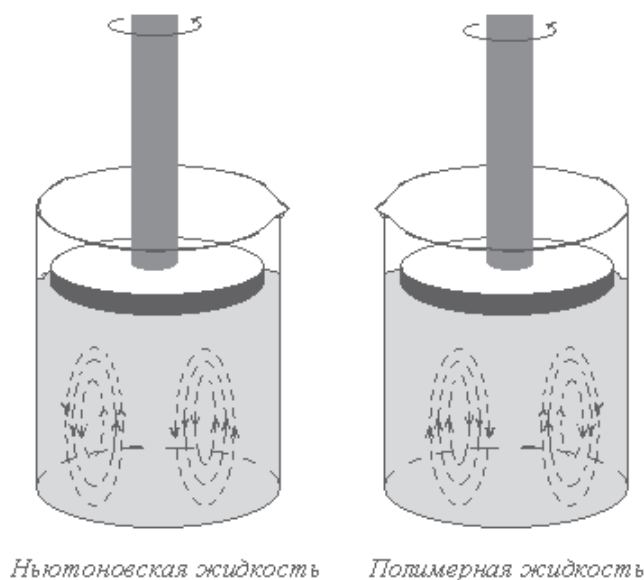


Рис. 59

Вращающийся диск на поверхности ньютоновской и полимерной жидкости [57]

пасты (или шампуня) из тюбика, когда после выдавливания столбика жидкости и прекращения нажатия на стенки столбик опять «заползает» в тюбик.

При вытекании из трубки или щели полимерная жидкость «разбухает» (см. рис. 61). Площадь сечения струи может возрасти в пять раз.

В ньютоновской жидкости принцип сифона действует лишь тогда, когда засасывающий конец трубки расположен ниже поверхности жидкости. Полимерную жидкость можно выкачать из сосуда, даже если расстояние между поверхностью жидкости и концом трубки составляет несколько сантиметров (см. рис. 62).

Особенности реологического поведения растворов полимеров обусловлены изменениями конформаций макромолекул под влиянием внешнего воздействия (гидродинамического потока). В частности, в режиме продольного градиента скорости, который реализуется в условиях сифона (рис. 62), суживающейся трубки (капилляра), в пространстве между соседними капиллярами во всасывающем режиме, между вращающимися цилиндрами (см. рис. 63), макромолекулы принимают вытянутую конформацию.

При достижении критического значения градиента скорости происходит резкий переход (1-го рода) клубок — развернутая цепь. В этом явлении снова проявляется еще одно фундаментальное свойство макромолекулы, согласно которому она представляет собой термодинамическую систему (ср. с. 5.3.3).

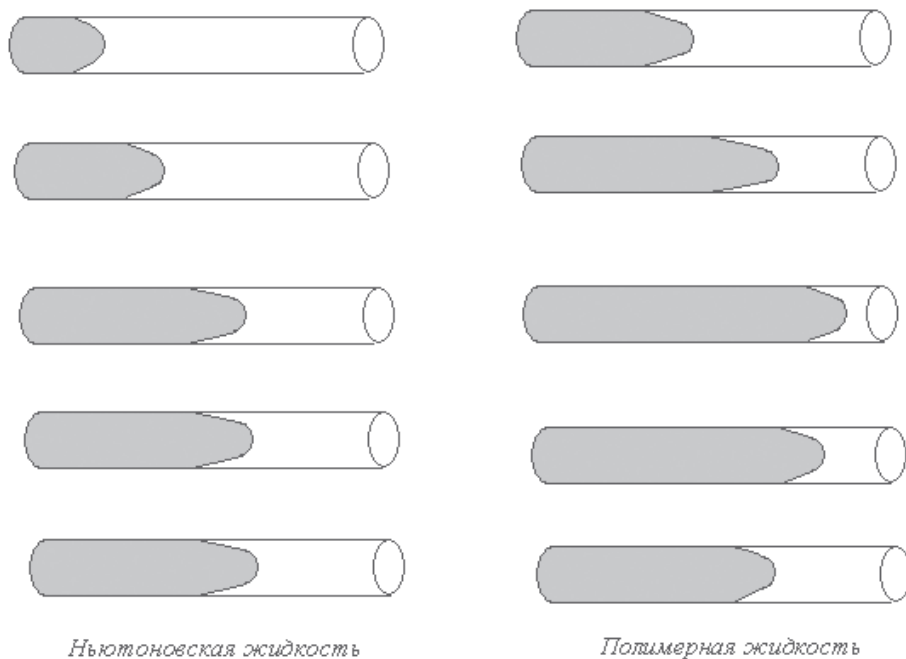


Рис. 60
Движение ньютоновской и полимерной жидкости по трубке [57]

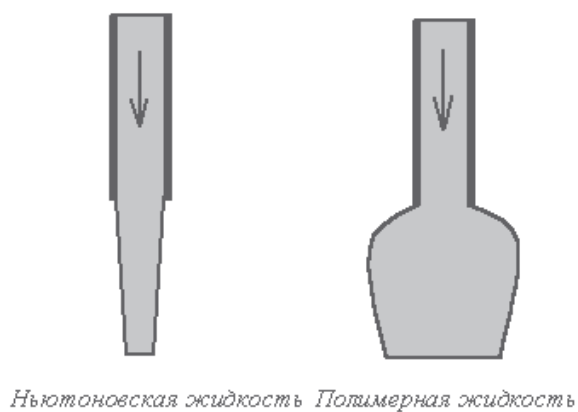


Рис. 61
Разбухание полимерной жидкости при вытекании [57]

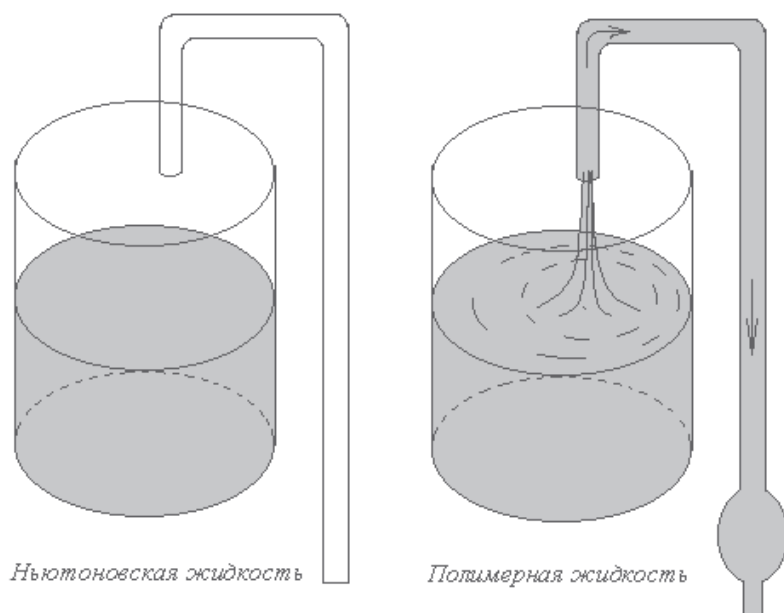


Рис. 62

Принцип сифона для полимерной жидкости [57]

Особый интерес представляет явление снижения гидродинамического сопротивления при течении жидкостей в *турбулентном режиме* при введении в жидкость малых количеств полимерных молекул (*эффект Томса*).

Этот эффект проявляется при турбулентном течении очень разбавленных растворов полимеров в трубах (капиллярах), в коаксиальных цилиндрах с вращением одного из них, при обтекании тел самой разнообразной формы.

Явление Томса нашло большое практическое применение в различных областях народного хозяйства и техники. Например, при добавлении в цистерну с водой небольших количеств полиэтиленоксида расход воды в пожарном рукаве возрастает на 50–70%, а струя «удлиняется» с 37 до 60 м.

Во время испытания построенного судна раствор полиэтиленоксида выливали через щели в борте этого судна. В результате скорость судна возросла, сопротивление движению судна снизилось на 20%, и на 15% снизился расход горючего. Оказалось, что у самых быстрходных рыб слизь на поверхности чешуи содержит очень высокомолекулярный полимер, который переходит в воду. Поэтому такие рыбы обеспечивают себе скоростное движение в локально создаваемом растворе полимера.

В лабораторных условиях эффект Томса изучают на установках разнообразных конструкций; главное, чтобы были созданы условия турбулентного течения жидкости.

Схема установки, в которой регулирование давления, диаметра и длины канала обеспечивает режим турбулентного течения с изменением числа Рейнольдса (85) в широких пределах, приведена на рис. 64. В этом случае коэффициент сопротивления

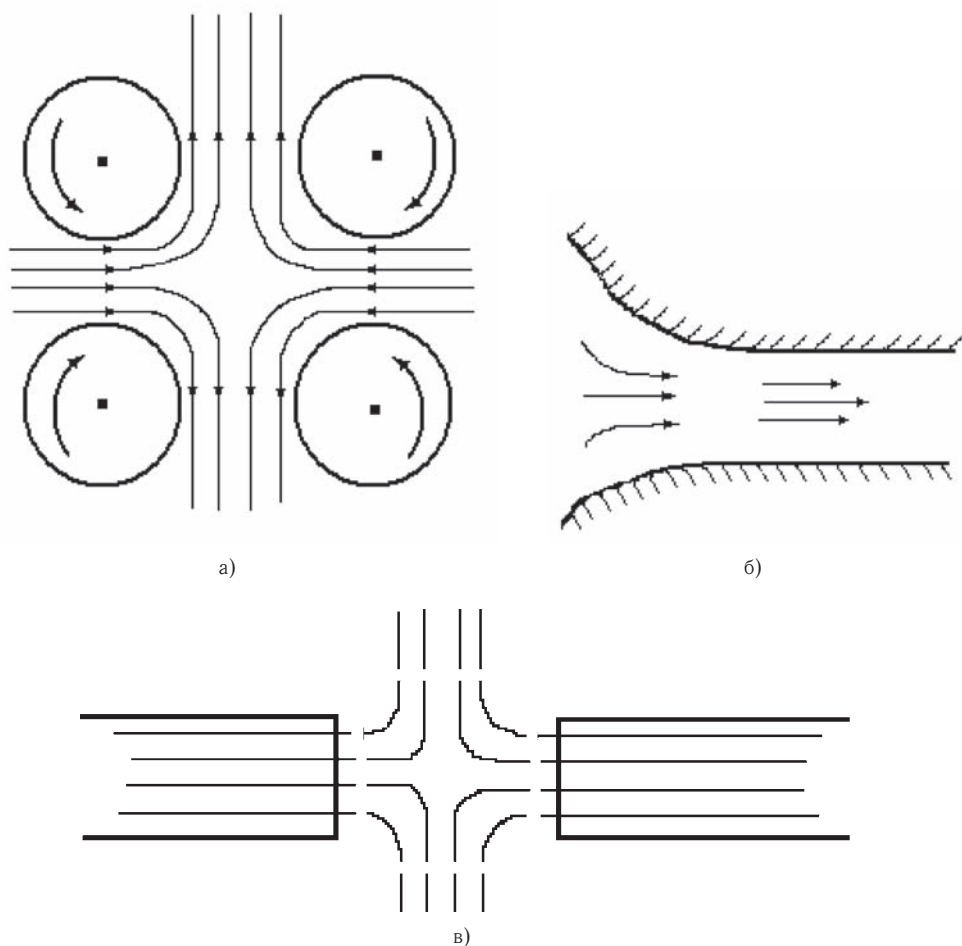


Рис. 63

Примеры реализации продольного градиента скорости в жидкости λ определяется формулой

$$\lambda = \frac{\pi^2 d^5 \tau^2 \Delta P}{8 l \rho V^2}, \quad (109)$$

где d и l — диаметр и длина канала соответственно; ρ и V — плотность и объем жидкости; ΔP — перепад давления на концах канала; τ — время истечения заданного объема жидкости. Величина эффекта снижения сопротивления выражается в процентах:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \left[1 - \frac{\Delta P}{\Delta P_0} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 \right] 100 \%. \quad (110)$$

Индекс «0» относится к растворителю (воде).

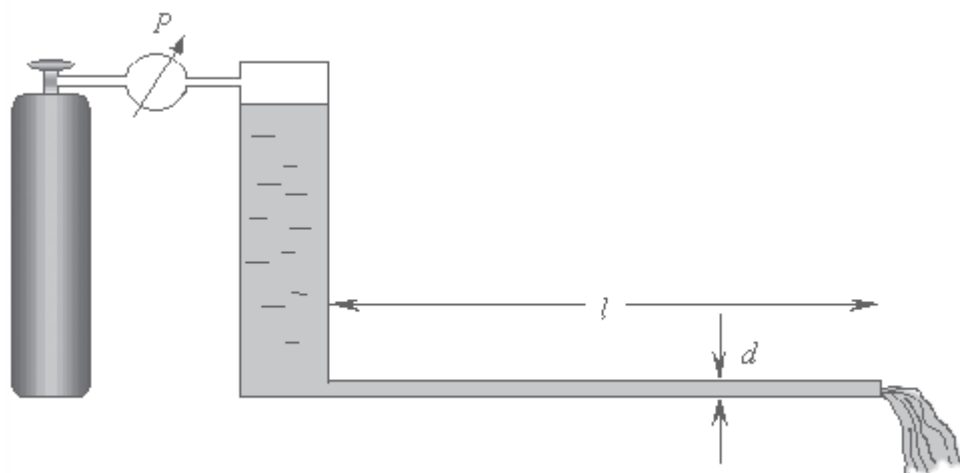


Рис. 64

Схема установки для наблюдения эффекта Томса

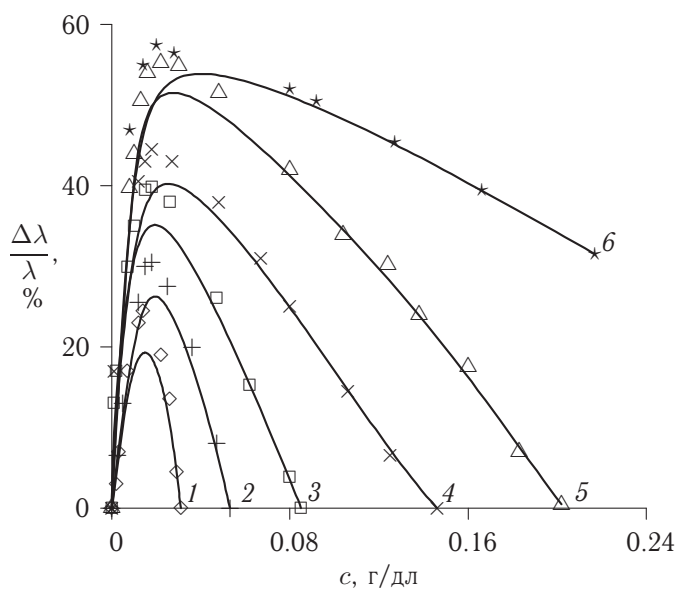


Рис. 65

Зависимость относительного снижения сопротивления турбулентного потока $\Delta\lambda/\lambda$, % от концентрации водного раствора полиакриламида и числа Рейнольдса $Re \cdot 10^{-4}$: 0,33 (1); 0,56 (2); 0,57 (3); 0,67 (4); 0,89 (5); 1,27 (6) [58]

Эффект снижения гидродинамического сопротивления измеряют и другими величинами: по разности времен истечения фиксированного объема растворителя (τ_0) и

раствора (τ):

$$\frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0}$$

и по разности объемов (масс) раствора Q и растворителя Q_0 , протекающих через капилляр за определенный промежуток времени:

$$\frac{Q - Q_0}{Q_0} \equiv \frac{\Delta Q}{Q_0}.$$

Зависимость снижения гидродинамического сопротивления от концентрации раствора и числа Рейнольдса показана на рис. 65.

Наибольший эффект снижения сопротивления достигается для растворов высокомолекулярных образцов полимеров ($MM \geq 10^6$) (рис. 66) и в растворах термодинамически очень хороших растворителей, в которых макромолекулы имеют максимально возможные размеры при данной длине цепи.

В случае полиэлектролитов или сополимеров с заряженными группами максимальный эффект регистрируют при значениях pH, соответствующих максимальному разбуханию макромолекул.

Теоретические основы эффекта вызвали большие споры и дискуссии в силу сложности явления и того, что его суть пытались понять исследователи очень разных специальностей: гидродинамики и полимерщики.

Обоснование эффекта все еще находится в стадии интенсивной разработки. Однако в последнее время наметился определенный прогресс, так как удалось найти аналитическую зависимость между приращением объемного расхода раствора полимера $\Delta Q \equiv Q - Q_0$ и объемом макромолекулярного клубка V_k (В. Н. Манжай):

$$\Delta Q = S\tau\psi \left(\frac{2\pi V_k}{\rho kT} \right)^{0,5}, \quad (111)$$

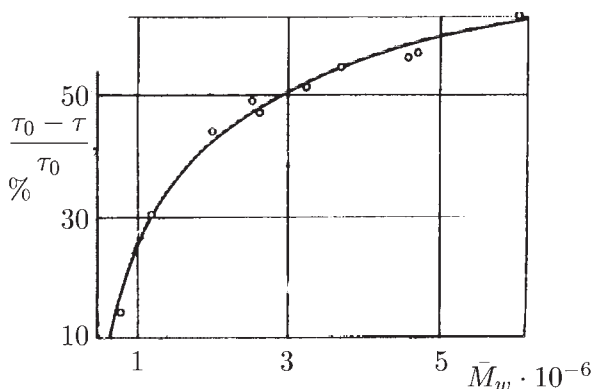


Рис. 66

Эффект снижения гидродинамического сопротивления в водных растворах полиэтиленоксида в зависимости от среднemasовой молекулярной массы полимера [59]

где $S = \pi R^2$ — площадь поперечного сечения цилиндрического канала (капилляра); τ — напряжение сдвига на стенке канала длиной L при заданном перепаде давлений ΔP :

$$\tau = \frac{\Delta P \pi R^2}{2\pi RL} = \frac{\Delta P R}{2L}, \quad (112)$$

$$\psi = \frac{[\eta]c}{1 + [\eta]c}, \quad (113)$$

где ρ — плотность растворителя. С ростом концентрации полимера функция ψ изменяется от 0 до 1.

Несложные тождественные преобразования соотношения (111) приводят к прямой:

$$\frac{c}{\Delta Q} = q + pc, \quad (114)$$

где

$$q = \frac{1}{[\eta]\pi R^2 \tau} \sqrt{\frac{\rho kT}{2\pi V_k}}, \quad (115)$$

$$p = \frac{1}{\pi R^2 \tau} \sqrt{\frac{\rho kT}{2\pi V_k}}. \quad (116)$$

Таким образом, из тангенса угла наклона прямой (114) можно определить объем макромолекулярного клубка:

$$V_k = \frac{\rho kT}{2\pi(\pi R^2 \tau p)^2}. \quad (117)$$

Более того, принимая за

$$V_k = \frac{4\pi R_g^3}{3}, \quad (118)$$

с учетом (72) и (5.114), получим выражение для молекулярной массы полимера:

$$M_g = \frac{\Phi V_k}{0,28[\eta]}. \quad (119)$$

Сопоставление V_k и M_g с величинами, полученными независимыми методами, показало очень разумное согласие.

Эффект Томса наблюдается при очень маленьких концентрациях полимера (см. рис. 65), поэтому этим методом с помощью несложной предварительной калибровки можно определять концентрацию полимера в предельно разбавленном растворе.

Это позволило получить кривую конверсии полимера на начальных стадиях процесса полимеризации, что совершенно недоступно другим методам (рис. 67).

В первой главе приведены зависимости молекулярной массы M_g от концентрации мономера (см. рис. 1.5) и инициатора (см. рис. 1.6), определенные комбинацией вискозиметрического ($[\eta]$) и турбореометрического (ΔQ) методов.

Характерной особенностью обладает процесс течения жидкокристаллических (ЖК) веществ, как низкомолекулярных, так и полимерных, как лиотропных, так

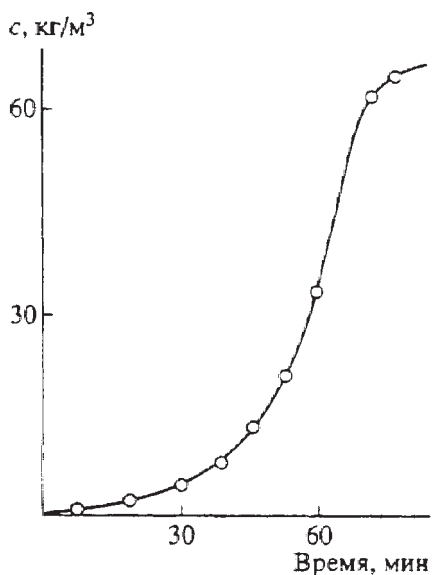


Рис. 67

Конверсия полимеризации акриламида в водном растворе [60]

и термотропных. Пример концентрационной зависимости вязкости системы ЖК-полимер + НЖ приведен на рис. 68.

С увеличением концентрации полимера вязкость растет, пока концентрация не достигнет значения, соответствующего началу разделения системы на изотропный раствор и ЖК-фазу (см. рис. 5.42 и 5.43). Далее вязкость резко убывает с увеличением концентрации, так как анизотропные домены имеют меньшую поверхность контакта с растворителем, что отражается в меньшей диссипации механической энергии при соизмеримых концентрациях полимера в растворе. На рис. 68 значения абсцисс максимумов η зависят от ММ полимера, однако в приведенных координатах получается универсальная зависимость (рис. 69).

В случае термотропных ЖК скачкообразное изменение вязкости наблюдается при изменении температуры. В точке перехода изотропный расплав ЖК — температурная зависимость вязкости имеет резкий максимум, при обратном переходе ЖК — изотропная жидкость — резкий минимум. Таким образом, резкий экстремум (или разрыв) на кривой течения указывает на образование или исчезновение ЖК-порядка в системе, поэтому реологический метод используют для идентификации ЖК-фаз.

Температуру переходов в полимерах, о которых шла речь в этой главе, очень часто определяют термомеханическим методом, сущность которого заключается в определении деформации полимера при равномерном (1,5–2,0 град/мин) повышении температуры в интервале 20–400°C под определенной постоянной нагрузкой (100–400 г, что соответствует давлению 0,8–3,2 кг/см²). Измерение деформации образца проводят через 2 мин, при испытании термостойких полимеров — через 5 мин.

Термомеханическая кривая, характерная для аморфных линейных полимеров, приведена на рис. 70. Эту кривую условно можно разбить на несколько участков.

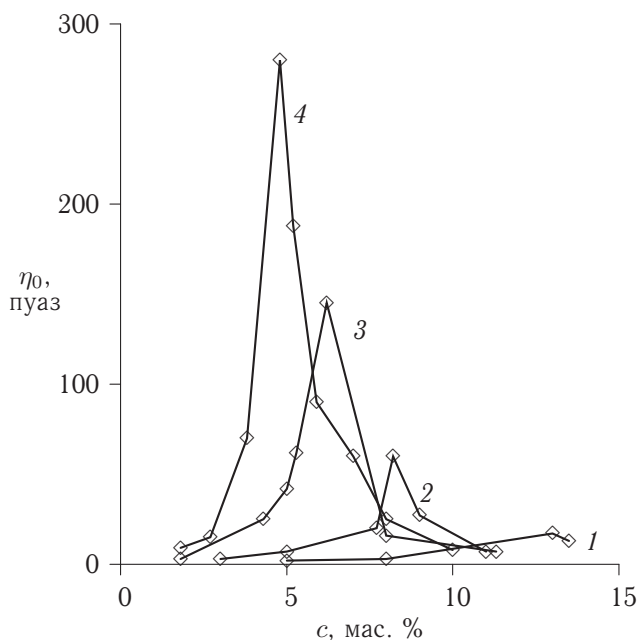


Рис. 68

Концентрационная зависимость большой ньютоновской вязкости η_0 растворов в диметилацетамиде поли-*p*-бензамида с $\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$: 1,1 (1); 1,6 (2); 2,4 (3); 7,0 (4) [61]

При $T < T_c$ полимер находится в стеклообразном состоянии. В области $T_c < T < T_T$ полимер находится в высокоэластическом состоянии. При $T > T_T$ полимер переходит в вязкотекучее состояние, в котором находится вплоть до температуры термического разложения (T_p) полимера.

Изменение вида термомеханической кривой в зависимости от молекулярной массы полимера иллюстрирует рис. 71: с увеличением молекулярной массы температурная область существования высокоэластического состояния полимера увеличивается. Для низкомолекулярных соединений область высокоэластического состояния отсутствует.

Для сшитых полимеров при прочих равных условиях температурная область высокоэластичности увеличивается с уменьшением числа сшивок ν_e . Для химически сшитых полимеров вязкотекучее состояние отсутствует. Область высокоэластичности для таких полимеров наблюдается вплоть до температуры начала термического разложения (деструкции полимера) (см. рис. 72).

Механические модули аморфно-кристаллических (кристаллизующихся) полимеров достаточно велики и зависят от степени кристалличности, вследствие чего деформация образца мала.

При температуре выше температуры плавления ($T_{пл}$) кристаллитов полимер переходит либо в высокоэластическое состояние (см. рис. 73а), либо в вязкотекучее (рис. 73б).

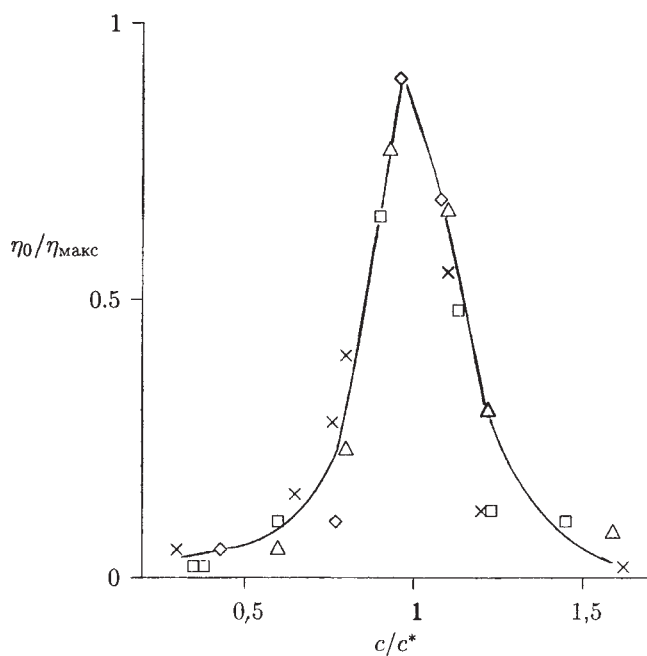


Рис. 69

Концентрационная зависимость вязкости растворов в диметилацетамиде поли-п-бензамида в приведенных координатах по данным рис. 68: цифрами отмечены те же образцы полимера, что и на рис. 68 [61]

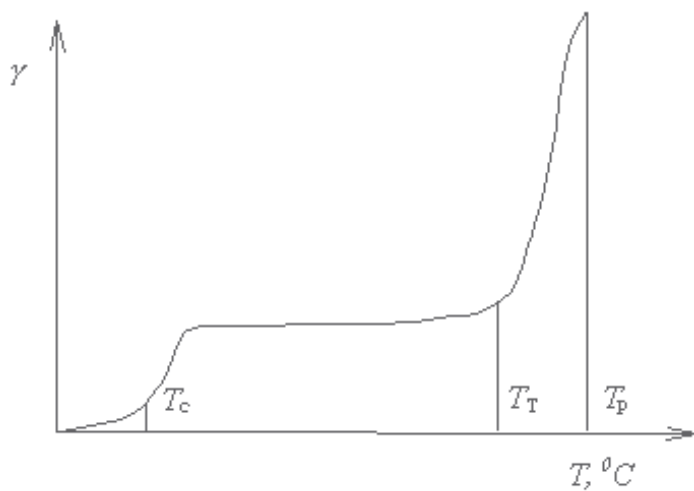


Рис. 70

Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров

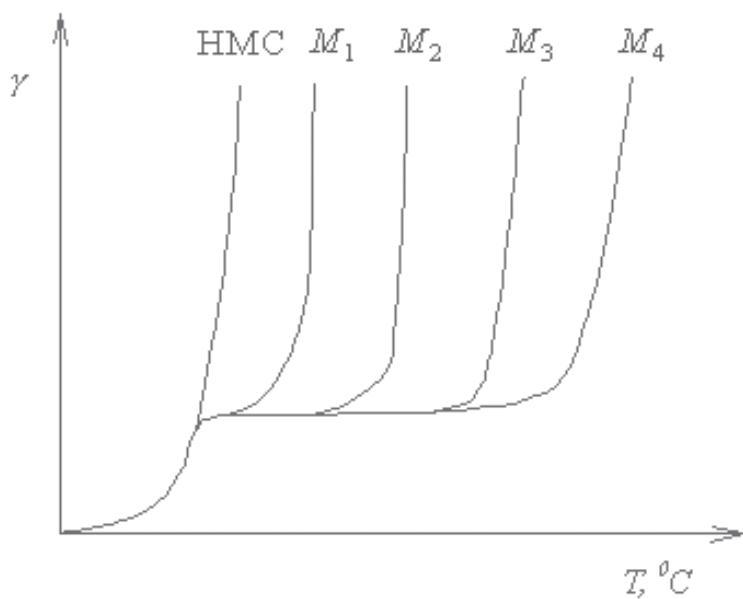


Рис. 71

Термомеханические кривые аморфных линейных полимеров с молекулярной массой M_1, M_2, M_3, M_4 ; $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$; НМС — низкомолекулярное соединение

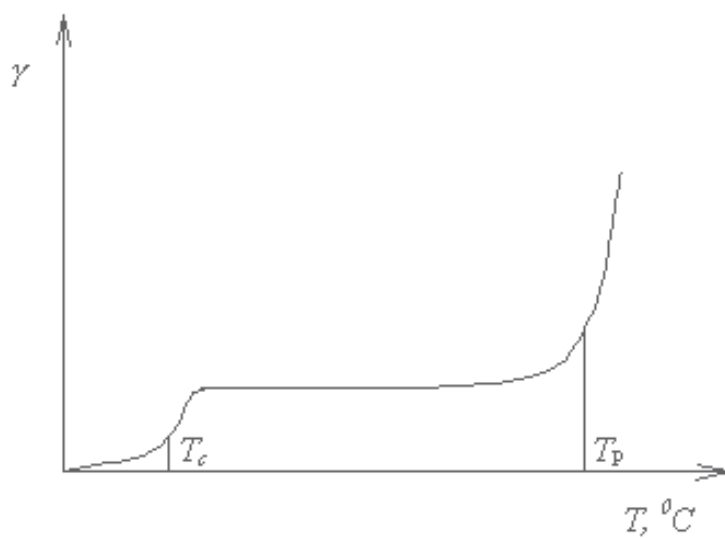


Рис. 72

Термомеханическая кривая сшитых полимеров

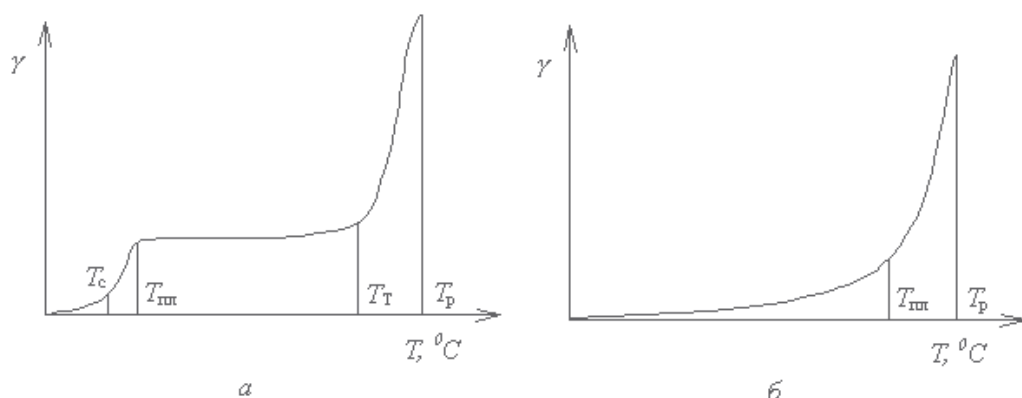


Рис. 73

Термомеханические кривые аморфно-кристаллических полимеров
с $T_c < T_{пл} < T_g$ (а) и $T_{пл} < T_g < T_p$ (б)

6.5. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Уже из феноменологической модели Максвелла (см. рис. 10, 11) следует, что при кратковременном напряжении тело Максвелла ведет себя как твердое тело, так как течение не успевает проявиться. С другой стороны, при очень длительном воздействии напряжения тело проявляет течение даже в том случае, когда при кратковременном воздействии течение не проявляется.

Такой же эффект времени воздействия напряжения следует и из молекулярного строения жидкостей и твердых тел (окончание 6.1).

Если длительность воздействия напряжения меньше времени оседлой жизни атомов (молекул) в жидкости, тогда типичная жидкость проявляет свойства твердого тела. И наоборот, длительное воздействие напряжения на твердое тело приводит к длительному проявлению потенциала (см. рис. 25), увеличивается частота перескоков частиц в направлении действия напряжения, что и проявляется как течение.

Зависимость характера деформации от времени воздействия напряжения очень эффектно была продемонстрирована в опытах Корнфельда и Рывкина (рис. 74). Из отверстия в дне сосуда 1 вытекает струя жидкости. Копер 3 вращается с заданной скоростью (частотой вращения). Копер снабжен двумя выступами (2 и 2'). Ось копра 3 перемещают до соприкосновения одного выступа со струей. В этот же момент второй выступ замыкает контакт 4, вызывая электрический разряд конденсатора в искровом промежутке 5. Таким образом, в момент удара выступа по струе происходит ее освещение и фотографирование фотоаппаратом с заранее открытым затвором. Фотография для жидкости с вязкостью $5 \cdot 10^3$ пуаз (консистенция меда) приведена на рис. 75. При линейной скорости выступа 19 м/с происходит обтекание струи (см. рис. 75а), характерное для типичной жидкости. Но уже при скорости движения выступа 23 м/с наблюдается хрупкое разрушение струи (см. рис. 75б), характерное для твердого тела.

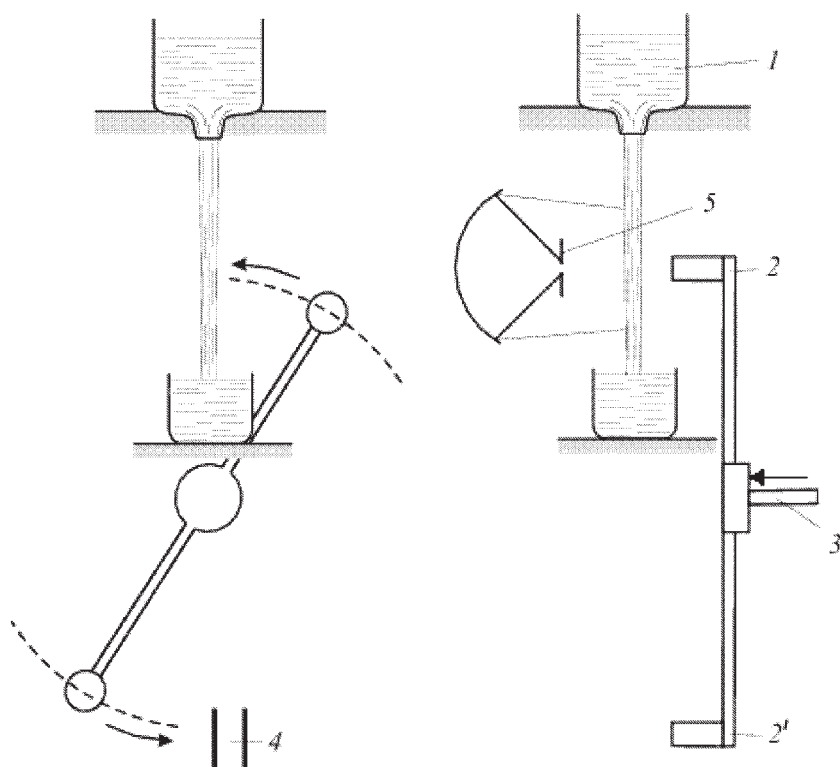


Рис. 74
Схема установки опытов Корнфельда и Рывкина [62]

Зависимость деформации от времени воздействия напряжения является наиболее важным и специфическим свойством полимерных тел, в особенности в реальных условиях эксплуатации автомобильных и самолетных шин и в других многочисленных вариантах.

Релаксационные свойства полимерных тел ученые Ленинградского физико-технического института (А.П. Александров, Ю.С. Лазуркин, М.О. Корнфельд и др.) на рубеже 30–40-х гг. прошлого столетия демонстрировали на модели К–Н (см. рис. 76 и 77).

Согласно (3), (11) и (15) относительная деформация тела К–Н

$$\gamma = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - e^{-t/t_p}\right), \quad (120)$$

где напряжение растяжения $\sigma = \text{const}$ в интервале $t_1 - t_2$; E_1 — модуль Юнга для обычной упругости, характерной для всех тел и связанной с перемещением атомов относительно друг друга под действием напряжения; E_2 — модуль Юнга в сочетании с вязкостью отвечает за высокоэластические свойства тела; $t_p = \eta/E_2$ — время релаксации.

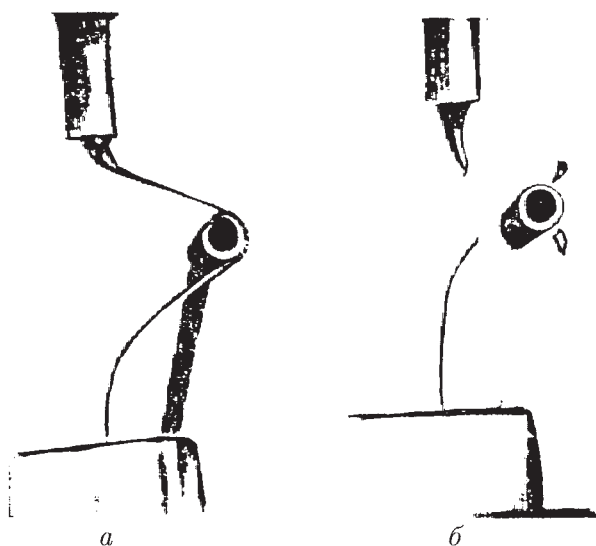


Рис. 75

Деформация струи жидкости с вязкостью $5 \cdot 10^3$ пуаз стержнем (выступом) при скорости движения стержня 19 (а) и 23 м/с (б) [62]

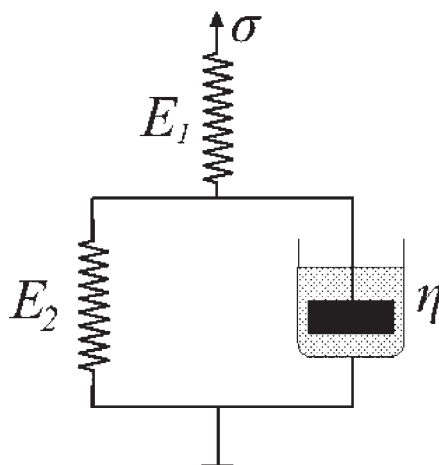


Рис. 76

Модель тела Кельвина—Гука

Гармоническое (синусоидальное во времени) напряжение приводит к синусоидальной же временной зависимости деформации тела с той же самой частотой, но с отставанием по фазе. Разберем это подробнее. Итак,

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (121)$$

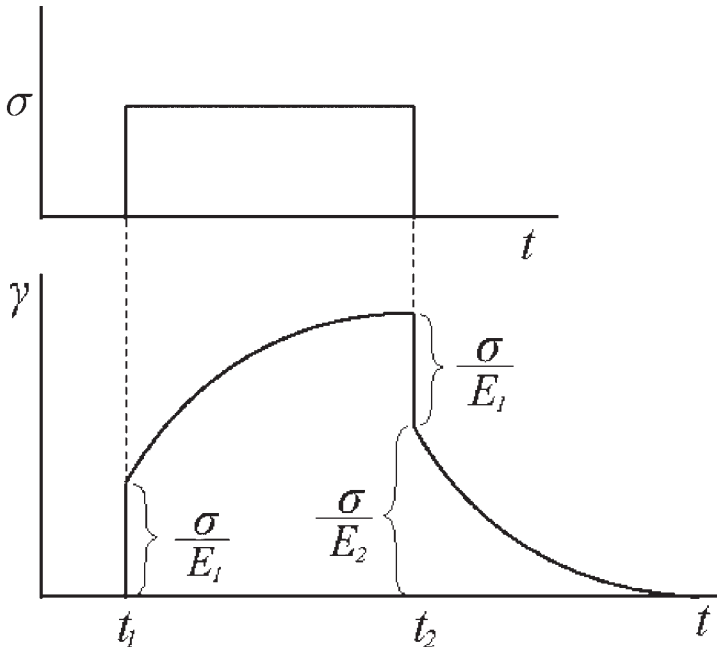


Рис. 77

Относительная деформация тела Кельвина—Гука при постоянном напряжении растяжения

и

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}. \quad (122)$$

Так как основная временная зависимость соотношения γ и σ относится к телу Кельвина, разберем сначала его деформацию. Согласно (10), (121) и (122)

$$\sigma_0 e^{i\omega t} = E_2 \gamma_0 e^{i\omega t} + \eta \gamma_0 i \omega e^{i\omega t}, \quad (123)$$

откуда

$$\gamma_0 = \frac{\sigma_0}{E_2 + i\eta\omega} = \frac{\sigma_0}{E_2(1 + i\omega t_p)}. \quad (124)$$

Чтобы комплексное число имело стандартный вид, умножим числитель и знаменатель (124) на $(1 - i\omega t_p)$ с последующим преобразованием:

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \frac{\sigma_0(1 - i\omega t_p)}{E_2(1 + i\omega t_p)(1 - i\omega t_p)} = \frac{\sigma_0(1 - i\omega t_p)}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} = \\ &= \frac{\sigma_0}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} - i \frac{\sigma_0 \omega t_p}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} = \frac{\sigma_0}{E_2} \left(\frac{1}{1 + \omega^2 t_p^2} - i \frac{\omega t_p}{1 + \omega^2 t_p^2} \right) = \gamma' - i\gamma''. \end{aligned} \quad (125)$$

Запишем комплексное число (125) в полярных координатах:

$$\gamma_0 = \frac{\sigma_0}{E_2} \frac{e^{-i\theta}}{\sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}} = \rho e^{-i\theta}, \quad (126)$$

где $\rho = \sqrt{(\gamma')^2 + (\gamma'')^2} = (\sigma_0/E_2)(1 + \omega^2 t_p^2)^{-1/2}$ — радиус-вектор комплексного числа, а θ — разность фаз действительной и мнимой части комплексного числа:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\gamma''}{\gamma'} = \omega t_p. \quad (127)$$

Тогда

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} = \frac{\sigma_0}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}} e^{-i\theta} e^{i\omega t} = \frac{\sigma_0}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}} e^{i(\omega t - \theta)}, \quad (128)$$

где θ представляет собой отставание фазы деформации от фазы напряжения.

С учетом деформации тела Гука (Н) в фазе с напряжением записываем

$$\gamma = \gamma_H + \gamma_K = \frac{\sigma_0}{E_1} e^{i\omega t} + \frac{\sigma_0 e^{-i\theta}}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}} e^{i\omega t} = \left(\frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0 e^{-i\theta}}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}} \right) e^{i\omega t} = \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (129)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \omega t_p, \quad t_p = \frac{\eta}{E_2}.$$

Согласно тригонометрическим соотношениям и (127)

$$e^{-i\theta} = \cos \theta - i \sin \theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}} - i \frac{\operatorname{tg} \theta}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}} - i \frac{\omega t_p}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}}. \quad (130)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0 e^{-i\theta}}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}} = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(\frac{1}{1 + \omega^2 t_p^2} - i \frac{\omega t_p}{1 + \omega^2 t_p^2} \right) = \\ &= \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} - i \frac{\sigma_0 \omega t_p}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} = \gamma' - i\gamma'', \end{aligned} \quad (131)$$

где

$$\gamma' = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} = \gamma_1 + \frac{\gamma_2}{1 + \omega^2 t_p^2}, \quad (132)$$

$$\gamma'' = \frac{\sigma_0 \omega t_p}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} = \frac{\gamma_2 \omega t_p}{1 + \omega^2 t_p^2}, \quad (133)$$

$$\gamma_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}, \quad \gamma_2 = \frac{\sigma_0}{E_2}. \quad (134)$$

Для податливости тела

$$D = \frac{1}{E^*} = \frac{\gamma_0}{\sigma_0},$$

$$\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} - i \frac{\omega t_p}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} = D' - iD''. \quad (135)$$

Когда $\omega t_p \rightarrow 0$ (низкая частота напряжения или высокая температура) ($t_p = \eta/E_2$, $\eta \sim e^{U/kT}$ (43)),

$$\gamma_0 = \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}.$$

При $\omega t_p \rightarrow \infty$ (высокая частота или низкая температура — область стеклообразного состояния полимера)

$$\gamma_0 \rightarrow \gamma_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}, \quad (136)$$

т. е. проявляется чисто упругая деформация, характерная для всех твердых тел.

В этом случае высокоэластическая деформация вообще не проявляется вследствие очень большого запаздывания деформации относительно напряжения. Согласно свойствам комплексных чисел

$$\gamma_0^2 = (\gamma')^2 + (\gamma'')^2 = \left[\frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} \right]^2 + \frac{\sigma_0^2 \omega^2 t_p^2}{E_2^2(1 + \omega^2 t_p^2)^2}, \quad (137)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\gamma''}{\gamma'} = \frac{\frac{\sigma_0 \omega t_p}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)}}{\left[\frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2(1 + \omega^2 t_p^2)} \right]} = \frac{E_1 \omega t_p}{E_1 + E_2(1 + \omega^2 t_p^2)}. \quad (138)$$

Обычно $E_1 \gg E_2$, тогда

$$\gamma_0 = \frac{\sigma_0}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}}. \quad (139)$$

Зависимость амплитуды деформации γ_0 от произведения ωt_p представлена на диаграмме (см. рис. 78).

Каждой точке на полуокружности диаметром $\gamma_2 = \sigma_0/E_2$ соответствует определенная величина ωt_p . В точках на концах диаметра $\omega t_p = 0$ и $\omega t_p \rightarrow \infty$. Диаметр полукруга продолжаем влево на величину γ_1 и фиксируем точку 0 (см. рис. 78). Отрезок, проведенный из точки 0 до точки на окружности, определяет значение γ_0 , которое является гипотенузой прямоугольного треугольника с катетами γ'' и γ' , как это представлено на рис. 78. В частности, при $\omega t_p = 0$ $\gamma_0 = \gamma_1 + \gamma_2$, а при $\omega t_p \rightarrow \infty$ $\gamma_0 = \gamma_1$.

Угол между γ_0 и γ' есть θ . Максимальное значение θ_{\max} определяется из максимума $\operatorname{tg} \theta_{\max}$ (138). Обозначаем $\omega t_p = y$, берем первую производную (138) по y и приравниваем ее 0, получаем

$$\omega t_p = \sqrt{1 + \frac{E_1}{E_2}} \approx \sqrt{\frac{E_1}{E_2}} \quad (140)$$

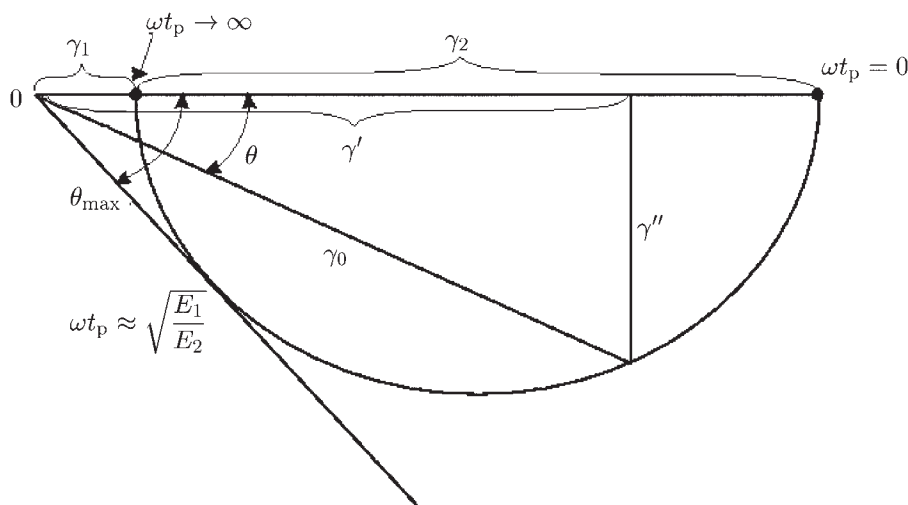


Рис. 78

Диаграмма для определения амплитуды γ_0 и составляющих $\gamma_0 = \gamma' - i\gamma''$ деформации тела Кельвина—Гука при синусоидальном напряжении [63]

И

$$\text{tg } \theta_{\max} = \frac{E_1 \sqrt{1 + \frac{E_1}{E_2}}}{2(E_1 + E_2)}. \quad (141)$$

Установки по изучению периодических деформаций материалов (в частности, каучуков и резин) под действием периодического напряжения были построены в Ленинградском физико-техническом институте в 30-х гг. прошлого столетия. Схема одной из них (М. О. Корнфельд) представлена на рис. 79.

Электромотор приводит во вращение эксцентрик \mathcal{E} , который передает на металлическую пластину $Пл$, закрепленную на концах, практически синусоидальное колебание. $Пл$ жестко закреплена с кольцом-динамометром $Д$ и колебание пластины передается на динамометр, а затем и на образец $Об$. Колебания динамометра фиксируются движением зеркала S_1 , сторона которого шарнирно закреплена в $Ш_1$. Ось колебаний S_1 перпендикулярна плоскости рисунка. На образце в виде цилиндра жестко закреплён пуансон $П$, движение которого передается на зеркало S_2 . Другой край S_2 закреплён шарниром $Ш_2$. Колебания пуансона передаются на закрепленный с ним край зеркала S_2 . Ось колебания S_2 находится в плоскости рисунка. Колебания S_2 отражают деформацию образца. Оси S_1 и S_2 взаимно перпендикулярны. Пучок света от источника 0 направлен через систему линз $Л$ на оба зеркала, а затем — на экран (см. рис. 79 и 80).

Вращательные колебания зеркала S_1 приводят к перемещению светового пятна на экране по оси абсцисс (колебания напряжения). Вращательные колебания S_2 приводят к перемещению пятна по оси ординат (колебания деформации). Установка соответствующим образом калибруется для определения цены деления смещения

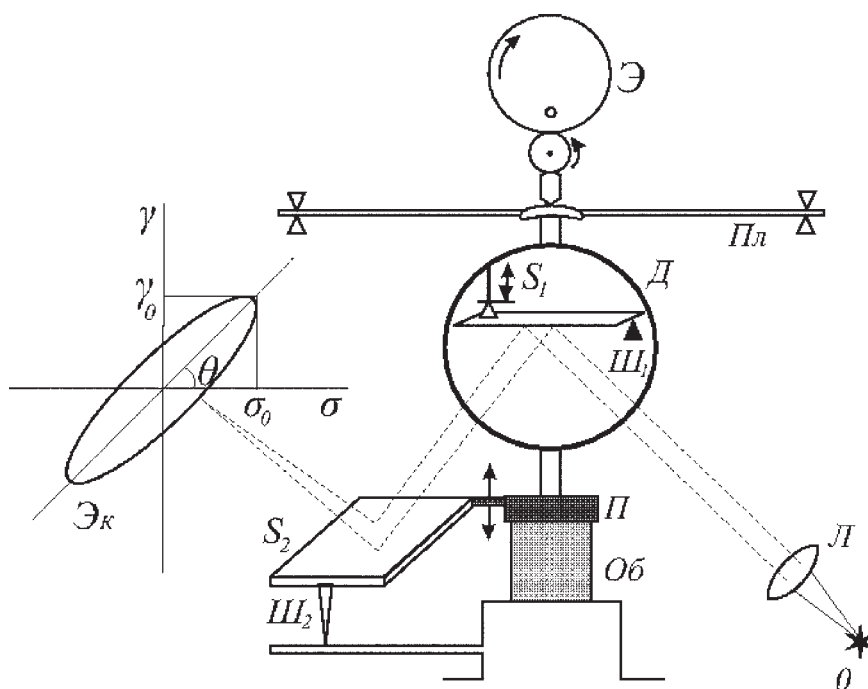


Рис. 79

Схема установки для синусоидальных колебаний деформации образцов при синусоидальном напряжении [64]

светового пятна по осям координат. Например, в одной из установок 1 см смещения светового пятна вдоль оси ординат отвечает 0,0045 см смещения пуансона (деформация образца), а 1 см смещения пятна вдоль оси абсцисс отвечает усилию на пуансон в 400 г. Для измерения деформации при низких температурах нижняя часть установки с образцом помещалась в дьюар с жидким воздухом, для измерения деформации образца при высоких температурах образец помещали в электрическую печь.

Сложение гармонических колебаний во взаимно перпендикулярных направлениях в отсутствие разности фаз приводит к гармоническим колебаниям вектора $\gamma + \sigma$ с той же самой частотой (рис. 81). Если фазы гармонических колебаний отличаются на величину θ , то конец вектора $\gamma + \sigma$ описывает эллипс, большая ось которого располагается под углом θ к оси абсцисс (рис. 82).

Установка на рис. 79 требует целесообразного выбора модуля сжимаемости динамометрического кольца Д. Если модуль сжатия образца очень большой (отсутствует деформация образца), то деформируется только кольцо динамометра S_1 , и световое пятно перемещается вдоль оси абсцисс экрана. Такой вариант реализуется для резины при температуре -43°C — рис. 83. При малом значении модуля образца, наоборот, деформируется только образец в фазе Д и смещение светового пятна происходит от сложения S_1 и S_2 , колеблющихся в одной фазе (см. рис. 81).

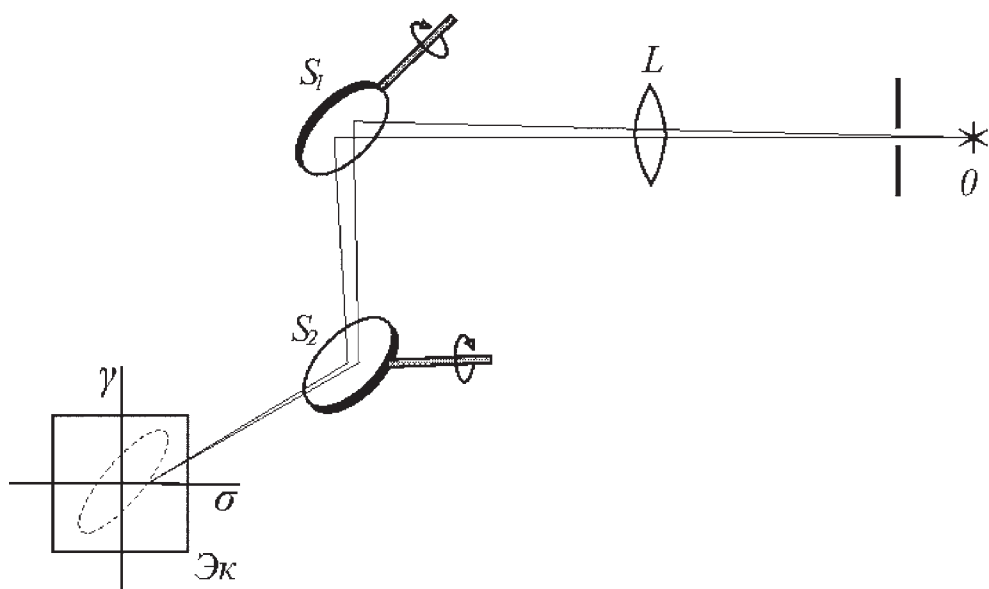


Рис. 80

Взаимное расположение зеркал S_1 и S_2 для сложения в перпендикулярных направлениях колебаний напряжения $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ (S_1) и деформации $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \theta)$ (S_2) [64]

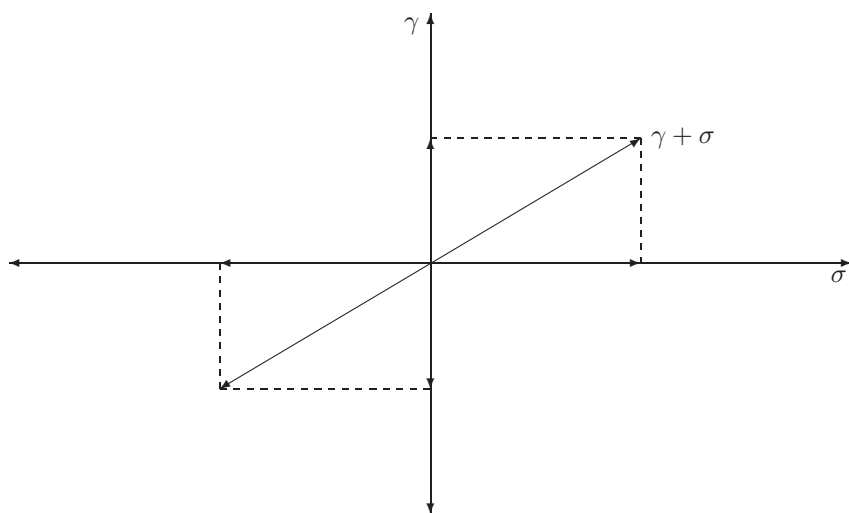


Рис. 81

Сложение взаимно перпендикулярных гармонических колебаний в отсутствие разности фаз ($\theta = 0$)

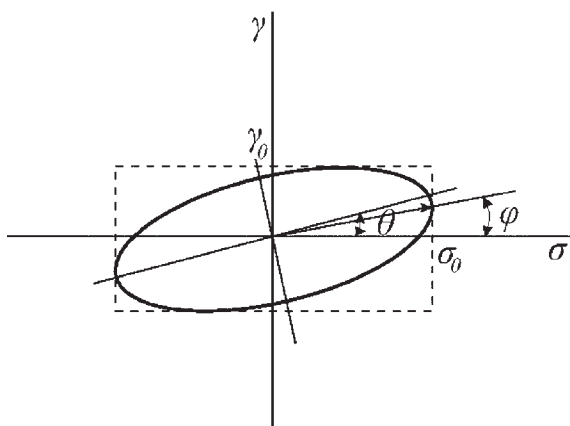


Рис. 82

Сложение взаимно перпендикулярных гармонических колебаний с ненулевой разностью фаз θ [64]

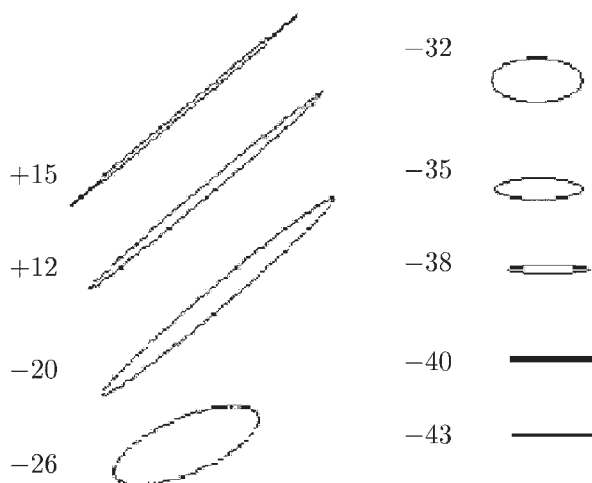


Рис. 83

Петли гармонических напряжения и деформации резины из натурального каучука (3% серы) при указанных температурах [64]

Испытание образца резины при повышении температуры показывает появление и развитие высокоэластической деформации образца, что отражается в появлении и видоизменении эллипса на экране (рис. 83).

Если $\theta = 0$, то элементарная работа при нагружении $dA = \sigma d\gamma$ (вертикально заштрихованная площадка на рис. 84) равна элементарной работе при разгрузке (косая штрихованная площадка на рис. 84).

Если $\theta \neq 0$, то элементарная работа при нагружении больше элементарной работы при разгрузке.

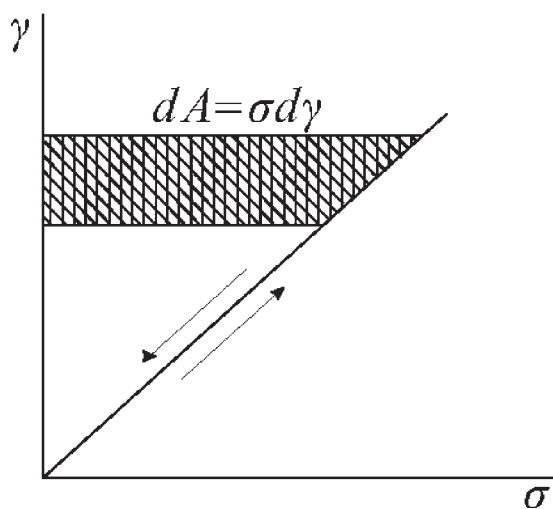


Рис. 84

Элементарная работа при нагружении и разгрузке образца при $\theta = 0$

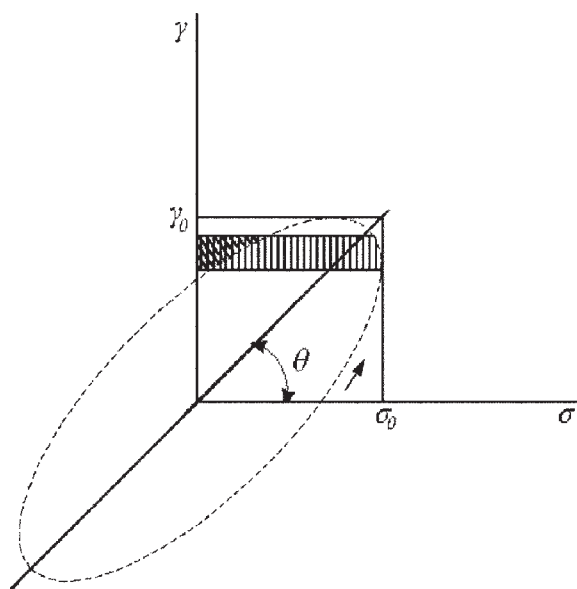


Рис. 85

Диссипация механической энергии при разности фаз θ

Разность (вертикальная штрихованная площадка внутри эллипса) определяет диссипацию энергии — рис. 85.

При изменении направления в течение одного цикла $T = 2\pi/\omega$ диссипация энергии (механические потери) определяется площадью эллипса

$$A = \pi\gamma_0\sigma_0 \sin \theta, \quad (142)$$

(см. задачу 1), откуда следует, что механические потери при циклическом нагружении образца зависят от угла θ .

В принципе угол θ можно определить из расположения эллипса на экране (см. рис. 82 и 83). Однако в этом случае необходимо учитывать размерность и масштаб осей координат на экране, которые определяются из серии трудоемких калибровочных процедур. Значительно проще $\sin \theta$ определить по изображению эллипса на экране, которое можно перевести на прозрачную бумагу или использовать в качестве экрана фотобумагу. Площадь прямоугольника, в который вписан эллипс, равна $Q = 4\gamma_0\sigma_0$. Подставляя $\gamma_0\sigma_0 = Q/4$ в (142), получаем

$$\sin \theta = \frac{4A}{\pi Q}. \quad (143)$$

Эллипс вырезается, и его площадь определяется путем взвешивания после предварительного взвешивания единицы площади подложки. Величину $\tan \theta$ можно определить также по отношению катетов γ' и γ'' диаграммы (см. рис. 78) по измеренной величине амплитуды γ_0 (см. рис. 82).

Зависимость γ_0 от температуры при разных частотах переменного напряжения по формуле (137) представлена на рис. 86. Температурная зависимость γ_0 в основном задается температурной зависимостью t_p (см. окончание 6.1). Величина t_p определяется из половинного значения γ_2 по графику на рис. 86. Без учета (или с вычетом) γ_1 из (134), (139) при условии $\gamma_0 = \gamma_2/2$ получаем

$$\frac{\sigma_0}{2E_2} = \frac{\sigma_0}{E_2 \sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}}$$

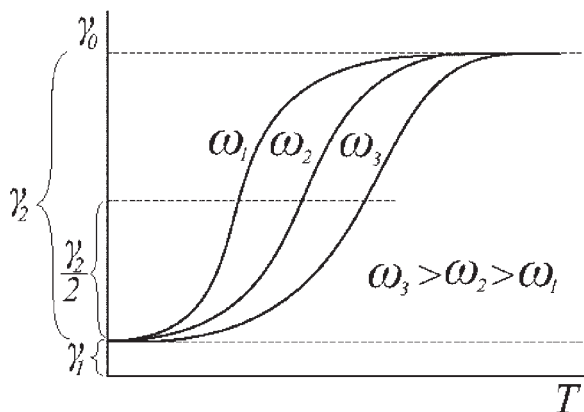


Рис. 86
Температурно-частотная зависимость амплитуды деформации γ_0 тела К—Н согласно [63]

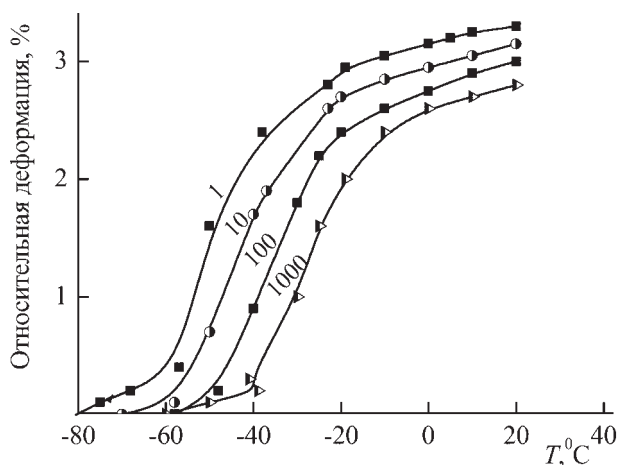


Рис. 87

Температурно-частотная зависимость относительной деформации резины из натурального каучука с 3% серы: у кривых приведена частота колебаний деформации в мин^{-1} ; образцы в виде цилиндров высотой 2,4 мм, диаметром 12 мм [63]

и

$$\omega t_p = \sqrt{3}. \quad (144)$$

Таким образом, по половинному значению максимальной величины высокоэластической деформации экспериментальной кривой рис. 86 определяется температура, при которой время релаксации согласно (144) $t_p = \sqrt{3}/\omega$ для данной частоты переменного напряжения.

Как видно из рис. 87 и 88, экспериментальная частотно-температурная зависимость относительной деформации реальных полимеров соответствует модели К—Н (см. рис. 86).

Упругая деформация γ_1 (134) в 200 раз меньше γ_2 , поэтому в масштабе рис. 87 она практически не проявляется. Из рис. 87 и 88 следует, что при заданной температуре полимер проявляет свойства высокоэластической деформации при более низких частотах, а при высоких оказывается стеклообразным материалом, так как высокоэластичность не успевает проявиться.

Это и означает *релаксационный характер периодических механических напряжений и деформаций*.

Также характерна и частотная зависимость деформации при $T = \text{const}$.

Однотипность рис. 87 и 88 показывает *универсальный* характер механических релаксационных процессов для широкого круга полимеров.

Твердый при комнатной температуре, при более высокой температуре полиметилметакрилат ведет себя аналогично каучуку: полные модули обоих полимеров близки даже по величине. Так же ведет себя и полистирол.

Введение пластификатора уменьшает полный модуль и увеличивает скорость развития деформации при данной заданной температуре. Введение серы в каучук

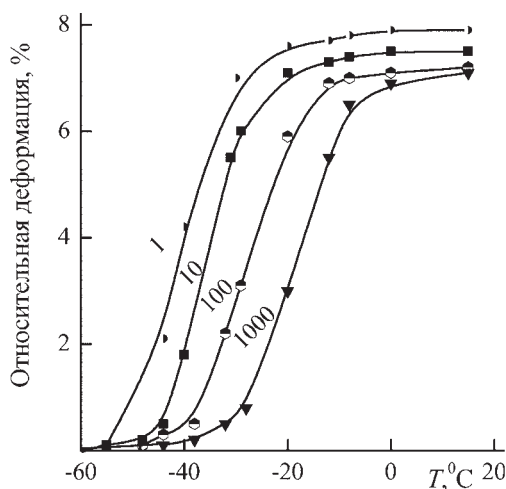


Рис. 88

Температурно-частотная зависимость относительной деформации хлоропрена: образцы в виде цилиндров высотой 5,5 мм, диаметром 12 мм [63]

увеличивает модуль и время релаксации, так как смещает деформационные кривые к более высоким температурам.

Во всех приведенных примерах повышение частоты воздействия эквивалентно понижению температуры.

В зависимости от температуры существенно меняется отклик полимерного материала. Так, например, при комнатной температуре изменение частоты от 1 до 1000 колебаний в минуту приводит к изменению модуля резины на 10%, а при $t = -40^\circ\text{C}$ при таком же изменении частоты модуль меняется в 10 раз (см. рис. 87).

Отсюда следует, что при таких температурах эксплуатация изделий из резины (шины колес машин и самолетов) невозможна.

Рис. 89 показывает, что максимум механических потерь приходится на температуру, при которой фиксируется незначительная деформация, т. е. вблизи температуры стеклования.

Таким образом, температура максимума механических потерь может быть отождествлена с температурой стеклования T_c .

На рис. 90 представлена зависимость $\lg t_p \sim 1/T$, где t_p рассчитывается по формуле (144).

Совокупность прямых на рис. 90 подтверждает формулу, выведенную из самых общих представлений (см. 6.1):

$$t_p = Ae^{U/kT}. \quad (145)$$

Обращает на себя внимание одинаковый наклон прямых на рис. 90, что говорит о приблизительно одинаковой энергии активации. Предэкспоненциальный множитель A является, конечно, показателем индивидуального полимера.

Иногда одного времени релаксации оказывается недостаточно для объяснения механических свойств полимерного материала. Тогда вводят спектр времен релаксации

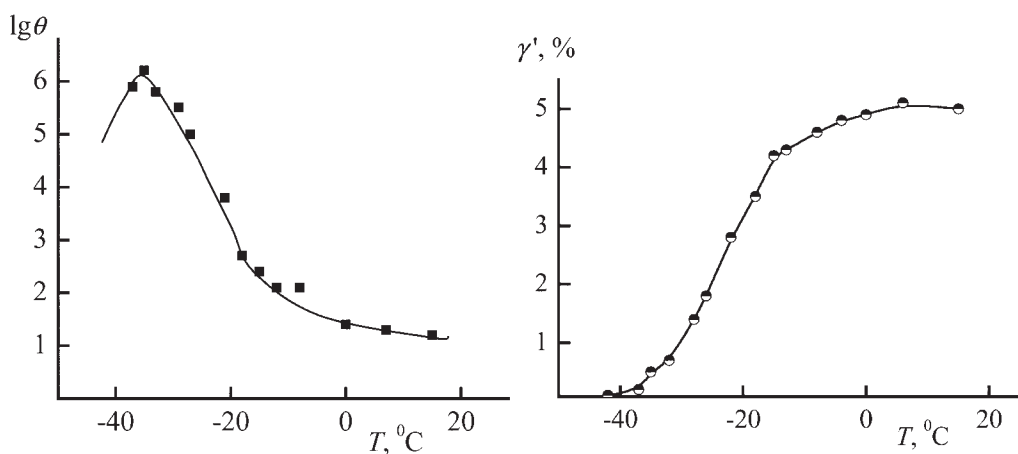


Рис. 89

Тангенс угла механических потерь и относительная деформация резины с 3% серы на частоте $\omega = 2 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ [63]

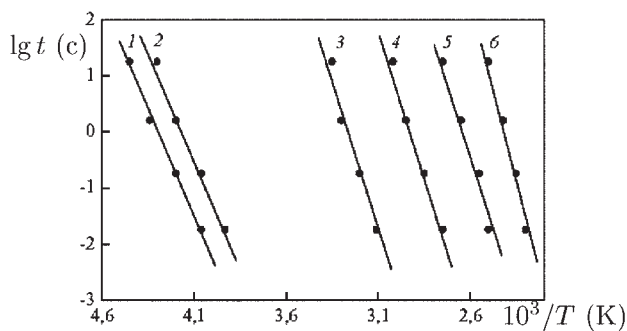


Рис. 90

Зависимость времени релаксации от температуры для полимеров: резина из натурального каучука с 3% серы (1); хлоропрен (2); недовулканизированный эбонит (3); полиметилметакрилат с 30% пластификатора (4); то же с 10% пластификатора (5) и то же без пластификатора (6) [63]

согласно модели рис. 91, для которой

$$\gamma = \frac{\sigma}{E_1} + \sum_{i=2}^k \frac{\sigma}{E_i} \left(1 - e^{-t/t_p}\right). \quad (146)$$

Соотношение (146) часто целесообразно представлять в виде непрерывной функции

$$\gamma = \frac{\sigma}{E_1} + \int_0^{\infty} \frac{\sigma}{E(t_p)} \left(1 - e^{-t/t_p}\right) dt_p. \quad (147)$$

Для других моделей γ выражается функцией другого вида.

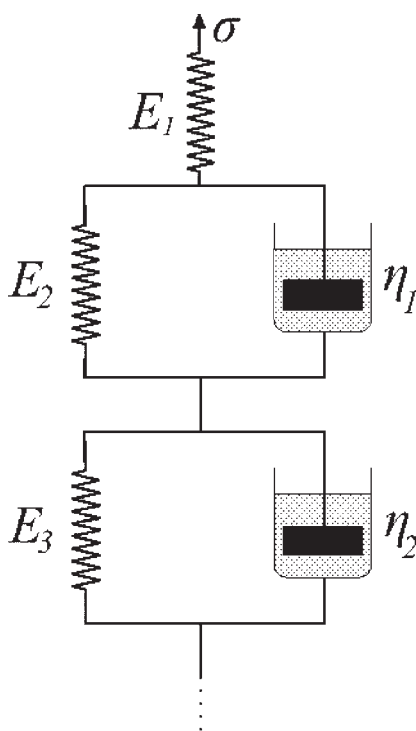


Рис. 91

Модель тела $H-K_1-K_2-\dots$

6.6. ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

6.6.1. Индивидуальные полимеры

В процессе производства и эксплуатации полимерные материалы и изделия подвергаются механическим воздействиям разного типа: растяжению, сжатию, сдвигу, кручению, перемешиванию и др. В этой связи изучение структурных изменений, в частности фазового разделения под воздействием механического поля, приобретает особо важное значение.

О деформации образцов при сдвиге, растяжении аморфных некристаллизующихся образцов полимеров говорилось в предыдущих главах и разделах. При сравнительно небольших деформациях исходное состояние полностью восстанавливается после снятия напряжения. При сравнительно больших деформациях при растяжении возникает большое число межмолекулярных контактов, играющих роль скрепок, вследствие чего повышаются модули упругости (высокоэластичности) и прочность образца. Поэтому операция вытяжки применяется в производстве волокон и пленок (см. рис. 92).

В случае кристаллизующихся полимеров отклик на растяжение в значительной степени зависит от состояния исходного образца: отсутствие кристаллической фазы или образец в какой-то степени уже закристаллизован.

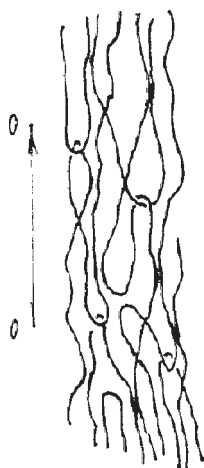


Рис. 92

Схема одноосного растяжения аморфного образца полимера:
 OO — направление растяжения

На рис. 93а представлена схема уже частично закристаллизованного образца на начальной стадии растяжения (относительное удлинение — до нескольких десятков). Существующие кристаллиты ориентируются вдоль действующего напряжения. Аморфные прослойки деформируются в режиме высокоэластичности, так что после снятия напряжения образец возвращается в исходное состояние.

Рентгенограмма таких образцов показывает характерные меридиональные рефлексы, указывающие на чередование аморфных и кристаллических областей. Участок, включающий аморфную и кристаллическую области, называют *большим периодом* — его протяженность имеет порядок десятков-сотен ангстремов (см. рис. 93а, б).

В образце (см. рис. 93) совокупность кристаллитов образует своего рода каркас, который в значительной мере определяет прочностные и деформационные свойства ориентированных аморфно-кристаллических образцов в широком температурном диапазоне. При увеличении напряжения происходит разрушение образца из-за разрыва предельно напряженных макромолекул в аморфной области (см. рис. 93в).

Более корректному теоретическому рассмотрению, а следовательно, более успешному прогнозированию и регулированию свойств поддается вариант кристаллизации полностью аморфных образцов, предварительно растянутых до определенной степени.

Еще в 20-х гг. прошлого столетия было замечено, что каучуки и резины в условиях растяжения кристаллизуются при температурах ($\sim 50^\circ\text{C}$), при которых они *никогда* не кристаллизуются в статических условиях. Это связано с тем, что в механическом поле существенно повышается температура плавления кристаллитов, и образец полимера оказывается в условиях большого переохлаждения. Равновесная температура плавления кристаллитов $T_{\text{пл}}^0$ определяется соотношением

$$T_{\text{пл}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{\Delta S_{\text{пл}}^0}. \quad (148)$$

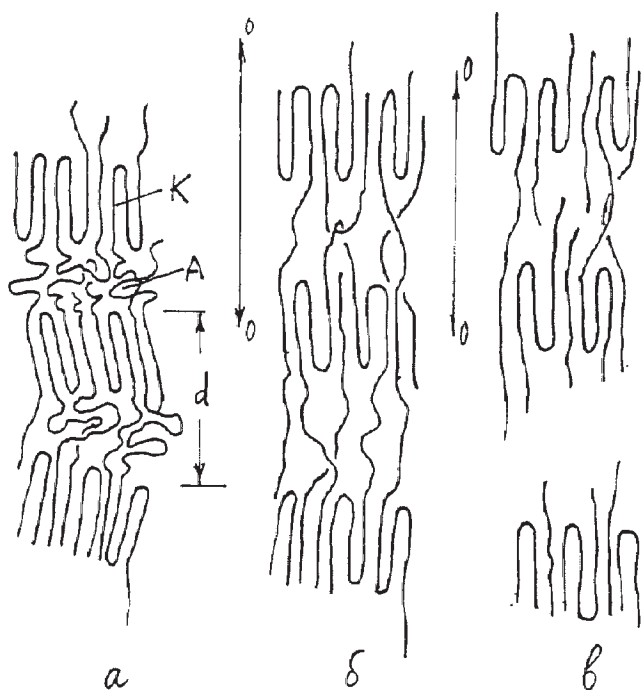


Рис. 93

Схема одноосного растяжения аморфно-кристаллического образца полимера: OO — направление растяжения; K — кристаллиты; A — аморфная составляющая, d — большой период

В условиях растяжения изменяются обе величины правой части (148), в особенно значительной степени — $\Delta S_{\text{пл}}^0$. При растягивающем напряжении макромолекулы принимают более вытянутую конформацию, в результате чего $\Delta S_{\text{пл}}^0$ уменьшается, а $T_{\text{пл}}^0$ — увеличивается:

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta S_{\text{пл}}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0 + \Delta H(\lambda)}{\Delta S_{\text{пл}}^0 + \Delta S(\lambda)}. \quad (149)$$

Для случая сшитого полимера (см. (60))

$$\Delta S(\lambda) = -\frac{R\nu_e}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (150)$$

и всегда имеет отрицательный знак. Приращение $\Delta H(\lambda)$ может иметь и положительный, и отрицательный знак в зависимости от химической природы полимера, в соответствии с которой молекулярная цепь имеет минимум потенциальной энергии в более или менее развернутой конформации. Так или иначе, $\Delta H(\lambda)$ не может оказать серьезной конкуренции $\Delta S(\lambda)$, поэтому при растяжении образца $T_{\text{пл}}$ всегда больше $T_{\text{пл}}^0$.

Теоретический анализ проблемы (П. Флори и др.) приводит к выражению типа

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} f(\lambda), \quad (151)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления, отнесенная к молю кинетических единиц — сегментов цепи, а $f(\lambda)$ — возрастающая функция, явный вид которой зависит от деталей модельных или конкретных цепей. Во всяком случае, $T_{\text{пл}}$ всегда повышается с увеличением степени вытяжки λ .

В качестве примера приводим результаты опытов по кристаллизации пленок ПЭТФ с размерами 50×10 мм толщиной 220 мкм, медленно растянутых при температуре ниже (62°C), вблизи (72°C) и выше (80°C) температуры стеклования $72,3^\circ\text{C}$ до степени растяжения $\lambda = 4$. После охлаждения пленки выдерживали несколько дней при комнатной температуре для снятия внутренних напряжений, а затем в атмосфере азота при $75, 100, 110$ и 160°C в течение двух часов при каждой температуре.

Из данных по двойному лучепреломлению (рис. 94) следует, что при одинаковой степени растяжения большая степень ориентации обнаруживается у образцов, растянутых при $T < T_c$.

Эффект увеличения степени кристалличности пленок ПЭТФ в зависимости от степени их предварительного растяжения показан на рис. 95. Степень кристалличности определяли по формуле (см. задачу 3):

$$x = \frac{(\rho - \rho_a)\rho_k}{(\rho_k - \rho_a)\rho}, \quad (152)$$

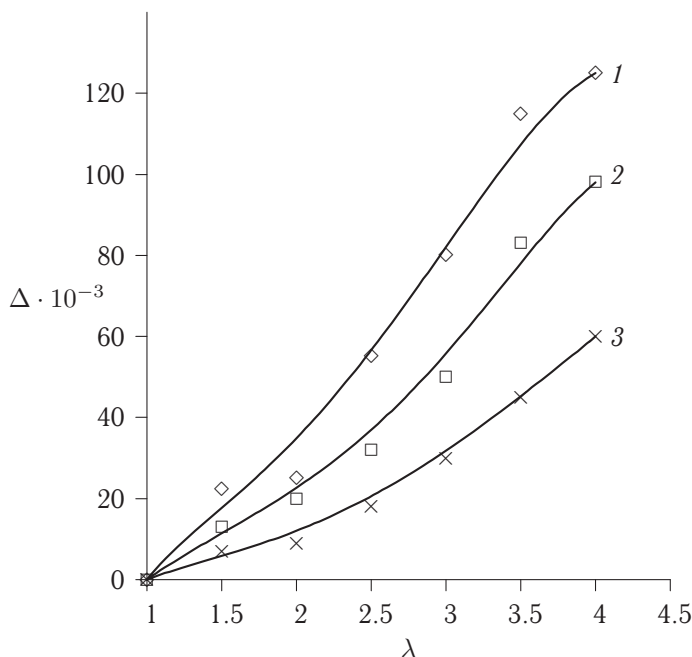


Рис. 94

Зависимость двойного лучепреломления аморфных пленок ПЭТФ от степени растяжения при температуре 62 (1), 72 (2) и 80°C (3) [65]

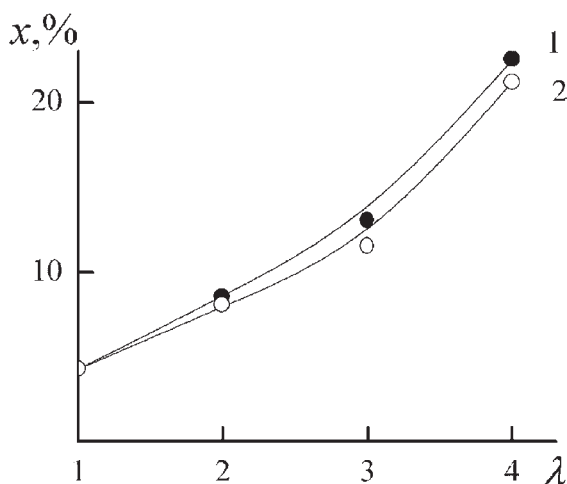


Рис. 95

Зависимость степени кристалличности пленок ПЭТФ x , %, от степени вытяжки λ при температуре 62 (1) и 80°C (2) [65]

где ρ_k , ρ_a , ρ — плотность полностью закристаллизованного, аморфного и частично закристаллизованного образца с $\rho_k = 1,455$ г/см³, $\rho_a = 1,335$ г/см³. ρ определяли для кусочков пленок, помещенных в пикнометр со смесью этанола и четыреххлористого углерода.

Рентгенограммы предварительно растянутых пленок ПЭТФ при их последовательном нагревании от 25 до 240°C приведены на рис. 96, из которого следует, что более совершенные кристаллиты формируются в пленках с большей степенью вытяжки, которая проводилась при более низкой температуре.

Принимая во внимание, что степень кристалличности образцов ПЭТФ приблизительно одинакова (рис. 95), механические испытания (см. рис. 97) показывают, что именно аморфные прослойки, лучше ориентированные вытяжкой при $T = 62^\circ\text{C}$, ответственны за механические свойства образцов.

В формулах для скорости зародышеобразования (5.240) и роста кристаллита (5.242) E определяет энергию транспорта структурного элемента (сегмента макромолекулы) к зародышу или кристаллиту. Перемещение сегмента включает в себя трансляционное и вращательное движение. Ясно, что в растянутых образцах углы ориентации сегментов сближены, что ведет к уменьшению величины барьера E . Таким образом, $E(\lambda)$ — заведомо убывающая функция степени растяжения λ .

Если ΔG^* и ΔG^{**} из (5.240, 5.242) представить в более общей форме

$$\Delta G^*(T_{\text{пл}}(\lambda)) = \text{const} \left(\frac{T_{\text{пл}}}{\Delta T} \right)^p = \text{const} T_{\text{пл}}^p (T_{\text{пл}} - T)^{-p}, \quad (153)$$

где $p = 2$ или 1 соответствует первичной или вторичной нуклеации, то

$$\frac{\partial \Delta G^*(T_{\text{пл}}(\lambda))}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T_{\text{пл}}} \cdot \frac{\partial T_{\text{пл}}}{\partial \lambda} = -p \frac{\Delta G^* T}{T_{\text{пл}} \Delta T} \left(\frac{dT_{\text{пл}}}{d\lambda} \right). \quad (154)$$

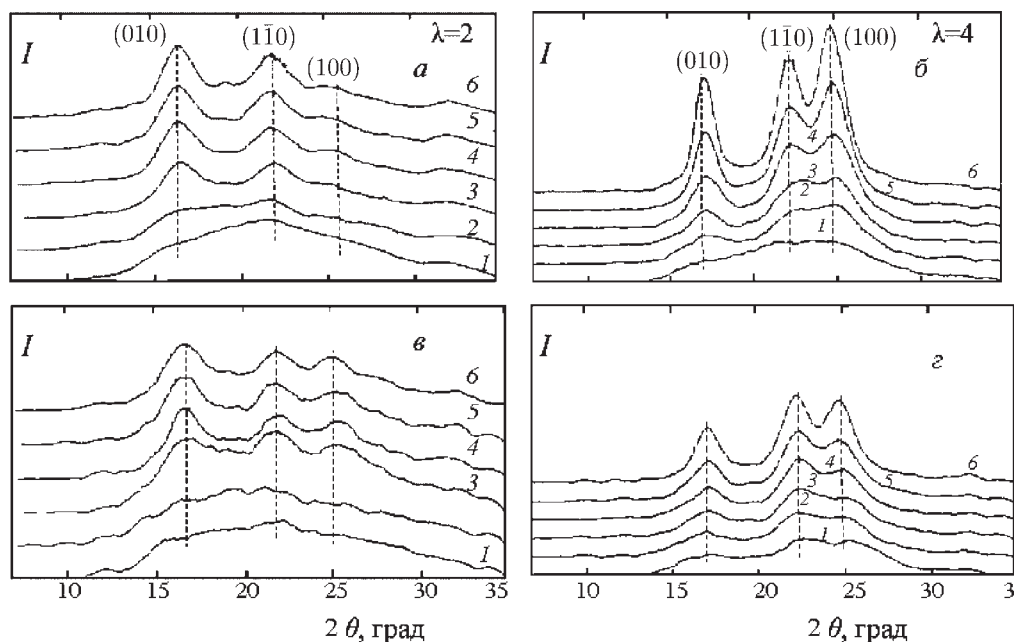


Рис. 96

Рентгенограммы пленок ПЭТФ при их последовательном нагревании при температурах 25 (1), 100 (2), 120 (3), 160 (4), 200 (5) и 240°C (6). Пленки предварительно растянуты до $\lambda = 2$ (а, в) и $\lambda = 4$ (б, г) при температурах 62 (а, б) и 80°C (в, г) [65]

Так как $(dT_{пл}/d\lambda) > 0$, то производная $\partial\Delta G^*(T_{пл}(\lambda))/\partial\lambda < 0$, а ΔG^* — убывающая функция λ . Тогда (см. (5.240))

$$\frac{dv_n}{d\lambda} = \frac{v_n}{kT} \left(-\frac{dE}{d\lambda} - \frac{d\Delta G^*}{d\lambda} \right) > 0, \quad (155)$$

что отражает увеличение скорости зародышеобразования с возрастанием степени ориентации макромолекул. Кроме того, в результате ориентации структурных элементов возникают агрегаты, которые играют роль дополнительных критических зародышей кристаллизации.

Принимая во внимание обобщенную формулу (153), можно констатировать, что $\partial G/\partial\lambda > 0$ и скорость роста кристаллитов G также возрастает с увеличением степени растяжения λ .

Кроме того, в результате изменения взаимной ориентации структурных элементов при растяжении образца изменяется и механизм роста кристаллитов, что отражается в изменении показателя Аврами n с увеличением степени растяжения (рис. 98).

Еще одна особенность кристаллизации полимеров в ориентированном состоянии заключается в том, что при определенной степени анизодиамерии макромолекул происходит межмолекулярная кристаллизация с образованием кристаллитов с вытянутыми цепями (КВЦ). Термодинамический анализ этой ситуации (С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Г. К. Ельяшевич) показал, что механизм образования КВЦ становится

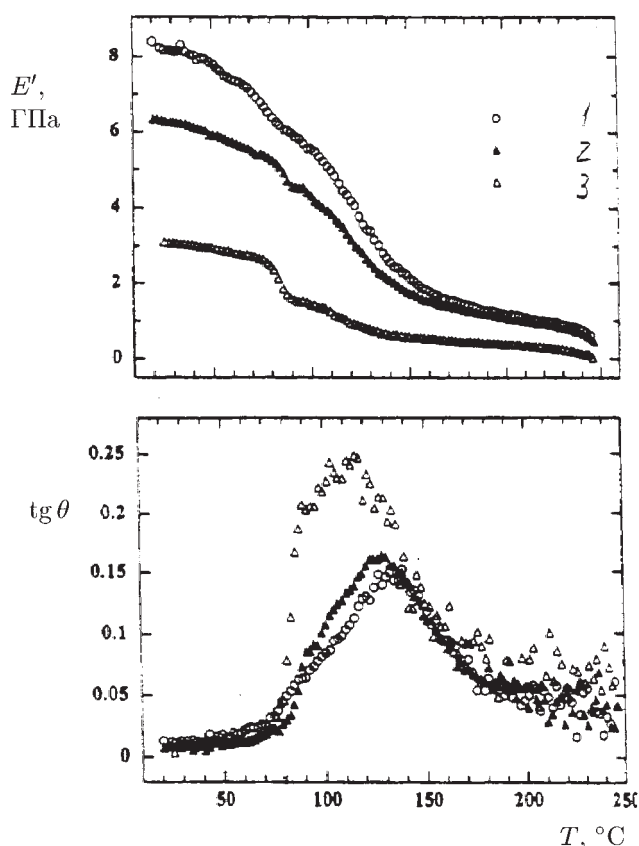


Рис. 97

Температурная зависимость модуля упругости E' , ГПа и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \theta$ для пленок ПЭТФ, растянутых до $\lambda = 4$ при температурах 62 (1), 72 (2) и 80°C (3), а затем закристаллизованных (см. рис. 95) [65]

более предпочтительным при достижении степени анизодиметрии $\beta = h/L$ значения $\beta_{\text{кр}} \approx 0,3-0,4$.

Реализация такой степени анизодиметрии макромолекул на стадии предварительной ориентации технологических растворов и расплавов в технологии производства волокон и пленок из кристаллизующихся полимеров приводит к существенному увеличению модулей и прочности волокон и пленок — метод ориентационной кристаллизации.

Морфология образцов полимеров после ориентационной кристаллизации оказывается бикомпонентной, состоящей из кристаллитов с вытянутыми цепями и кристаллитов со складчатыми цепями. На термограмме такие образцы показывают два пика, соответствующие температурам плавления двух типов кристаллитов.

Когда характерной морфологией кристаллитов являются сферолиты, тогда в условиях растяжения они формируются в виде сплюснутых эллипсоидов вращения с ориентацией большой оси в направлении, перпендикулярном оси растяжения

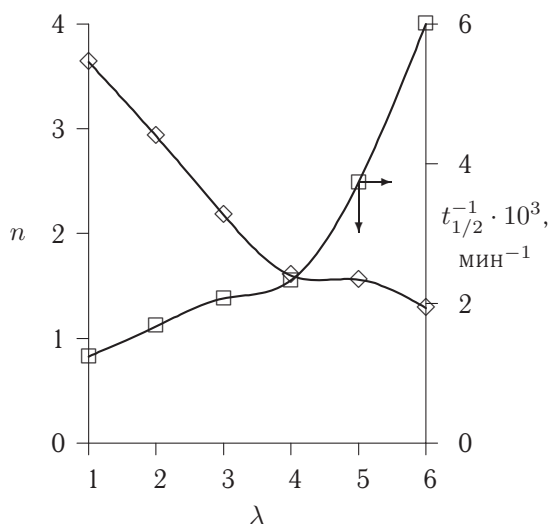


Рис. 98

Зависимость обратной величины полупериода кристаллизации $t_{1/2}^{-1}$ и показателя Аврами n в процессе изотермической кристаллизации сшитого каучука от степени растяжения λ [66]

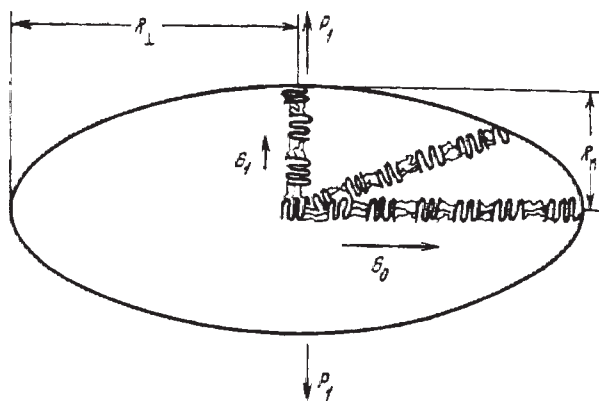


Рис. 99

Схема роста сферолита в условиях приложенного напряжения P_1 . Скорость роста фибрилл сферолита в направлении напряжения (G_1) и в перпендикулярном направлении (G_0) [67]

(см. рис. 99). Этот эффект обязан специфическому строению сферолитов, когда ось главных валентностей макромолекул с располагается перпендикулярно радиус-лучу сферолита. Поле механического напряжения способствует формированию складки с направлением осей s , в результате чего и получается преимущественный рост фибриллы-луча в направлении, перпендикулярном оси напряжения.

Одноосным вытягиванием (или сжатием) не ограничивается воздействие механического поля на образцы полимеров, хотя именно этот вид механического возмущения

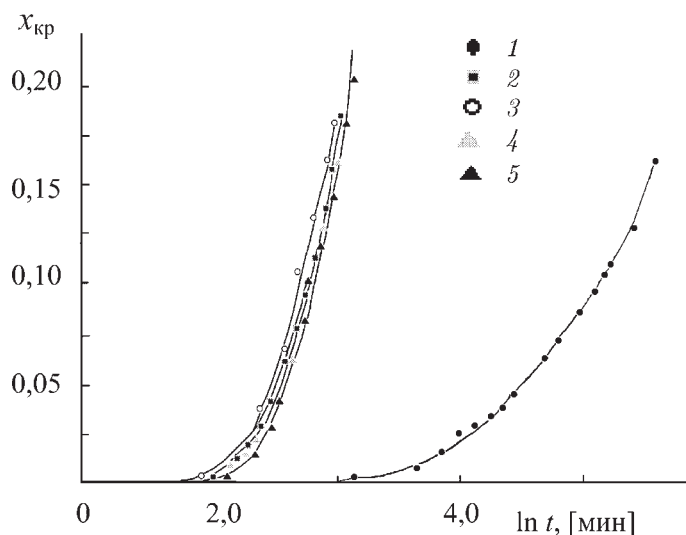


Рис. 100

Кинетика кристаллизации нефракционированного образца ПЭО (Carbowax 20-M) с $\overline{M}_n = 37\,000$ при температуре 56°C в отсутствие (1) и в условиях сдвигового напряжения с градиентом скорости 28 (2), 56 (3), 84 (4) и 140 c^{-1} (5) [68]

изучен в большей степени и находит применение в промышленности полимерных материалов и изделий.

К другим видам механического поля относится сдвиговое напряжение, реализуемое при течении жидкости в капилляре (пуазейлевское течение) или между двух коаксиальных цилиндров (куэттовское течение).

Проведение исследований по влиянию механического поля на фазовые переходы в полимерных системах связано с большими экспериментальными и техническими трудностями. Поэтому громадное число работ, посвященных данной теме, имеет в основном качественный или полуколичественный характер.

Количественные результаты по влиянию сдвигового напряжения при кристаллизации полиэтиленоксида удалось получить Фритцше и Прайсу, которые сконструировали прибор с коаксиальными цилиндрами, одновременно служащий и dilatометром. Для примера на рис. 100 приведены изотермы кристаллизации ПЭО, которые показывают значительное сокращение индукционного периода и увеличение скорости кристаллизации в механическом поле. Это влияние достигает насыщения уже при малых градиентах скорости потока, так что дальнейшее увеличение градиента скорости не приводит к изменению параметров кристаллизации. Константа Аврами в этих опытах увеличивалась с 2,3–2,5 до 4,4–4,5. Это изменение Фритцше и Прайс объясняют тем, что механическое поле может играть и разрушительную роль в процессе формирования кристаллитов, вызывая дезагрегацию структурных формирований. На это обстоятельство обращают внимание многие исследователи, однако учесть данный эффект количественным образом пока не удается.

6.6.2. Система полимер + низкомолекулярная жидкость

Кристаллизация

При кристаллизации полимера из раствора в механическом поле сохраняются все особенности такого типа кристаллизации, о которых говорилось в разделе 6.6.1.

В общем случае скорость и механизм кристаллизации полимера из раствора зависят от концентрации полимера, температуры, молекулярной массы и режима воздействия, в частности от скорости вращения и типа мешалки, перемешивающей раствор.

В системе П + НЖ особую популярность приобрели структуры типа шашлыка, которые формируются при перемешивании растворов полимеров лопастными мешалками или в зазоре между двумя цилиндрами в условиях сильной турбулентности.

Структуры типа шашлыка (рис. 101) представляют собой длинные шнуры из фибрилл с вытянутыми цепями, на которых располагаются боковые наросты с определенной периодичностью. В этих наростах формируются кристаллиты со сложенными цепями.

Схема образования структур типа шашлыка на вращающемся валу представлена на рис. 102. Своеобразие такой морфологии обусловлено сложным видом потоков жидкости, включающих вихри Тейлора. Соседние вихри образуют локальный поток с продольным напряжением, в котором макромолекулы вытягиваются и образуют первичные фибриллы. Эти фибриллы оседают на вращающийся вал или цилиндр, или на лопасти мешалки, а затем, как правило, в течение медленного охлаждения до

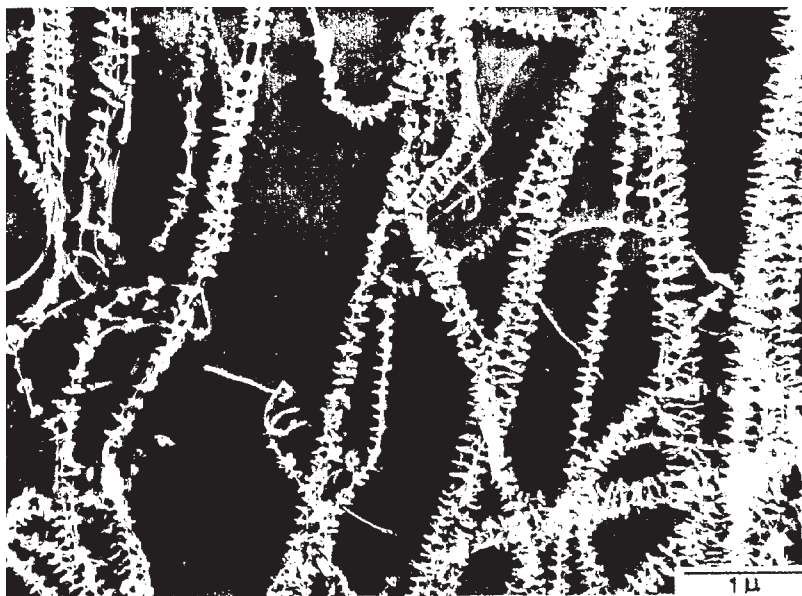


Рис. 101

Структуры типа шашлыка (электронная микроскопия), сформированные в 5%-ном растворе ПЭ (Marlex) в ксилоле. Раствор помещали между двумя цилиндрами, один из которых вращался со скоростью 150 об/мин при температуре 102°С, а затем раствор медленно (в течение 4 ч) охлаждался до комнатной температуры [69]

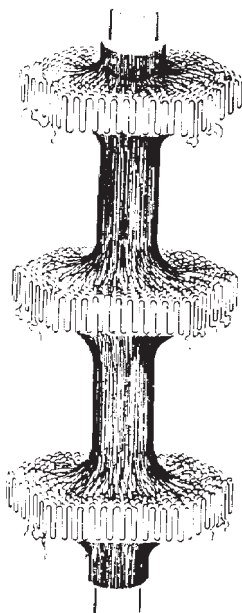


Рис. 102

Схема формирования структур типа шашлыка на валу, вращающемся в растворе полимера [69]

комнатной температуры на шнуре из фибрилл нарастают боковые структуры из кристаллов со сложенными цепями.

Сначала фибриллоподобные структуры формируются из более длинных макромолекул. Поэтому в процессе кристаллизации полимера из раствора происходит фракционирование полимера.

Фазовое разделение типа жидкость—жидкость

Выполнено большое число работ, общий результат которых заключается в том, что в механическом поле бинальная область смещается к более высоким температурам для систем с ВКТС и к более низким — для систем с НКТС.

Главная причина такого изменения диаграммы состояния заключается в изменении энтропии смешения $\Delta S_{\text{см}}$ в механическом поле.

Количественный учет всех обстоятельств проведен только в нескольких работах. Приведем результаты одной из них. Расположение бинали модельной системы определяется из условия равенства химических потенциалов смешения каждого компонента в двух фазах. Эти величины рассчитываются из гиббсовского потенциала смешения (см. 5.157). Принимается, что в условиях механического поля гиббсовский потенциал смешения $\Delta G_{\text{см}}^*$ состоит из двух слагаемых:

$$\Delta G_{\text{см}}^* = \Delta G_{\text{см}} + \Delta G_s, \quad (156)$$

где первое слагаемое представляет собой гиббсовский потенциал смешения по теории Флори—Хаггинса (см. (5.157)), а второе отражает вклад запасенной макромолекулами механической энергии. Аддитивность двух вкладов, существенно отличающихся друг от друга, в принципе является приближением со всеми вытекающими отсюда следствиями.

Эксперимент был проведен с растворами полистирола ($\overline{M}_w = 1,8 \cdot 10^6$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,3$) в диоктилфталате четырех концентраций при температурах 15, 25 и 35°C. Эксперимент заключался в измерении напряжения при заданной скорости сдвига при течении раствора в стеклянном капилляре и в реовискосметре куэттовского типа с ротором и статором (геометрия конус-плато), изготовленных из прозрачного пластика. Капилляр соединен с резервуаром с азотом под давлением, поэтому градиент скорости в капилляре можно было изменять непрерывным образом. Конструкция реовискосметра позволяла изменять градиент скорости дискретными интервалами. В обоих устройствах для данной порции раствора измеряли напряжение сдвига при увеличении градиента скорости. Особо фиксировали напряжение сдвига, при котором визуально наблюдали помутнение раствора.

Хорошее согласие результатов при двух видах течения: ламинарного пуазейлевского и куэттовского следует из рис. 103. Из данных этого построения авторы рассчитывали функции механического поля по формулам принятой ими теории.

Смещение бинодали при трех значениях напряжения сдвига показано на рис. 104, из которого видно, что согласие теории и эксперимента очень хорошее, тем более учитывая сложность расчетов и эксперимента.

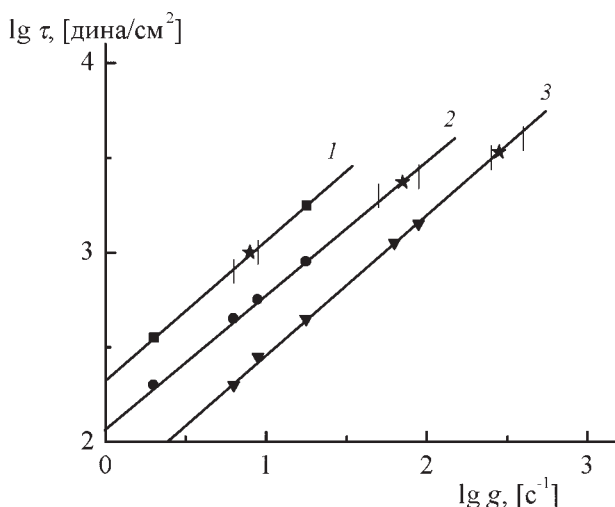


Рис. 103

Построение напряжение сдвига τ , дин/см² — градиент скорости g , с⁻¹ в двойных логарифмических координатах для раствора ПС в диоктилфталате; $c = 0,0421$ г/мл при температурах 15 (1), 25 (2) и 35°C (3); экспериментальные точки (разные фигурки) относятся к данным реовискосметра; вертикальные черточки отмечают интервал напряжений, в котором наблюдали помутнение раствора; звездочкой отмечено значение напряжения, при котором наблюдали помутнение раствора в капилляре [70]

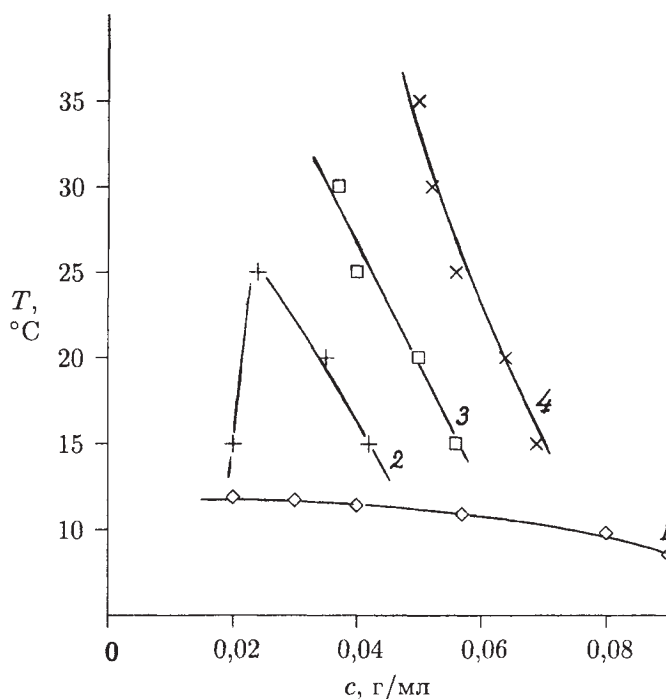


Рис. 104

Фазовая диаграмма системы полистирол ($\overline{M}_w = 9 \cdot 10^5$) + диоктилфталат в статических условиях (1) и в динамическом поле с напряжением сдвига τ : 1000 (2); 2000 (3) и 4000 дин/см² (4); кривые — теоретический расчет; фигурки — экспериментальные данные [70]

Литература по данной теме включает громадное число статей, которые пока трудно поддаются обобщению. В ряде случаев исследователи наблюдали улучшение растворимости в системе П+НЖ в механическом поле. Конечно, эти эффекты требуют тщательной проработки для каждой системы в условиях хорошо контролируемого механического поля, допускающего аналитическое выражение его параметров в стиле работы [70].

В плане представляемого здесь подхода эти эффекты просветления мутных сред при наложении поля можно понять как следствие такого смещения бинодали, при котором конфигуративная точка оказывается вне бинодальной кривой — для примера приведем рис. 105.

6.7. ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ

Прочностью называют свойство образца материала сохранять целостность (сплошность) под действием механического напряжения.

Для количественной оценки прочности используют различные характеристики. Под прочностью понимают напряжение, при котором происходит разрушение образца ($\sigma_{пр}$) или возникают пластические деформации (σ_t). Разрушающее напряжение

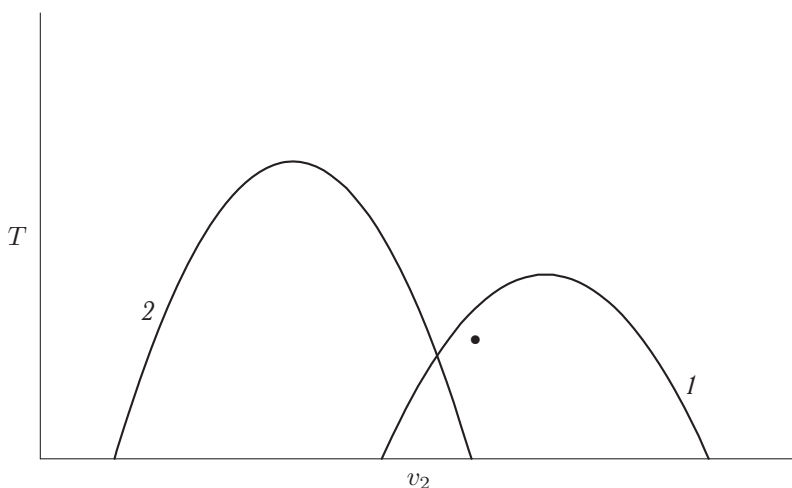


Рис. 105

Схема возможного смещения бинодали (1) в механическом поле (2)

может определяться при различных видах деформации: растяжении, сжатии, кручении, изгибе. По сравнению с другими твердыми телами для полимеров наблюдается резко выраженная зависимость прочности от времени действия нагрузки и температуры. Это обусловлено релаксационным характером деформирования полимеров.

Максимальное значение относительной деформации в момент разрыва называют *относительной деформацией при разрыве* (ε_p). Значение ε_p также зависит от вида и скорости деформации и температуры. По величине ε_p в известной мере можно судить о том, в каком физическом состоянии находится полимер в момент разрыва. При разрыве образца в стеклообразном состоянии значение ε_p не превышает долей процента. Развитие высокоэластической деформации характеризуется значением ε_p , достигающим сотен процентов.

При динамическом (циклическом) нагружении образцы характеризуют *усталостной прочностью* — амплитудным значением напряжения, при котором разрушение наступает после заданного числа циклов и *выносливостью* — число циклов нагружения до разрушения при заданном амплитудном напряжении. При переработке полимеров важна и такая характеристика, как *удельная работа деформации до разрыва* A_p :

$$A_p = \int_0^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Если разрушение образца происходит при ударе, то работу, затраченную на разрушение и отнесенную к единице поверхности разрушения, называют *удельной ударной вязкостью*.

Различают *теоретическую* ($\sigma_{\text{теор}}$) и *техническую* ($\sigma_{\text{техн}}$) прочность. При теоретическом рассмотрении наиболее важной характеристикой прочности является

временная зависимость $\sigma = f(t)$, отражающая кинетический характер разрушения. Теоретической прочностью называют напряжение, при котором происходит одновременный разрыв химических связей между всеми атомами, расположенными по обе стороны от поверхности разрушения, при 0 К. Эта величина является характеристикой сплошного монолитного образца. Теоретическую прочность тела рассчитывают, определяя суммарную прочность атомных и молекулярных связей, препятствующих разрыву образца.

Долговечностью (τ) называют время от момента нагружения до разрушения образца. Долговечность полимеров зависит от приложенной нагрузки и температуры. Зависимость долговечности от напряжения при комнатной температуре аппроксимируется формулой

$$\tau = A \exp(-\alpha\sigma), \quad (157)$$

где A и α — константы для данного полимера при заданной температуре, так что в полулогарифмических координатах (157) представима прямой (рис. 106).

В диапазоне температур зависимость $\lg \tau - \sigma$ имеет вид прямых, сходящихся в одной точке $\lg \tau = -13$ (рис. 107). Перестроение данных рис. 107 в координатах $\lg \tau - 1/T$ (см. рис. 108) определяет зависимость (С. Н. Журков)

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U(\sigma)}{kT}, \quad (158)$$

где $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$ (рис. 109).

Определение и анализ τ_0 , U_0 и γ для различных по структуре и свойствам материалов привели к кинетической концепции разрушения.

Значение τ_0 для самых разных по структуре материалов примерно постоянно в пределах погрешности его определения: $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с. Значение U_0 соответствует энергии разрыва межатомных связей. Для полимеров U_0 близка к энергии

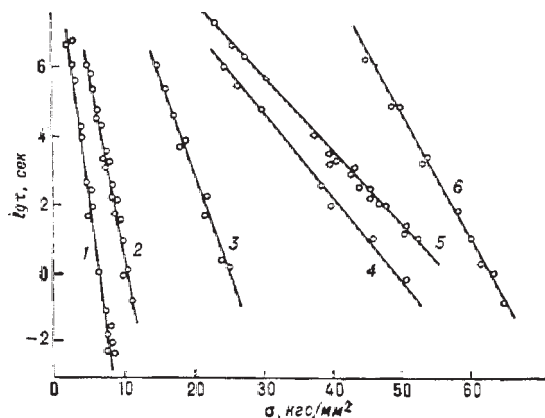


Рис. 106

Зависимость долговечности полимеров от напряжения при комнатной температуре:

- 1 — полиметилметакрилат (неориентированный); 2 — полистирол; ориентированные волокна;
3 — поливинилхлориды; 4 — вязкозные; 5 — полиамидные (капрон); 6 — полипропиленовые [71]

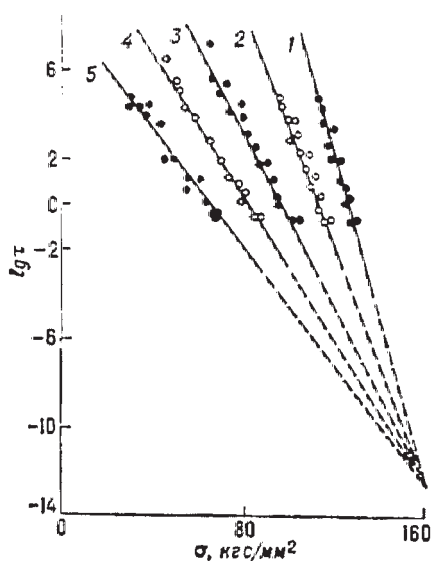


Рис. 107

Зависимость долговечности ориентированных волокон поликапроамида от напряжения при разных температурах: 1 — минус 110°C, 2 — минус 60°C; 3 — 18°C; 4 — 80°C; 5 — 130°C [71]

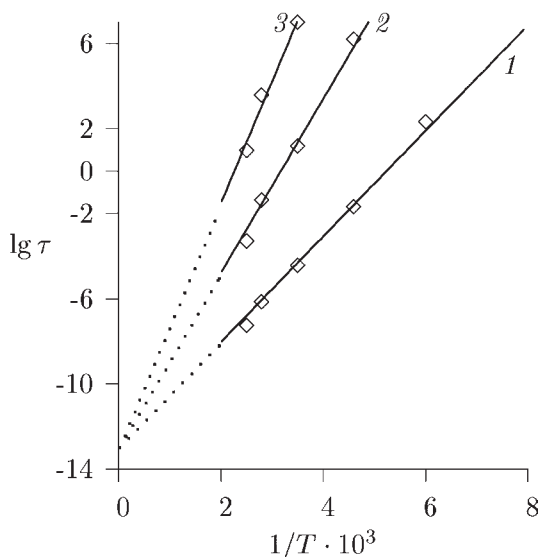


Рис. 108

Зависимость долговечности ориентированных полиамидных волокон (капрон) от температуры при разных напряжениях: 1 — 1200; 2 — 900; 3 — 600 МН/м² [71]

активации термической деструкции, т.е. энергии разрыва химических связей в основной цепи макромолекул.

В отличие от U_0 и τ_0 величина γ зависит от молекулярной массы, степени ориентации и кристалличности образца полимера.

Зависимость (158) свидетельствует о тесной связи механизма разрушения полимеров с тепловым движением атомов и молекул (ср. со временем перескока молекул в жидкостях τ_1 (27)). Приложенное напряжение увеличивает вероятность разрыва межатомной связи в результате тепловой флуктуации из-за снижения потенциально го барьера $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$.

Тепловые флуктуации, ведущие к разрыву межатомных связей, возникают непрерывно и сразу после приложения нагрузки. В этой связи показательным является один и тот же порядок τ_0 в формуле (158).

В отсутствие внешнего напряжения тоже происходит распад связей. Однако с той же вероятностью происходит и восстановление связей, поэтому в целом разрушения образца не наблюдается. При внешнем напряжении облегчается распад связей и затрудняется их восстановление, почему и происходит в конечном счете разрушение образца.

Единственным структурно-чувствительным параметром в формуле (158) оказывается γ . Модельные расчеты для низкомолекулярных соединений показывают, что в случае идеального кристалла γ была бы универсальной величиной, равной объему одного атома ($\sim 10^{-23}$ см³).

Для полимерных образцов $\gamma \gg 10^{-23} \text{ см}^3$ и зависит от конкретной структуры даже одного и того же полимера, не говоря уже о разных полимерах. Это связано со значительной структурной неоднородностью полимерного образца, которая обуславливает значительное различие нагрузки на полимерные цепи в локальных областях. Здесь и происходят разрывы межмолекулярных связей с образованием микро-, а затем и макротрещин, что в конце концов приводит к разрыву сплошности образца.

Поскольку коэффициенты U_0 и τ_0 отражают процесс разрыва единичной связи, то γ оказывается сложной интегральной характеристикой, усредняющей все особенности структуры образца и условий проведения испытаний.

В области сравнительно невысоких молекулярных масс $\sigma_{\text{пр}}$ возрастает с ростом молекулярной массы и практически достигает насыщения при значениях, характерных для очень высокомолекулярных соединений. Коэффициент γ в уравнении Журкова с ростом молекулярной массы уменьшается. В случае сшитых полимеров на прочность влияет молекулярная масса участков макромолекул, заключенных между узлами сетки. По мере увеличения числа поперечных связей прочность растет, однако затем снижается из-за потери гибкости цепей и увеличения числа структурных дефектов сетки. Прочность ориентированных полимеров в более значительной степени зависит от молекулярной массы, чем изотропных.

Для пространственно-структурированных полимеров основным фактором, повышающим прочность, являются активные наполнители и пластификаторы. Их варьирование позволяет получать большое разнообразие полимерных материалов с разными прочностными характеристиками.

Помимо механических воздействий на прочность также влияют радиационное излучение, поверхностно-активные вещества и химически активные среды. Их влияние

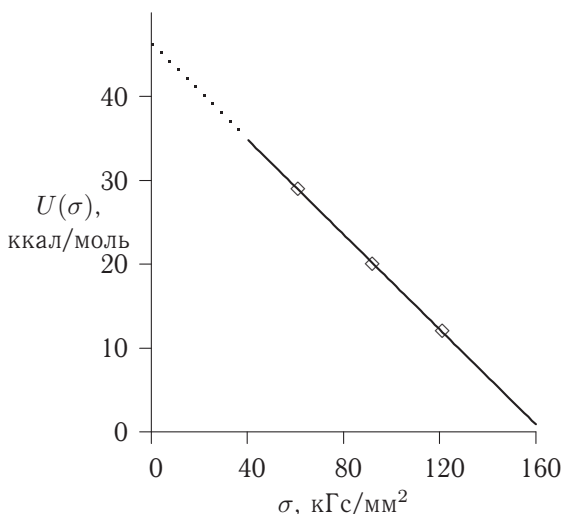


Рис. 109

Зависимость энергии активации процесса разрушения от напряжения для ориентированных полиамидных волокон (капрон) [71]

особенно заметно при воздействии на полимер небольших напряжений. При воздействии поверхностно-активных молекул прочность зависит от интенсивности их взаимодействия с макромолекулами. Длительное пребывание образцов в жидких средах приводит к изменению прочностных свойств полимеров вследствие набухания.

6.8. МОРФОЛОГИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Растворы представляют собой однофазные многокомпонентные (в простейшем случае — бинарные) системы. В бинарных системах это состояние может быть реализовано в конфигуративной точке, расположенной вне бинальной кривой и выше ликвидуса.

Структура растворов характеризуется флуктуациями концентраций компонентов. Если для определенности выбрать второй компонент, то согласно термодинамической теории растворов, средний квадрат флуктуаций концентрации

$$\overline{(\Delta x_2)^2} = \frac{kT}{\tilde{n} \left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P}} = \frac{kT}{\frac{\tilde{n}}{x_1} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}} = - \frac{kT}{\frac{\tilde{n}}{x_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,P}}, \quad (159)$$

где μ_i , x_i — химические потенциалы и мольные доли компонентов в растворе; \tilde{n} — общее число молей вещества во флуктуирующем (локальном) объеме v . Разумеется, формула (159) может быть очень просто преобразована для флуктуаций концентрации, выраженной в любых других единицах, скажем, для $(\Delta c)^2$, где c , г/дл.

Согласно (159) флуктуации концентрации увеличиваются по мере приближения конфигуративной точки к спинодали:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) \rightarrow 0, \quad \text{а} \quad \overline{(\Delta x_2)^2} \rightarrow \infty. \quad (160)$$

Флуктуации концентрации наиболее ярким образом отражаются в интенсивности рассеяния излучения, в частности рассеяния света, так как

$$I \approx \overline{(\Delta c)^2}.$$

Детальная разработка соотношения (159) приводит к формуле (3.56):

$$\frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c, \quad (161)$$

где $R_{90} \sim I_{90}$ и измеряется на нефелометрах при угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ или под любым другим углом R_θ в диапазоне $0 < \theta < 180^\circ$.

Формула (161) может играть критериальную роль в отношении морфологии раствора. Если измерения R_{90} приводят к молекулярной массе растворенного вещества, согласующейся с другими независимыми измерениями (для полимеров с учетом типа усреднения — см. гл. 3), то это значит, что оператор имеет дело с *истинным молекулярным раствором компонентов*.

В качестве другого критерия может служить зависимость R_θ от угла рассеяния — индикатриса рассеянного света. Для низкомолекулярных соединений и полимеров с

гибкими цепями с $M \leq 300\,000$ для вертикально поляризованного света $R_\theta = \text{const}$, соответственно и $R_\theta^{-1} = \text{const}$.

Для $M \geq 300\,000$ R_θ^{-1} — возрастающая функция $\sin^2 \theta/2$, практически прямолинейная с тангенсом угла наклона, пропорциональным z -среднему квадрату радиуса инерции макромолекул $\overline{R_z^2}$.

Процедура приготовления растворов имеет беспрецедентно громадное число приложений и применений в различных областях науки и техники, в медицине (!) и в быту.

Понятно, что в каждом отдельном случае даже в научных лабораториях не прибегают к экспериментально-аналитическому критерию истинности раствора, о котором речь уже шла.

Критерием растворения компонентов (двух и более) *повсеместно* считается получение однородной, визуально прозрачной жидкости.

И вот здесь мы снова сталкиваемся с проблемой, когда методические подходы и приемы, отработанные и вполне оправданные для низкомолекулярных соединений, в приложении к высокомолекулярным соединениям могут привести к серьезному сбою.

В случае низкомолекулярных компонентов получение визуально прозрачной однородной смеси с большой долей вероятности говорит о молекулярной степени дисперсности раствора, так как морфология низкомолекулярного растворимого вещества в конденсированном состоянии (скажем, кристаллическом) достаточно однородна по всему объему образца. Поэтому нет оснований считать, что после растворения основной массы вещества в системе могут остаться какие-либо нерастворенные участки. И действительно, многолетняя лабораторная и технологическая практика подтверждает это обстоятельство.

Совершенно по-другому обстоит дело в случае полимеров. Даже в благоприятном с точки зрения термодинамики случае всегда остаются проблемы кинетического свойства, обусловленные цепным строением макромолекул и их большой молекулярной массой.

В конденсированном состоянии полимера молекулярные цепи перепутаны друг с другом, возникают всякого рода зацепления макромолекул, что чисто стерически затрудняет проникновение молекул растворителя в матрицу полимера. Поэтому состоянию раствора часто предшествует стадия набухания полимера в растворителе. Для уменьшения кинетических затруднений растворение полимера часто проводят при повышенных температурах и в условиях перемешивания системы мешалками самой различной конструкции.

Однако следует иметь в виду, что нагревание системы П + НЖ может способствовать процессу растворения полимера только в том случае, если система не имеет области фазового разделения с НКТС или замкнутой области фазового разделения. Кроме того, интенсивное перемешивание может существенно сдвинуть области фазового разделения и затруднить или исключить растворение полимера.

В случае кристаллизующегося полимера возникают дополнительные трудности в силу того, что одна и та же макромолекула может входить и в кристаллит (и даже не в один), и в аморфную область. В аморфно-кристаллическом полимере кристаллиты играют роль скрепок (физических сшивок), которые в еще большей степени затрудняют проникновение молекул растворителя в матрицу полимера и, таким образом,

удерживают полимерный остов от растворения даже в термодинамически хороших растворителях (высокое значение A_2).

В случае концентрированных по полимеру систем кристаллизующийся полимер + растворитель (фактически — гелей) стадия набухания может продлиться во времени неопределенно долго. Более того, в силу эффекта отжига такие гели могут со временем даже упрочняться из-за возникновения новых центров кристаллизации — увеличения числа физических сшивок.

Следует иметь в виду еще одно важное обстоятельство. В процессе синтеза кристаллизующегося полимера, его выделения из реакционного сосуда, сушки, какой-либо дополнительной обработки и дальнейшего хранения возникает очень широкий диапазон морфологических структур кристаллитов. Традиционные методы построения кривой плавления кристаллитов в конденсированном состоянии или в присутствии растворителя относятся к *основной* массе кристаллитов. Какая-то малая доля наиболее совершенных кристаллитов (или их фрагментов) может оказаться «вне поля зрения» конкретной методики построения кривой ликвидуса в системе П + НЖ. Не следует забывать, что любой экспериментальный метод имеет свой характерный предел чувствительности по массе и совершенству кристаллитов. Поэтому кривая ликвидуса из литературных источников для конкретной системы кристаллизующийся полимер + НЖ (крП + НЖ) дает только самые общие представления о фазовом состоянии системы, что может оказаться недостаточным для уверенного прогнозирования характера (способа) растворения полимера и свойств полученного структурно-сложного раствора, т.е. раствора макромолекул с присутствием малой доли полимера в виде надмолекулярных частиц (надмолекулярной составляющей полимерного раствора).

6.8.1. Растворы кристаллизующихся полимеров

Целенаправленные исследования и анализ литературы показывают, что в процессе растворения в широкой области температур и концентраций кристаллизующегося полимера не происходит полного расплавления кристаллитов и они (или их фрагменты) переходят в раствор основной массы полимера. Параметры ансамбля таких частиц (наноразмер, концентрация, плотность (относительный показатель преломления)) таковы, что они не нарушают *визуальной* прозрачности и однородности структурно-сложного раствора полимера. Однако они обнаруживаются структурно-чувствительными методами, в первую очередь методом светорассеяния, что в значительной степени затрудняет (или даже исключает) определение молекулярных и термодинамических параметров полимеров этим методом даже после значительных усилий оператора по очистке растворов центрифугированием или фильтрацией. В литературе данные частицы называют и ассоциатами, и агрегатами, и кластерами, и надмолекулярными частицами, и микрогелевыми частицами.

Несмотря на то что ансамбль надмолекулярных частиц (наночастиц) составляет, как правило, малую долю от общей массы полимера (0,1–0,01% и меньше), их присутствие в растворе может в существенной степени повлиять на физико-химические и эксплуатационно-потребительские свойства таких структурно-сложных растворов полимеров.

Так как эти фрагменты наиболее совершенных кристаллитов являются по существу достаточно плотными коллоидными частицами, то интенсивность рассеяния

света от них на 2–3 порядка превосходит интенсивность молекулярного рассеяния света, в результате чего формальное построение (161) не дает сведений ни о частицах, ни о макромолекулах. Величина R_{90} обязана частицам, концентрация которых неизвестна, тем более после процедур очистки растворов, а s отражает в основном концентрацию растворенных макромолекул. Индикатриса рассеяния также искажается, и из нее трудно извлечь полезную информацию.

Даже если удастся освободить раствор от такого рода надмолекулярных частиц (НМЧ), после некоторого индукционного периода в растворе вновь будут формироваться новые НМЧ.

Таковыми сложностями работы с растворами кристаллизующихся полимеров объясняется значительно меньший массив молекулярных и термодинамических параметров смещения для кристаллизующихся полимеров по сравнению с аморфными, некристаллизующимися полимерами в справочниках и монографиях.

Самым важным и существенным свойством таких структурно-сложных растворов оказывается то, что при хранении таких растворов в них формируется второй уровень надмолекулярного порядка (НМП) в широком диапазоне температур и концентраций полимера с характерными особенностями процесса кристаллизации полимера в растворе.

В этом отношении чрезвычайно важным обстоятельством представляется сам факт формирования частиц *в тех же самых условиях*, в каких происходило растворение основной массы полимера. Тем самым мы наблюдаем явление отжига, настолько характерное только для кристаллизации, что само по себе может иметь критериальное значение для идентификации термодинамической природы частиц новой фазы. Разберем конкретные примеры.

Система поливиниловый спирт + вода

Трудности определения фазового состояния систем П + НЖ особенно ярко проявились для системы поливиниловый спирт (ПВС) + вода. Фазовый анализ этой системы вызывает бурные дискуссии на протяжении десятилетий. Одна группа ученых относит систему ПВС + вода к системам аморфного разделения фаз с ВКТС, другая — к системе аморфного разделения фаз с НКТС при температуре около 100°C, а третья — считает, что в системе отсутствует область аморфного разделения фаз, но происходит фазовое разделение типа жидкость — кристалл. Такой вот диапазон разночтений существует по основному вопросу термодинамики — именно он является ключом к управлению свойствами системы, которая находит применение в различных областях науки и техники и, самое главное, в медицине!

Поэтому целесообразно остановиться на свойствах данной системы подробно.

В пятой главе уже приводились диаграммы состояния системы сополимер винилового спирта с этиленом + вода с замкнутой областью фазового разделения аморфного типа (см. рис. 5.29–5.34). Из рис. 5.34 следует, что система ПВС + вода ($\Theta \rightarrow 0$) не имеет θ -температуры и области фазового разделения аморфного типа. Об этом же говорит и температурная зависимость второго вириального коэффициента A_2 водного раствора ПВС (см. рис. 5.35). Таким образом, с точки зрения фазового разделения типа жидкость-жидкость систему ПВС + вода следует отнести к системе с вырожденной замкнутой областью фазового разделения (см. рис. 5.26г). С дру-

гой стороны, система ПВС + вода должна иметь область фазового разделения типа жидкость–кристалл, так как поливиниловый спирт — кристаллизующийся полимер. В отношении кристаллизации ПВС проявляет интересные особенности. Способность макромолекул ПВС к кристаллизации практически не зависит от стереорегулярности полимерных цепей, так как гидроксильная группа занимает объем, соизмеримый с объемом атома водорода. В этом случае ПВС должен проявлять способность к кристаллизации, сравнимую с кристаллизацией полиэтилена. Однако долгое время не удавалось закристаллизовать ПВС в ощутимой степени, что объясняется обширной и нерегулярной сетью водородных связей, препятствующих укладке молекулярных цепей в кристаллиты более-менее совершенных морфологических форм. Все-таки при достаточно высокой температуре вследствие разрыва большинства водородных связей ПВС удастся сформировать кристаллиты с температурой плавления в области 232°С. Ясно, что наиболее совершенные кристаллические формы можно получить при отжиге полимера вблизи этой температуры. Однако при такой высокой температуре происходят изменения химической структуры полимера.

В серии экспериментов, о которых более подробно еще будет рассказано, порошок ПВС имел степень кристалличности $\sim 20\%$, пленка полимера, полученная при комнатной температуре, имела такую же степень кристалличности. Затем эту пленку термостатировали при фиксированных температурах в режиме последовательного повышения температуры. При каждой фиксированной температуре снималась рентгенограмма образца в течение промежутка времени, после которого не происходило изменения положения рефлексов. Как правило, для этого требовалась неделя термостатирования образца полимера. Таким образом была достигнута максимальная степень кристалличности в 43,3% (рис. 110).

Дифрактограмма максимально закристаллизованного образца полимера представлена на рис. 111. Там же приведена дифрактограмма J_a аморфного полимера, который

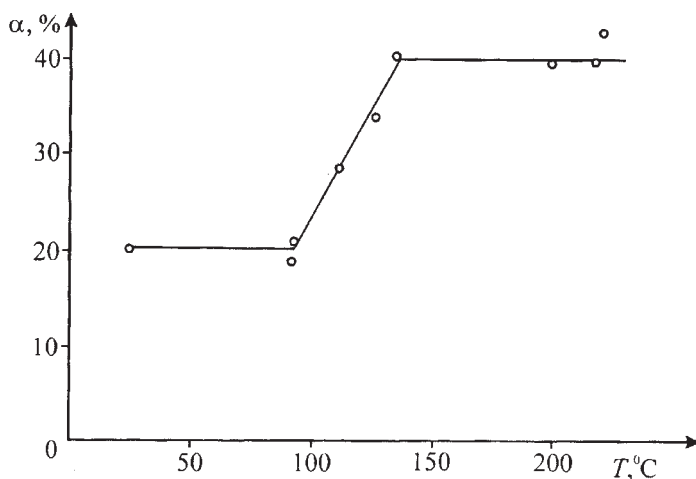


Рис. 110

Повышение степени кристалличности α образца ПВС при последовательном нагревании и термостатировании при фиксированной температуре в течение недели [72]

получали кратковременным прогреванием образца полимера в силиконовой бане при 270°C и закалкой в метаноле при -28°C . На дифрактограмму закристаллизованного образца накладывали дифрактограмму аморфного. Из площади дифрактограммы закристаллизованного полимера вычитали площадь дифрактограммы аморфного образца, и эту разность обозначили J_c (заштрихованная часть на рис. 111). Степень кристалличности α определяли по отношению площадей $\alpha = J_c / (J_c + J_a)$.

Пленка ПВС, приготовленная при комнатной температуре и неподвергнутая отжигу, показывала три широкие полосы со степенью кристалличности 21,5% (см. рис. 112). Именно с этим образцом были проведены опыты по определению степени кристалличности гелей ПВС в этиленгликоле, глицерине и воде.

Рентгенограммы гелей, полученных при медленном охлаждении растворов ПВС в глицерине (50% ПВС) и этиленгликоле (50% ПВС) от 135°C до 100°C со скоростью 1° в час приведены на рис. 113б, в. Степень кристалличности, рассчитанная только на полимерную составляющую, $\alpha = 36\%$ для глицериновых и $\alpha = 42\%$ для этиленгликолевых гелей. Во втором случае достигнута максимально возможная для данного образца полимера степень кристалличности (рис. 111).

Рентгенограмма геля, полученного из водного раствора (40% ПВС) при комнатной температуре, со степенью кристалличности $\alpha = 21,5\%$, т. е. такой же, как и у исходного образца полимера, приведена на рис. 113а. Рис. 113 показывает существенное различие в структуре кристаллитов в зависимости от химической структуры растворителя.

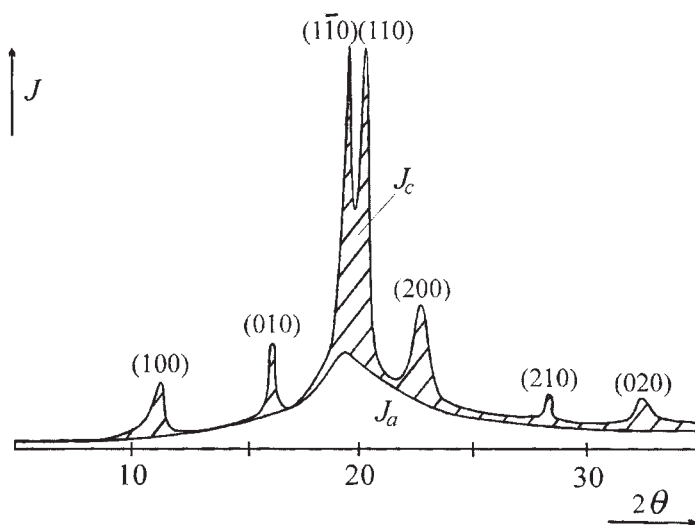


Рис. 111

Дифрактограмма образца ПВС с максимально достигнутой степенью кристалличности $\alpha = 43,3\%$ (см. рис. 110): у пиков приведены индексы Миллера, по которым идентифицируются параметры кристаллической решетки; J_a определяет площадь под дифрактограммой аморфного образца полимера; J_c — заштрихованная площадь под общей дифрактограммой, приписываемая кристаллитам полимера [72]

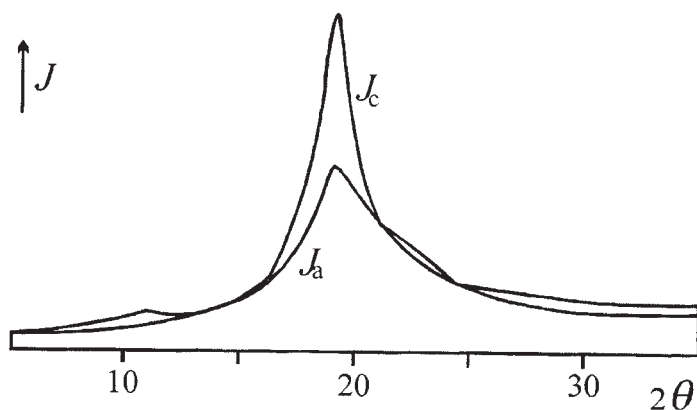


Рис. 112

Дифрактограмма пленки ПВХ со степенью кристалличности $\alpha = 21,5\%$ [72]

Глицерин и этиленгликоль относятся к так называемым гармоническим растворителям ПВХ, химическая структура которых аналогична строению мономерного звена полимера (спирты). Гармонические растворители более эффективно разрушают сетку водородных связей конденсированного полимера. Это обстоятельство и высокая температура обеспечивают подвижность макромолекул, необходимую для формирования кристаллических структур (дефектных сферолитов). Несовершенная кристаллическая структура водных гелей объясняется рядом причин. В самой воде существует беспорядочная сетка водородных связей с достаточно высокой энергией взаимодействия при комнатной температуре. Кроме того, в водной среде макромолекулы ПВХ проявляют свойства дифильности: метиленовая группа — гидрофобная, гидроксильная группа — гидрофильная. Дифильная структура ПВХ приводит к более компактным конформациям с меньшей подвижностью, что также препятствует образованию кристаллических структур (С. Я. Френкель).

Таким образом, гелевую структуру системы ПВХ + растворитель обеспечивают кристаллиты (физические шивки), поэтому кривую плавления гелей, т. е. концентрационную зависимость температуры перехода твердое тело–жидкость, в каком-то приближении можно принять за кривую ликвидуса. Такая кривая плавления водных гелей ПВХ (аналог ликвидуса) представлена на рис. 114. Высококонцентрированные растворы (гели) получали выпариванием водных растворов на стеклянной подложке. Температуру плавления определяли по изменению формы кусочков геля на термостатируемом столике микроскопа. Для этих образцов гелей температура плавления $T_{пл}$ была близка к температуре гелеобразования $T_{гел.}$ Температуру стеклования T_c определяли по перегибу температурной зависимости показателя преломления гелей.

Анализ проблемы растворимости ПВХ в воде как в отношении фазового разделения типа жидкость–жидкость (см. рис. 5.35), так и фазового разделения типа жидкость–кристалл (см. рис. 114) показывает, что в системе ПВХ + вода конфигуративная точка, соответствующая разбавленным по полимеру составам, отвечает истинным растворам полимера. Между тем при комнатной температуре, что отвечает конфигуративным точкам с максимальным значением второго вириального коэффициента

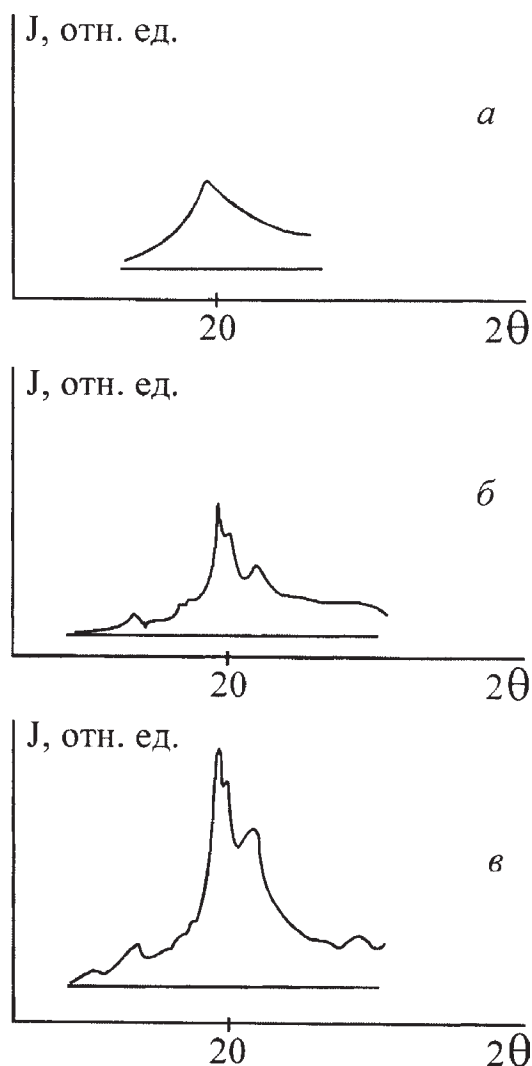


Рис. 113

Дифрактограммы гелей ПВС в воде (а), глицерине (б) и этиленгликоле (в) [72]

(экспериментально зафиксированным — см. рис. 5.35), ПВС в воде не растворяется! При выдерживании смеси ПВС + вода в течение нескольких часов при комнатной температуре полимер набухает. Если эту смесь нагреть до температуры 80–95°C, то в течение нескольких минут или часов (в зависимости от концентрации полимера) при перемешивании можно получить *визуально прозрачный раствор* полимера.

Таким образом, при более высокой температуре происходит растворение основной массы полимера, несмотря на то, что при более высокой температуре термодинамическое качество воды как растворителя ПВС хуже (см. рис. 5.35). Растворение

происходит потому, что при более высокой температуре плавится большинство кристаллитов, скрепляющих матрицу полимера при комнатной температуре, где термодинамическое качество воды как растворителя ПВС лучше. Однако маленькая доля от навески полимера фрагментов наиболее совершенных кристаллитов коллоидной степени дисперсности остается в растворе, не нарушая общего впечатления *визуальной(!)* прозрачности и однородности системы.

В начале 60-х гг. прошлого века японские ученые Т. Мацуо и Х. Инагаки подробно описали свои неудачные попытки получения молекулярного раствора ПВС в воде с целью определения молекулярной массы и второго вириального коэффициента. В одном из опытов им удалось все-таки получить молекулярный раствор образца ПВС и измерить \overline{M}_w и A_2 при температуре 80°C . Тогда же они предположили, что присутствующие в растворе частицы имеют паракристаллическую природу.

Известно, что и для других кристаллизующихся полимеров традиционные препаративные ухищрения (многократные фильтрации, центрифугирования) не приводили к успеху — получению истинного раствора полимера. Как правило, в этих случаях исследователи говорят о разного рода ассоциатах, агрегатах, надмолекулярных структурах и пр., ссылаясь на существование межмолекулярных связей, взаимодействий и пр. Все подобные описания, во-первых, тривиальны: межмолекулярные взаимодействия существуют между любыми молекулами и атомами; во-вторых, и это главное, не содержат конструктивной идеи о способах и методах управления структурой подоб-

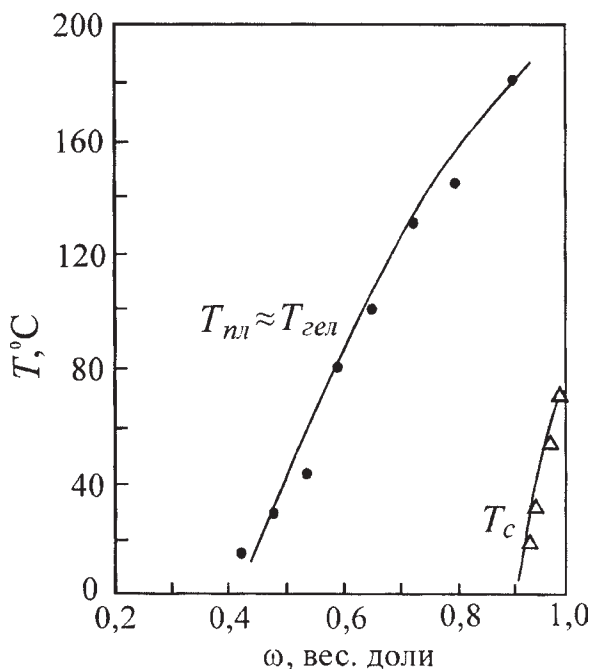


Рис. 114

Кривые ликвидуса и стеклования в системе ПВС + вода [73]

ных частиц (ассоциатов, агрегатов и пр.). Способы изменения структуры надмолекулярной составляющей может дать *только* термодинамический подход с построением диаграммы состояния.

Что касается системы ПВС+вода, то в свое время для изучения физико-химических (и далее — термодинамических) свойств надмолекулярных частиц в водных растворах был разработан и применен так называемый метод спектра мутности. Этот метод на основе очень простой экспериментальной техники (измерение оптической плотности системы при нескольких светофильтрах на колориметре обычного типа) и теории рассеяния света коллоидными системами позволяет довольно полно характеризовать параметры надмолекулярных частиц, в первую очередь средние размеры и концентрацию непосредственно в растворах полимера любой концентрации вплоть до конденсированного состояния полимера. Именно на системе ПВС+вода были отработаны в основном приемы изучения таких частиц, что послужило в дальнейшем (с учетом данных для других систем) основанием картины морфологии растворов кристаллизующихся полимеров, представленной в начале данного раздела.

Итак, в визуально прозрачном растворе ПВС существуют надмолекулярные частицы, размеры которых, при прочих равных условиях, зависят от концентрации полимера (рис. 115).

Совокупность НМЧ, остающихся в растворе сразу после его приготовления (визуального растворения), была отнесена к *первому* уровню *надмолекулярной организации* (НМО) структурно-сложного раствора полимера. При хранении таких растворов в широком интервале температур и концентраций полимера формируется *вторичный уровень* НМО. В качестве примера приведена кинетика формирования НМЧ второго уровня в 5%-ных водных растворах ПВС при температуре 20°C (см. рис. 116) и 80, 87°C (см. рис. 117). Формирование второго уровня надмолекулярного порядка (НМП) проводили в изотермических условиях в специально созданном высокотемпературном фотометре. Кинетика формирования НМЧ имеет характерные черты процесса кристаллизации с экспоненциальным ростом частиц на первой стадии и медленным линейным ростом — на второй стадии (посткристаллизации). Структура формирующихся частиц несовершенна, что следует из широкого диапазона плавления частиц при дальнейшем нагревании системы (рис. 116а, з). На рис. 118 и 119 показана температурная зависимость скорости роста частиц в 5%-ных водных растворах ПВС в двух вариантах: скорость увеличения относительной мутности системы при $\lambda = 540$ нм, $k = \Delta\tau/\tau_0\Delta t$ (см. рис. 118) и скорость роста частиц (см. рис. 119). Экстремальный (с максимумом) характер температурной зависимости скорости формирования частиц также специфичен для процесса кристаллизации (ср. с рис. 5.63). Экстраполяция скорости формирования на нулевое значение правой ветви дает температуру ликвидуса, а левой ветви — температуру стеклования (см. рис. 5.51 и 5.63). Концентрационная (по полимеру) зависимость формирования второго уровня НМП при температурах 20 и 87°C, которая имеет вид, типичный для кристаллизации, представлена на рис. 120 и 121. В этом случае экстраполяция левой ветви кривой на нулевое значение мутности определяет концентрацию ликвидуса при данной температуре, а экстраполяция на нулевое значение мутности правой ветви — концентрацию стеклования.

Представленные данные приводят к общей схеме идентификации кристаллической природы частиц, формирующихся в растворе полимера (см. рис. 122).

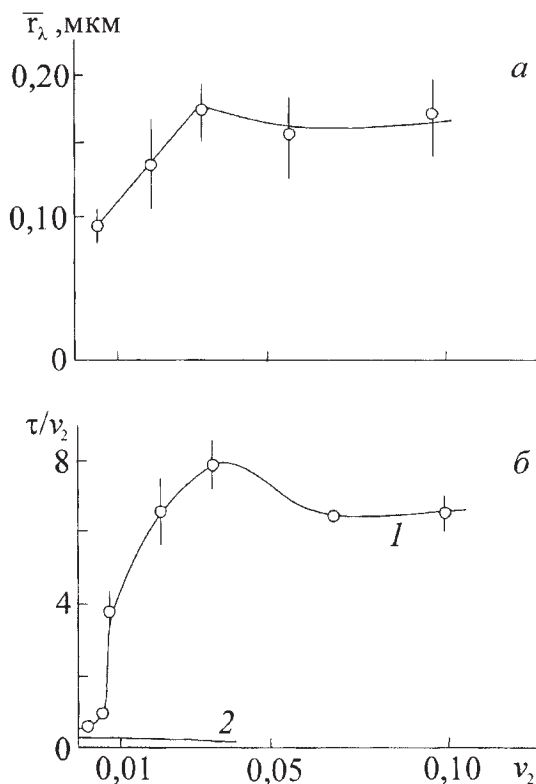


Рис. 115

Зависимость средних размеров НМЧ первого уровня (радиуса эквивалентных шаров с объемом, равным объему частиц) (а) и приведенной мутности при $\lambda = 540$ нм (б, кривая 1) в водных структурно-сложных растворах ПВС от объемной концентрации полимера; цифрой 2 отмечена расчетная кривая приведенной мутности для молекулярной составляющей раствора полимера с $\overline{M}_w = 110\,000$ ($A_2 = 4,5$ моль $\text{см}^3/\text{г}^2$) (раствор готовили термостатированием смеси полимер + вода при 80°C в течение 30–40 мин при легком покачивании колбы после суточного набухания полимера при комнатной температуре) [74]

Именно такая диаграмма состояния дает ключ к управлению свойствами структурно-сложного раствора кристаллизующегося полимера. Из рис. 122 следует, что молекулярный (истинный) раствор кристаллизующегося полимера можно получить в конфигуративной точке, расположенной левее (и выше) кривой ликвидуса.

В конфигуративных точках, расположенных между кривой ликвидуса и стеклования, формируется второй уровень НМП с различной скоростью — с максимальной — между двумя кривыми (см. рис. 122). Кроме того, скорость формирования второго уровня НМП зависит от параметров НМЧ первого уровня, которые, в свою очередь, определяются условиями растворения основной массы полимера (визуального растворения), от предварительной (перед растворением) обработки полимера, от предыстории полимера (условий синтеза, условий и времени хранения), о чем подробнее будет сказано ниже.

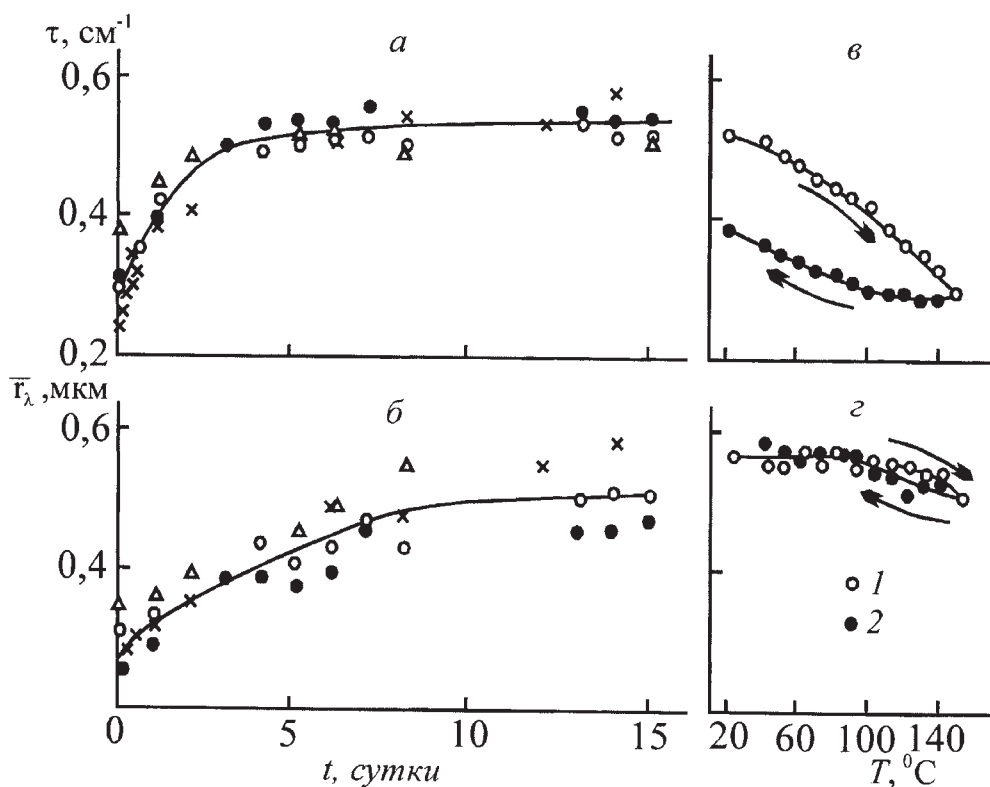


Рис. 116

Кинетика формирования НМЧ второго уровня при $T = 20^\circ\text{C}$: концентрация раствора $c = 5$ масс. %; мутность системы при $\lambda = 540$ нм (а) и средний размер НМЧ (б); разные фигурки относятся к независимым опытам; изменение мутности (в) и среднего размера НМЧ (r) при нагревании (1) и охлаждении (2) с термостатированием при фиксированной температуре в течение 10 мин; молекулярная масса полимера $M_\eta = 140\,000$; содержание ацетильных групп (АГ) 0,43% (производство ереванского завода «Поливинилацетат», СССР).

На рис. 117, 121, 123 данные приведены для этого же образца полимера [75]

Если с помощью фильтрации или центрифугирования удастся освободить раствор от НМЧ, то молекулярная структура раствора в конфигуративных точках между кривыми ликвидуса и стеклования сохранится в течение некоторого (индукционного) периода времени, после чего в растворе снова начинается формирование НМЧ. Продолжительность индукционного периода зависит от степени очистки раствора, расположения конфигуративной точки, условий хранения (отсутствие механического возмущения или, наоборот, периодическое взбалтывание, перемешивание, переливание и т. д. — см. 6.6).

Попутно заметим, что при фильтрации структурно-сложных растворов полимеров (с надмолекулярной составляющей) можно наблюдать очень интересное явление. Обычный процесс фильтрации прекращается довольно быстро из-за того, что поры фильтра забиваются надмолекулярными частицами. У оператора возникает искуше-

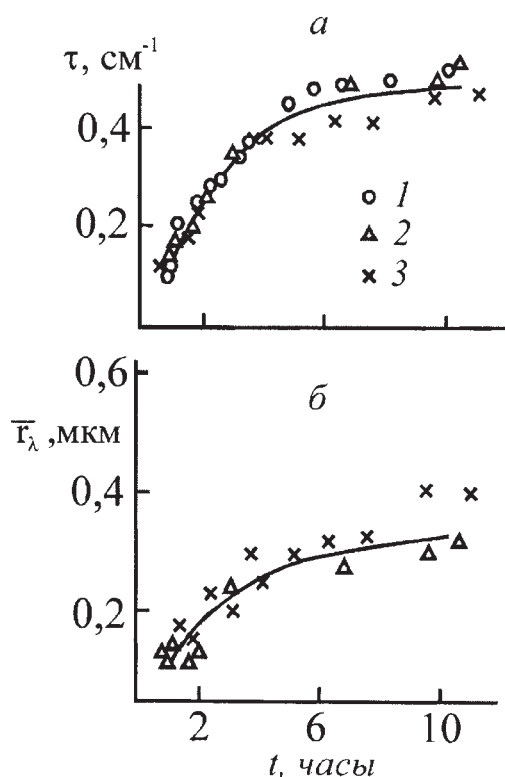


Рис. 117

Кинетика формирования НМЧ второго уровня в водных растворах ПВС при $T = 87^\circ\text{C}$ (1, 2 — независимые опыты) и 80°C (3); $c = 5$ масс. %; мутность системы при $\lambda = 540$ нм (а) и средний размер НМЧ (б) [75]

ние возобновить процесс фильтрации с помощью повышенного давления. В этом случае при умеренных концентрациях раствора (2% и более) из фильтра, как из фильеры, будут выходить нити полимера, что объясняется эффектом ускорения кристаллизации полимера в условиях наложения механического поля (подробнее см. 6.6).

Без какой-либо очистки раствора формирование второго уровня НМП происходит, как правило, без индукционного периода, так как частицы первого уровня (или частицы посторонних включений) являются готовыми зародышами кристаллизации (рис. 116 и 117).

В конфигуративных точках правее (и ниже) кривой стеклования структурно-сложный раствор полимера сохраняет свою морфологию из-за кинетической заторможенности полимерных цепей.

Концентрацию в точках ликвидуса можно зафиксировать также по экстраполяции концентрационной зависимости мутности раствора на значение мутности молекулярного раствора, которое можно рассчитать по известному значению молекулярной массы полимера (см. рис. 115). По шкале стандартного колориметра этому соответствует $\tau = 0$.

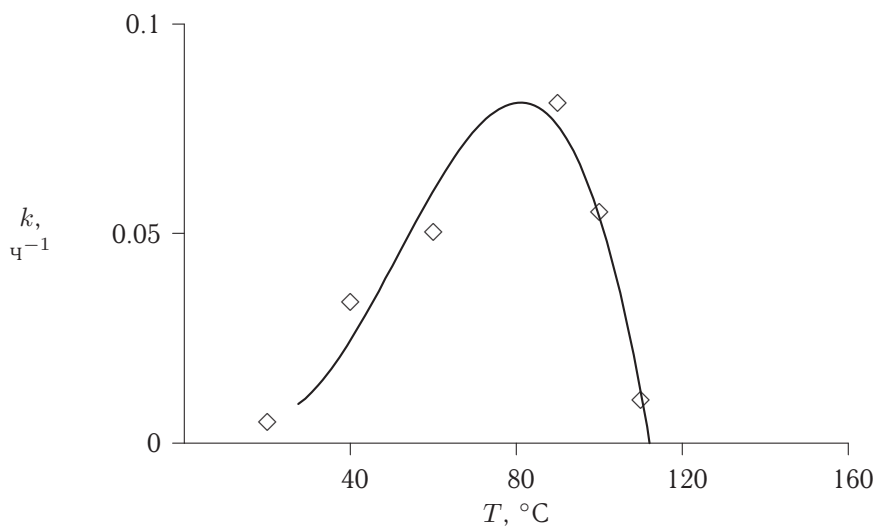


Рис. 118

Температурная зависимость скорости формирования НМЧ второго уровня в водных растворах ПВС; $c = 5$ масс. %; $k = \Delta\tau/\tau_0\Delta t$; τ_0 — мутность исходного раствора [75]

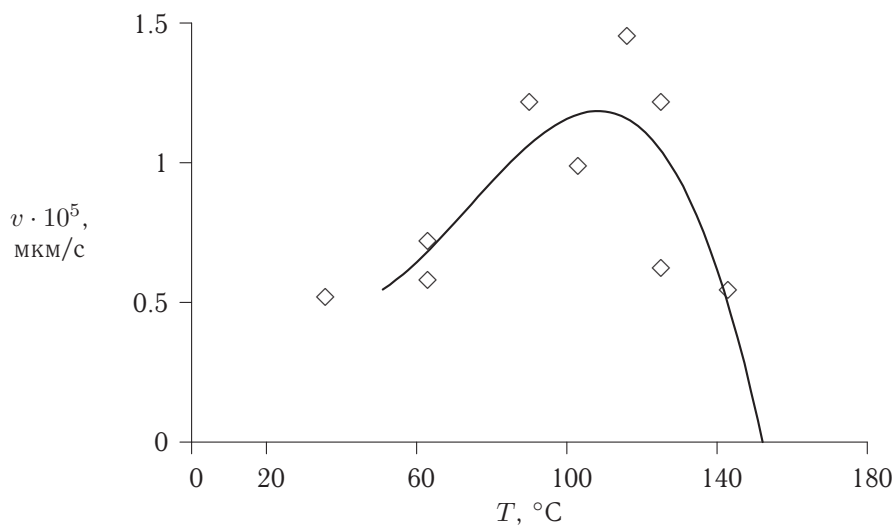


Рис. 119

Температурная зависимость скорости роста частиц второго уровня в 5%-ных водных растворах ПВС [76]

Кривая ликвидуса изотермического формирования второго уровня НМП в системе ПВС + вода, построенная по приведенной схеме (см. рис. 122), представлена на рис. 123. Диаграмма состояния второго уровня НМП в системе ПВС + вода для дру-

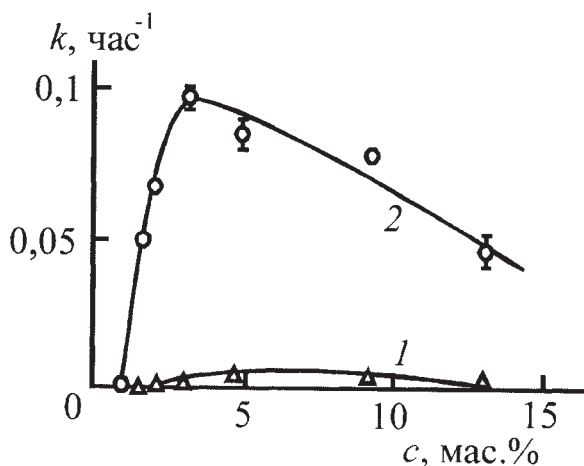


Рис. 120

Концентрационная зависимость скорости увеличения относительной мутности водных растворов ПВС при $T = 20$ (1) и 87°C (2) [75]

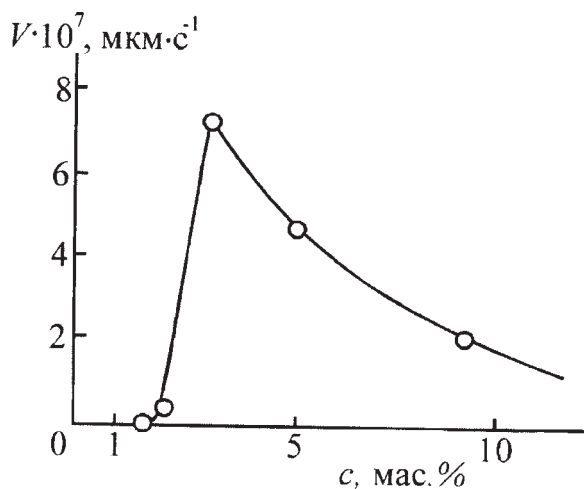


Рис. 121

Концентрационная зависимость скорости роста частиц второго уровня в водных растворах ПВС при $T = 20^\circ\text{C}$ [76]

гого образца полимера представлена на рис. 124. Диаграмма построена по данным изменения мутности растворов при $\lambda = 485$ нм. В данной серии экспериментов формирование НМП проводили по упрощенной схеме: растворы термостатировали при фиксированной температуре, а измерение параметров НМЧ проводили при комнатной температуре по методу спектра мутности на колориметре КФК-2М. Молекулярная масса ($\overline{M}_\eta = 100\,000$) и содержание ацетильных групп ($\text{АГ} = 0,3\%$) этого полимера практически не отличаются от этих параметров образца, для которого проводились

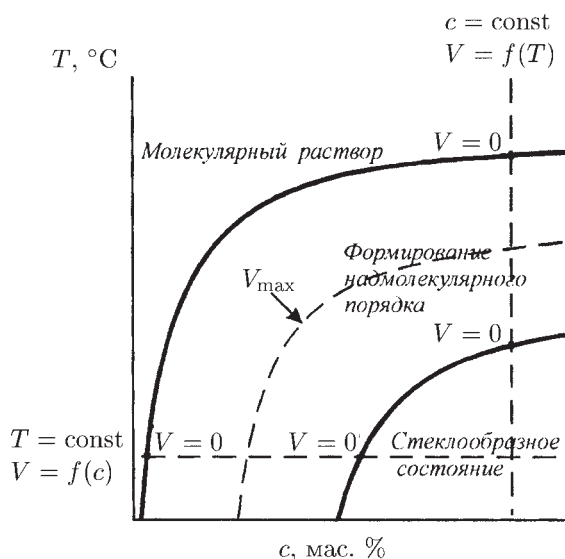


Рис. 122

Схема построения микроликвидуса и кривой стеклования по данным температурной $V = f(T)$ и концентрационной $V = f(c)$ зависимостям скорости формирования НМЧ

ранние исследования (см. рис. 116–123). Однако фирмы-изготовители были разные, поэтому, по-видимому, отличались другие характеристики: ММР, характер изотактических и синдиотактических последовательностей, не говоря уже о разных условиях синтеза, условий и времени хранения и т. д. По-видимому, с этими тонкими деталями связано отличие ликвидусов на рис. 123 и 124. Различие этих ликвидусов не связано с условием проведения эксперимента, так как неизотермичность процесса формирования приводит к повышению температуры ликвидуса, как было установлено в независимых опытах.

В отличие от ликвидуса, определяемого традиционными методами, ликвидус на рис. 123 и 124 целесообразно назвать ликвидусом-2 или микроликвидусом, или ликвидусом микрофазового разделения типа жидкость–кристалл.

Надмолекулярные частицы, о которых подробно говорится в этом параграфе, с полным основанием можно отнести к классу так называемых *наночастиц* — очень популярных в настоящее время, а методы управления свойствами таких частиц — к разновидности *нанотехнологий*.

Действительно, только построение микроликвидуса (см. рис. 123) в свое время открыло путь к систематическому получению молекулярных водных растворов ПВС, для чего требовалось *только* приготовление исходных растворов концентрации, меньшей концентрации микроликвидуса. Такие растворы очень эффективно очищались простой фильтрацией через мембранные фильтры (на этот раз действительно от частиц загрязнений, которых было немного, — см. рис. 115). Именно с такими растворами были проведены измерения молекулярного рассеяния света по методу Дебая–Зимма

с целью определения второго вириального коэффициента водных растворов ПВС в широком температурном диапазоне (см. рис. 5.35).

С другой стороны, было установлено (Л.И. Шаховская и др.), что водные растворы ПВС с присутствием НМЧ снижают гидродинамическое сопротивление в турбулентном потоке в отличие от молекулярных растворов ПВС (без НМЧ). В таком случае по диаграммам рис. 123 и 124 можно определить положение конфигуративных точек (температуру и концентрацию раствора), в которых формируется максимальный уровень НМП.

В свое время 3%-ные растворы ПВС в физиологическом растворе (0,9% NaCl) применялись как лечебные плазмозамещающие и/или дезинтоксикационные растворы. Однако вскоре было замечено, что некоторые аптечные препараты мутнели во времени. Это и понятно, так как конфигуративная точка приготовления таких растворов приходится на область диаграммы состояния между микроликвидусом и кривой стеклования.

Именно в этой связи прозвучало в свое время предостережение С.Я. Френкеля: «Известно, что “визуальная прозрачность” — вещь опасная. Если в химической технологии она опасна лишь в плане огрехов процесса, нарушения режима и, в итоге, технологического брака, то в некоторых других областях применения полимерных растворов опасность надлежит понимать в буквальном смысле слова. В первую

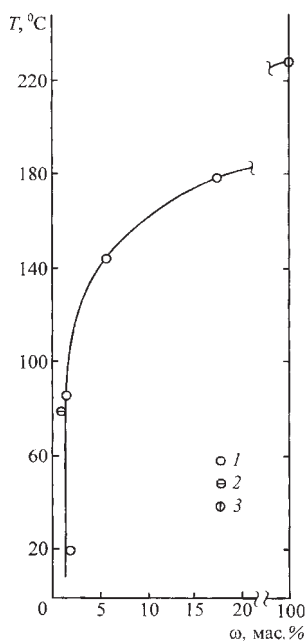


Рис. 123

Кривая микроликвидуса для надмолекулярных частиц в системе ПВС + вода: точки приведены по экстраполяции температурной зависимости скорости роста частиц $V(T) \rightarrow 0$ (1) и $\tau \rightarrow \tau_M$ (2), где τ_M — мутность молекулярного раствора (см. рис. 115); точка (3) относится к среднему значению температуры плавления макрокристаллитов ПВС

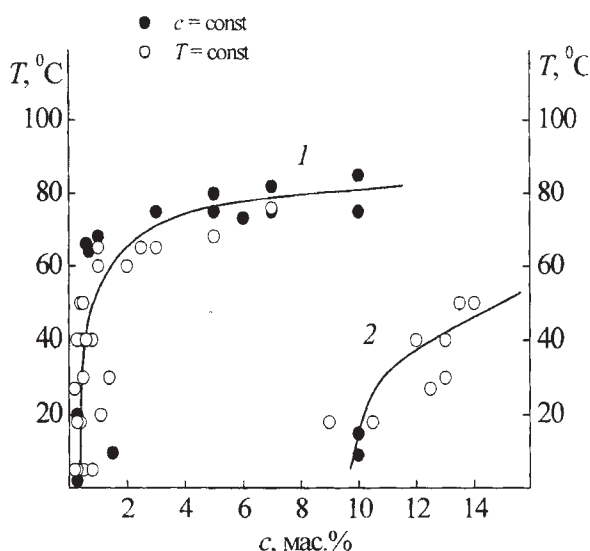


Рис. 124

Кривые микроликвидуса и стеклования для НМЧ в водных растворах ПВС: кривые построены по экстраполяции $V \rightarrow 0$ температурной ($c = \text{const}$) и концентрационной ($T = \text{const}$) зависимостям скорости роста мутности растворов (ПВС марки ВН-1 производства ОАО Невинномысский «Азот» с $\overline{M}_\eta = 100\,000$; АГ = 0,3%)

очередь это относится к полимерным растворам, используемым в качестве пассивных плазмозаменителей для предотвращения осмотического коллапса сосудов при больших потерях крови. Наличие в таких растворах даже ничтожно малой (но регистрируемой оптически!) доли НМЧ может повлечь за собой роковые последствия» (предисл. ред. к [9], с. 3–4).

В конфигуративных точках внутри области стеклования (рис. 124) водные растворы ПВС имеют высокую вязкость с минимальным уровнем НМП (практически только с первичным, который можно регулировать — см. ниже), не изменяющимся во времени. Такие свойства могут быть полезными при приготовлении различного рода клеев, масел, паст и др. композиций самого широкого назначения, включая лечебно-медицинское.

Специальными опытами установлено, что в водном растворе ПВС с содержанием АГ = 5% и выше не происходит формирования второго уровня НМП: громоздкие ацетильные группы в достаточном количестве препятствуют кристаллизации ПВС даже на микроуровне. При содержании АГ 8% и выше можно говорить уже о сополимере виниловый спирт—винилацетат (ВС—ВА). Системы сополимер ВС—ВА + вода имеют замкнутую область аморфного разделения такого же типа, как и сополимеры ВС—Э + вода (см. рис. 5.29–5.34). Действительно, сополимеры ВС—ВА (сольвары) хорошо растворяются в воде при комнатной температуре (ниже НКТС), а при повышенных температурах как раз не растворяются.

На рис. 125 показано, как в очищенных от НМЧ растворах (в конфигуративной точке правее микроликвидуса) после индукционного периода вновь формируются

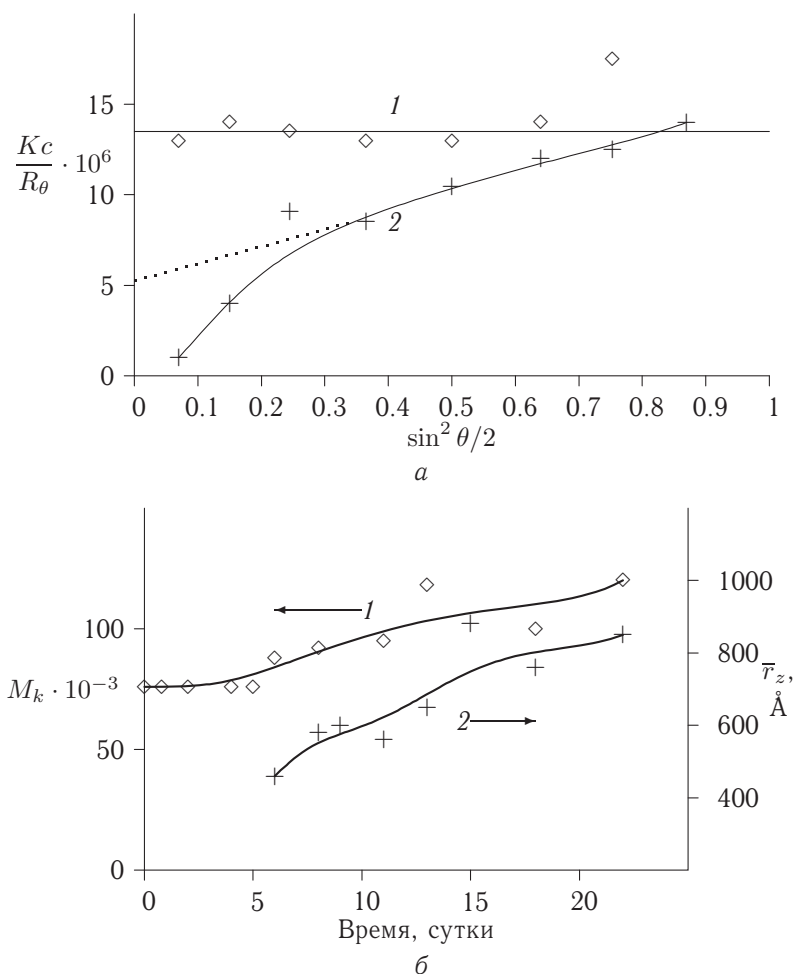


Рис. 125

Кинетика формирования НМЧ в 0,9%-ных водных растворах ПВС, предварительно освобожденных от НМЧ до молекулярного состояния фильтрацией через систему фильтров: а — индикатриса рассеянного света молекулярного раствора ПВС; $c = 0,9$ г/дл (1); индикатриса той же порции раствора через 7 сут. (2); б — кинетика формирования НМЧ с индукционным периодом 5 сут.; на оси ординат слева M_k из уравнения (162); для $\bar{M}_w = 140\,000$ и $c = 0,9$ г/дл, $M_k = 75\,000$, \bar{r}_z — z -средний радиус инерции (2) по измерениям индикатрисы рассеянного света (метод Зимма) [77]

надмолекулярные частицы. Поскольку в данном случае НМЧ соизмеримы по массе и размерам с макромолекулами, то НМЧ характеризовали в терминах кажущейся молекулярной массы

$$\frac{Kc}{R_{\theta \rightarrow 0}} = \frac{1}{M_k} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c \quad (162)$$

и z -среднего радиуса инерции по измерению индикатрисы рассеянного света по методу Зимма.

Из концепции происхождения НМЧ в растворах кристаллизующихся полимеров должна следовать большая чувствительность параметров НМЧ первого уровня к методу синтеза и способу выделения полимера, условиям и времени его хранения, к предварительной (до растворения) обработке полимера и способам его растворения.

Действительно, кратковременная (5 мин) термообработка образца ПВС выше температуры стеклования $T_g \approx 80^\circ\text{C}$ (при $80\text{--}100^\circ\text{C}$) приводит при прочих равных условиях к уменьшению размеров НМЧ первичного уровня в 2 раза. Соответственно приблизительно в два раза уменьшаются размеры частиц второго уровня на последней стадии формирования, что говорит о прямой зависимости формирования НМЧ второго уровня от параметров частиц первого уровня, играющих роль зародышей кристаллизации (рис. 126).

При увеличении времени предварительного набухания полимера в воде при комнатной температуре сокращается время приготовления визуального прозрачного раствора, в то время как размер частиц первичного уровня увеличивается (см. рис. 127 и 128). Это связано с тем, что в процессе набухания происходит внедрение молекул воды в аморфные области полимера, что ускоряет в дальнейшем процесс визуального растворения. С другой стороны, при тех же условиях интенсифицируется кристаллизация полимера из-за присутствия молекул воды, которые в данном случае играют роль пластификатора, увеличивающего подвижность полимерных цепей. Увеличение кристаллических областей отражается в дальнейшем в увеличении размеров НМЧ первого уровня.

В электромагнитной печи СВЧ визуально прозрачный раствор ПВС получается в течение нескольких минут без предварительного набухания, а размер НМЧ первого уровня имеет экстремальную (с максимумом) зависимость (см. рис. 129). Интенсивного внутреннего разогрева системы порошок ПВС + вода в условиях СВЧ-печи оказывается достаточно для внедрения молекул воды в аморфные области и

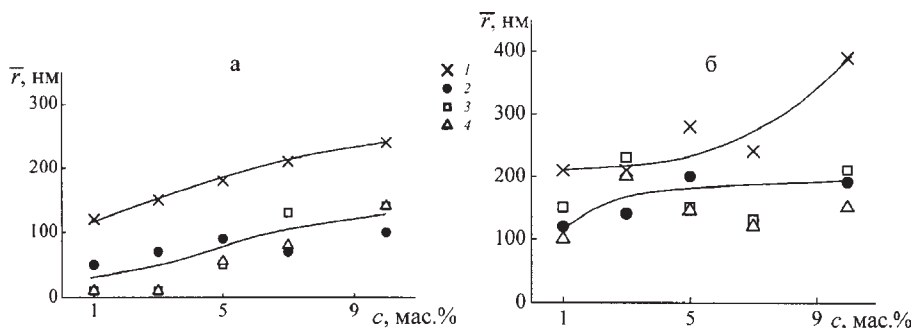


Рис. 126

Концентрационная зависимость средних размеров надмолекулярных частиц первичного (а) и вторичного (б) уровней надмолекулярного порядка в водных растворах исходного образца ПВС (1) и образцов, термостатированных перед растворением при 90°C в течение 5 (2), 30 (3) и 120 мин (4) (здесь и на рис. 127–131 приведены данные для образца полимера производства ОАО Невинномысский «Азот» с $\bar{M}_n = 100\,000$, $AG = 0,3\%$) [78]

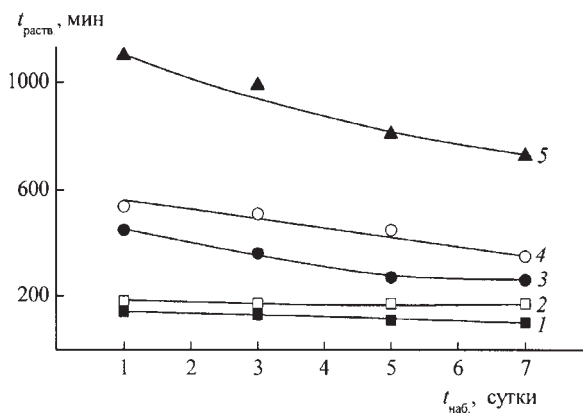


Рис. 127

Зависимость времени визуального растворения ПВС при $95 \pm 3^\circ\text{C}$ от времени предварительного набухания полимера при $23\text{--}25^\circ\text{C}$ для растворов ПВС концентраций 1 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 масс. % (5) [79]

их растворения, но недостаточно для более глубокого разрушения кристаллитов при средних концентрациях полимера. В более плотной системе (10% ПВС) происходит более интенсивный разогрев (специфика СВЧ-печи). Поэтому при данной концентрации полимера происходит максимальная диспергация кристаллитов, а в условиях большой вязкости практически не происходит формирования второго уровня НМП.

Расположение микроликвидуса (см. рис. 123 и 124) позволяет объяснить уменьшение размеров НМЧ первичного уровня при уменьшении концентрации полимера (см. рис. 115, 126, 128) приближением конфигуративной точки к граничной кривой существования кристаллитов.

Влияние механического поля на процесс формирования второго уровня НМП изучали, выдерживая порцию раствора в ротационном вискозиметре при постоянной скорости сдвига в режиме ламинарного течения. После визуального растворения полимера методом спектра мутности на колориметре КФК определяли параметры первого уровня НМЧ, затем эту порцию раствора помещали в вискозиметр на 30 мин, после чего раствор снова переносили в кювету колориметра, определяли параметры НМЧ и возвращали в вискозиметр и т. д.

Кинетика формирования НМП в водных растворах ПВС в ламинарном потоке с градиентом скорости 73 с^{-1} в течение 180 мин представлена на рис. 130. За это время в статических условиях структура заметно не меняется. Характер формирования НМП в потоке с градиентом скорости 1300 с^{-1} остается таким же, как и при 73 с^{-1} .

В изученном температурном диапазоне скорость формирования НМП в водных растворах ПВС в ламинарном потоке увеличивается на два порядка (см. рис. 131).

Система полиэтиленоксид + вода

Полиэтиленоксид (ПЭО) — очень хорошо кристаллизующийся полимер, который образует совершенные формы кристаллитов в конденсированном состоянии. Система ПЭО + вода имеет замкнутую область аморфного разделения (см. рис. 5.28). На основании этой диаграммы состояния можно было бы ожидать, что в интервале

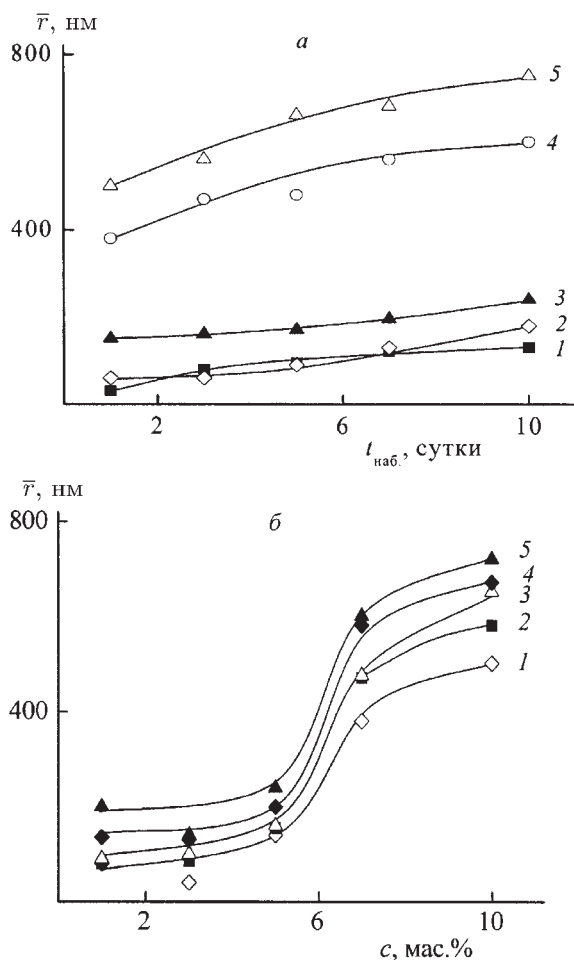


Рис. 128

Зависимость среднего размера надмолекулярных частиц первого уровня от времени предварительного набухания полимера для водных растворов ПВС концентраций 1 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 масс. % (5) (а) и от концентрации полимера при времени предварительного набухания 1 (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 сут. (5) (б) [79]

температур $0 \dots 90^\circ\text{C}$ и концентрационном диапазоне $0\text{--}5$ масс. % молекулярный раствор полимера в воде должен получаться без каких-либо осложнений. Тем не менее в этих условиях полимер не растворяется: для растворения полимера систему нагревают, ухудшая тем самым термодинамическое качество воды как растворителя (конфигуративная точка приближается к области фазового разделения типа жидкость–жидкость). И в этом случае в визуально прозрачном растворе методами, чувствительными к надмолекулярной структуре полимера, фиксируются НМЧ, параметры которых зависят от условий синтеза полимера, условий его выделения и последующего хранения.

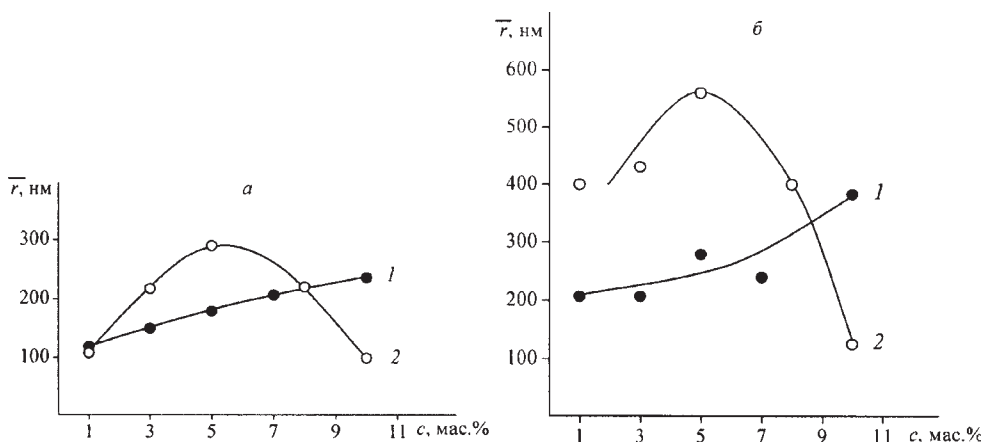


Рис. 129

Концентрационная зависимость размера надмолекулярных частиц в водных растворах ПВС первого (а) и второго уровня (б), приготовленных традиционным способом (1) и под воздействием СВЧ-излучения (2) [80]

Кривая ликвидуса на диаграмме состояния (см. рис. 5.28 и 133) получена традиционным методом дифференциально-термического анализа и относится, таким образом, к основной массе кристаллитов, а существование наиболее совершенных кристаллитов остается вне поля зрения методики из-за их малой доли в полимере. Между тем фрагменты этих наиболее совершенных кристаллитов переходят в раствор и представляют собой первый уровень НМЧ, которые существенным образом влияют на свойства такого структурно-сложного раствора ПЭО. Во-первых, их присутствие в растворе вызывает методические трудности определения молекулярных и термодинамических параметров полимера методом классического светорассеяния и другими методами, чувствительными к НМЧ. И действительно, в литературе практически отсутствуют такие данные. Во-вторых, присутствие НМЧ в водных растворах ПЭО может сказываться на технико-эксплуатационных показателях этих растворов, широко применяющихся для заводнения нефтяных пластов в технологии вторичной добычи нефти и для снижения гидродинамического сопротивления воды в турбулентных потоках и т. д. В-третьих, данные кристаллиты играют роль скрепок, препятствующих растворению полимера при комнатной температуре в условиях оптимального термодинамического качества воды как растворителя. Поэтому наряду с кривой макроликвидуса, относящейся к основной массе кристаллитов, необходимо определение кривой микроликвидуса, отражающей свойства НМЧ.

Способность ПЭО к формированию совершенных кристаллов отражается и на микроуровне: оставшиеся в визуально прозрачном растворе НМЧ имеют такие размеры и такую степень совершенства, которые превосходят параметры второго уровня НМО. Следствием этого обстоятельства является следующая особенность ансамбля НМЧ: в области более высоких концентраций полимера и низких температур НМЧ сохраняют свою структуру, а в области меньших концентраций и более высоких температур происходит процесс плавления (растворения) НМЧ. Измеряя скорость

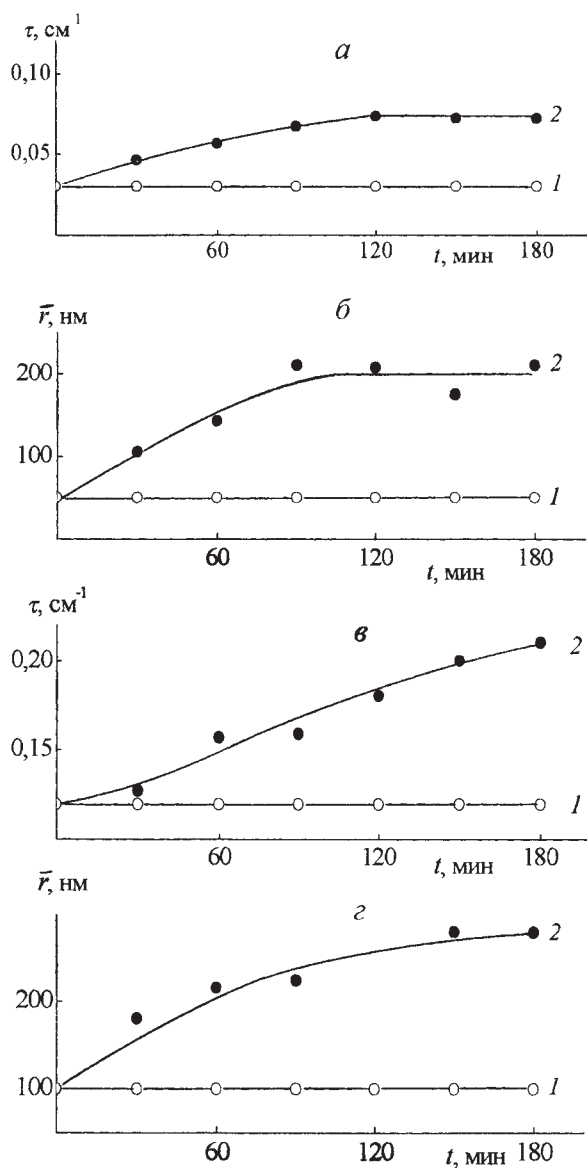


Рис. 130

Кинетика формирования НМЧ второго уровня в водных растворах ПВС с концентрацией 3 (а, б) и 9 масс. % (в, г) в статических условиях (1) и в ламинарном потоке со скоростью сдвига 73 с^{-1} (2) при температуре 40°C ; мутность системы при $\lambda = 485 \text{ нм}$ (а, в) и средний размер частиц (б, г) [81]

плавления (растворения) НМЧ v_p при разных температурах и концентрациях раствора и экстраполируя затем $v_p(T) \rightarrow 0$ при $c = \text{const}$ (см. рис. 132), можно получить граничную кривую — некий аналог микроликвидуса (см. рис. 133). Таким образом, в кон-

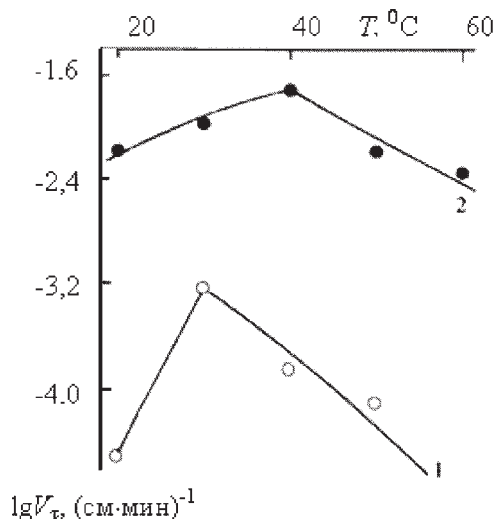


Рис. 131

Температурная зависимость скорости формирования НМЧ в водных растворах ПВС с концентрацией 3 масс. % в статических условиях (1) и в ламинарном потоке при скорости сдвига 73 с^{-1} (2) (полулогарифмические координаты) [81]

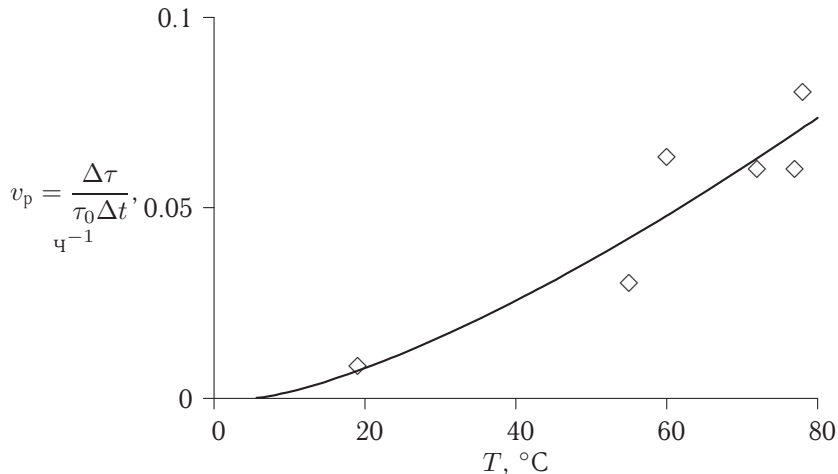


Рис. 132

Температурная зависимость скорости растворения (плавления) надмолекулярных частиц в водных растворах ПЭО: $c = 2 \text{ г/дл}$; $\bar{M}_\eta = 10^6$ [82]

фигуративных точках, расположенных выше кривой 2 рис. 133, происходит плавление НМЧ, оставшихся в растворе после растворения основной массы полимера. Важно отметить, что плавление (растворение) кристаллитов происходит в области аморфного разделения в системе, что представляет интерес с точки зрения суперпозиции

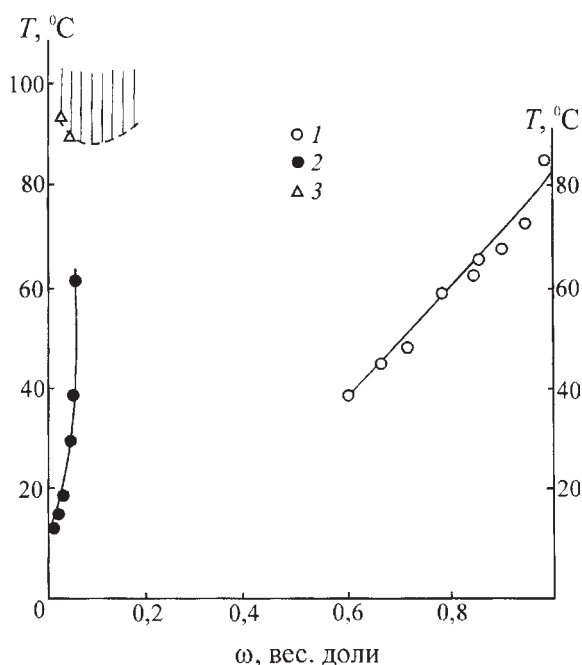


Рис. 133

Диаграмма состояния системы ПЭО+вода: ликвидус, построенный по методу ДТА, (1); микроликвидус (2); область аморфного разделения фаз (3); $\overline{M}_n = 10^6$ [82]

областей фазового разделения типа жидкость-жидкость и жидкость-кристалл. Аморфное разделение фаз в этой системе происходит за очень малое время, которое не удастся количественно зафиксировать с помощью традиционной аппаратуры. По-видимому, это связано с расположением аморфной области фазового разделения при относительно высоких температурах, при которых значительно увеличивается подвижность макромолекул. Процессы фазового перехода типа жидкость-кристалл (кристаллизация-плавление) происходят в течение нескольких часов и даже суток. Этим обстоятельством объясняются сложные изменения мутности водного раствора ПЭО при нагревании и последующем охлаждении (см. рис. 134). При нагревании раствора до $T \approx 80^\circ\text{C}$ его мутность уменьшается вследствие плавления НМЧ (кристаллитов). Для разбавленного раствора (0,1 г/дл) полное плавление происходит при $T \approx 60^\circ\text{C}$. Как только конфигуративная точка пересекает бинадаль аморфного разделения, происходит практически мгновенно фазовое разделение типа жидкость-жидкость, что фиксируется и простым визуальным наблюдением, так как система становится очень мутной. Между тем частицы кристаллического типа продолжают плавиться. После незначительного понижения температуры, достаточного для выхода конфигуративной точки из области аморфного разделения, гетерогенные области аморфного разделения практически мгновенно исчезают и система просветляется. При этом НМЧ оказываются полностью или частично расплавленными в тем большей степени, чем продолжитель-

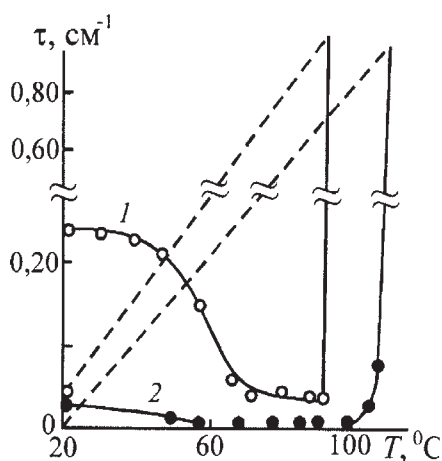


Рис. 134

Мутность структурно-сложного раствора ПЭО в воде ($\lambda = 540$ нм): $c = 1$ (1) и 0,1 (2); $\overline{M}_\eta = 10^6$; пунктирные прямые обозначают процесс охлаждения растворов до комнатной температуры [82]

нее система находилась при высокой температуре в области аморфного разделения (рис. 134). Фактором, нарушающим впечатляющую игру фазовых превращений, служат химические реакции деструкции и др.

Другим характерным свойством структурно-сложных растворов полимеров служат эффекты перемещения конфигуративной точки параллельно оси абсцисс при постоянной температуре (по изотерме).

В достаточно разбавленном растворе НМЧ отсутствуют, что на колориметре фиксируется по нулевому значению мутности. По мере концентрирования раствора путем помещения его порции в целлофановый мешок, из которого вытекает вода, или введения влагопоглотителя (кусочки сухого сшитого ПАА) при $T \approx 25^\circ\text{C}$ после пересечения конфигуративной точкой кривой микроликвидуса в системе начинают формироваться надмолекулярные частицы (см. рис. 135, кривая 1). Для сравнения на рис. 135 приведены параметры НМЧ, оставшихся в системе после визуального растворения: исходный раствор концентрации $c = 2$ г/дл с последующим его разбавлением (кривая 2). Кривая 3 относится к параметрам НМЧ, остающихся в системе после визуального растворения полимера при данной (фиксированной) концентрации. Видно, что параметры частиц в трех указанных вариантах проведения опыта хорошо согласуются друг с другом. Близость концентрации, при которой $\tau \rightarrow 0$ (отсутствие частиц в пределах чувствительности метода) как при разбавлении системы (перемещение конфигуративной точки справа налево), так и при концентрировании (перемещение конфигуративной точки слева направо), говорит о близости зафиксированной точки микроликвидуса ее равновесному значению.

В механическом поле процесс формирования частиц второго уровня НМП значительно интенсифицируется (см. рис. 136).

В условиях механического поля кривая микроликвидуса системы ПЭО + вода смещается в область разбавленных концентраций полимера на три порядка!

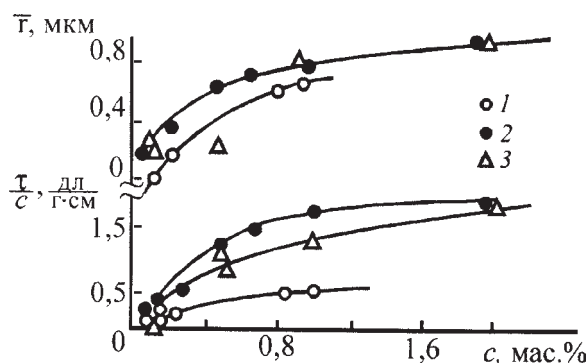


Рис. 135

Формирование частиц новой фазы при концентрировании водных растворов ПЭО (1) в сравнении с растворением НМЧ при разбавлении растворов концентрации $c = 2$ г/дл (2) и с параметрами НМЧ, оставшихся в системе после растворения основной массы полимера (3): τ/c — приведенная мутность при $\lambda = 546$ нм; \bar{r} — средний радиус частиц; $\bar{M}_\eta = 3,5 \cdot 10^6$ [83]

В турбулентном потоке НМЧ образуются даже в очень разбавленных растворах с концентрацией $c < 0,01\%$. Причем по мере уменьшения концентрации раствора увеличивается степень фазового превращения $x = \bar{C}/c$: 0,5; 5 и 12% в растворах концентрации $c = 0,1$; 0,01; 0,001 г/дл соответственно.

Специальные опыты показали влияние времени хранения воздушно-сухого порошка ПЭО ($\bar{M}_\eta = 3,5 \cdot 10^6$) на кинетику формирования НМЧ. Через полгода хранения полимера массово-объемная концентрация частиц, сформированных в турбулентном потоке в растворе концентрации $c = 0,01\%$ и $T = 22^\circ\text{C}$, возрастает на 30%.

Приведенные данные о формировании частиц в статических и динамических условиях объясняют ухудшение свойств растворов ПЭО как агентов снижения гидродинамического сопротивления в турбулентных потоках в течение хранения растворов и от числа прогонов порции раствора в турбореометре. В процесс формирования НМЧ вовлекаются прежде всего высокомолекулярные фракции полимера, которые играют основную роль в эффекте снижения гидродинамического сопротивления, а также в процессе флокуляции дисперсных систем.

6.8.2. Растворы эфиров целлюлозы

Для определения молекулярной массы и термодинамических параметров смешения макромолекул эфиров целлюлозы методом рассеяния света очень трудно получить истинно молекулярный раствор. Этим объясняется весьма ограниченное число данных подобного рода в литературе: в статьях, монографиях и справочниках.

В этом отношении лучше обстоит дело с нитратом целлюлозы, хуже — с ацетатом целлюлозы.

В структурно-сложных растворах эфиров целлюлозы в роли НМЧ выступают фрагменты кристаллитов целлюлозы и сопутствующих полисахаридов. В литературе данные частицы часто называют геликами, микрогеликами или микрогелевыми частицами.

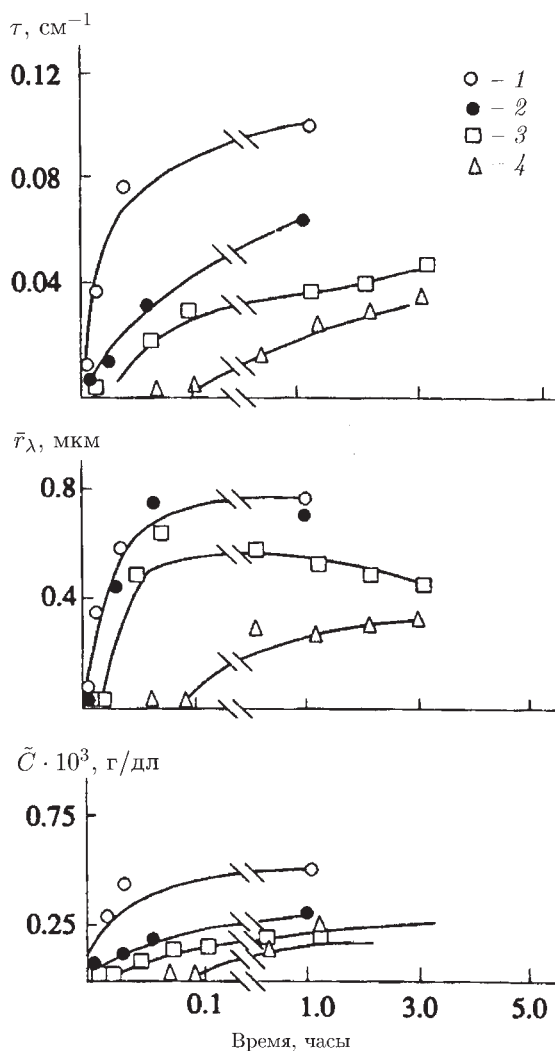


Рис. 136

Кинетика формирования НМЧ в водных растворах ПЭО концентрации 0,1 (1, 2), 0,01 (3), 0,001 г/дл (4) при 22°С в турбулентном (700 об/мин) (1, 3, 4) и ламинарном (30 об/мин) (2) режимах течения в приборе куэтовского типа: τ — мутность системы при $\lambda = 540$ нм; \bar{r}_λ — средний размер частиц; \bar{C} — массово-объемная концентрация частиц; $M_\eta = 1,4 \cdot 10^6$ [84]

Их присутствие в растворах эфиров целлюлозы обусловлено морфологическим многообразием сырья, из которого извлекается целлюлоза для последующей этерификации: хлопкового лinta и древесины. Состав и морфологические особенности фракции нерастворимых частиц коллоидной степени дисперсности зависят пока неконтролируемым образом от сорта хлопчатника, условий его роста и способа уборки (ручная,

машинная), от породы дерева, возраста, топографии ствола, условий переработки и т. д. и т. п.

Поскольку в состав НМЧ входят полимеры (целлюлоза и полисахариды: ксиланы, маннаны и др.), их параметры зависят от эфира целлюлозы (способы этерификации), а далее — от растворителя эфира целлюлозы, концентрации, температуры раствора и способа растворения.

Совокупность НМЧ, существенно отличающихся по своей структуре и размерам, вызывает большие трудности в производстве пленок и волокон из ацетата целлюлозы (к примеру). Для обеспечения стандартного режима экструзии прядильного раствора ацетата целлюлозы (АЦ) через систему отверстий фильер при сухом способе формирования прядильные растворы приходится предварительно продавливать через многоступенчатую систему фильтров, что в значительной степени усложняет и удорожает производство ацетатных волокон и пленок.

Для примера на рис. 137 и 138 приведены концентрационные (по полимеру) зависимости средних размеров и приведенной концентрации НМЧ в ацетоновых растворах производственных партий АЦ из хлопкового линта и древесной целлюлозы. Параметры НМЧ определены методом спектра мутности. Поскольку структура НМЧ довольно лабильна, для растворов каждой концентрации проведено 3–10 независимых приготовлений раствора и измерений параметров НМЧ. Пределы невоспроизводимости (лабильности) структуры НМЧ в независимых опытах показаны на рис. 137 соответствующим интервалом значений параметра.

Степень лабильности структуры НМЧ зависит от растворителя. Диапазон изменения размеров частиц в ацетоновых растворах АЦ составляет $\pm 20\%$, а для диоксано-вых растворов тех же партий АЦ — $\pm 70\%$.

Данные рис. 137 и 138 показывают эффект дезагрегации НМЧ с уменьшением концентрации полимера. Максимум размеров при средних концентрациях обусловлен дезагрегацией на этом этапе более мелких частиц, в результате чего средний размер частиц в этом диапазоне концентраций раствора возрастает.

Так или иначе, в очень разбавленных растворах АЦ степень дезагрегации НМЧ весьма высока.

В общем, концентрационная (по полимеру) зависимость размеров НМЧ имеет такой же характер, как и в растворах синтетических кристаллизующихся полимеров. Отличие заключается в том, что в растворах эфиров целлюлозы **не** формируется вторичный уровень НМП. И если удастся структурно-сложный раствор эфира целлюлозы освободить от НМЧ, новые частицы не возникают.

В производстве ацетатного волокна установки с фильтр-прессами из 20–40 слоев гофрированной фильтровальной бумаги задерживают наиболее крупные нерастворенные частицы. Фракции НМЧ размером меньше 1 мкм беспрепятственно проходят через эти фильтры и внедряются в структуру волокна.

Определение параметров НМЧ в прядильных 25%-ных ацетоновых растворах АЦ на всех этапах производства волокна показало, что НМЧ в растворах АЦ из хлопкового линта сохраняют свою структуру вплоть до готового волокна, из которого приготавливали 25%-ные растворы, и в них определяли параметры НМЧ. В растворах АЦ древесного происхождения НМЧ агрегировали на стадиях фильтрации и прядения,

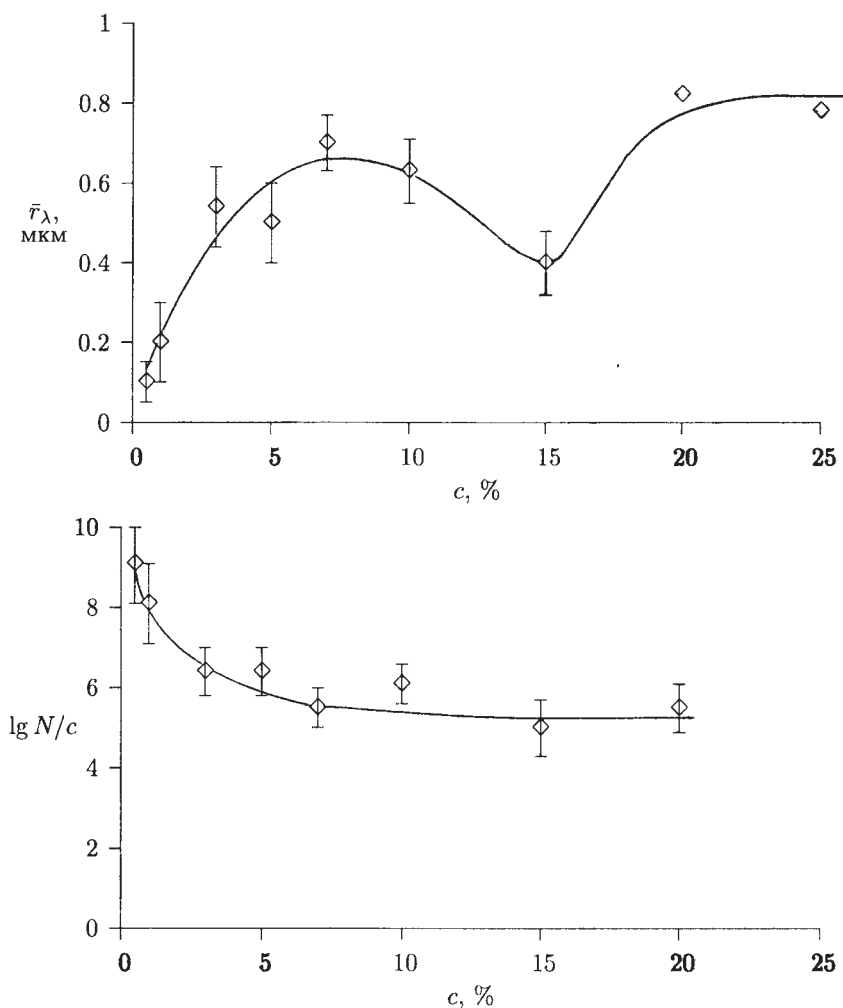


Рис. 137

Зависимость средних размеров и приведенной концентрации НМЧ в ацетоновых растворах АЦ из хлопкового линта от концентрации полимера [85]

так что в растворах из волокон частицы оказывались в полтора раза больше, чем в исходных прядильных растворах.

Для определения зависимости физико-механических (эксплуатационных) показателей готового волокна от параметров НМЧ подбирали партии АЦ с одинаковыми молекулярными характеристиками, но с различными параметрами НМЧ. Смешением этих партий получали растворы двух серий: с разным средним размером НМЧ при одной их числовой концентрации и с разным содержанием частиц одного размера.

Параметры НМЧ определяли в растворах, полученных растворением волокон, с которыми были проведены физико-механические испытания (рис. 139–143).

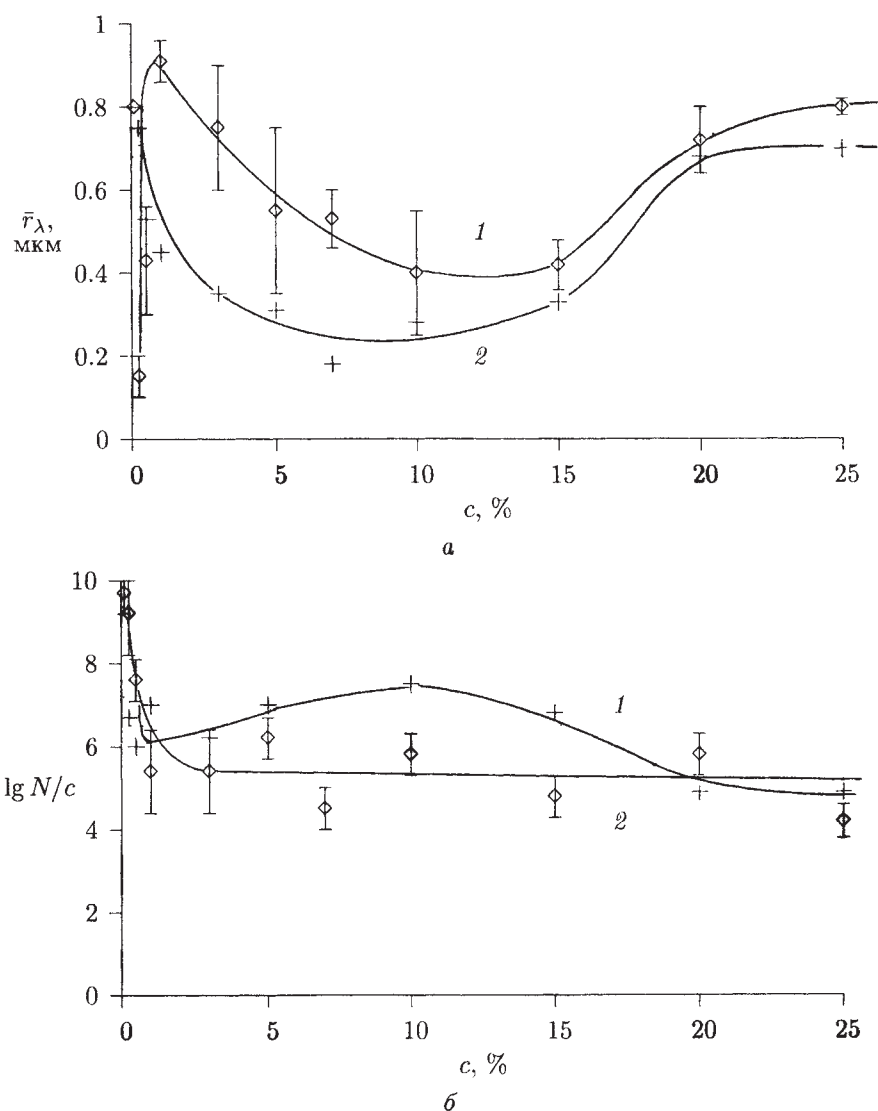


Рис. 138

Зависимость средних размеров (а) и приведенной концентрации НМЧ (б) в ацетоновых растворах АЦ из древесной целлюлозы отечественного (1) и английского (2) производства от концентрации полимера [85]

Стороны прямоугольников отражают разброс измеряемых параметров. Одинаковой штриховкой отмечены партии с одинаковыми молекулярными характеристиками. Прочность волокна измеряли в гс/текс, где текс — масса 1 км волокна, гс — грамм-сила.

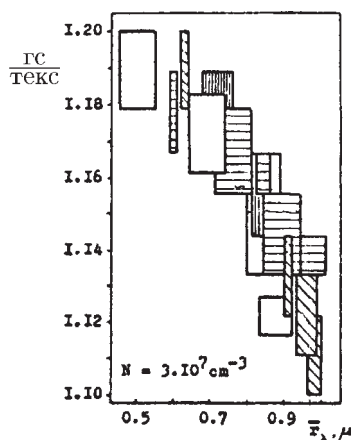


Рис. 139

Зависимость прочности ацетатных волокон от размера НМЧ при $N = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ в прядильных растворах [86, 87]

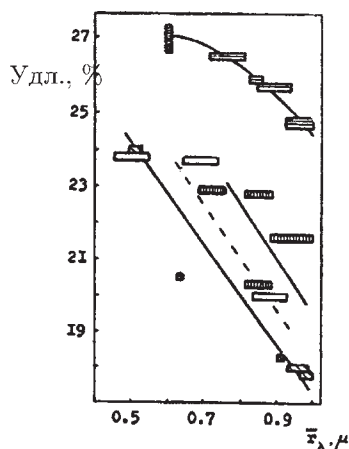


Рис. 140

Зависимость удлинения ацетатных волокон от размера НМЧ при $N = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ в прядильных растворах [86, 87]

Степень ухудшения физико-механических показателей ацетатных волокон от размера и количества НМЧ показывают рис. 139–143.

Например, содержание в 1 см^3 прядильного раствора $3 \cdot 10^7$ НМЧ размером $0,9\text{--}1 \text{ мкм}$ по сравнению с таким же количеством НМЧ размером $0,5\text{--}0,7 \text{ мкм}$ снижает прочность волокна от 1 до 2-го сорта. Увеличение числовой концентрации НМЧ размером $0,8 \pm 0,1 \text{ мкм}$ в 10 раз ведет к сокращению удлинения волокна более чем на 20% и снижает прочность волокна с 10,7 (1-й сорт) до 10,0 гс/текс (2-й сорт). Для частиц размером $0,45 \pm 0,05 \text{ мкм}$ уменьшение прочности от 10,7 до 10,4 гс/текс происходит при увеличении числовой концентрации НМЧ в 10^3 раз. Таким образом, НМЧ

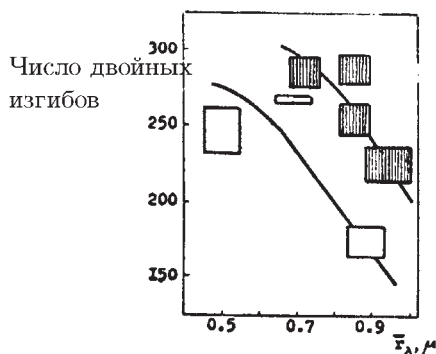


Рис. 141

Зависимость устойчивости ацетатных волокон к двойным изгибам от размера НМЧ при $N = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ в прядильных растворах [86, 87]

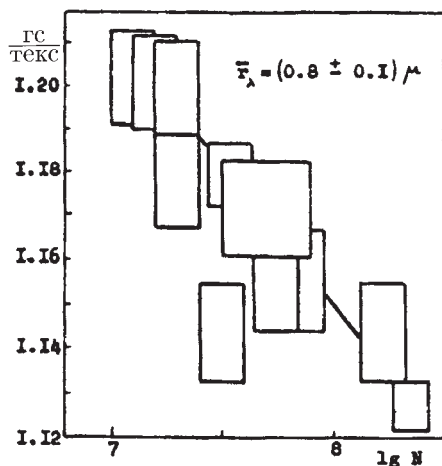


Рис. 142

Зависимость прочности ацетатных волокон от содержания НМЧ ($\lg N$) в прядильных растворах при $\bar{r}_\lambda = (0,8 \pm 0,1) \text{ мкм}$ [86, 87]

образуют дефекты в структуре ацетатного волокна, в результате чего ухудшаются его эксплуатационные свойства.

6.8.3. Микрофазовое разделение типа жидкость–кристалл в растворах рентгеноаморфных полимеров

Еще большие трудности вызывает интерпретация физико-химических и технико-эксплуатационных свойств водных растворов полиакриламида (ПАА) с точки зрения фазового состояния системы ПАА+вода.

На рис. 144 приведена температурная зависимость $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ для водных растворов ПАА (кривые 1 и 2 на рис. 144а) в сравнении с $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ для водных растворов ПЭО (см. кривую 3, рис. 144а) и ПВС (см. рис. 144б). Совершенно четко прослеживается различие в характере $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ для системы с замкнутой областью фазового

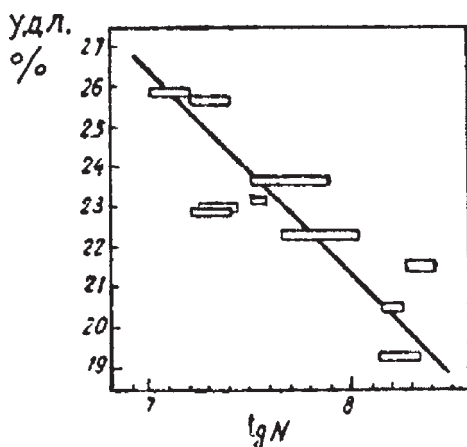


Рис. 143

Зависимость удлинения ацетатных волокон от содержания НМЧ ($\lg N$) в прядильных растворах при $\bar{r}_\lambda = (0,8 \pm 0,1)$ мкм [86, 87]

разделения и существованием $\theta_{\text{НКТС}} = 97^\circ\text{C}$, определяемой по экстраполяции $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ к $\mathcal{A}_2 \rightarrow 0$ (система ПЭО + вода), и $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ для системы с вырожденной замкнутой областью фазового разделение (подобно системе ПВС + вода). Безусловно, поведение $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ для растворов ПАА в большей степени соответствует поведению $\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2(T)$ для растворов ПВС, чем ПЭО. Таким образом, с большой долей вероятности систему ПАА + вода следует отнести к системам с вырожденной замкнутой областью фазового разделения, учитывая, тем более, громадные значения \mathcal{A}_2 и то обстоятельство, что аморфное разделение в системе ПАА + вода вблизи 100°C никто не наблюдал.

Характер изменения с температурой термодинамического качества воды как растворителя ПАА и ПЭО подтверждается температурной зависимостью числа гидратации S , которое в данном случае является аналогом второго вириального коэффициента.

Большое значение \mathcal{A}_2 для водных растворов ПАА объясняет высокие водопогложительные свойства сшитых образцов ПАА (памперсы-прокладки, водоаккумулирующие присадки к почвам и т. д.). С этим же обстоятельством, включая возможность синтеза высокомолекулярных образцов полимера, связана эффективность растворов ПАА в качестве агентов снижения гидродинамического сопротивления в турбулентных потоках и их флокулирующая способность.

На основе рентгенофазового анализа ПАА относится к аморфным некристаллизующимся полимерам.

Из представленной картины фазового состояния системы ПАА + вода следует, что водные растворы ПАА должны обладать высокой устойчивостью, так как в конфигуративном пространстве системы *в принципе* отсутствуют области фазового разделения как типа жидкость-жидкость, так и типа жидкость-кристалл.

Однако многочисленные целенаправленные исследования и практика применения в различных областях народного хозяйства говорят о том, что водные растворы ПАА

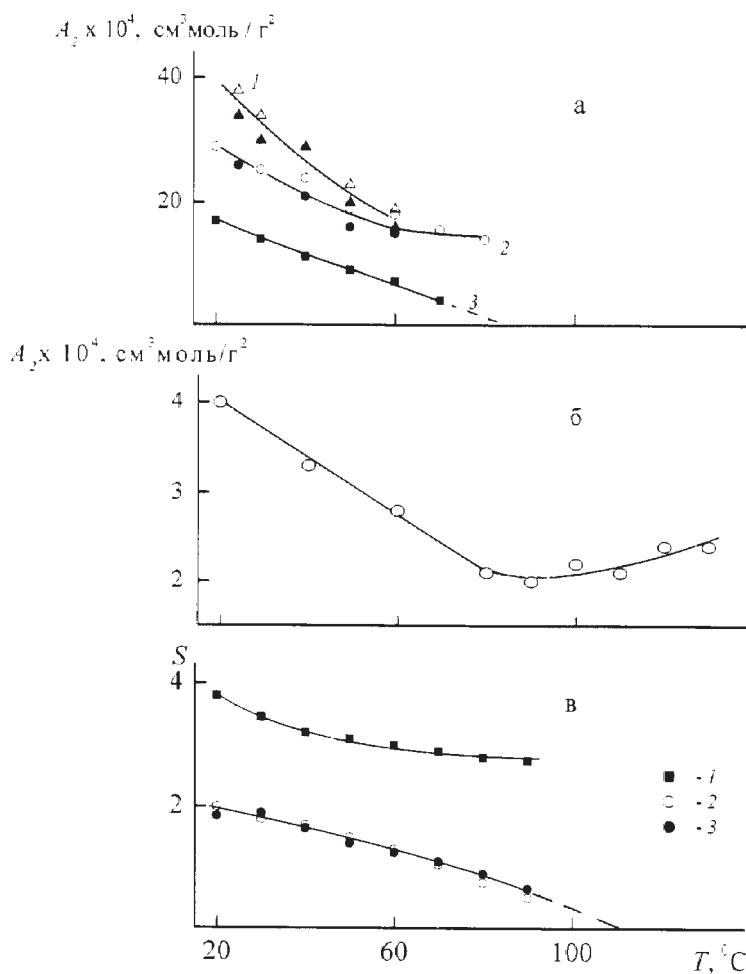


Рис. 144

Температурная зависимость второго вириального коэффициента A_2 водных растворов ПАА, $\overline{M}_w = 1,2 \cdot 10^5$ (1), $5,3 \cdot 10^6$ (2) по двум независимым экспериментам [88]; ПЭО $\overline{M}_w = 0,328 \cdot 10^5$ (3) [89] — а; ПВС, $\overline{M}_w = 10^5$ [19] — б. Температурная зависимость чисел гидратации S в водных растворах ПАА (1) и ПЭО (2, 3), определенных по сжимаемости растворов (1, 2) и гравиметрическим методом (3) [90] — в. [91]

в широком диапазоне температур и концентраций оказываются нестабильными и изменяют свои физико-химические и эксплуатационно-технологические свойства во времени и после нескольких циклов прокачивания в турбореометре. Особенно странным оказалось свойство уменьшения вязкости растворов во времени в течение дней и недель при сохранении неизменной средней молекулярной массы. Более неустойчивыми оказываются растворы меньшей концентрации. Отмечали, что в некоторых случаях происходит помутнение раствора во времени.

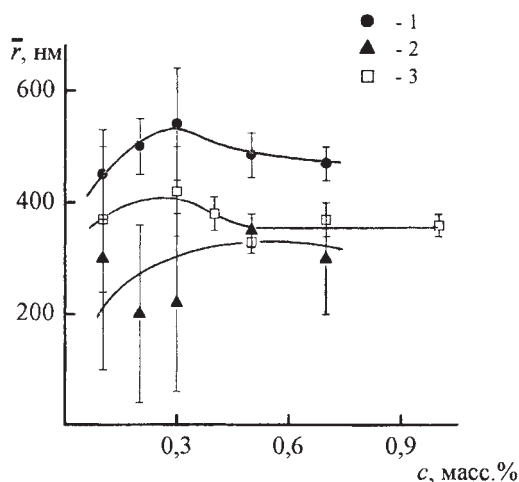


Рис. 145

Концентрационная зависимость среднего радиуса наночастиц первого уровня в водных растворах ПАА: цифры 1–3 соответствуют номерам образцов ПАА [91]

После приготовления визуально прозрачных водных растворов ПАА методом спектра мутности на приборе КФК в них обнаруживается ансамбль НМЧ, размер которых зависит от концентрации так же, как и в растворах кристаллизующихся полимеров (рис. 145 и табл. 3).

Таблица 3

Характеристика образцов полиакриламида

Образец	$[\eta]_0$, дл/г, 25°С в 10% NaCl	Степень гидролиза, моль %	$\overline{M}_\eta \cdot 10^{-6}$
ПАА-1	12	9,7	4,25
ПАА-2	10	2,6	4,0
ПАА-3	7,35	4,0	2,7

Результаты измерения 15 независимых приготовлений обр. 1 и по 10 — обр. 2 и 3 представлены на рис. 145. Во времени мутность растворов увеличивается так же, как и у растворов кристаллизующихся полимеров (рис. 146). Однако все эти эффекты не показывали явной и систематической картины, как в случае растворов ПВС и ПЭО.

И тогда было решено интенсифицировать эти процессы, поместив растворы в механическое поле. И действительно, в условиях течения куэттовского типа зафиксирована устойчивая картина формирования частиц новой фазы (рис. 147). Температурная и концентрационная зависимости скорости формирования НМП показывают экстремальный вид, типичный для процесса кристаллизации (рис. 148, 149), так что по экстраполяционным значениям $v_{max} \rightarrow 0$ была построена кривая микроликвидуса (рис. 150).

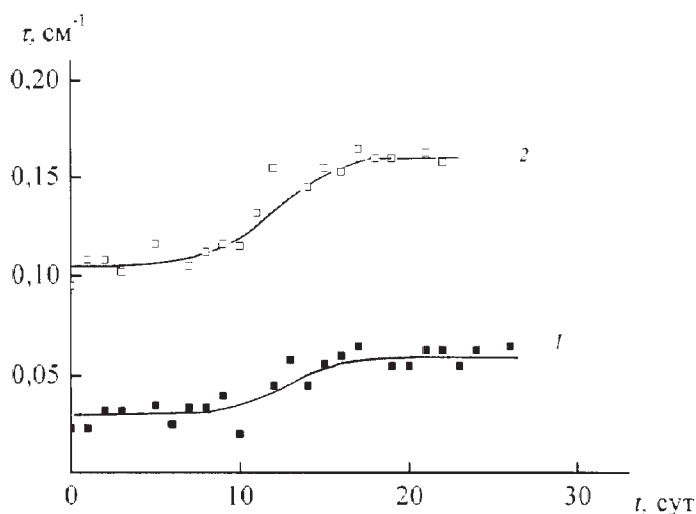


Рис. 146

Кинетика формирования второго уровня НМП в водных растворах ПАА-1 концентрации 0,3 (1) и 0,5 мас. % (2) при температуре 20°C. Мутность τ при $\lambda = 465$ нм [91]

Объяснить приведенные закономерности формирования наночастиц новой фазы можно только единственным способом — признанием микрофазового разделения типа жидкость–кристалл. Таким образом, в макромолекулах рентгеноаморфных полимеров возможно существование последовательностей мономерных звеньев, которые могут формировать паракристаллические участки на межмолекулярном и внутримолекулярном уровнях, показывая характерные свойства процесса кристаллизации на микроуровне, включая увеличение скорости формирования в условиях механического поля на два порядка.

Так или иначе построенный микроликвидус оказывается ключом к управлению свойствами системы. В конфигуративной точке правее ликвидуса происходит процесс формирования наночастиц, в который вовлекаются прежде всего макромолекулы самой большой молекулярной массы. Отсюда становится понятным ухудшение свойств раствора ПАА в гидродинамике и флокуляции, связанное в основном как раз с высокомолекулярными фракциями. Левее микроликвидуса подборка паракристаллических участков происходит на внутримолекулярном уровне, в результате чего конформации макромолекул становятся более компактными с сохранением неизменной молекулярной массы. И теперь понятно, почему конформационное поджатие длится продолжительное время — дни и недели: именно в таком длительном промежутке времени происходит подборка последовательностей мономерных звеньев в паракристаллические участки. В динамическом поле вероятность такой подборки возрастает, в результате чего скорость формирования наночастиц возрастает на два порядка.

Только существование достаточно плотных НМЧ с числовой концентрацией 10^6 – 10^7 см⁻³ объясняет свойство струи разбавленного раствора ПАА (равно, как и ПЭО) под давлением пробивать отверстие в стальной пластине толщиной в 2,5 мм (см. рис. 151).

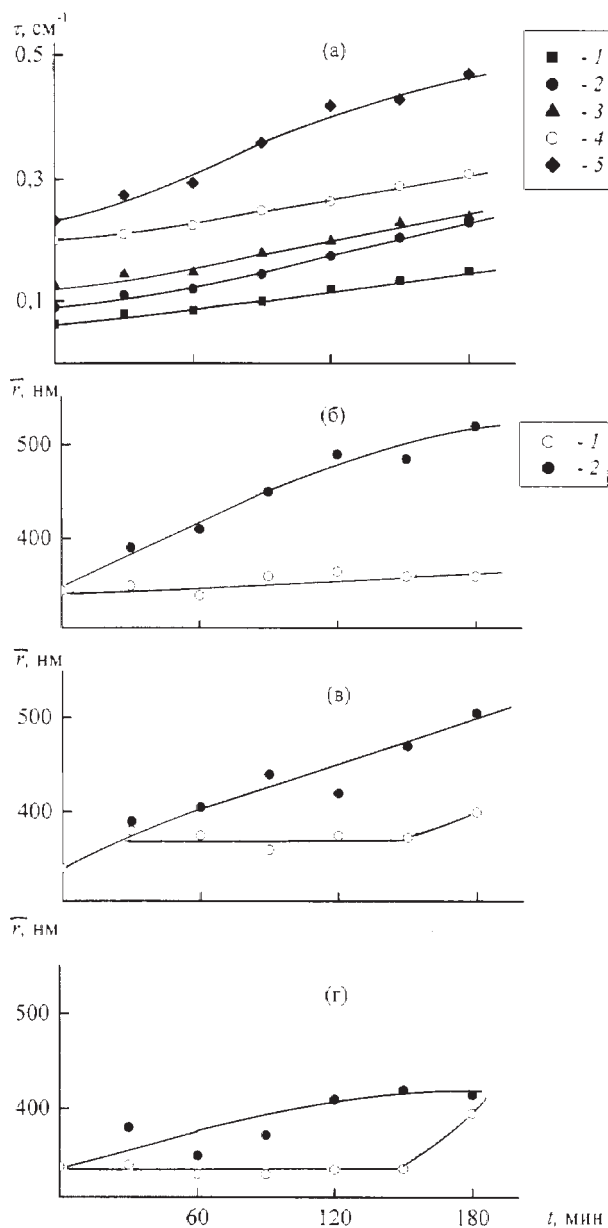


Рис. 147

Формирование второго уровня НМП в водном растворе ПАА-3 при $T = 30^\circ\text{C}$ в динамическом поле ламинарного потока с градиентом скорости $121,5 \text{ c}^{-1}$: а — мутность структурно-сложного раствора при $\lambda = 465 \text{ нм}$ с концентрациями полимера 0,3 (1), 0,4 (2), 0,5 (3), 0,7 (4) и 1 масс. % (5); б–г — средний радиус наночастиц в статическом (1) и динамическом (2) режимах для растворов с концентрацией полимера 1 (б), 0,7 (в) и 0,5 масс. % (г) [91]

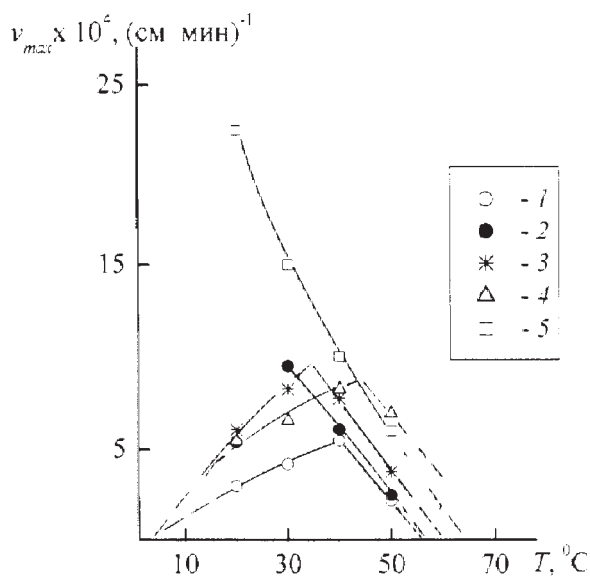


Рис. 148

Температурная зависимость максимальной скорости формирования наночастиц второго уровня НМП в растворах ПАА-3 с концентрацией полимера 0,3 (1), 0,4 (2), 0,5 (3), 0,7 (4) и 1,0 масс. % (5) в динамическом поле — см. подпись к рис. 147 [91]

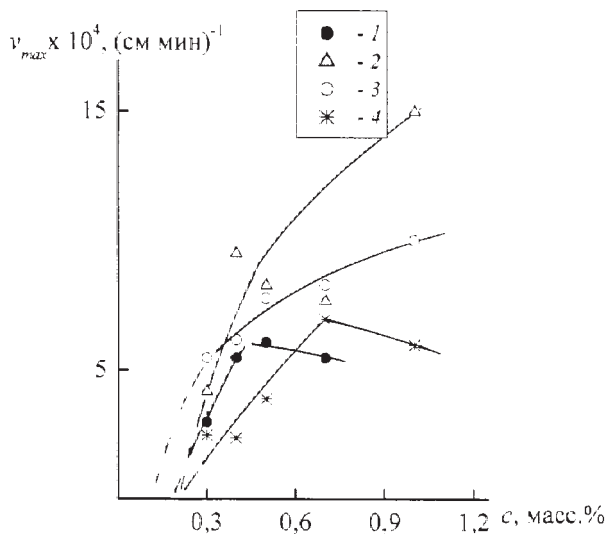


Рис. 149

Зависимость максимальной скорости формирования частиц второго уровня НМП в растворах ПАА-3 от концентрации раствора при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50°C (4) в динамическом поле — см. подпись к рис. 147 [91]

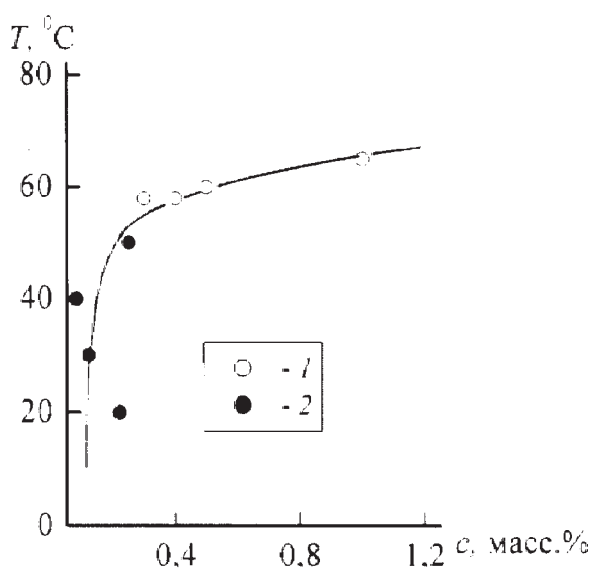


Рис. 150

Микроликвидус для надмолекулярных частиц второго уровня НМП в растворах ПАА-3 согласно экстраполяционным значениям $v_{max} \rightarrow 0$ температурной (1) и концентрационной (2) зависимости скорости формирования частиц в динамическом поле ламинарного потока с градиентом скорости $121,5 \text{ c}^{-1}$ [91]

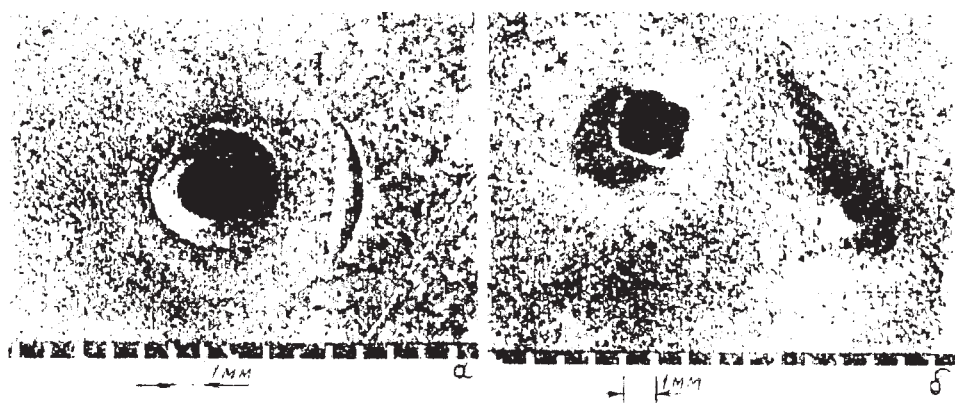


Рис. 151

Отверстие, пробитое в стальной пластине толщиной 2,5 мм струей раствора полиакриламида ($M = 2 \cdot 10^6$) концентрации $c = 10^{-3}$ при скорости струи 250 м/с; давление нагнетания 250 атм; объемный расход жидкости 0,7–0,8 л/с [92]

Эти свойства растворов ПАА и ПЭО применяются в устройствах для резки мраморных плит. Диаграмма рис. 150 указывает на способ увеличения концентрации и размеров НМЧ, что может быть использовано для оптимизации «режущих» свойств растворов полимеров.

6.9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимерные материалы характеризуются, как правило, очень большим электрическим сопротивлением, поэтому очень широко применяются в электротехнике в качестве изоляторов.

Масштабность производства полимерных материалов в значительной степени диктовалась потребностями электротехники в хороших изоляторах. На границе веков треть полимерных материалов использовалась для целей электрической изоляции.

Для практического применения требуются также и электропроводящие полимерные материалы, например для изготовления гибких электронагревательных элементов, электропроводящих клеев, красок, паст и покрытий.

Для многих проводников сила тока I (в амперах) пропорциональна напряжению V (в вольтах):

$$I = \Lambda \cdot V. \quad (163)$$

Величина Λ называется проводимостью и измеряется в сименсах (См).

Обратная величина $1/\Lambda = R$ называется сопротивлением и измеряется в омах. Проводимость и сопротивление зависят от материала проводника, его геометрических размеров и формы.

Если проводник имеет одинаковое поперечное сечение по всей длине (например, цилиндр), тогда

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad (164)$$

где l — длина проводника; S — площадь поперечного сечения. Коэффициент ρ называется *удельным сопротивлением* и имеет размерность Ом·м, если R измеряется в омах.

Часто электропроводность измеряют *удельной объемной проводимостью* γ при постоянном токе куба размером $1 \times 1 \times 1 \text{ м}^3$, причем ток проходит через куб между двумя противоположными гранями:

$$\gamma = \frac{I}{SE}, \quad (165)$$

где E — напряженность электрического поля в В/м или В/см; S — площадь поперечного сечения; $I/S = i_V$ — плотность тока; размерность удельной объемной проводимости «сименс/м» (См/м) или «сименс/см» (См/см) (электропроводность куба размером $1 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$).

Для характеристики изоляторов и проводников часто применяют следующие показатели: ρ_V — *удельное объемное электрическое сопротивление* — отношение напряженности электрического поля к плотности тока, проходящего через объем образца материала:

$$\rho_V = \frac{E}{i_V}, \quad \gamma_V = \frac{1}{\rho_V}. \quad (166)$$

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S — сопротивление квадрата поверхности ($1 \times 1 \text{ м}^2$ или $1 \times 1 \text{ см}^2$) току, который протекает по поверхности между двумя

противоположными сторонами. Значение ρ_S (Ом) рассчитывают по плотности поверхностного тока i_S и напряженности поля E :

$$\rho_S = \frac{E}{i_S}. \quad (167)$$

Значения удельного объемного сопротивления полимеров и полимерных материалов в сравнении с традиционными металлами и полупроводниками приведены на рис. 152.

Материалы подразделяются на три группы: проводники с $\rho_V < 10^3$ Ом·м; антистатические материалы с $10^3 < \rho_V < 10^5$ Ом·м и изоляторы с $\rho_V > 10^9$ Ом·м.

Переобозначим дипольный момент из (5.66)

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}. \quad (168)$$

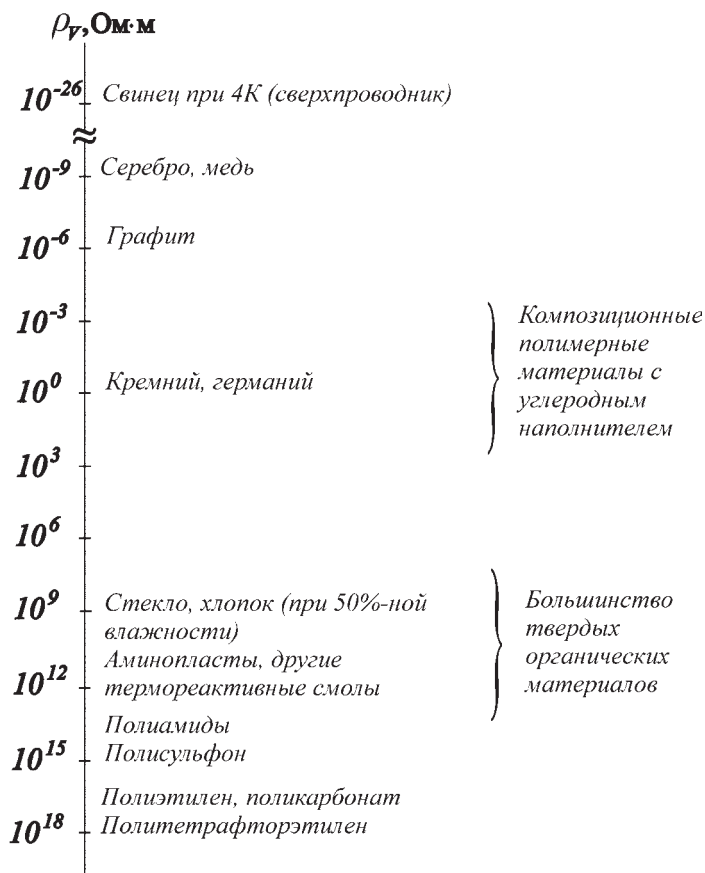


Рис. 152

Удельные объемные сопротивления полимеров, полимерных материалов, полупроводников и металлов

Если молекулу поместить в электрическое поле напряженностью \vec{E} , то электроны молекулы сместятся в направлении, противоположном линиям напряженности, и в молекуле возникает *наведенный (индуцированный)* дипольный момент, величина которого пропорциональна напряженности поля \vec{E} :

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}, \quad (169)$$

где α — поляризуемость молекулы.

Для многих молекул центры отрицательных и положительных зарядов располагаются на некотором расстоянии друг от друга, поэтому молекула имеет *постоянный дипольный момент*. В электрическом поле происходит ориентация в направлении поля таких *полярных молекул*, вследствие чего возникает *ориентационная (дальняя) поляризация* вещества.

Таким образом, в общем случае поляризуемость молекулы складывается из электронной $\alpha_э$ и дипольной $\alpha_д$ составляющих:

$$\alpha = \alpha_э + \alpha_д. \quad (170)$$

Поляризуемость молекул α связана с экспериментально измеряемой *диэлектрической проницаемостью* ε соотношением Клаузиуса—Мосотти—Дебая:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{3} \left(\alpha_э + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (171)$$

где $\alpha_д = \mu^2/3kT$ (см. задачу 4); N — число молекул в единице объема.

Смещение электронов, ионов, диполей в электрическом поле сопровождается изменением взаимодействий этих частиц, приводящим к диссипации энергии электрического поля. Процессом электронной и ионной поляризации обусловлены *резонансные диэлектрические потери*. Дипольная поляризация приводит к *релаксационным диэлектрическим потерям*.

В полимерах релаксационные диэлектрические потери наблюдаются в диапазоне частот 10^{-5} – 10^{10} Гц, а резонансные — в области частот 10^{12} – 10^{14} Гц.

Совокупность дипольных моментов в единице объема называют *поляризацией вещества* \vec{P} . Тогда в постоянном электрическом поле

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \quad (172)$$

где

$$\chi = N\alpha_д = \frac{N\mu^2}{3kT}. \quad (173)$$

Оказывается, что на возмущения разной природы тело может реагировать одинаковым (по математическому описанию) образом.

В данном случае, если с полем E (электрическим напряжением на единицу длины) сопоставить механическое напряжение τ , а отклик тела в первом случае (P) — с откликом тела во втором случае — γ , то взаимосвязь E с P описывается аналогом механической модели Кельвина (см. уравнения (10) и (15)):

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{t_p} + \frac{E}{\eta}. \quad (174)$$

Уравнение (174) можно феноменологически интерпретировать таким образом, что часть поля E_1 обуславливает упругий эффект, т. е. пропорциональную полю поляризацию (172)

$$P = \chi \cdot E_1,$$

а другая часть E_2 связана с преодолением «вязкого сопротивления», обусловленного увеличением поляризации согласно $dP/dt = E_2/\eta$.

Условие $E = E_1 + E_2$ приводит к (174). Продолжая аналогию с моделью Кельвина, принимаем, что $\chi \leftrightarrow 1/G$, тогда для времени релаксации имеем

$$t_p = \eta\chi. \quad (175)$$

Гармонические колебания поля

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (176)$$

вызывают поляризацию той же частоты

$$P = P_0 e^{i\omega t}. \quad (177)$$

Подставляем (176) и (177) в (174):

$$i\omega P_0 e^{i\omega t} = -\frac{P_0}{t_p} e^{i\omega t} + \frac{E_0}{\eta} e^{i\omega t}, \quad (178)$$

откуда (с учетом (173))

$$P_0 = \frac{t_p E_0}{\eta(1 + i\omega t_p)} = \chi \frac{E_0}{1 + i\omega t_p} = \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot \frac{E_0}{1 + i\omega t_p}, \quad (179)$$

а согласно (177)

$$P = \frac{N\mu^2 E_0}{3kT(1 + i\omega t_p)} e^{i\omega t}. \quad (180)$$

Преобразовываем (180) таким же образом, как (123), (124) и (125) из разд. 6.5, и получаем

$$P = \frac{N\mu^2 E_0}{3kT} \cdot \frac{e^{i(\omega t - \delta)}}{\sqrt{1 + \omega^2 t_p^2}}, \quad (181)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega t_p. \quad (182)$$

С учетом (172), (173) и (180) дипольная поляризуемость в переменном электрическом поле

$$\alpha_d(\omega) = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega t_p}, \quad (183)$$

а уравнение Клаузиуса—Мосотти—Дебая

$$P(\omega) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} = N\alpha_s + N\alpha_d = N\alpha_s + \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega t_p}. \quad (184)$$

Обозначим за ε_0 диэлектрическую проницаемость для случая $\omega \rightarrow \infty$, тогда

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} = N\alpha_9 = P_0, \quad (185)$$

а ε_1 — диэлектрическая проницаемость для постоянного тока ($\omega = 0$):

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} = N\alpha_9 + \frac{N\mu^2}{3kT}. \quad (186)$$

Откуда (с учетом (185))

$$\frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} - N\alpha_9 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi}. \quad (187)$$

Подставляя (187) и (185) в (184), получаем

$$P(\omega) = \frac{3}{4\pi} \left[\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} + \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \right) \frac{1}{1 + i\omega t_p} \right] = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (188)$$

Из

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} = P(\omega)$$

выразим ε относительно $P(\omega)$:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2 \cdot \frac{4\pi}{3} P(\omega)}{1 - \frac{4\pi}{3} P(\omega)}. \quad (189)$$

Из (188) и (189) следует:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + 2} + i\omega t_p \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2}}{\frac{1}{\varepsilon_1 + 2} + i\omega t_p \frac{1}{\varepsilon_0 + 2}}. \quad (190)$$

Представляя ε в виде комплексного числа $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ и обозначая

$$x = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \omega t_p, \quad (191)$$

из (190) получаем

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + x^2}, \quad (192)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)x}{1 + x^2} \quad (193)$$

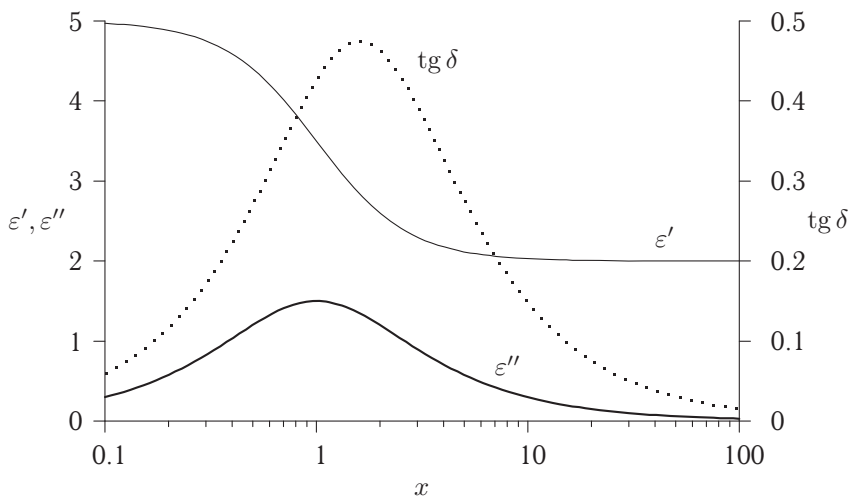


Рис. 153

Зависимость составляющей диэлектрической проницаемости и $\operatorname{tg} \delta$ от $x = (\varepsilon_1 + 2)/(\varepsilon_0 + 2)\omega t_p$ для $\varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_1 = 5$ по формулам (192)–(194)

и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)x}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 x^2}. \quad (194)$$

Для примера на рис. 153 представлены зависимости (192)–(194) для $\varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_1 = 5$.

Если диэлектрическую проницаемость представлять в обычной для комплексных величин форме как алгебраическую сумму векторов ε' и ε'' , причем мнимая часть откладывается по оси ординат, тогда конец вектора $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ располагается на полуокружности с центром на абсциссе $\varepsilon_0 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/2$ и радиусом $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/2$.

Такое построение называют *годографом* (см. рис. 154).

Для измерения диэлектрических потерь и проницаемости полимеров в широком интервале температур применяют мостовые схемы (диапазон ω 10^{-2} – 10^6 Гц), схемы с колебательными контурами (10^2 – 10^8 Гц), коаксиальные схемы (10^8 – 10^{11} Гц) и полостные резонаторы (10^{11} – 10^{13} Гц).

Величина ε' измеряется по отношению емкости конденсатора (C) с диэлектриком к емкости того же конденсатора с вакуумом между обкладками (C_0): $\varepsilon' = C/C_0$.

Для примера на рис. 155 приведена частотно-температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полигексилметакрилата.

Для полимеров часто наблюдают отклонения в форме годографа (рис. 154), которые заключаются в смещении полуокружности и в уменьшении значения ε''_{\max} (рис. 156). Эти отклонения связывают с существованием в полимере *спектра времен релаксации*. К примеру, схема рис. 157 показывает существование трех времен релаксации.

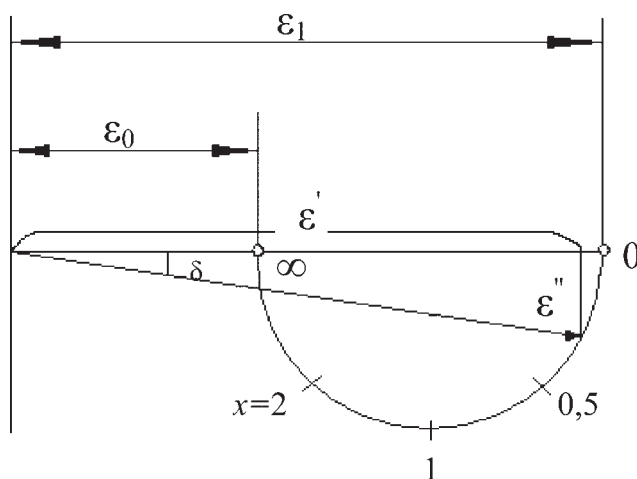


Рис. 154

Годограф комплексной диэлектрической проницаемости для $\epsilon_0 = 2$, $\epsilon_1 = 5$

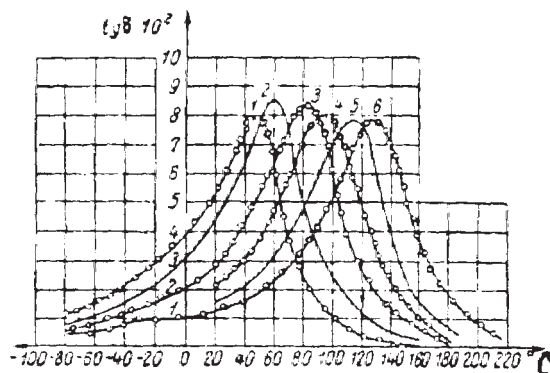


Рис. 155

Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полигексилметакрилата при частотах ω : 10^3 (1); 10^4 (2); $7 \cdot 10^4$ (3); $2,2 \cdot 10^5$ (4); 10^6 (5); $3,5 \cdot 10^5$ Гц (6) [93]

Существование спектра времен релаксации связывают с особенностями теплового движения макромолекул и их отдельных частей.

При температурах ниже температуры стеклования сохраняется подвижность отдельных участков макромолекулярной цепи (например, боковых групп). При $T > T_g$ проявляется сегментальная подвижность. Если кинетический структурный элемент имеет дипольный момент, тогда тепловой подвижности этого элемента отвечает характерный максимум ϵ'' и перегиб ϵ' .

Как и в случае введения сегмента Куна A , макромолекулу можно разделить на участки с дипольным моментом μ_0 каждый.

В этом случае функция распределения, т. е. вероятность того, что макромолекула имеет дипольный момент в диапазоне от μ до $\mu + d\mu$, выводится так же, как и в гл. 4,

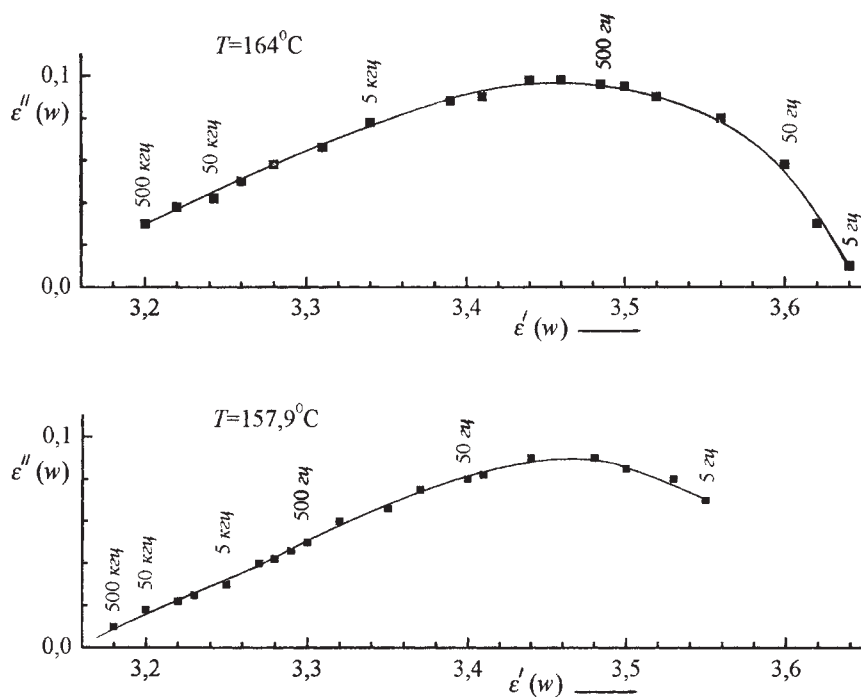


Рис. 156

Годограф комплексной диэлектрической проницаемости по экспериментальным значениям ϵ' и ϵ'' для поликарбоната на основе бисфенола А при двух температурах [94]

и приводит к той же максвелловской функции:

$$dW_{\mu, \mu+d\mu} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\frac{2}{3} N \mu_0^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu^2}{\frac{2}{3} N \mu_0^2}} \cdot \mu^2 d\mu. \quad (195)$$

Направление вектора $\vec{\mu}_0$ может совпадать с направлением сегмента Куна, при этом совпадают направления $\vec{\mu}$ и \vec{h} для мгновенной конформации макромолекулы. В противном случае они располагаются под некоторым углом.

В связи с различным характером теплового движения макромолекул и их отдельных участков различают *дипольно-групповую* (ДГ) и *дипольно-сегментальную* (ДС) поляризацию и диэлектрические потери. ДС-подвижность часто обозначают буквой α , а ДГ-подвижность — буквами β , γ , θ , δ .

Естественно, что максимумы ϵ'' , отражающие тепловое движение разных групп, соответствуют разным частотам. Однако с повышением температуры эти максимумы сближаются, и с некоторой температуры наблюдается один общий максимум (см. рис. 158).

Характеристические функции диэлектрических потерь очень чувствительны к химической структуре мономерного звена и боковых групп макромолекул. Например,

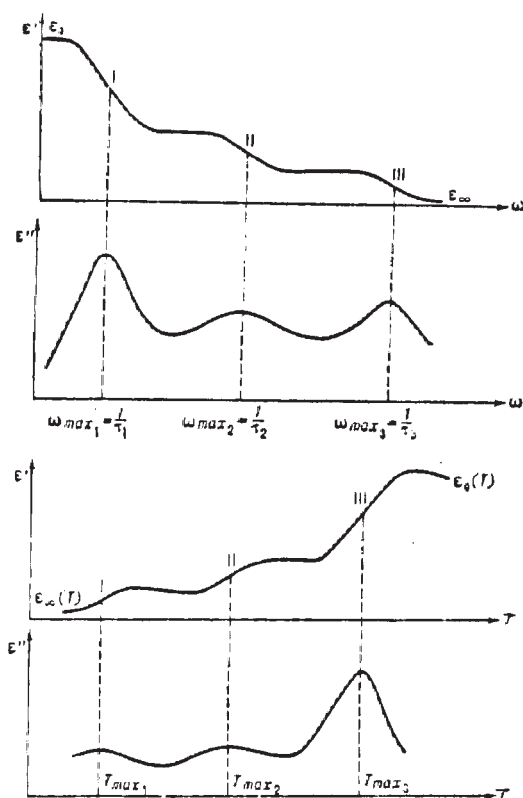


Рис. 157

Частотная (при $T = \text{const}$) и температурная (при $\omega = \text{const}$) зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' для коэффициента диэлектрических потерь диэлектрика с тремя независимыми областями релаксации поляризации [93]

замещение атома водорода в мономерном звене полиметилакрилата на группу CN_3 полиметилметакрилата сдвигает положение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ к более высокой температуре, т. е. увеличивается время релаксации ДГ- и ДС-поляризации.

Метод диэлектрических потерь часто применяют для определения температурной области стеклования и расстекловывания (размягчения) (см. рис. 159). Тем не менее следует иметь в виду, что температура $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ может довольно существенно отличаться от температуры стеклования, определенной термомеханическими методами.

Частота $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ также может отличаться от частоты максимума механических потерь.

Диэлектрический метод исследования применяют как для полярных полимеров (поливинилхлорида, политетрафторэтилена и др.), так и для неполярных (полиэтилена, полистирола и др.), поскольку полимеров, абсолютно лишенных полярных групп или примесей, практически не существует. Примеси в данном случае играют роль зондов.

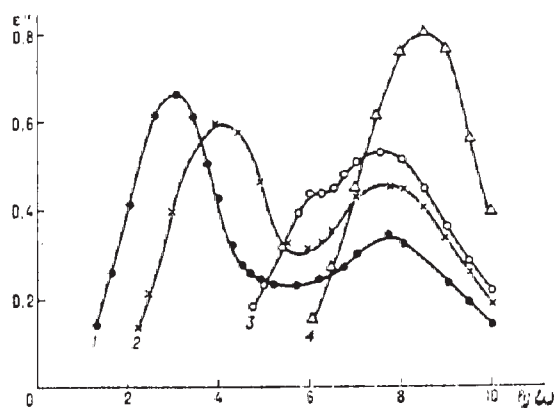


Рис. 158

Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε'' от $\lg \omega$ для полиметилакрилата при температурах: 37 (1), 50 (2), 70 (3) и 90°C (4) [93]

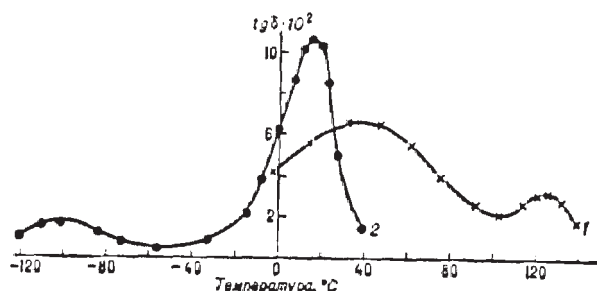


Рис. 159

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ для полиметилметакрилата (1) и полиметилакрилата (2), $\omega = 20$ Гц [93]

С целью повышения проводимости материала приготавливают композиции с полимерными связующими и электропроводящими наполнителями: частицами углерода, металлов, углеродными волокнами и металлическими нитями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 6

Глава содержит очень разнообразный материал, посвященный основным свойствам полимеров, и включает результаты исследований и отчасти практических применений полимеров за большой период времени: от 20-х гг. прошлого столетия до наших дней.

Еще раз подчеркнем, что опубликовано громадное число статей, касающихся надмолекулярной структуры полимерных растворов. Этот массив данных можно условно разделить на две категории. К первой относятся статьи и монографии, в которых о надмолекулярной составляющей растворов говорится весьма обобщенно и абстрактно. В публикациях другой категории описываются проявления надмолекулярной

структуры в конкретных системах в связи с обнаруженными аномалиями свойств с точки зрения молекулярной структуры растворов.

Главное, на что мы обращаем внимание, — в обсуждаемом массиве данных нет даже попыток поиска *термодинамического стимула* формирования надмолекулярных частиц (структур).

Авторы второй категории статей считали свою исследовательскую миссию законченной обсуждением природы межмолекулярных сил, скрепляющих агрегаты, ассоциаты и т. п.

Чаще всего речь идет о водородных связях. Даже если эти рассуждения адекватны, они не дают ключа к управлению свойствами надмолекулярных частиц.

К примеру, широко известно существование сетки водородных связей в воде, которые во многом определяют свойства этой уникальной жидкости. Из самого этого факта разве можно прогнозировать существование 9 (!) модификаций льда и линий на диаграмме состояния, разделяющих устойчивое состояние этих модификаций?! Следовательно, только диаграмма состояния дает ключ к управлению свойствами системы: любой — не только полимерной!

О бесперспективности суждений о природе связей в ассоциатах-агрегатах говорит следующий пример. Обратимся снова к фазовой диаграмме системы сополимер ВС—Э + вода (см. рис. 5.29–5.34). Очевидно, что специфика такой диаграммы обусловлена существованием в системе ансамбля водородных связей и гидрофобных взаимодействий.

По мере увеличения содержания в сополимере гидрофобного сомомера область фазового разделения жидкость-жидкость расширяется.

При комнатной температуре водородные связи образуются между полимерными цепями и молекулами воды, обеспечивая условия устойчивости однофазного состояния системы (раствора).

С повышением температуры интенсивность водородных связей ослабевает, что отражается в появлении области фазового разделения с НКТС. При дальнейшем нагревании более существенный вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят «обычные» вандерваальсовы силы. В результате термодинамическое сродство компонентов с ростом температуры увеличивается, что проявляется в появлении ВКТС.

Приведенная картина, типичная для очень многих статей и справедливая сама по себе, не дает, однако, возможности прогнозирования и регулирования свойств системы *без* фазовой диаграммы. Действительно, все сказанное выше справедливо для конфигуративных точек, изображенных на рис. 160 кружком и крестиком. Отличие между ними состоит, может быть, в разнице концентрации второго компонента в десятые доли процента. Однако в первом случае система представляет собой однофазный раствор, а во втором — сосуществуют две фазы. Иными словами, морфология системы отличается кардинальным образом.

Между тем, что касается качественных рассуждений о существовании в системе водородных связей и гидрофобных взаимодействий, эти два случая (крестик и кружок), конечно же, неразличимы.

Поэтому и в проблеме надмолекулярной составляющей растворов полимеров ключевую роль играет определение термодинамического стимула существования такой составляющей (микрофазовый анализ) с построением в конечном счете диаграммы

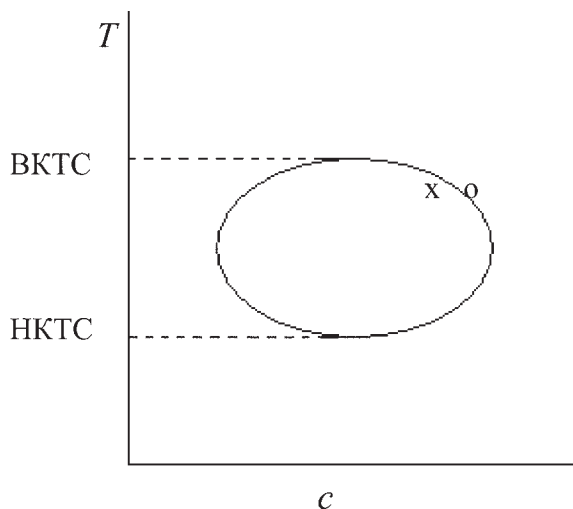


Рис. 160

Схема системы П+НЖ с замкнутой областью фазового разделения

состояния, которая и дает возможность не только констатировать присутствие надмолекулярных частиц, но и управлять их свойствами вплоть до определения условий их растворения (плавления).

Пример рис. 160 говорит о продуктивности учета межмолекулярных взаимодействий статистическими термодинамическими методами.

В принципе при моделировании системы вы вправе включать в модель любые взаимодействия, которые заслуживают внимания. Результатом моделирования служит аналитический вид гиббсовского потенциала смешения (уравнение состояния системы), из которого вы рассчитываете, в частности, положение бинодали и другие характеристические свойства системы.

И если экспериментальная бинодаль совпала с расчетной, это будет означать ваш успех в познании свойств данной системы. В противном случае надо придумывать для нее другую модель.

ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 6

Задача 1. При гармоническом напряжении $\sigma = \sigma_0 \sim \omega t$ деформация образца происходит с той же частотой, но с запаздыванием по фазе на величину θ : $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \theta)$. Если испытывать образец в устройстве, на выходе которого колебания напряжения перпендикулярны колебаниям деформации, то конец суммарного вектора описывает эллипс. Большая ось этого эллипса располагается под углом θ к оси напряжения. Доказать, что площадь эллипса $A = \pi \gamma_0 \sigma_0 \sin \theta$ равна диссипации энергии за один цикл.

Задача 2. Найти аналитическое выражение модуля Юнга E^* для тела Максвелла в случае синусоидальных (гармонических) колебаний напряжения.

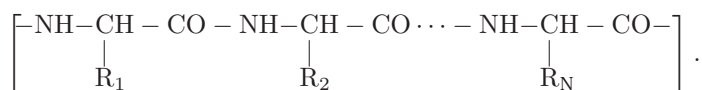
Задача 3. Вывести формулу для степени кристалличности через плотность полностью закристаллизованного образца ρ_k , аморфного полимера ρ_a и аморфно-кристаллического образца ρ .

Задача 4. Определить среднее значение дипольного момента молекул в электрическом поле, принимая больцмановское распределение с энергией $U = -(\vec{\mu} \cdot \vec{E})$.

БЕЛКИ И НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

7.1. БЕЛКИ

Белки — высокомолекулярные вещества природного происхождения, молекулы которых состоят из соединенных амидной связью остатков аминокислот R_1, R_2, \dots, R_N :



Число звеньев белковой цепи составляет от нескольких десятков до многих тысяч и кодируется геном, так же как и положение боковых заместителей. Существует 20 основных аминокислот, входящих в состав белка (см. табл. 1).

Однако последующая модификация увеличивает разнообразие белков. Кроме того, в некоторые белки включаются другие молекулы (кофакторы).

Каждый белок характеризуется специфической последовательностью аминокислотных остатков и индивидуальной конформацией. Белки составляют более половины сухой массы органических соединений животной клетки.

Функционирование белков лежит в основе важнейших процессов жизнедеятельности организма. Жизнь клетки в целом, процессы обмена веществ (пищеварение, дыхание и др.), мышечное сокращение, нервная проводимость связаны с активностью специфических катализаторов биохимических реакций — ферментов. Основу костной и соединительной тканей, шерсти, роговых образований составляют структурные белки (например, коллаген, составляющий основную массу коллагеновых волокон соединительной ткани, кожи, сухожилий и костей). Структурные белки формируют также остов клеточных органелл (митохондрий, мембран и др.). Контроль биосинтеза белков и нуклеиновых кислот осуществляют регуляторные белки. Информация о состоянии внешней среды, различные регуляторные сигналы, в том числе и гормональные, воспринимаются клеткой с помощью специальных рецепторных белков. Эти белки играют важную роль в передаче нервного возбуждения и в ориентированном движении клетки. В транспорте ионов, липидов, сахаров и аминокислот через биологические мембраны участвуют транспортные белки (белки-переносчики), к которым относятся также гемоглобин и миоглобин, осуществляющие перенос кислорода в организмах теплокровных животных и человека. Преобразование и утилизация энергии, поступающей в организм с пищей, а также энергии солнечного излучения происходят с участием биоэнергетических белков. Важную роль в развитии и функционировании

Таблица 1
Классификация L-аминокислот

Характер амино- кислот	Неполярные R-группы	Полярные R-группы		
		основные	нейтральные	кислотные
Амино- кислоты, обусловливающие образование α -спиральной структуры	$-\text{CH}_3$ Аланин	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ CH_2 NH_2^+ Лизин	$-\text{CH}_2 - \text{CONH}_2$ Аспарагин	
	$-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ Фенилаланин	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ NH $\text{C} - \text{NH}_2$ NH_2 Аргинин	$-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ Тирозин	$-\text{CH}_2 - \text{COO}^-$ Аспарагиновая кислота
	$-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Лейцин	$-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{NH}_2) = \text{N}(\text{H}^+) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ Гистидин	$-\text{CH}_2 - \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ Триптофан	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ Глутаминовая кислота
			$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3$ Метионин	
Амино- кислоты, обусловливающие образование структур, отличных от α -спиральной	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ Изолейцин		$-\text{CH}_2 - \text{SH}$ Цистеин	
	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Валин		$-\text{CH}_2 - \text{OH}$ Серин	
	$-\text{H}$ Глицин		$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ Треонин	
	$\text{O} \quad \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$ $-\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ $\text{O} \quad \text{N}^+ \text{H}_2$ Пролин			

организмов играют пищевые и запасные белки. Защитные системы высших организмов формируются специальными белками, к которым относятся иммуноглобулины (ответственны за иммунитет), белки комплемента (ответственны за лизис чужеродных клеток и активацию иммунологической функции), белковые системы свертывания крови (тромбин, фибрин и др.) и противовирусный белок интерферон.

Пептидные цепи небольшой длины, содержащие не более 50 аминокислотных остатков, называют пептидами (полипептидами). Пептидные цепи большей длины (от 50 до 5000) и агрегаты из нескольких цепей называют белками. Часто в состав белковой молекулы входят компоненты иного химического состава, называемые простетическими группами, например гем-группа, входящая в состав молекулы гемоглобина.

По составу белки делят на:

- простые (протеины), состоящие только из аминокислотных остатков, например альбумины, глобулины, склеропротеины и др.;
- сложные (протеиды), которые могут включать ионы металла (металлопротеиды) или пигмент (хромопротеиды), образовывать прочные комплексы с нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеиды), ковалентно связывать остаток фосфорной кислоты (фосфопротеиды) и др.;
- производные белков — продукты частичного гидролиза белков.

Макромолекула белка свернута строго определенным образом. В конце 50-х гг. прошлого столетия Перутц и Кендрю расшифровали пространственное строение первых белков и показали уникальность их строения. Способность белков кристаллизоваться была установлена Хоппе—Зейлером еще в 60-х гг. XIX века. По данным ЯМР-спектроскопии, структура белка в кристалле и в растворе практически одна и та же (с учетом флуктуаций). Окружение белков существенно отражается на их структуре. Чем меньше молекул воды вокруг белка, тем более многочисленны водородные связи, стягивающие его цепь, и тем регулярнее и стабильнее структура белка.

По общему типу строения белки подразделяются на:

1) макромолекулы *фибриллярных* белков, которые высокоасимметричны и образуют огромные агрегаты в виде длинных волокон (*фибриллы*). Их структура стабилизируется в основном взаимодействиями между разными цепями;

2) *мембранные (амфипатические)* белки, располагающиеся в мембране и характеризующиеся неравномерным распределением гидрофильных и гидрофобных (липофильных) участков: погруженная в мембрану часть состоит преимущественно из липофильных аминокислотных остатков, а выступающая из мембраны — из гидрофильных. Внутримембранные части таких белков пронизаны водородными связями;

3) *глобулярные* белки (водорастворимые), наименее регулярные. Молекулы глобулярных белков свернуты в компактные глобулы сферической или эллипсоидной формы. Их структура стабилизируется взаимодействиями внутри белковой цепи, причем особенно важны взаимодействия далеких по цепи, но сблизившихся в пространстве углеводородных (гидрофобных) групп, а иногда и взаимодействиями белковой цепи с кофакторами. Небольшие полипептиды способны взаимодействовать с другими макромолекулами, приобретая фиксированную структуру.

Конечно, приведенное выше деление достаточно грубо. Иногда белок может состоять из фибриллярного «хвоста» и глобулярной «головки» (например, макромолекула миозина) и т. д.

7.1.1. Структура белковых молекул

Рассмотрим, как конкретные особенности в расположении аминокислот и природа их боковых групп определяют структуру белковой молекулы и характер ее взаимодействия с другими молекулами.

В нативном состоянии макромолекулы белков обладают специфической конформацией. Характерная для данного белка конформация определяется последовательностью аминокислотных остатков и стабилизируется водородными связями между пептидными и боковыми группами аминокислотных остатков, а также гидрофобными и электростатическими взаимодействиями. Нековалентные взаимодействия, поддерживающие пространственное строение макромолекулы белка, значительно слабее химических связей, фиксирующих последовательность аминокислот в белковой цепи. В значительной степени конформация белков задается взаимодействиями с компонентами среды (водой, липидами и др.), в которой они функционируют.

Различают четыре уровня организации белковых молекул. Последовательность расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи называют *первичной структурой*. Одинарные амидные связи в полипептидной цепи допускают свободное вращение вокруг своей оси. Именно первичная структура является основным фактором, определяющим структуру белка, его функциональные свойства и взаимодействие с другими соединениями. Последовательность аминокислотных остатков можно сравнить с порядком следования букв алфавита в каком-либо предложении. Подобно тому как из букв можно составить бесконечное число разных предложений, так и из двадцати аминокислот можно построить бесконечное разнообразие различных последовательностей, а следовательно, разных белков. Определенная специфичность в чередовании аминокислотных остатков обуславливает появление у полипептидных цепей разнообразных свойств (ферментативных, структурных, гормональных) и предопределяет возникновение пространственной структуры белковых молекул, необходимой для функционирования биологических систем.

Несмотря на теоретическую возможность существования бесконечного множества белков, в процессе эволюции остались только те белки, в которых изменения первичной структуры не нарушали определенного типа строения молекул. Поэтому число встречающихся в природе белков сравнительно невелико. Например, первичная структура цитохромов у самых разнообразных организмов имеет большое сходство.

Вторичной структурой называют регулярную конформацию участков полипептидной цепи, образующуюся в результате определенного расположения остатков аминокислот относительно друг друга. Обнаружены и изучены два типа вторичных структур: конформация правой α -спирали и растянутые, параллельно расположенные участки цепи (плоские складчатые слои, или β -структура). В типичном белке обычно около 60% аминокислотных остатков так или иначе участвуют в образовании вторичных структур.

α -спираль характеризуется планарностью пептидной группы: водородные связи между СО- и NH-группами пептидной цепи замыкают циклы из 13 атомов (рис. 1).

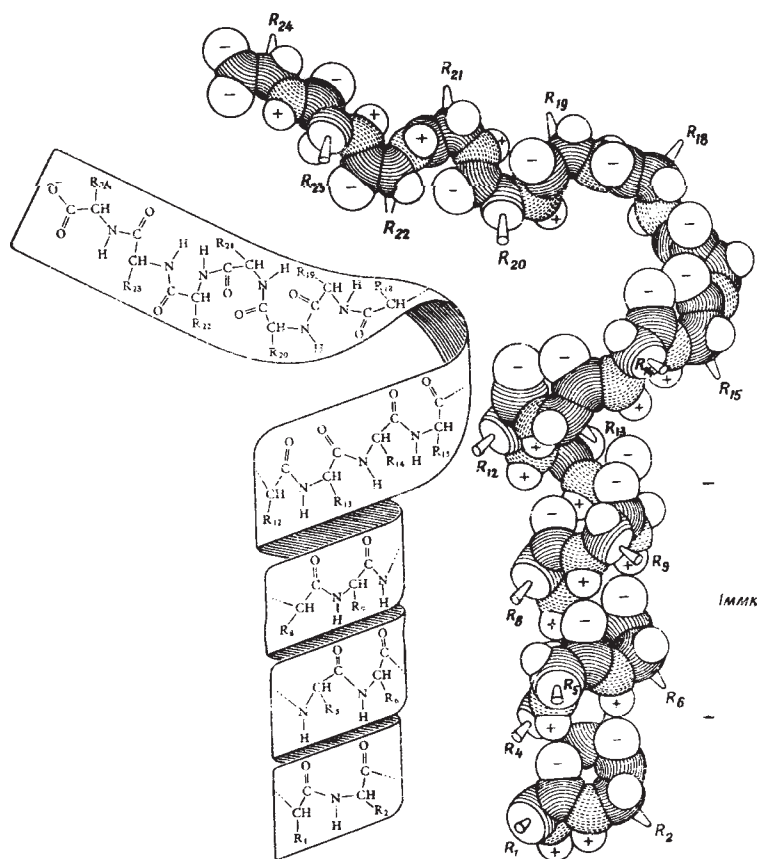


Рис. 1

Молекулярная модель остова полипептидной цепи, свернутой в правую α -спираль [95]

Значительно менее энергетически выгодны правые 3,10-спирали, содержащие 3 аминокислотных остатка на один виток, а также 10 атомов в циклах, образованных водородными связями. 3,10-спирали встречаются сравнительно редко и образуют только очень короткие участки, которые обычно располагаются на концах α -спиралей.

Как следует из табл. 1, все аминокислоты, исключая глицин, содержат асимметрический атом углерода и поэтому в принципе могут существовать в виде двух стереоизомеров (L- и D-стереоизомеров). Однако в белках присутствуют только остатки L-аминокислот (именно поэтому боковые группы остатков аминокислот направлены наружу и находятся вне спирали).

Полипептидная цепь может быть закручена как в правую, так и в левую α -спираль. Поскольку в левой спирали из L-аминокислот первый атом углерода боковой цепи очень близко соприкасается с кислородным атомом остова пептидной цепи, то более предпочтительной является правая α -спираль. Тип свертывания в правую α -спираль характерен для глобулярных белков.

В β -структуре, или структуре складчатого листа, полипептидные цепи растянуты, уложены параллельно друг другу и связаны между собой водородными связями между пептидными группами (см. рис. 2).

Остов цепи располагается не в одной плоскости, а образует слегка волнистый слой вследствие небольших изгибов при β -углеродных атомах. Боковые группы располагаются перпендикулярно поверхности слоя. β -Структура формируется с параллельным или антипараллельным направлением цепей. Наиболее характерна β -структура для фибриллярных белков, например коллагена и фиброина шелка тутового шелкопряда. В коллагене третью часть аминокислотных остатков составляет глицин, а четвертая часть приходится на долю пролина и оксипролина. Две последние аминокислоты не могут входить в β -спиральные участки, поскольку не содержат NH-групп, а их пиррольные кольца не позволяют СО-группе приблизиться к атому азота остова.

В молекуле коллагена три цепи скручены вместе в виде жгута (см. рис. 3). Остатки глицина располагаются в цепи через каждые два других остатка, их NH-группы образуют с СО-группами остатков глицина других цепей межцепочечные водородные связи.

Относительное содержание α -спиральных участков и β -структур может варьироваться. Существуют белки с преобладанием α -спиралей (например, около 75% в гемоглобине) или β -структур (например, фиброин шелка, кератин волос). У многих белков содержание α - и β -структурных участков незначительно. Однако и в этих случаях полипептидные цепи укладываются в пространстве строго определенным, характерным для каждого белка образом.

Под *третичной структурой* понимают пространственное расположение полипептидной цепи белков (см. рис. 4).

Существенное влияние на формирование третичной структуры оказывают размер, форма и полярность аминокислотных остатков. В стабилизации третичной структуры белка решающее значение имеет кооперативное действие ряда связей, условно называемых вторичными. К таким связям относят водородные, солевые, вандерваальсовы, дисульфидные, гидрофобные взаимодействия, поперечные связи между различными участками цепи за счет координационно-связанных металлов. В молекулах глобулярных белков большая часть гидрофобных остатков скрыта внутри глобулы, а полярные группировки располагаются на ее поверхности в гидратированном состоянии. Третичная структура многих белков составляется из нескольких компактных глобул, называемых доменами. Между собой домены обычно связаны «тонкими перемычками» — вытянутыми полипептидными цепями.

Интересная особенность третичной структуры белка состоит в ее конформационной гомогенности, т.е. однотипности пространственной структуры всех молекул данного белка.

Термин *четвертичная структура* относится к ассоциатам макромолекул, в состав которых входит несколько полипептидных цепей (субъединиц), не связанных между собой ковалентно. Такая структура отражает способ объединения и расположения данных субъединиц в пространстве. Между собой отдельные субъединицы соединяются водородными, ионными, гидрофобными и др. связями. Этот уровень морфологической организации типичен для многих белков с молекулярной массой более 50 000. Механизм образования четвертичной структуры белков в клетках пока мало

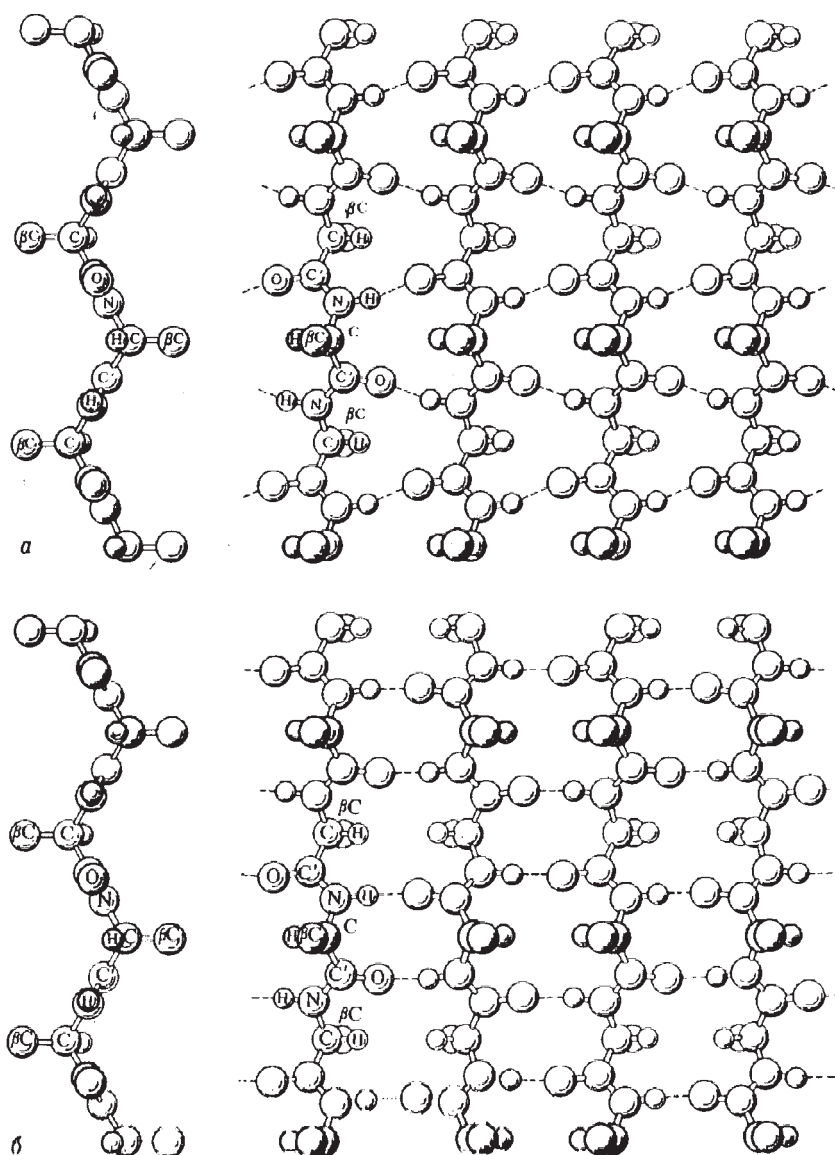


Рис. 2
 Модель β -структуры с параллельным (а) и антипараллельным (б)
 соединениями цепей [96]

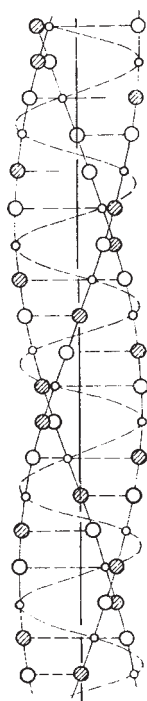


Рис. 3
Схема спирального скручивания трех вытянутых пептидных цепей
в структуре коллагена [96]

изучен. В опытах *in vitro* (вне организма) в определенных условиях можно получить четвертичную структуру некоторых белков. Наличие четвертичной структуры обуславливает ряд свойств белков, необходимых для выполнения важных биологических функций. Так, четвертичная структура определяет функции опорных (структурных) белков, например коллагена, ферментативную функцию ряда ферментов, иммунные свойства антител и т.д.

Для четвертичной структуры белков характерна конформационная лабильность, которая выражается в небольших изменениях конформации полипептидных цепей внутри ассоциата. Изменение pH и ионной силы раствора, повышение температуры или обработка детергентами часто приводят к диссоциации ассоциата на субъединицы. Этот процесс обратим (в случае сохранения третичной структуры): при устранении факторов, вызывающих диссоциацию, может происходить самопроизвольная реконструкция исходной четвертичной структуры.

7.1.2. Физические и химические свойства белков

Физические и химические свойства белков определяются неразветвленностью и компактностью укладки полипептидных цепей, а также взаимным расположением остатков аминокислот. На свойства сложных белков существенно влияет природа

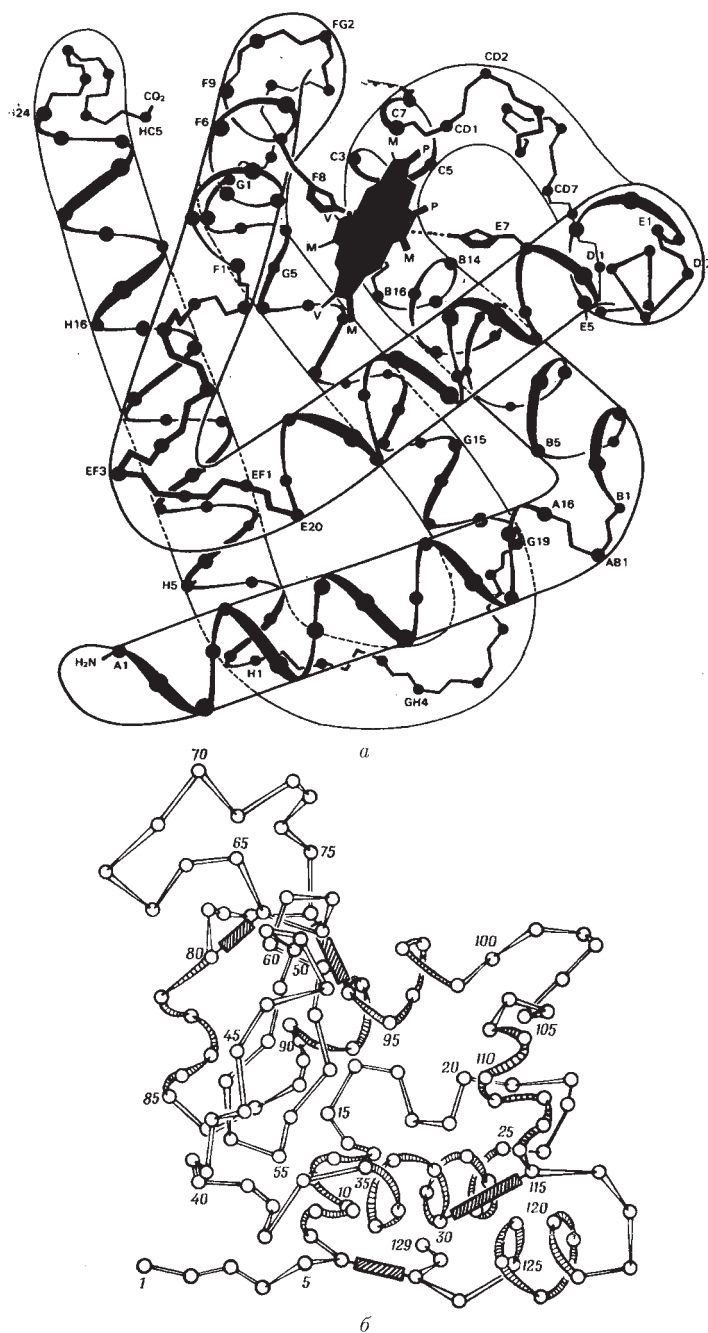


Рис. 4

Трети́чная структура миоглобина кашалота (а) и гексокиназы из дрожжей (б) [97]

компонента, с которым белок связан. Молекулярная масса белков варьируется от $5 \cdot 10^3$ до 10^6 , парциальный удельный объем белковых молекул — 0,70–0,75 см³/г.

Для определения молекулярной массы белков используют методы седиментации, светорассеяния, осмометрии, рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и др.

Белки являются *амфолитами*, поскольку содержат кислые и основные группы. Диссоциация этих групп определяет наличие заряда на молекулах белка и, следовательно, подвижность в электрическом поле (электрофорез). Значение pH, при котором отрицательные и положительные заряды скомпенсированы, называется *изоэлектрической точкой* белка. Изоэлектрические точки белков могут иметь значения от $< 1,0$ (например, у пепсина) до 10,6 (цитохром C). Боковые группы аминокислотных остатков способны вступать во многие реакции. Для белков характерен ряд цветных реакций, обусловленных наличием определенных аминокислотных остатков или химических группировок. К важнейшим из них относятся биуретовая реакция (на пептидных связи), нингидриновая реакция (аминогруппа), ксантопротеиновая реакция (ароматические ядра остатков тирозина, триптофана, фенилаланина) и др.

Одним из важных свойств белков является способность к денатурации — нарушению конформации полипептидных цепей, вторичной и третичной структуры без разрыва пептидных связей. При денатурации утрачиваются присущие нативному белку такие свойства, как биологическая активность, способность к кристаллизации, растворимость и др. Степень денатурации может быть различной — от незначительных структурных изменений до полного нарушения расположения полипептидных цепей. Денатурацию белков обычно вызывают нагревание выше 60°C, подкисление ($\text{pH} < 3\text{--}4$) или подщелачивание ($\text{pH} > 10$) растворов, облучение УФ-светом, воздействие органических растворителей, солей тяжелых металлов, детергентов, ультразвука и др.

При нагревании с кислотами, щелочами или протеолитическими ферментами белки гидролизуются с выделением аминокислот. Полный гидролиз белка происходит при кипячении с 6 н HCl в течение 10–70 ч.

Белки осаждаются из растворов фосфорновольфрамовой, фосфорномолибденовой, салициловой, трихлоруксусной и пикриновой кислотами. Синтез белков происходит при непосредственном участии нуклеиновых кислот.

7.2. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Известны два типа нуклеиновых кислот: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК). Оба типа нуклеиновых кислот обязательно входят в состав живых организмов. Роль ДНК заключается в хранении и передаче генетической информации. РНК участвует в матричном синтезе белка через передачу генетической информации от ДНК.

Молекулы нуклеиновых кислот состоят из органического азотистого основания, пентозы (β -D-рибозы в РНК и β -D-дезоксирибозы в ДНК) и фосфата (обычно фосфата натрия). Азотистые основания выступают в качестве боковых групп, присоединенных к одному α -атому пентозного цикла. В состав ДНК входят два пуриновых основания (аденин и гуанин) и два пиримидиновых основания (цитозин и тимин). В состав РНК входят те же два пуриновых основания и два пиримидиновых основа-

ния (цитозин и урацил). Первичная структура нуклеиновых кислот представлена на рис. 5. Нуклеотидные звенья в цепи нуклеиновых кислот могут чередоваться любым образом.

Содержание азотистых оснований в ДНК подчиняется правилу Чаргаффа: $A = T$ и $G = C$, где А, Т, Г, Ц — мольные количества соответственно аденина, тимина, гуанина и цитозина (см. рис. 6).

Соотношение между А и Г зависит от вида организма. Отношение (Г/А) называют *фактором специфичности ДНК*, который у разных видов микроорганизмов меняется в пределах 0,45–2,8, у высших растений и животных находится в пределах 0,55–0,93.

Одним из величайших открытий XX в. является модель вторичной структуры ДНК, предложенная Уотсоном и Криком в 1953 году. Вторичная структура ДНК представляет собой двойную спираль, образованную двумя антипараллельными цепочками. Шаг спирали равен 34 Å. На один виток спирали приходится 10 нуклеотидов. Фосфатные группы располагаются снаружи на расстоянии 9 Å от оси спирали. Азотистые основания находятся внутри спирали на расстоянии 3,4 Å друг от друга. Строение макромолекулы ДНК согласно модели Уотсона и Крика представлено на рис. 7.

Пуриновые и пиримидиновые основания внутри спирали создают параллельные слои. Напротив каждого аденина одной спирали лежит тимин второй спирали, а напротив каждого гуанина находится цитозин (принцип комплементарности Уотсона–Крика). Таким образом, обе спирали в структуре ДНК комплементарны друг другу

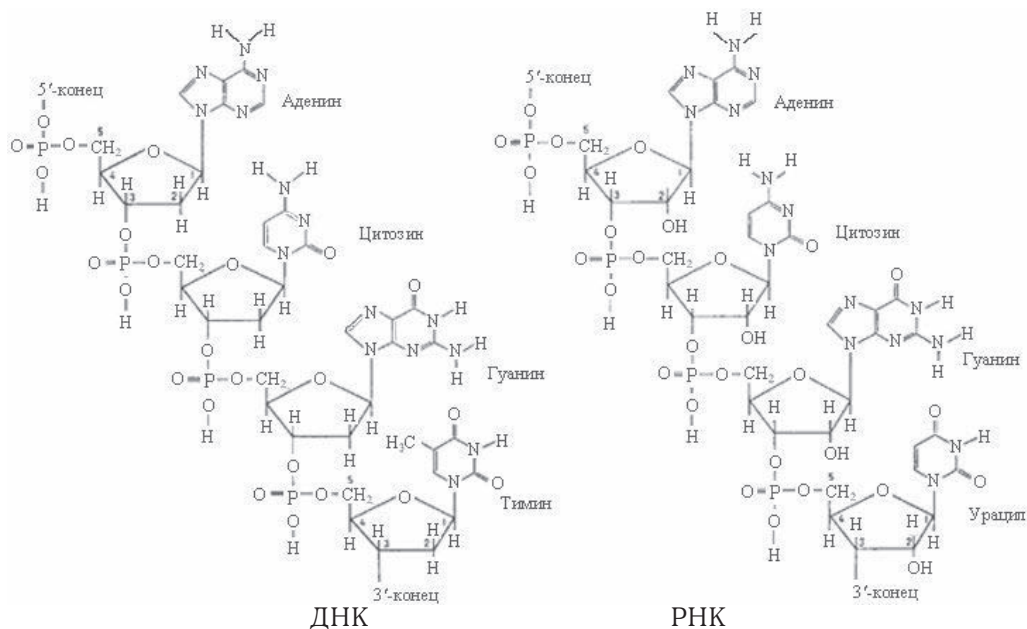


Рис. 5

Первичные структуры нуклеиновых кислот [97]

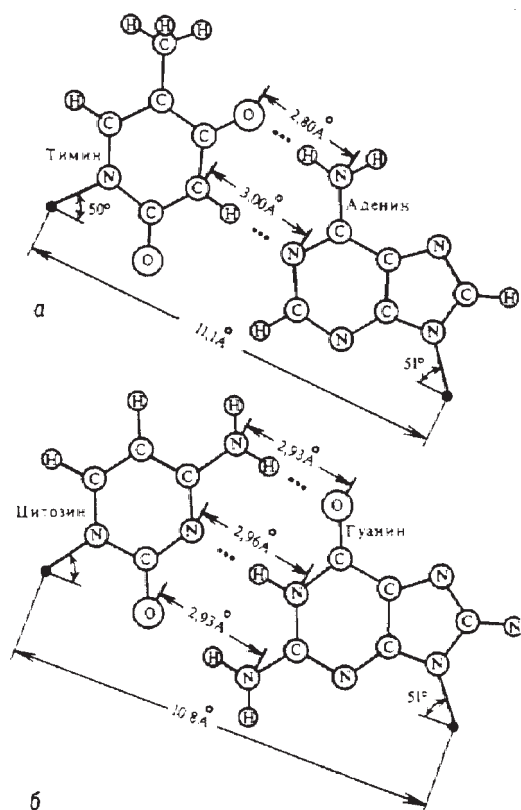


Рис. 6

Комплементарные пары оснований в структуре нуклеиновых кислот:
аденин-тимин (а) и гуанин-цитозин (б) [96]

(рис. 6), так что структура одной из них полностью определяет структуру второй. Всякое химическое изменение ДНК, затрагивающее хотя бы одно из азотистых оснований, может привести к наследственной мутации (передаваемой по наследству).

В структуре двойной спирали ДНК заложен принцип матричного синтеза. При синтезе новых цепей двойная спираль ДНК раскручивается, и каждая из двух цепей (первичных) является матрицей для синтеза новой молекулы ДНК. Вместо одной двойной спирали ДНК образуются две идентичные двойные спирали. Каждая вторичная спираль имеет в своем составе одну первичную нить, которая послужила матрицей, и одну вновь синтезированную. Этот процесс называется *редупликацией* (удвоением).

Макромолекула РНК является одониточной. Вторичная структура РНК представляет собой статистические клубки, в которых бесструктурные области перемежаются короткими спиральными участками (см. рис. 8).

Итак, остановимся теперь на самом удивительном процессе возникновения и развития жизни на Земле — биосинтезе белков.

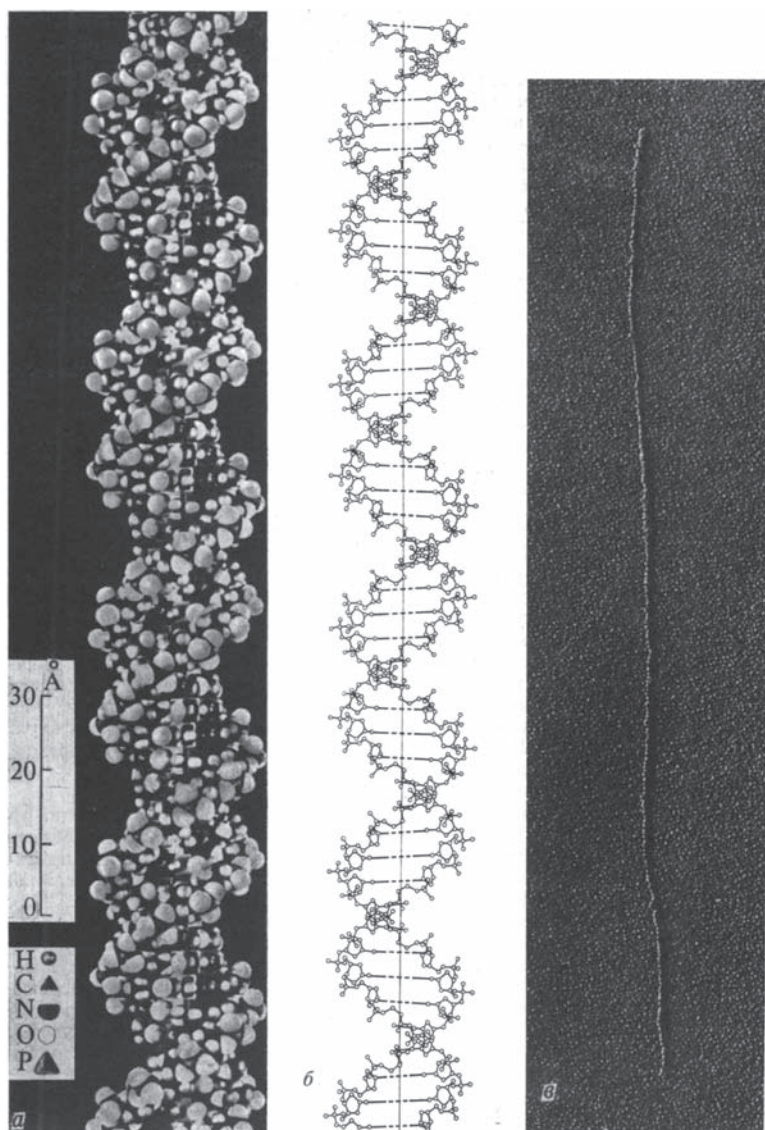


Рис. 7

Строение макромолекулы ДНК: молекулярная модель (а); схема двойной спирали (б) и электронная микрофотография фрагмента ($\times 100\,000$) (в) [96]

7.3. БИОСИНТЕЗ БЕЛКОВ

Белки синтезируются в субклеточных частицах — *рибосомах*, представляющих собой нуклеопротеиды (комплексы рибонуклеиновых кислот и белков). Информация о первичной структуре белка хранится в соответствующем гене — участке ДНК в виде определенного сочетания нуклеотидных триплетов (*кодонов*), т. е. положение

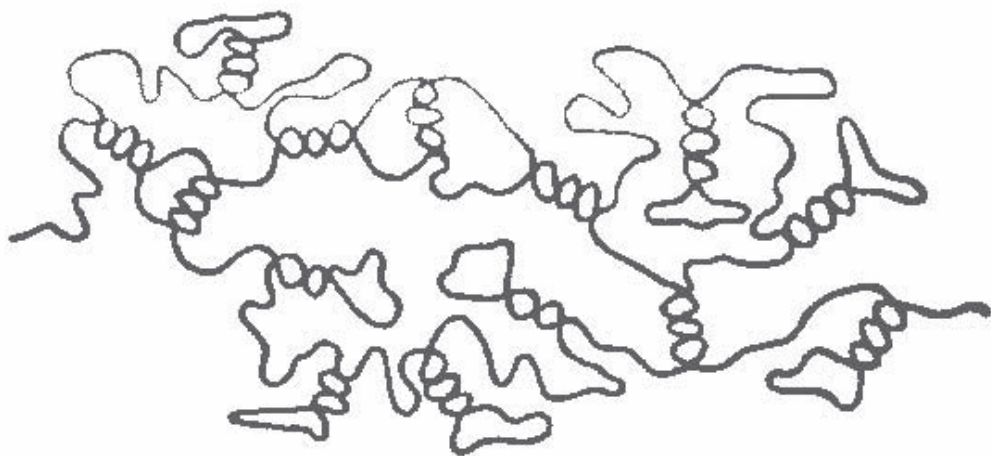


Рис. 8
Схема вторичной структуры РНК

каждой аминокислоты определяется группой из трех нуклеотидов, положение следующей аминокислоты новой тринуклеотидной группой и т.д.

Эта информация передается путем синтеза на цепи ДНК комплементарной цепи *матричной* РНК (м-РНК). В рибосомах, где находятся активированные аминокислоты, м-РНК служит рабочей матрицей синтеза белка. Активация аминокислот происходит в присутствии аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), ферментов аминоксил-т-РНК-синтетаз и *транспортных* РНК (т-РНК). Активирующие ферменты специфичны, и для каждой аминокислоты существует свой активирующий фермент. Через стадию аминоксиладенилатов получают производные аминокислот — аминоксил-т-РНК, которые и поступают в рибосомы. Здесь в присутствии м-РНК, ионов магния, гуанозинтрифосфата происходит распад комплексов аминоксил-т-РНК и включение остатков аминокислот в растущую полипептидную цепь. Наличие в т-РНК участков, комплементарных определенным кодирующим триплетам в м-РНК, обуславливает определенную последовательность расположения остатков аминокислот в синтезируемой полипептидной цепи.

Таким образом, при непрерывных процессах обновления и роста клеток система синтеза белков должна обладать способностью к осуществлению ряда процессов. Прежде всего, для преодоления энергетического барьера взаимодействия аминокислот должна пройти их активация. Активированные аминокислоты удерживаются в разобщенном состоянии до тех пор, пока не будут приведены во взаимодействие с теми партнерами, которые являются их соседями по полипептидной цепи. Соответственно их последовательности в белках аминокислоты упорядоченно располагаются на таких расстояниях друг от друга, которые позволяют им вступать во взаимодействие. Далее происходит катализ реакции образования пептидной связи между ориентированными аминокислотами, который продолжается до тех пор, пока полипептидная цепь до-

стигнет нужной длины. Завершается процесс специфической агрегацией нескольких полипептидов, а в ряде случаев и нескольких белков.

Описанный выше процесс переноса информации отождествляется обычно с генетической системой, контролирующей воспроизведение наследственных признаков. Существует много определений наследственности как биологического явления. Однако главное то, что наследственность представляет собой свойство живой материи сохранять свою специфику, свои особенности во времени, несмотря на непрерывный обмен веществ с постоянно меняющейся средой.

Белковые молекулы как таковые, взятые изолированно от биохимических систем их синтеза и даже сохраняющие свои специфические биологические функции, свойством наследственности не обладают. Они не способны к ауторепродукции и сохраняют свои специфические свойства лишь до тех пор, пока в результате каких-либо внешних причин не подвергаются распаду. При благоприятных условиях белковая молекула может, по-видимому, сохраняться как угодно долго, но это не биологическая наследственность, а химическая устойчивость. Наследственность обязательно должна быть связана с репродукцией, с размножением. И поэтому естественно, что свойство наследственности развивалось и усложнялось вместе с развитием и усложнением биологических систем. Как только в процессе отбора и эволюции возникла необходимость воспроизводить тот или иной белок с сохранением его специфичности, тогда и возникла ауторепродуцируемая матрица (прототип РНК) и появилась действительная преемственность биологической эволюции. В таких примитивных системах РНК обеспечивала воспроизведение не только специфичности белков, но и всей «клетки». Подобные функции сохранились у РНК при размножении вирусов.

Синтез белков с помощью РНК принципиально сливался с воспроизведением наследственных свойств только до определенных этапов эволюции. До тех пор, пока каждый онтогенез мог продолжать эволюционное развитие без существенной реорганизации и обновления систем при размножении. Однако биохимическая, физиологическая и морфологическая эволюция первичных клеток делала это все менее и менее возможным. В клетках возникали более сложные и специализированные системы, существование и функции которых требовали очень высокой специфичности белков. Такие системы не могли уже передаваться из одного поколения в другое в готовом виде путем простого деления существующих образований. Они должны были воспроизводиться заново в каждом новом поколении. В связи с этим развитие стало прерывистым.

Факторы эволюции (изменчивость и отбор) создали особые самовоспроизводимые периодически неактивные матрицы, способные индуцировать синтез активных матриц и синтез белков точно в определенный период развития клетки. Такими периодически неактивными матрицами служат макромолекулы ДНК.

Возникновение подобной системы отдаленной передачи признаков означало новый скачок в развитии живой материи и открывало новые возможности развития живых организмов.

Современный сложный организм не может передать своим потомкам свой мозг, свое сердце по принципу прямой передачи. Но он передает им в преобразованной, скрытой, зашифрованной форме способность к образованию и развитию этих систем, так называемую программу развития, т. е. точную, хотя и преобразованную, инфор-

мацию, позволяющую в новом онтогенезе в необходимый момент и в необходимом участке сформировать ту или иную систему, почти в точности копирующую предшествовавший онтогенез.

Таким образом, в основе жизни лежит такой обмен веществ и такое самообновление, которые основаны на кодировании, передаче, воспроизведении и изменении информации, отражающей целесообразность и согласованность биохимических и физиологических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 7

В данной главе представлены лишь краткие сведения о белках и нуклеиновых кислотах. В действительности, этот раздел полимерной науки включает в себя весьма обширный материал, касающийся изучения физических и химических свойств белков и нуклеиновых кислот, разработки методов их выделения и синтеза. В последние годы наука шагнула далеко вперед. Поэтому сегодня вполне реальна задача синтеза генов, кодирующих структуру белков. Решение подобных задач составляет содержание новой науки и технологии — *генной инженерии*.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

В настоящее время не найдется ни одной отрасли народного хозяйства, где бы не использовались полимеры. Полимерные материалы применяют в авиа-, авто-, судо- и машиностроении, в медицине, в пищевой и текстильной промышленности, в радиоэлектронике и электротехнике, сельском хозяйстве, строительстве и т. д.

В зависимости от области применения полимеры подразделяются на *пластические массы, эластомеры, пленки, волокна, растворы полимеров*.

8.1. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Пластическими массами (пластмассами, пластиками) называют материалы, полимерная основа которых на стадии формования изделий находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом.

К началу нового тысячелетия суммарное потребление пластиков в мире (по объему) превысило потребление черных и цветных металлов. Столь бурный рост выпуска пластических масс обусловлен рядом причин, к числу которых относятся расширение сырьевой базы для их производства, возможность получения материалов с заданными свойствами путем направленного синтеза полимеров и их химической модификации, высокий коэффициент использования пластиков, экономичность процессов переработки и пр.

Пластмассы обычно являются многокомпонентными системами. Помимо полимера в их состав вводят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и др. компоненты. Пластмассы могут быть гомогенными (однофазными) и гетерогенными (многофазными). В гомогенных пластиках полимер является основным компонентом, определяющим свойства материала, а остальные компоненты в нем растворены. В гетерогенных пластиках полимер является дисперсионной средой (связующим), в которой диспергированы другие компоненты. Чем большая доля связующего находится в сфере влияния поверхности наполнителя, тем в более широком диапазоне изменяются свойства материала и изделия.

Наполнитель в пластиках применяют в газовой или конденсированной фазе. К числу газонаполненных пластмасс относятся пенопласты и поропласты. Это наиболее легкие из всех пластиков: их плотность составляет 0,02–0,8 г/см³. Газонаполненные пластмассы обладают высокими электро-, звуко- и теплоизоляционными свойствами.

Свойства пластиков с твердым наполнителем определяются типом наполнителя, степенью наполнения и дисперсности. Мелкие частицы наполнителя повышают модуль упругости изделия, теплоизоляционные и электропроводящие свойства. Для получения пластиков низкой плотности используют наполнители в виде полых частиц. Такие материалы, называемые синтактическими пенами, обладают хорошими звуко- и теплоизоляционными свойствами. Прочность пластиков повышается, когда в качестве наполнителей применяют природные и синтетические волокна.

В зависимости от характера процессов, происходящих при формировании изделий, пластмассы делят на термопласты и термореактопласты.

Термопласты при нагревании размягчаются и переходят из твердого состояния в вязкотекучее, при охлаждении процесс перехода из одного состояния в другое осуществляется в обратном направлении. Наиболее распространенными термопластами являются пластики на основе полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов.

Полиэтиленовые пластики легко формуются в изделия сложной формы, химически стойки, устойчивы к ударным и вибрационным нагрузкам, имеют высокие электроизоляционные свойства и низкую плотность. Полиэтиленовые пластики используют для изоляции проводов и кабелей, в качестве диэлектриков. Из полиэтилена изготавливают емкости для хранения агрессивных сред, детали различных машин, пленки технического и бытового назначения.

Жесткий пластик на основе поливинилхлорида (винипласт) значительно прочнее полиэтиленовых пластиков, хотя более сложна стадия его формования. Наиболее широко применяется пластифицированный поливинилхлорид (пластикат). Около 20% общего производства поливинилхлоридных пластиков расходуется на производство электроизоляционных материалов. Их также используют в строительстве для изготовления деталей окон, дверей, покрытий для полов и т. п. Поливинилхлорид применяется в производстве искусственной кожи, упаковочных материалов и тары для пищевых продуктов, детских игрушек и в медицине.

Пластики на основе полистирола по прочности практически не уступают винипласту, но более хрупки, менее устойчивы к действию растворителей и горючи. Наибольшее применение получили пластики на основе сополимеров стирола с бутадиеном или акрилонитрилом. Ударопрочный полистирол (сополимер стирола с бутадиеном) используют для изготовления корпусов и деталей мебели, конторского оборудования, деталей машин для пищевой и текстильной промышленности, корпусов телевизоров, для упаковки пищевых продуктов и лекарственных препаратов, изготовления посуды разового пользования, игрушек и т. д.

Пластмассы на основе полиамидов применяют вместо цветных металлов для изготовления конструкционных деталей: подшипников, корпусов, каркасов, эксплуатируемых при температурах от -60° до 150°C .

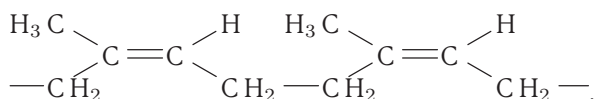
В зависимости от наличия кристаллической фазы термопласты подразделяют на аморфные и аморфно-кристаллические (от 40 до 90 % кристаллической фазы). Например, к аморфным полимерам относят атактические полиметилметакрилаты, полиакрилаты, полистирол и др.; к аморфно-кристаллическим — поликарбонаты, полиарилаты, полисульфоны, полиолефины, полиамиды, полибутилентерефталат и др.

Термореактопласты — материалы, переработка которых в изделия при нагревании сопровождается химическими реакциями образования пространственно-сшитых структур. Синтез реактопластов осуществляют в несколько стадий. Сначала получают олигомеры, а затем проводят реакцию их отверждения. Олигомеры отверждаются самопроизвольно или с помощью полифункционального низкомолекулярного вещества — отвердителя (см. гл. 1). Изделия из реактопластов теплостойки, имеют более высокий модуль упругости и более низкий температурный коэффициент расширения. Реактопласты изготавливают, применяя в качестве связующего полиимиды, фенолоформальдегидные, эпоксидные или анилиноформальдегидные смолы.

8.2. ЭЛАСТОМЕРЫ

К эластомерам относят полимеры и материалы на их основе, обладающие высокоэластическими свойствами во всем диапазоне температур их эксплуатации. Типичные эластомеры — каучуки и резины.

Натуральный каучук — продукт растительного происхождения, содержащийся в млечном соке (латексе) каучуконосных растений, который содержит 98–99% звеньев изопрена, соединенных в положении 1,4-*цис*:



Синтетические каучуки (например, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, изопреновые и т. п.) могут быть переработаны в резину. По области применения их делят на каучуки общего назначения (применяются в производстве шин, резиновой обуви и др.) и каучуки специального назначения, обладающие некоторыми специфическими свойствами (например, масло-, бензо- или морозостойкие).

Технологический процесс, при котором каучук превращается в резину в результате соединения макромолекул поперечными связями (сшивками) в пространственную сетку, называется *вулканизацией* (см. гл. 2). Химическая природа сшивок определяется типом самого процесса сшивания. Однако свойства конечного продукта в большей степени определяются плотностью сшивания (числом сшивок в единице объема) и длиной сшивок.

В эластомерах цепи между сшивками остаются подвижными. При растяжении цепи принимают более вытянутые конформации, поэтому удлинение при разрыве очень велико. Снятие напряжения сопровождается возвращением к начальной конформации, в связи с чем резина мгновенно возвращается в начальное состояние без какой-либо остаточной деформации. В слабо сшитых сетках сегменты цепи между узлами сшивок могут двигаться относительно свободно: при температурах ниже температуры стеклования, полимер ведет себя как реактопласт, выше температуры стеклования — как эластомер.

Полимер с высокой плотностью сшивания является жестким как выше, так и ниже температуры стеклования. Плотность сшивания определяет потребительские свойства материала.

Каучуки редко используют без добавок других химических соединений. Синтетические каучуки — это сложные композиции. Сначала каучук подвергают пластикации — механической деструкции — с целью снижения молекулярной массы и облегчения его переработки. При вулканизации в присутствии сшивающего агента, например серы, происходит превращение «вязкой» резиновой смеси в «упругий» эластомер — резину. Температура стеклования при этом существенно возрастает. С целью снижения температуры стеклования в эластомеры вводят пластификаторы (минеральные масла, технический углерод и др.).

Резины получают из композиций (так называемых резиновых смесей), которые, помимо каучука, содержат вулканизирующие агенты, ускорители вулканизации, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы (главным образом антиоксиданты и фотостабилизаторы), красители и др. Наиболее простые резиновые смеси содержат 5–6 компонентов, сложные — до 20. Выбор типа каучука и компонентов, а также их количественное соотношение в смеси определяется назначением резин.

В зависимости от назначения резины делят на следующие основные группы:

- Резины общего назначения, предназначенные для работы в интервале температур от -50 до 150°C . Они изготавливаются на основе натурального, синтетических изопреновых, бутадиеновых, бутадиен-стирольных, хлоропреновых каучуков.
- Теплостойкие резины, предназначенные для работы в интервале температур 150 – 200°C . Их получают из этилен-пропиленовых каучуков и бутилкаучука.
- Морозостойкие резины, пригодные для эксплуатации при температурах ниже -50°C , основой которых являются стереорегулярные бутадиеновые, кремнийорганические и бутадиен-нитрильные каучуки.
- Масло- и бензостойкие резины, которые получают из бутадиен-нитрильных, полисульфидных, уретановых, хлоропреновых, фторсодержащих каучуков.
- Резины, стойкие к действию агрессивных сред (кислот, щелочей, озона). Их получают на основе бутилкаучука, бутадиен-нитрильных, кремнийорганических, фторсодержащих, хлоропреновых, акрилатных каучуков.
- Электропроводящие резины. Для их получения используют полярные бутадиен-нитрильные каучуки, а также каучуки общего назначения, наполняемые ацетиленовой сажей.
- Диэлектрические (кабельные) резины, которые получают на основе кремнийорганических, изопреновых и других каучуков с неорганическими наполнителями.

Номенклатура резиновых изделий, изготавливаемых на основе синтетических каучуков, насчитывает несколько десятков тысяч. Более половины общего объема потребления каучуков приходится на шинную промышленность. Каучуки применяют также для изготовления обшивки подводных лодок, транспортных лент, приводных ремней, деталей для автомобилей, в производстве резиновой обуви, прорезиненных тканей, изделий санитарии и гигиены, бытовых резиновых изделий в электротехнической промышленности, в токопроводящих полимерных покрытиях, для изоляции кабелей и т. д.

8.3. ПЛЕНКИ

К полимерным пленкам относят обычно сплошные слои полимеров толщиной до 0,2–0,3 мм. Более толстые слои полимерных материалов называют листами или пластинами.

Пленки производят из природных, искусственных и синтетических полимеров.

К первой группе относятся пленки, получаемые из белков, натурального каучука, целлюлозы и некоторых других природных полимеров. Наибольшее распространение в этой группе получили гидратцеллюлозные пленки (целлофан).

Ко второй группе относятся пленки из искусственных полимеров, т. е. продуктов химической модификации природных полимеров: эфирцеллюлозные, гидрохлоридкаучуковые и другие.

Самую большую группу составляют пленки на основе синтетических полимеров. Наибольшее распространение получили полиамидные, поливинилхлоридные, полиимидные, полиолефиновые, полистирольные и полиэтилентерефталатные пленки.

Многообразие видов применяемых пленок определяет разнообразие методов их производства. Метод производства пленки определяется химической природой полимера и назначением готовой пленки. Существует несколько методов получения полимерных пленок, среди которых наибольшее распространение получили экструзия расплава полимера, полив раствора полимера на полированную поверхность, каландрование, электрохимическая полимеризация на подложке и некоторые другие.

Основной объем изготавливаемых в мире полимерных пленок приходится на пленки, получаемые экструзией расплава полимера. Большинство синтетических полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат) перерабатывается в пленки именно этим методом. Для его осуществления используют экструдеры с кольцевой (рукавная пленка) или плоскощелевой (плоская пленка) головкой. Процесс производства рукавной пленки заключается в непрерывном выдавливании расплава полимера через кольцевидную фильеру в виде рукава и последующем его раздуве до необходимых размеров. Пленочный рукав охлаждают с наружной и внутренней сторон воздухом или жидкостью. Таким способом получают пленки шириной от 50 до 24 000 мм, толщиной от 0,005 до 0,5 мм. Плоскощелевой способ позволяет формировать неориентированные (изотропные), а с помощью специальных растягивающих устройств — одноосно или двухосно ориентированные пленки. Этот способ предпочтителен в тех случаях, когда необходимо получить равнотолщинную пленку с высоким качеством поверхности. Этим методом изготавливают как товарную пленку, так и заготовки для последующей ориентации преимущественно из полиэтилена высокой плотности, полипропилена и поливинилхлорида.

Поливом раствора полимера на полированную поверхность получают в основном пленки на основе целлюлозы и ее производных. Технологический процесс заключается в следующем: раствор полимера наносят на какую-либо поверхность, а затем отделяют растворитель от полимера осаждением полимера в осадительной ванне специального состава или его испарением.

Метод каландрования заключается в пропускании расплава полимера через зазор между вращающимися валками. При прохождении полимера через зазоры между валками в нем возникают высокие напряжения, направленные вдоль пленки

(продольная ориентация, или так называемый *каландровый эффект*). Несмотря на высокую температуру, пленка не успевает релаксировать, что обуславливает значительную анизотропию ее свойств. Каландрованием получают главным образом пленки из поливинилхлорида.

В отдельных случаях полимерные пленки можно получить другими методами. Например, пленку из полиэтилентерефталата прессуют без нагревания или вальцуют на холодных вальцах, а затем спекают при высокой температуре в печи.

Одним из новых и перспективных способов получения пленок в настоящее время считается электрохимическая полимеризация мономеров на подложке. Электрохимические полимерные покрытия получают вследствие реакций (со)полимеризации или (со)поликонденсации в результате электрохимического инициирования. Такие покрытия широко используются в лакокрасочной технологии. Методы формирования электрохимических полимерных покрытий непосредственно из мономеров позволяют исключить такие стадии технологического процесса, как синтез олигомеров или полимеров в реакторе, их превращение в вязкотекучее состояние (раствор, расплав), нанесение полученных продуктов на поверхность подложки и высушивание. При образовании электрохимических полимерных покрытий образование пленки происходит на активированной электрохимическим процессом подложке, в частности на поверхности цветных металлов и их сплавов. В настоящее время электрохимические полимерные покрытия получают и на аноде, и на катоде. Основными преимуществами электрохимических полимерных покрытий являются регулирование толщины пленки с помощью плотности тока или потенциала, получение особо тонких пленок, проведение технологического процесса при комнатной температуре и нормальном давлении, невысокие энергетические затраты и пр. Электрохимические полимерные покрытия используются в тех областях техники, где требуется создание на поверхности металла тонкого полимерного покрытия, обладающего специальными свойствами: например, электроизоляционные, термостойкие, биосовместимые и др. пленки.

Наиболее широко полимерные пленки применяются в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов и товаров широкого потребления. Для изготовления упаковочных пленок используют полиэтилен, полипропилен, целлюлозу и ее эфиры, полимеры и сополимеры винилхлорида, полистирол, полиамиды и др. Некоторыми специфическими свойствами обладают упаковочные многослойные материалы типа пленка–пленка, пленка–бумага или пленка–фольга. Широкое распространение получили электроизоляционные пленки на основе полистирола, полиэтилентерефталата, поликарбонатов, полиимидов и полиолефинов, на которые наклеены очень тонкие чешуйки стекла, слюды или асбестовые волокна. В качестве основы кинофотопленок используют ацетилцеллюлозные пленки, на которые наносят светочувствительный слой. Атмосферостойкие прозрачные полимерные пленки из полиэтилена, полиамидов, поливинилхлорида и полиэтилентерефталата широко используют в сельском хозяйстве для изготовления парниковых рам, крыш теплиц, переносных атмосферозащитных покрытий. Гидроизоляционные пленки используют в строительстве при сооружении искусственных водоемов и каналов. ПолярOIDные пленки изготавливают из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы или поливинилового спирта. Они состоят из трех слоев: между двумя полимерными слоями помещен слой определенным образом ориентированных игольчатых кристаллов кислого сульфат-трийодида хинина.

Поляроидные пленки широко применяют в качестве светофильтров для регулирования степени освещенности объектов, для разнообразных способов сигнализации, создания художественных изображений в богатой палитре цветов интерференционной картины и для других целей.

В большинстве случаев полимерные пленки из синтетических полимеров по комплексу физико-механических и химических свойств превосходят пленки из природных и искусственных полимеров, поэтому их производство и потребление непрерывно возрастают.

8.4. ВОЛОКНА

Как и полимеры, волокна называют *натуральными* (хлопок, натуральный шелк и др.) и *химическими*. Химические волокна подразделяют на *искусственные* и *синтетические*. Искусственные волокна получают переработкой природных высокомолекулярных соединений (целлюлозы, хлопка, белка и т. д.), например вискозные, ацетатные, медноаммиачные волокна и др. Синтетические волокна получают из синтетических полимеров, например полиамидные (капрон), полиакрилонитрильные (нитрон), полиэфирные (лавсан), поливинилхлоридные и др.

Химические волокна имеют ряд преимуществ перед натуральными. Во-первых, производство химических волокон требует значительно меньших затрат труда, чем производство натурального волокна. Это обстоятельство значительно влияет на стоимость готовой продукции. Во-вторых, производство химических волокон не зависит от природных, географических и климатических условий, что обуславливает непрерывное повышение объемов производства. Типовой завод штапельного синтетического волокна выпускает до 100 т продукции в сутки. Для получения такого же количества волокна из хлопка надо собрать урожай с 50 тыс. га. А один завод синтетического волокна дает в год столько шерсти, сколько можно получить от 15–20 млн овец. В-третьих, в настоящее время созданы синтетические волокна, превосходящие по многим свойствам (прочности, эластичности, химической стойкости и др.) натуральные волокна. Так, применение корда из химических волокон резко увеличивает срок службы автомобильных и авиационных покрышек. Синтетические волокна не подвержены гниению, поэтому они служат незаменимым материалом для производства рыболовных сетей, канатов и др.

Во всех промышленно развитых странах доля химических волокон в общем объеме производства основных видов текстильного волокна непрерывно увеличивается: в Японии, Италии и ФРГ она составляет около 99%, в Англии — 96%, во Франции — 85%, в США — более 52%. Кроме того, только химические волокна могут обеспечить необходимый рост производства товаров народного потребления, вызываемый увеличением численности населения и расширением его запросов. Специалисты полимерной науки и технологи во многих странах трудятся над созданием новых волокон и улучшением качества уже известных. В результате на международном рынке непрерывно появляются новые виды тканей.

Процесс производства химических волокон включает несколько стадий. Сначала готовят прядильную массу, которую в зависимости от физико-химических свойств исходного полимера получают его растворением в подходящем растворителе или

переводом в расплавленное состояние. Далее идет процесс формования волокна. Раствор или расплав полимера с помощью специального дозирующего устройства подается в фильеру из химически стойкого материала с большим числом (до 25 тыс.) отверстий диаметром 0,04–1,0 мм. При формировании волокна из расплава полимера тонкие струйки расплава из отверстий фильеры попадают в шахту, где они охлаждаются и затвердевают. Если формирование волокна производится из раствора полимера, то возможны два метода: *сухое формование* и *мокрое формование*. В первом случае тонкие струйки раствора полимера из фильеры попадают в обогреваемую шахту, где под действием циркулирующего (обычно противотоком) теплого воздуха растворитель испаряется и струйки затвердевают в волокна. Во втором случае струйки раствора полимера из фильеры попадают в так называемую осадительную ванну, в которой под действием осадителя идет процесс осаждения полимера. Процесс формования волокна ведется под натяжением. Это делается для того, чтобы ориентировать макромолекулы вдоль оси волокна и таким образом повысить его физико-механические характеристики.

Химические волокна изготавливают в виде бесконечной нити, состоящей из многих отдельных волокон или из одного волокна, или же в виде штапельного волокна — коротких отрезков (штапелек) некрученого волокна, длина которых соответствует длине волокна шерсти или хлопка. Штапельное волокно аналогично шерсти или хлопку и служит полупродуктом для получения пряжи. Перед прядением штапельное волокно может быть смешано с шерстью или хлопком.

8.4.1. Искусственные волокна

Наибольшее значение в качестве исходного природного высокомолекулярного соединения для производства искусственного волокна имеет целлюлоза. На основе целлюлозы изготавливают вискозные, ацетатные и медно-аммиачные волокна.

Вискозное волокно. Основным сырьем для получения вискозного волокна является древесная (обычно еловая) целлюлоза. В еловой древесине содержится около 45% целлюлозы. Для получения целлюлозы сухую еловую древесину разваривают со щелочами, растворами сульфита натрия или другими реагентами. Волокнистую целлюлозную массу отделяют от варочной жидкости (в которой остаются примеси), промывают, отбеливают и после вторичной промывки формируют в виде листов картона. Для получения прядильной массы целлюлозу подвергают *мерсеризации* — обработке 18%-ным раствором гидроксида натрия. Целлюлоза набухает и образует с гидроксидом натрия так называемую *щелочную целлюлозу*:



После мерсеризации и отжима щелочной целлюлозы ее измельчают в специальных машинах и подвергают предсозреванию, приводящему к уменьшению степени полимеризации полимера вследствие окислительной деструкции макромолекул. Далее щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом для перевода ее в растворимое соединение. При этом образуется ксантогенат целлюлозы (см. гл. 2). Формуют вискозные волокна мокрым способом. В качестве осадителя используют серную кис-

лоту, которая полностью омыляет ксантогенат целлюлозы и нейтрализует гидроксид натрия.

Ацетатное волокно. Исходным сырьем для получения ацетатного волокна служит ацетат целлюлозы, который получают ацетилизированием целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии уксусной кислоты в качестве растворителя и серной кислоты в качестве катализатора.

На первой стадии ацетилирования целлюлозы образуется *триацетат целлюлозы* $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$ (ТАЦ), который далее частичным омылением превращается в так называемый *вторичный ацетат* (ДАЦ), содержащий около 50% связанной уксусной кислоты. Для приготовления прядильной массы ацетат целлюлозы растворяют в смеси ацетона (95%) с этиловым спиртом (5%). Формование ацетатного волокна из раствора проводится сухим методом.

Медно-аммиачное волокно. Медно-аммиачное волокно, как и вискозное, представляет собой регенерированную целлюлозу. Способ получения этого волокна основан на растворимости целлюлозы в аммиачном растворе окиси меди, в котором медь находится в виде комплексного соединения $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Этот способ экономически менее выгоден по сравнению с описанными выше.

8.4.2. Синтетические волокна

К настоящему времени химиками предложено около тысячи различных типов синтетических волокон. Однако только некоторые из них производятся промышленностью в крупных масштабах. Наибольшее значение имеют четыре типа волокон: полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные и поливинилхлоридные.

Полиамидные волокна. Полиамидные волокна, во многих отношениях превосходящие по качеству все природные и искусственные волокна, завоевывают все большее и большее признание. К наиболее распространенным полиамидным волокнам, выпускаемым промышленностью, относится *капрон* (полиамид-6) и *нейлон* (полиамид-66).

Капрон — полиамидное волокно, получаемое из поликапроамида, образующегося при полимеризации капролактама (лактама ϵ -аминокапроновой кислоты). Формование волокна капрон осуществляют из расплава. Волокно капрон по внешнему виду напоминает натуральный шелк; по прочности оно значительно превосходит его, но несколько менее гигроскопично. Это волокно находит широкое применение для изготовления высокопрочного корда, тканей, чулочных и трикотажных изделий, канатов, сетей и др.

Волокно нейлон (анид) получают из полиамида — продукта поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.

В последнее время создано новое полиамидное волокно *энант*, имеющее большую эластичность, прочность и светостойкость. Энант получают гомополиконденсацией ω -аминоэнантовой кислоты.

Полиэфирные волокна. Наиболее распространено волокно, получаемое из полиэтилентерефталата (*лавсан*). Формуют лавсан из расплава. Волокно лавсан очень прочно, тепло- и светостойко, устойчиво к атмосферным воздействиям, к действию химических веществ, к истиранию. По внешнему виду и ряду свойств ткань из лавсана похожа на шерстяную, но превосходит ее по носкости и значительно меньше сминается. Волокно лавсан добавляют к шерсти для изготовления высококачественных немнущихся трикотажных изделий. Лавсан применяют также для изготовления транспортных лент, приводных ремней, парусов и пр.

Полиакрилонитрильные волокна, выпускаемые в различных странах под названием *нитрон* (СССР и РФ), *орлон* (США), *куртель* (Англия), *кашмилон* (Япония) и др., формуют только из растворов сухим или мокрым способом. По своим механическим свойствам полиакрилонитрильные волокна очень близки к шерсти, превосходя в этом отношении все остальные химические волокна. Они устойчивы к действию кислот и щелочей средних концентраций, бензина, ацетона, четыреххлористого углерода и др. Полиакрилонитрильные волокна применяют для изготовления верхнего трикотажа, ковров, брезентов, обивочных и фильтровальных тканей и др.

Поливинилхлоридные волокна, выпускаемые в различных странах под названием *ПВХ-волокно* (СССР и РФ), *ровиль* (Франция), *мовиль* (Италия), *тевирон* (Япония) и др., формуют в основном из растворов в диметилформамиде сухим или мокрым способом. Они обладают высокой химической стойкостью, низкой тепло- и электропроводностью, негорючи, устойчивы к действию микроорганизмов. Поливинилхлоридные волокна применяют для производства фильтровальных и негорючих драпировочных тканей, спецодежды, технического войлока, теплоизоляционных материалов, лечебного белья и др. Дешевизна исходного полимера, разработанные в последние годы экономичные и безопасные методы формования обуславливают постоянное увеличение как абсолютного объема производства поливинилхлоридных волокон, так и их доли в общем выпуске синтетических волокон.

8.5. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Многие материалы и изделия, о которых говорилось выше, проходят стадию приготовления раствора полимера.

Особого внимания заслуживает вопрос об использовании растворов полимеров в медицине. Наиболее широко применяются водорастворимые высокомолекулярные вещества в качестве крове- и плазмозаменителей. Введенные в кровяное русло кровезамещающие водные растворы полимеров предназначены временно исполнять роль крови как своеобразного «жидкого органа». Растворы полимеров-кровезаменителей должны удовлетворять ряду требований: нетоксичность, изотоничность, удерживаемость какое-то время в кровеносном русле с последующим выделением из организма, термическая устойчивость при стерилизации.

Для получения кровезаменителей противошокового действия используют декстран, поливинилпирролидон и желатину. Из них получают следующие препараты: *полиглюкин* – 6%-ный солевой раствор частично гидролизованного нативного декстра-

на; *гемовинил* — 3,5%-ный солевой раствор поливинилпирролидона; *желатиноль* — 8%-ный раствор частично гидролизованной желатины и др.

В качестве кровезаменителей для дезинтоксикации используют *гемодез* — 6%-ный раствор низкомолекулярного поливинилпирролидона; раствор поливинилового спирта; *реополиглюкин* — раствор низкомолекулярных фракций гидролизата декстрана.

Все кровезаменители готовят на физиологическом растворе с доведением pH до 5–7. В качестве других компонентов кровезаменителей, приближающих их по свойствам к крови и обуславливающих дополнительный лечебный эффект, применяют глюкозу, лактат натрия, соли натрия, калия, кальция, магния и др.

В качестве кровезаменителей испытываются также препараты на основе гидроксиэтилкрахмала, метилцеллюлозы, сополимеров окиси этилена с окисью пропилена, гуммиарабика, пектинов и др. Проводятся исследования по синтезу полимерных кровезаменителей, которые обладали бы также способностью к переносу кислорода и углекислого газа, функциями лечебных препаратов направленного действия.

Растворы полимеров широко используются также в качестве различных лакокрасочных покрытий. Полимерные лакокрасочные покрытия — покрытия, которые образуются в результате пленкообразования лакокрасочных материалов, нанесенных на поверхность изделий, зданий и сооружений для защиты их от разрушения под действием внешней среды и приданию поверхности изделий требуемого внешнего вида. Лакокрасочные покрытия применяют во всех отраслях народного хозяйства и в быту. Лакокрасочные покрытия используют для получения защитных и декоративных покрытий по металлу, дереву, пластмассам. По масштабам использования они значительно превосходят металлические, стеклоэмалевые и другие покрытия, несмотря на то что уступают этим видам покрытий по ряду физико-механических показателей, например твердости, абразивостойкости и др. По стойкости в различных условиях эксплуатации различают атмосферостойкие (перхлорвиниловые, нитроцеллюлозные, алкидные и др.), бензо- и маслостойкие (мочевино-формальдегидные, алкидно-стирольные, нитроцеллюлозные и др.), водостойкие (алкидные, фенольные и др.), термостойкие (меламино-алкидные, алкидные и др.) лакокрасочные покрытия. Существуют покрытия специального назначения. Например, лакокрасочные покрытия, противодействующие обрастанию морскими организмами (дивинилацетиленовые или эпоксидные эмали, содержащие оксиды меди, ртути, цинка, олова, мышьяка и др.), применяют для покрытия подводных лодок и объектов, эксплуатируемых в теплых морях. Флуоресцентные и фосфоресцентные (акриловые или поливинилацетатные лаки и эмали, содержащие люминофоры) лакокрасочные покрытия наносят на различные предохранительные и указательные знаки для затемненных помещений, на противопожарное оборудование, на карты и шкалы приборов, на дорожные знаки, ограничительные полосы взлетных дорожек аэродромов, крылья и фюзеляжи самолетов, для оформления реклам и витрин и пр. Лакокрасочные покрытия, регулирующие температуру (метилсилоксановые или мочевино-формальдегидные смолы, содержащие белые пигменты на основе оксида или сульфида цинка высокой чистоты), применяют для поддержания необходимой температуры объектов, подвергающихся действию солнечной радиации и других источников тепла, например, в космической технике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для моделирования конформаций макромолекул на протяжении всего курса мы проводили деление полимерной цепи на отрезки: сегменты Куна (учет жесткости), фрагменты (по объему ячейки решетки Флори—Хаггинса), блобы (учет дальнего действия) и т. д. Подобные процедуры представляют собой примеры масштабных (скейлинговых) преобразований.

Наиболее впечатляющие результаты в изучении конформаций макромолекул были получены методом ренормгрупповых скейлинговых преобразований. Математический аппарат этих операций очень сложен и, естественно, не может быть включен в начальный курс полимерной теории. Однако представление о некоторых общих идеях этого подхода может оказаться полезным на заключительной стадии общего курса в качестве базы для дальнейшего изучения полимерных систем.

Эти общие идеи должны быть приняты во внимание на любой стадии изучения полимеров.

Исследование очень многих систем (однокомпонентной — жидкость—газ, смесей жидкостей, магнетиков, сверхпроводников и др.) проводится методами теории поля, в частности наиболее простым вариантом — методом теории среднего поля, на основе которого в пятой главе были получены уравнения состояния систем: полимер + низкомолекулярная жидкость, смесь двух низкомолекулярных жидкостей, смесь двух полимеров.

Основной величиной описания систем методами теории поля является параметр порядка, в качестве которого принимается плотность вещества (однокомпонентная система), концентрация одного из компонентов (смеси), намагниченность (магнетики) и др. Был разработан математический аппарат теории среднего поля (Л. Д. Ландау, В. Л. Гинзбург и др.), с применением которого было получено одно и то же уравнение состояния для очень разных систем (принцип универсальности).

Уравнение состояния записывается либо в терминах потенциала Гиббса, либо гамильтониана H (суммы всех видов энергии системы), который в статфизике имеет такое же ключевое значение, как потенциал Гиббса в термодинамике. Гамильтониан полностью определяет систему, так как из выражения для H по стандартным формулам рассчитываются все функции, определяемые в эксперименте.

Вариант теории среднего поля, о котором идет речь, имеет существенные ограничения в описании критического состояния систем, когда амплитуда флуктуаций параметра порядка имеет величину, сравнимую со значением самого параметра порядка. В критической области (к примеру, в области чуть выше бинодальной кривой

на рис. 5.26 или ниже бинадальной кривой на рис. 5.29) гамильтониан системы имеет такое сложное выражение, которое не позволяет получить из него функции системы, определяемые экспериментально.

Прорыв в этой области теории был сделан Кеннетом Вильсоном (Нобелевская премия по физике за 1982 г.), который предложил метод ренормализационных преобразований исходного гамильтониана H_0 .

Идея этих преобразований заключается в том, что находится математическая операция, преобразующая гамильтониан H_0 в гамильтониан H_1

$$H_1 = \tau(H_0),$$

который в результате этого утрачивает более тонкие детали структуры системы. Следующий этап

$$H_2 = \tau(H_1)$$

приводит к еще более укрупненной картине морфологии системы и т. д. Преобразование

$$H_n = \tau(H_{n-1})$$

проводится до тех пор, пока система не достигнет неподвижной точки, в которой преобразование

$$H^* = \tau(H^*)$$

не дает новой картины структуры. Конечный гамильтониан H^* оказывается уже настолько простым, что из него стандартными методами статфизики можно получить выражения для экспериментально определяемых функций. С другой стороны, гамильтониан H^* сохраняет основные черты системы, в том числе и те, которые обусловлены большими флуктуациями параметра порядка.

Самый важный момент заключается в том, что экспериментальные величины, как правило, не чувствительны к тонким деталям структуры, а зависят главным образом от структурно-укрупненной морфологии.

Наглядно это показано на странице 444 данной книги. Фотографии авторов в верхней части обложки можно уподобить гамильтониану H_0 двух систем, которые, как можно видеть, заметно отличаются друг от друга. Результат некоего эксперимента можно связать с показанием фотоэкспонетра, направленного поочередно на два эти объекта. Стрелка экспонетра отклоняется на величину, характерную укрупненной картине светотеней и не показывает отличий, присущих исходным картинам с H_0 . Ренормпреобразование приводит в соответствие результаты теоретико-модельных расчетов с экспериментальными, в чем и заключается выдающееся достижение такого подхода.

Оказалось, что структура (конформация) макромолекулярного клубка в растворе практически во всей области диаграммы состояния формально удовлетворяет универсальному условию существования критической области: амплитуда флуктуаций параметра порядка (в данном случае — локальная концентрация сегментов Куна) сопоставима по порядку величины со средней концентрацией сегментов в молекулярном клубке (П. де Женн). Из этого следует, что для изучения свойств среднестатистических конформаций макромолекул можно применять методы теории поля, хорошо

разработанные для критического состояния других систем (в частности, для магнетиков), в том числе и метод ренормгрупповых преобразований.

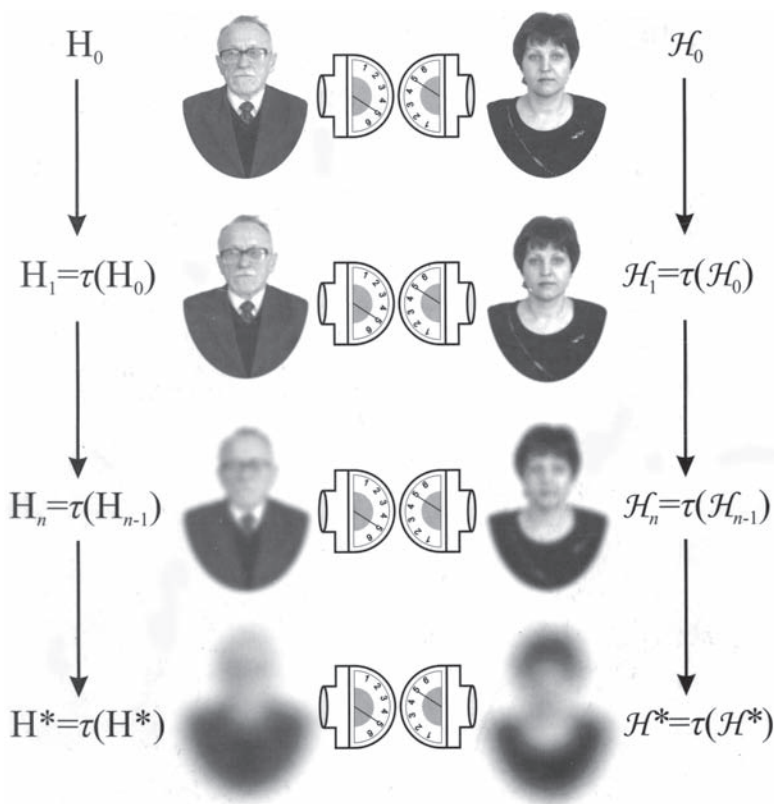
Реализация этой возможности открыла целый ряд впечатляющих эффектов для широкой области температур и концентраций в системе П + НЖ и для других полимерных систем. В частности, поле диаграммы состояния выше критической точки (см. рис. 5.26) подразделяется на области с разным режимом конформационного состояния макромолекул. Обнаружен особый характер изменения концентрации сегментов внутри клубка и ряд других свойств макромолекул.

И здесь тоже очень важно отдавать отчет в том, что конформационные свойства молекулярного клубка обусловлены укрупненной структурой клубка и не зависят от мелких деталей на уровне двух-трех мономерных звеньев.

В этом и состоит основная руководящая идея результатов ренормгрупповых преобразований, которую следует иметь в виду при изучении полимерных систем на любом уровне познания.

В заключение мы призываем читателя к дальнейшему изучению замечательных свойств полимерного мира и желаем ему в этом

БОЛЬШИХ УСПЕХОВ!



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
2. *Говарикер В. Р., Висванатхан Н. В., Шридхар Дж.* Полимеры / Пер. с англ. М.: Наука, 1990.
3. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Физика в мире полимеров. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры. Библиотечка «Квант», вып. 74, 1989.
4. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
5. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1982.
6. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1998.
7. *Киреев В. В.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1992.
8. *Кленин В. И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995.
9. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977.
10. *Кулезнев В. Н., Шершнев В. А.* Химия и физика полимеров. М.: Высш. шк., 1988.
11. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971.
12. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1974.
13. *Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
14. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1985.
15. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1–2 / Пер. с англ. М.: Мир, 1983.
16. *Семчиков Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: ИЦ «Академия», 2003.
17. *Франк-Каменецкий М. Д.* Самая главная молекула. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры. Библиотечка «Квант», вып. 25, 1988.
18. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
19. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1; 1974. Т. 2; 1977. Т. 3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ В ПОДПИСЯХ К РИСУНКАМ

1. *Rempp P., Merrill E.W.* Polymer Synthesis. 2nd ed. Hüthig and Wepf Verlag Basel: Heidelberg, New York. 1991.
2. *Губанов В. А., Бретцке Е. Б., Рязанова Р. М., Долгопольский И. М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 8. С. 1843.
3. *Conix A., Smets G.* // J. Polym. Sci. 1953. V. 10. P. 525.
4. *Schulz G., Harborth G.* // Makromol. Chem. 1947. Bd. 1. S. 106.
5. *Манжай В. Н., Сарычева Г. А., Березина Е. М.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45, № 2. С. 363.
6. *Kern W., Braun D.* // Makromol. Chem. 1958. Bd. 27. S. 23.
7. *Shultz G. V.* // Ber. 1947. Bd. 80. S. 232.
8. *Roha M.* // Advances in Polym. Sci. 1960. V. 1. P. 532. ИЛИ: Введение в химию полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1971.
9. *Edelmann K.* Lehrbuch der Kolloidchemie. Band 2. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1964.
10. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П.* Кинетика радикальной полимеризации винильных мономеров / Пер. с англ. М.: Иностр. лит-ра, 1961.
11. *Говарикер В. Р., Висванатхан Н. В., Шридхер Дж.* Полимеры / Пер. с англ. М., Наука, 1990.
12. *Hayashi H., Hamada F., Nakajima A.* // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 543.
13. *Qian J. W., Rudin A.* // Eur. Polym. J. 1992. V. 28, № 7. P. 725.
14. *Tomba H.* Polymer solutions. New York, London. 1956.
15. *Dobashi T., Nakata M., Kaneko M.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72, № 12. P. 6692.
16. *Siow K. S., Delmas G., Patterson D.* // Macromolecules. 1972. V. 5, № 1. P. 29.
17. *Malcolm G. N., Rowlinson J. S.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 921.
18. *Shibatani K., Oyanagi Y.* // Kobunshi Kagaku. 1971. V. 28, № 312. P. 361.
19. *Klenin V. J., Klenina O. V., Shvartsburd B. I., Frenkel S. Ya.* // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1974. № 44. P. 131.
20. *Nierlich M., Cotton J. P., Farnoux B.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69, № 4. P. 1379.
21. *Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, № 12. P. 5971.
22. *Sanchez I. C.* // Macromolecules. 1984. V. 17, № 4. P. 967.

23. Рамазанов К. Р., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И., Подольский А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 12. С. 2638.
24. Sadron S., Gallot B. // Makromol. Chem. 1973. Bd. 164. S. 301.
25. Колниболотчук Н. К., Кленин В. И., Солонина Н. А., Бутова С. А., Колпакова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36, № 12. С. 2063.
26. Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schoffeleers H. M. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 39, № 1–2. P. 1.
27. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234, № 1. P. 73.
28. Warner M., Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73, № 12. P. 6327.
29. Kilian H. G., Halboth H., Jenckel E. // Kolloid-Zeitschrift. 1960. Bd. 172, H. 2. S. 166.
30. Daubeney R. de P., Bunn C. W., Brown C. J. // Proc. Roy. Soc. (London). A. 1954. V. 286. P. 531.
31. Inoe M. J. // J. Polym. Sci. 1961. V. 53. P. 753.
32. Keith H. D., Padden F. J., Jr. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 1270.
33. Maggil J. H. // Polymer. 1962. V. 3. P. 635.
34. Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11, № 10. С. 2129.
35. Lin L., Argon A. S. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29, № 2. P. 294.
36. Schultz J. M. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24, № 10. P. 770.
37. Price F. P. Growth and Perfection of Crystals. New York. 1958. P. 466.
38. Bennedahl N., Wood L. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 193.
39. Hoffman J. D., Weeks J. J. // J. Research Natl. Bur. Standards. A. 1962. V. 66. P. 13.
40. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Пер. с англ. Л.: Химия, 1968.
41. Boon J., Azcue J. M. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 885.
42. Mandelkern L. // Rubber Chem. Techn. 1959. V. 32. P. 1392.
43. Roberts D. E., Mandelkern L. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 781.
44. Flory P. J., Mandelkern L., Hall H. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 2532.
45. Крайдл Н. Исследование природы стекла // Наука и человечество. 1973. С. 315.
46. Кобеко П. П. Аморфные вещества: физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
47. James H. M., Guth E. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 455.
48. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры. Библиотечка «Квант», вып. 74, 1989.
49. Hirotsu S. // Phase Transition. 1994. V. 47, № 3/4. P. 183.
50. Katayama S., Ohata A. // Macromolecules. 1985. V. 18, № 12. P. 2781.
51. Hirokawa Y., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81, № 12. P. 6379.
52. Аржаков М. С. Обобщенное описание механических и релаксационных свойств полимерного стекла: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2003.
53. Аржаков М. С., Луковкин Г. М., Аржаков С. А. // Докл. РАН. 2000. Т. 371, № 4. С. 484.
54. Brodnyan J. G., Gaskins F. H., Philippoff W. // Trans. Soc. Rheol. 1957. V. 1. P. 109.

55. Kataoka T., Ueda S. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3, № 8. P. 2947.
56. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
57. Байрон Берд Р., Чарлз Ф. Кертисс. Удивительные полимерные жидкости / Пер. с англ. // Физика за рубежом. Сер. А. М.: Мир, 1986. С. 29.
58. Повх И. Л., Ступин А. Б. // Инж.-физ. журн. 1972. Т. 22, № 1. С. 59.
59. Кобец Т. Ф., Матюхов А. П. // Инж.-физ. журн. 1973. Т. 25, № 6. С. 1039.
60. Малкин А. Я., Несын Г. В., Манжай В. Н., Илюшников А. В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42, № 2. С. 377.
61. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П., Королькова О. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Семенов О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16, № 1. С. 2052.
62. Корнфельд М. О., Рывкин М. М. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9, вып. 5. С. 595.
63. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. // Журн. техн. физики. 1939. Т. 9, вып. 14. С. 1249.
64. Корнфельд М., Позняк В. // Журн. техн. физики. 1939. Т. 9, вып. 4. С. 275.
65. Xu Tung, Bin Y., Kurasu H., Matsuo M. // Colloid Polym. Sci. 2003. V. 281, № 7. P. 624.
66. Kim H. G., Mandelkern L. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 181.
67. Баранов В. Г., Гаспарян К. А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11, № 11. С. 809.
68. Fritzsche A. K., Price F. P. // Polym. Eng. Sci. 1974. V. 14, № 6. P. 401.
69. Pennings A. J., van der Mark J. V. A. A., Kiel A. M. // Kolloid-Zeitschrift u. Z. für Polymere. 1970. Bd. 237, H. 2. S. 336.
70. Rangel-Nafaile C., Metzner A. B., Wissbrun K. F. // Macromolecules. 1984. V. 17, № 6. P. 1187.
71. Регель В. Р., Слуцкер А. И. Долговечность // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 754.
72. Halboth H., Rehage G. // Angew. Makromolek. Chem. 1974. Bd. 38. S. 111.
73. Packter A., Nerurkar M. S. // Europ. Polymer J. 1968. V. 4. P. 685.
74. Кленин В. И., Узун Н. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15, № 8. С. 601.
75. Кленин В. И., Кленина О. В., Колчанов В. А., Шварцбург Б. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16, № 10. С. 2351.
76. Кленина О. В. Термодинамическая природа нестабильности водных растворов поливинилового спирта: Дис. . . канд. физ.-мат. наук. Л., ИВС АН СССР, 1977.
77. Кленин В. И., Кленина О. В. // Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. С. 37.
78. Кленин В. И., Федусенко И. В., Клохтина Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 10. С. 1754.
79. Кленин В. И., Федусенко И. В., Клохтина Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 12. С. 2054.
80. Кленин В. И., Перовский Э. В., Федусенко И. В., Максименко Б. Н., Клохтина Ю. И. // Перспективные направления развития электронного приборостроения. Саратов, 2003. С. 298.

81. Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 9. С. 1591.
82. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А., Иванюта Ю.Ф., Панина Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 3. С. 636.
83. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 10. С. 2076.
84. Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Солонина Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35, № 4. С. 201.
85. Кленин В.И., Денисова Г.П., Лютая Е.Н. // Хим. волокна. 1971. № 1. С. 58.
86. Кленин В.И., Денисова Г.П., Лютая Е.Н., Милевская Р.А., Косимцева Л.В. // Хим. волокна. 1972. № 2. С. 36.
87. Klenin V.I., Denisova G.P., Lyutaya E.N., Milevskaya R.A., Kosimtseva L.V. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1973. № 42. P. 965.
88. Клемина О.В., Прозорова М.Ю., Кленин В.И., Аксельрод Г.З. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 2. С. 292.
89. Strazielle C. // Makromolek. Chem. 1968. Bd. 119. S. 50.
90. Макагон Б.П., Бондаренко Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 3. С. 563.
91. Кленин В.И., Федусенко И.В. Фазовый анализ системы полиакриламид-вода. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006.
92. Кудин А.М., Баренблатт Г.И., Калашников В.Н., Власов С.А., Белоконь В.С. // Инж.-физ. журн. 1973. Т. 25, № 6. С. 1090.
93. Борисова Т.И. Диэлектрические свойства // Энциклопедия полимеров: В т. 1, с. 748. М.: Сов. энцикл., 1972.
94. Гаврильяк С., Негами С. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. С. 118.
95. Хаггис Дж., Мухи Д., Мюир А., Робертс К., Уокер П. Введение в молекулярную биологию / Пер. с англ. М.: Мир, 1967.
96. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Структура кристаллов / Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979.
97. Бреслер С.Е. Молекулярная биология. Л.: Наука, 1973.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ В ПОДПИСЯХ К ТАБЛИЦАМ

1. *Joshi R.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. P. 330.
2. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
3. Polymer Handbook / Ed. I. Brandrup, E.H. Immergut. N. Y.: Wiley, 1975.
4. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: ИЦ «Академия», 2003.
5. *Okamura S., Kanoh N., Higashimura T.* // Makromol. Chem. 1961. Bd. 47. S. 9.
6. *Pepper D., Reilly P.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. P. 639.
7. *Longworth W., Plesch P.* Symp. Uber Makromoleküle, Wiesbaden, 1959. III. A 11.
8. Введение в химию полимеров / Пер. с англ. М.: Мир, 1971.
9. *Geacintov C., Smid J., Szwarc M.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1253.
10. *Szwarc M., Smid J.* Progress in Reaction Kinetics, 2. Pergamon Press. 1964. P. 219.
11. *Morton M., Fetters L.* // J. Polym. Sci. A2. 1964. P. 3311.
12. *Morton M., Fetters L., Bostick E.* // J. Polym. Sci. C1. 1963. P. 311.
13. *Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж.* Полимеры / Пер. с англ. М.: Наука, 1990.
14. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
15. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы / Пер. с англ. Л.: Химия, 1968.
16. *Miller R.L., Nielsen L.E.* Crystallographic data for various polymers // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. P. 391.
17. *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. Т. 1, гл. IV, 1965.
18. *Wood L.A.* // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 319.

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения — химические соединения, молекулы которых (*макромолекулы*) состоят из большого числа повторяющихся атомных группировок (мономеров), соединенных химическими связями.

Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из одинаковых повторяющихся звеньев одного и того же состава и строения, называют *гомополимерами*, или просто *полимерами*. Для таких макромолекул принято следующее написание:



где *M* — элементарное (составное) повторяющееся звено цепи; *n* — число этих звеньев в макромолекуле, или *степень полимеризации*.

Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся звеньев различного химического состава и строения, называют *сополимерами*.

Физические свойства полимергомолога с низкой степенью полимеризации (*n* = = 10–15) отличаются от свойств соседних с ним полимергомологов, поэтому полимергомолог можно выделить как молекулярно-однородное вещество. Такие вещества называют *олигомерами*.

А.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

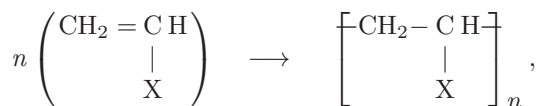
К полимерам относят широкий круг соединений с высокой молекулярной массой, существенно различающихся по химическому составу, строению макромолекул, а материалы и изделия из них отличаются по физико-механическим, реологическим и эксплуатационным свойствам материалов и изделий. Поэтому существует ряд классификаций полимеров.

А.1.1. Классификация по способу синтеза полимеров (или по происхождению)

Полимеры, синтезированные из низкомолекулярных веществ (мономеров), называют *синтетическими*. К *природным* полимерам относят шерсть, хлопок, натуральные каучук и шелк. В результате химической или физико-химической модификации природных полимеров получают *искусственные* полимеры.

Полимеризационными называют полимеры, образующиеся из мономеров без изменения химического состава и выделения побочных низкомолекулярных продуктов.

Например, полимеризация виниловых мономеров



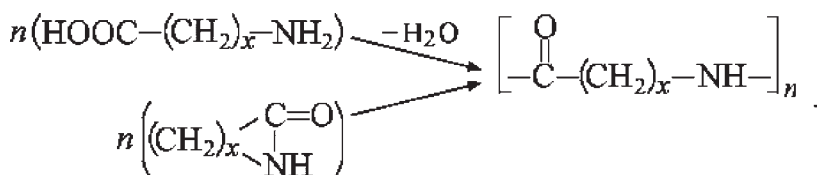
где в качестве бокового заместителя X могут быть галогены, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{OSOCN}_3$ и др.

Поликонденсационными называют полимеры, которые образуются из полифункциональных мономеров различного строения и состава по реакциям конденсации, протекающим с выделением низкомолекулярного продукта, например воды, спиртов, аминов, галогеноводородов и т. п. Наиболее типичные реакции поликонденсации представлены в первой главе.

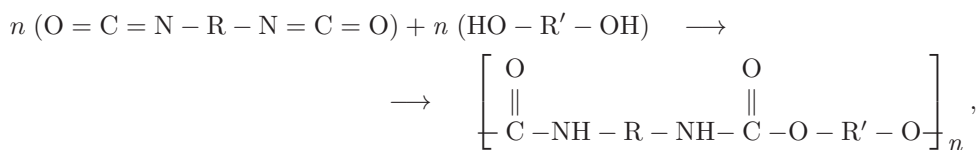
Многие природные полимеры, такие как целлюлоза, крахмал, натуральный шелк, нуклеиновые кислоты и др., относятся также и к поликонденсационным, поскольку они могут быть синтезированы по реальным или гипотетическим реакциям поликонденсации.

Классификация, основанная на способах синтеза, не позволяет провести полную систематизацию полимеров.

Так, например, некоторые классы полимеров можно синтезировать реакциями как полимеризации, так и поликонденсации. Некоторые полиамиды получают в результате реакции поликонденсации, а также полимеризацией соответствующего циклического лактама:



Полиуретаны, например, получают взаимодействием диизоцианатов и дигидроксисоединений:



где R, R' — алкильные радикалы.

В результате этой реакции выделения побочного низкомолекулярного продукта не происходит, состав смеси мономеров соответствует составу образующегося полимера, хотя по строению элементарного звена и по специфике реакции образования полимер является типично поликонденсационным.

Можно привести еще примеры, когда возникает вопрос: к какому типу следует отнести данный полимер: полимеризационному или поликонденсационному?

В этой связи вводят уточнение: полимер считают конденсационным, если

- при его образовании выделяется низкомолекулярный побочный продукт;
- в составном повторяющемся звене содержатся функциональные группы;
- в составном повторяющемся звене отсутствуют атомы, содержащиеся в мономере (гипотетическом), который может быть продуктом деструкции полимера.

А.1.2. Классификация полимеров по химическому составу

В основу настоящей классификации положено химическое строение повторяющегося звена макромолекулы. Все полимеры делятся на две группы.

1. *Гомоцепные* — полимеры, основные цепи которых состоят из одинаковых атомов, например углерода, серы, фосфора. Если основная цепь макромолекулы построена только из атомов углерода, то такие полимеры называются *карбоцепными*.

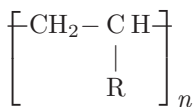
2. *Гетероцепные* — полимеры, основные цепи которых содержат два и более различных элемента, например полиамиды (содержат С и N), полиэфиры (С и O), полисилоксаны (Si и O) и др.

Дальнейшее деление внутри каждой из этих больших групп полимеров проводят обычно в соответствии со строением исходных мономеров, наличием тех или иных атомов или групп атомов в основных или боковых цепях.

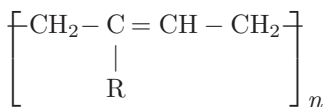
Карбоцепные полимеры по строению основной цепи подразделяют на:

полимеры алифатического ряда:

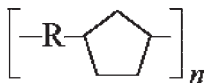
насыщенные



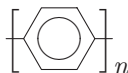
ненасыщенные



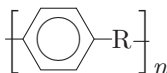
полимеры алициклического ряда



полимеры ароматического ряда



полимеры жирноароматического ряда



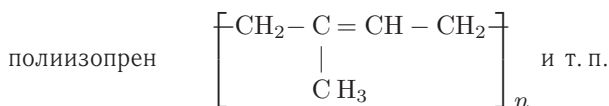
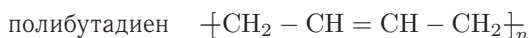
К насыщенным алифатическим карбоцепным полимерам, называемым *полиолефинами*, относят, например:





и т. п.

К ненасыщенным карбоцепным полимерам, называемым *полидиенами*, относят, например:

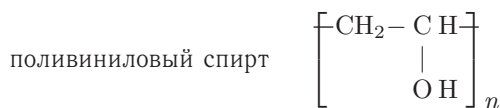


Замещенные полиолефины и полидиены классифицируют по типу функциональных боковых заместителей. Если атомы водорода замещены на атомы галогена, то эти соединения относят к группе полимеров *галогенопроизводных* предельных и непредельных углеводородов, например:



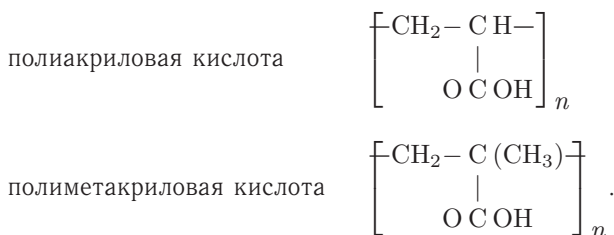
и т. п.

Если атомы водорода замещены гидроксильными группами, то полимер относят к *полиспиртам*:

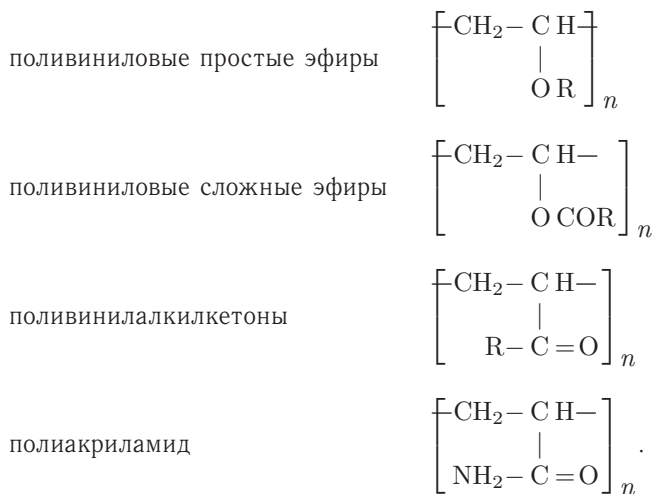


и т. п.

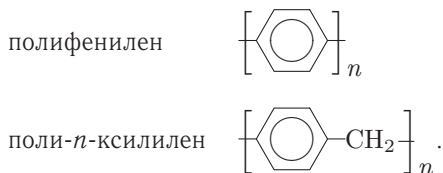
Если атомы водорода замещены карбоксильными группами, то полимер относят к *поликислотам*:



Если атомы водорода замещены карбонильными, простыми эфирными, сложно-эфирными, аминогруппами и др., то такие полимеры соответственно относят к *полиальдегидам* или *поликетонам*, *простым* или *сложным полиэфирам*, *полиамидам* и т.д.:



Примеры полимеров ароматического и жирноароматического рядов:



Гетероцепные полимеры делят на два подкласса: *карбогетероцепные* и *элементогетероцепные*.

К карбогетероцепным относят полимеры, основная цепь которых, кроме атома углерода, содержит атомы кислорода, азота, серы, фосфора, т.е. атомы элементов, обычно входящих в состав природных органических соединений. Карбогетероцепные полимеры классифицируют по тем функциональным группам в элементарных звеньях, которые участвуют в построении основной цепи макромолекул:

простые полиэфиры $\text{--[R-O-R']}_n\text{--}$,

сложные полиэфиры $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{--C--R--C--O--R'-O--} \end{array} \right]_n$,

полиамиды $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{--C--R--C--NH--R'-NH--} \end{array} \right]_n$,

полиимиды $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{--N--C--R--C--N--R'--} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$,

полиуретаны $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{--O--R--O--C--NH--R'-NH--C--} \end{array} \right]_n$,

полимочевины $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{--NH--R--NH--C--NH--R'-NH--C--} \end{array} \right]_n$,

полисульфиды $\text{--[R-(S)-R'-(S)-]}_n\text{--}$,

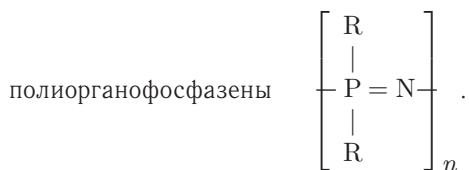
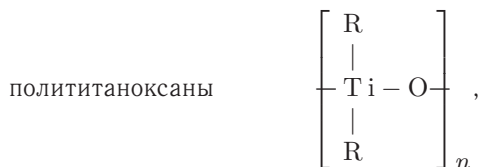
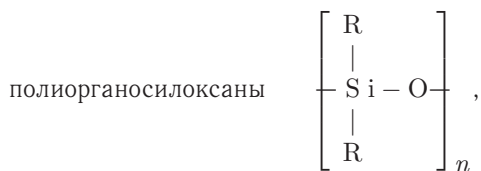
полисульфоны $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{--R--S--R'-S--} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$,

полифосфаты $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--R--P--O--} \\ | \\ \text{O--R'} \end{array} \right]_n$.

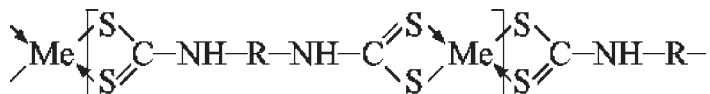
Пунктирной линией выделена группировка, характерная для данного класса полимеров.

К элементогетероцепным относят полимеры, основная цепь которых состоит из атомов кремния, бора, алюминия, титана, никеля и других элементов, не входящих в

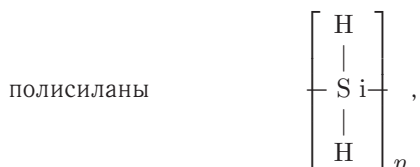
состав природных органических соединений, а также какого-либо гетероатома, чаще всего атома кислорода. Например:

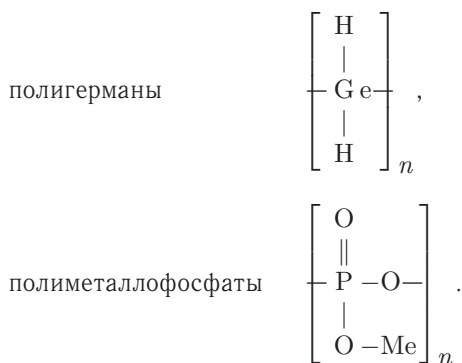


Элементогетероцепные полимеры, основная цепь которых построена из звеньев, представляющих собой хелатные внутримолекулярные циклы, называют *координационными* (хелатными, клешневидными). Хелатный цикл образует ион металла (Zn, Ni, Cd, Pt, Cu, Fe) и органические лиганды, между которыми имеется донорно-акцепторная связь. Например:



К *неорганическим* относят полимеры, не содержащие атомов углерода в основной цепи, например:





А.1.3. Классификация полимеров по строению макромолекул

Когда звенья макромолекул соединены различным образом, говорят о структурных типах макромолекул (см. рис. 1).

Линейные: однотожные, циклоцепные.

Линейные двухтяжные: лестничные, полулестничные.

Макроциклические.

Разветвленные: статистические, гребнеобразные, звездообразные.

Сетчатые: плоскостные (паркетные), пространственные (трехмерные).

Дендримеры.

Линейные полимеры

Макромолекулы линейных полимеров не имеют многозвенных ответвлений от основной цепи, но могут содержать замещающие группы.

Важным понятием химии и физики полимеров является конфигурация составного повторяющегося звена. Это понятие связано с пространственным расположением образующих его атомов и радикалов.

В особых условиях синтеза линейных полимеров (ионно-координационная полимеризация) удается достигнуть не только полной идентичности состава звеньев и их взаимного соединения, но и определенного пространственного расположения всех замещающих групп. Такие линейные полимеры названы *стереорегулярными*. Стереорегулярные полимеры одного и того же состава, но разных изомерных форм отличаются поведением в химических реакциях, структурой, физико-механическими свойствами изделий из них. Различают изотактические и синдиотактические стереорегулярные полимеры.

В *изотактических* полимерах все заместители находятся по одну сторону от воображаемой плоскости макромолекулы. Порядок расположения этих групп в элементарных звеньях одинаков при каждом втором атоме углерода.

В *синдиотактических* полимерах заместители расположены по разные стороны от воображаемой плоскости основной цепи в строго регулярной последовательности.

Полимеры, у которых заместители расположены в пространстве нерегулярно, называют *атактическими* (см. рис. 2).

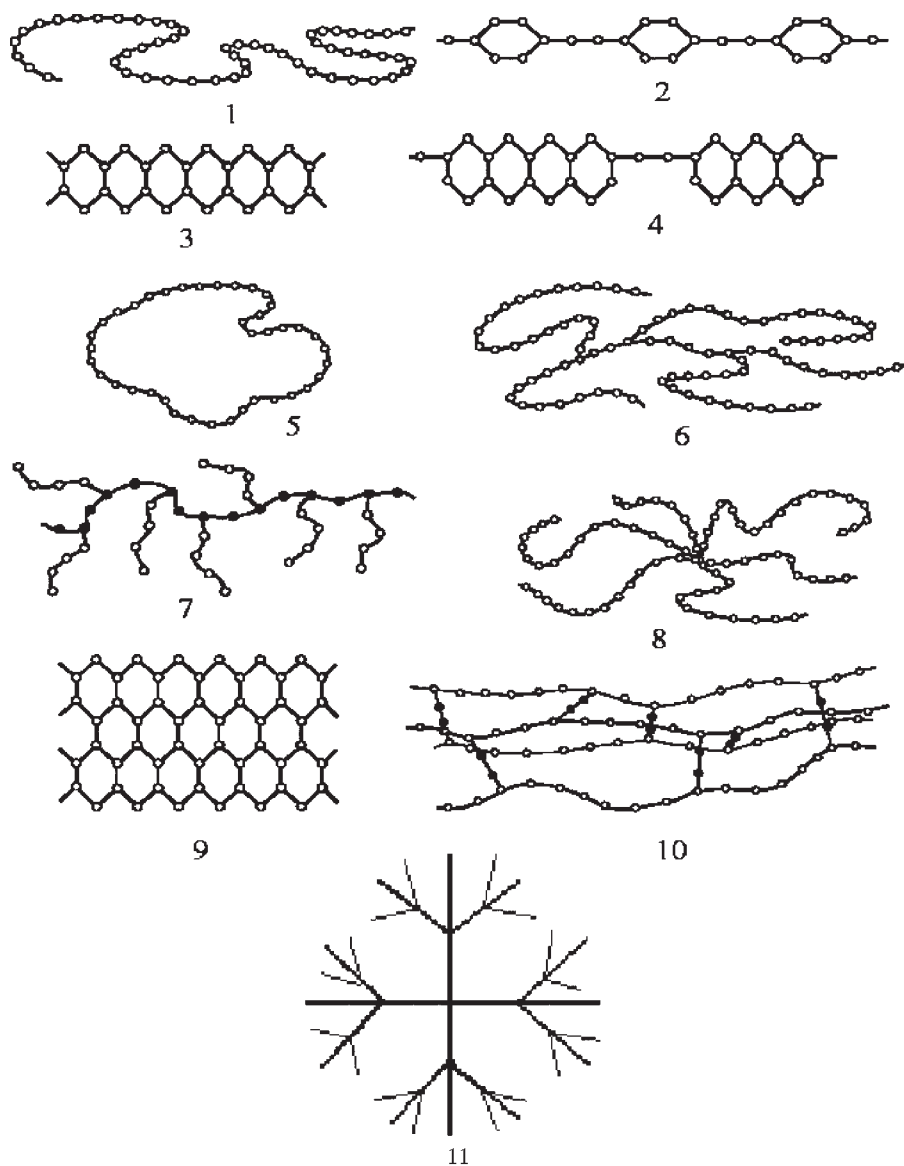


Рис. 1

Основные типы макромолекул: 1 — линейные однотяжные; 2 — линейные циклоцепные; 3 — линейные двухтяжные лестничные; 4 — линейные полулестничные; 5 — макроциклические; 6 — разветвленные статистические; 7 — разветвленные гребнеобразные; 8 — разветвленные звездообразные; 9 — сетчатые плоскостные (паркетные); 10 — сетчатые пространственные (трехмерные); 11 — дендримеры

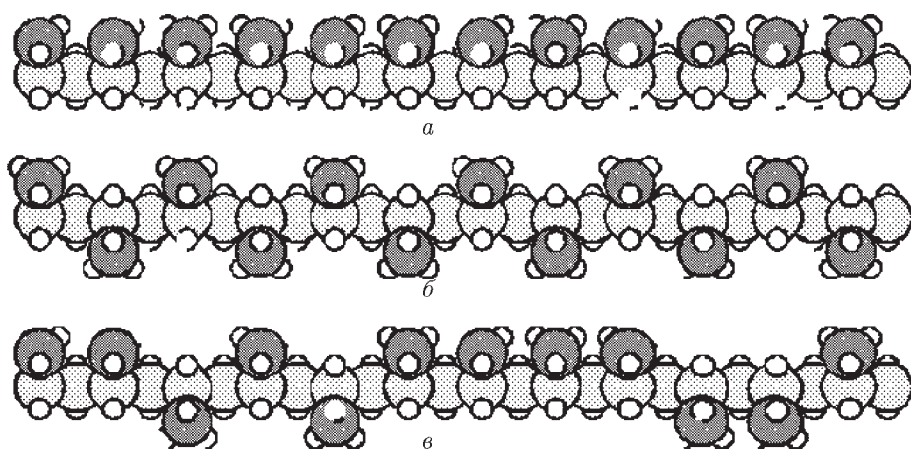
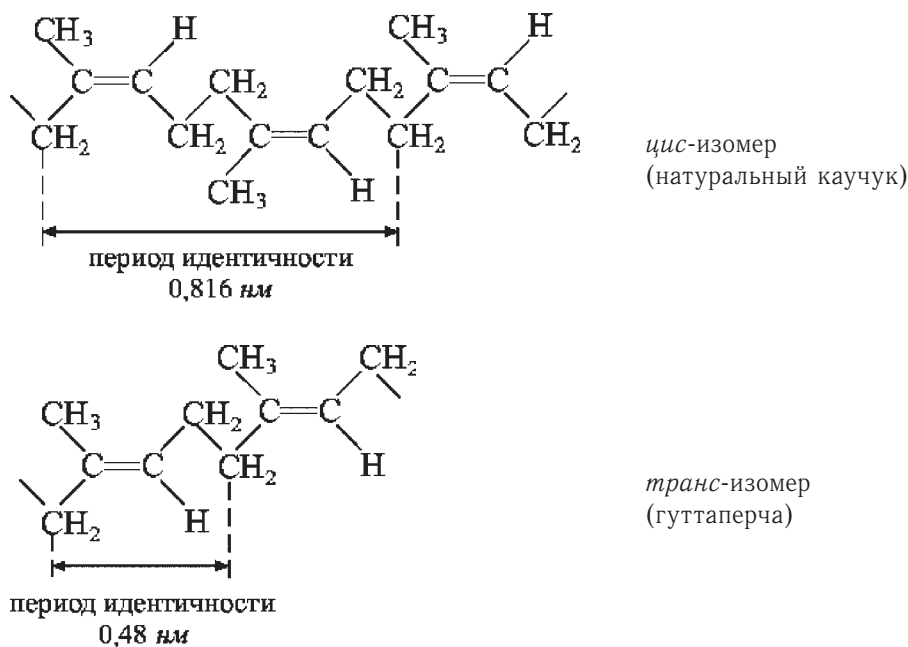


Рис. 2

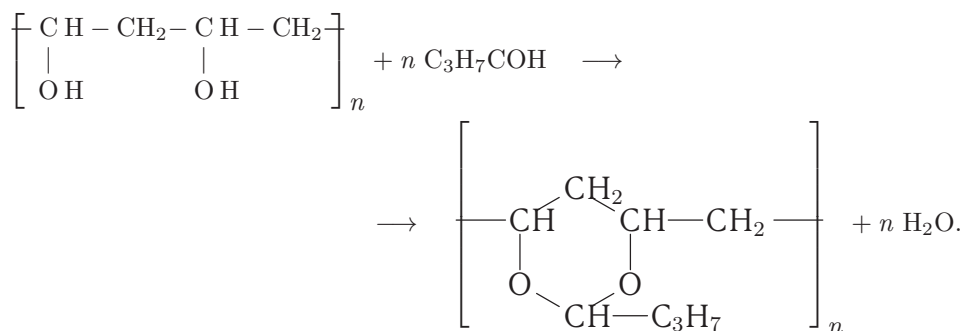
Изотактические (а), синдиотактические (б) и атактические (в) последовательности звеньев

Для полимеров, имеющих кратные связи, характерна геометрическая (*цис-транс*) изомерия. В полимерах, являющихся геометрическими изомерами, макромолекулы имеют одинаковый состав звеньев, но повторяющиеся участки одинаковой пространственной структуры (период идентичности) в них различны. Например, для полиизопрена

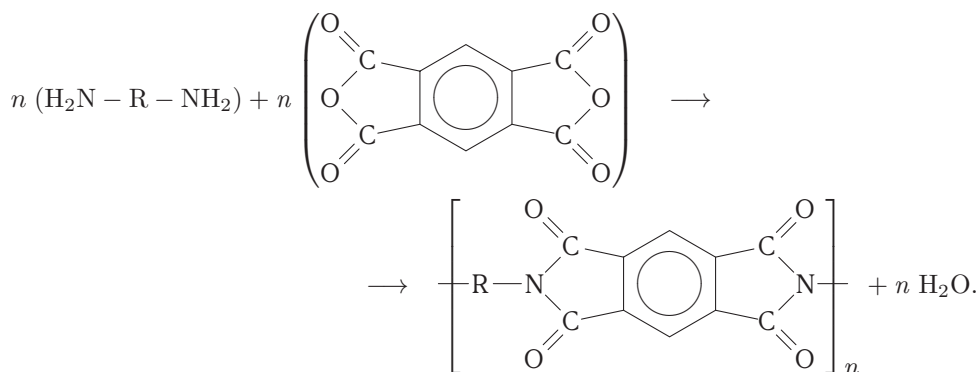


Стереорегулярные полимеры, полученные из *цис*-изомера, называют *эритро-ди-тактическими*, а из *транс*-изомера — *трео-ди-тактическими*.

Линейные однотажные цепи образуют, как правило, макромолекулы, состоящие из последовательно соединенных повторяющихся звеньев формулы $-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2-$ (например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливиниловый спирт и т. п., а также некоторые природные полимеры, например, натуральный каучук, целлюлоза). К числу линейных однотажных относят также полимеры циклоцепной структуры. Например, поливинилбутираль, получаемый в результате реакции поливинилового спирта с масляным альдегидом:



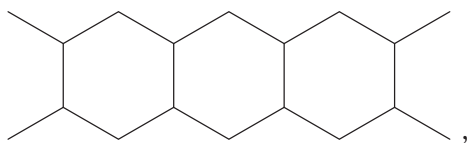
К однотажным относятся также циклоцепные полимеры, в которых циклические структуры разделены хотя бы одной простой связью. Линейными циклоцепными полимерами однотажного типа являются многочисленные полигетероарилены — полиимиды, полибензоксазолы, полибензимидазолы и др. Например, полиимиды, получаемые поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами:



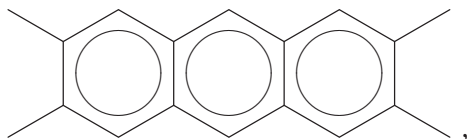
Линейные двухтажные полимеры

Лестничными называют полимеры со сдвоенной цепью или с регулярной линейной сеткой. Их макромолекулы, как правило, состоят из конденсированных циклов, соединенных между собой через два или более общих атомов. Например:

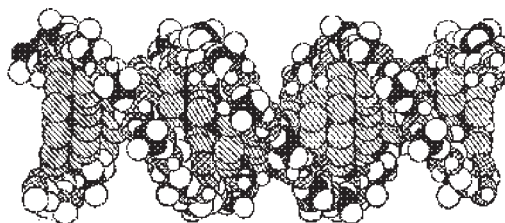
циклический полибутадиен



полиацен

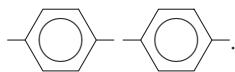


ДНК

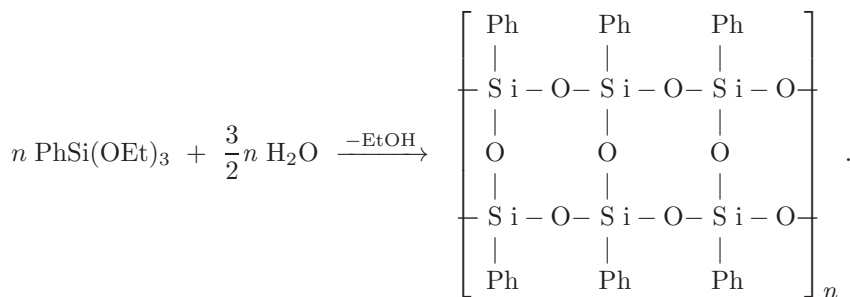


Если циклы соединены через один общий атом, то такие лестничные полимеры называются *спирополимерами*:

полифенилен



К лестничным двухтяжным относятся также кремнийорганические полимеры. Так, например, при гидролитической поликонденсации фенилтриэтоксисилана в специальных условиях синтезирован лестничный полифенилсилоксан с молекулярной массой более 10^6 :



В реальных лестничных полимерах регулярность структуры нарушается, и часто конденсированные полициклические фрагменты чередуются с линейными и разветвленными участками. Такие полимеры называются *полулестничными*, или *блок-лестничными*.

Макроциклические полимеры

Макроциклические полимеры получают реакциями полимеризации и поликонденсации. Наиболее типичным примером их синтеза является реакция метатезиса (обмена) циклоолефинов:



где MX_n — галогениды вольфрама или других металлов.

Молекулярная масса образующихся циклических полиенов превышает несколько десятков тысяч. К макроциклическим полимерам относятся также кольцевые ДНК, или *плазмиды* (рис. 3):



Рис. 3
Кольцевая ДНК (плазида)

Разветвленные полимеры

Макромолекулы разветвленных полимеров состоят из цепей разной длины, с различным числом боковых ответвлений. Если боковые ответвления многозвенны и их размер превышает размер сегмента, характеризующего в выбранных условиях поведение аналогичного ему гомополимера, то разветвленный полимер приобретает свойства, типичные для привитого сополимера.

Сетчатые полимеры

Сетчатые плоскостные полимеры с регулярным плоским строением макромолекул в виде пластинок из конденсированных циклов толщиной в мономолекулярный слой (паркетное строение) известны среди природных соединений, например нитрид бора. Эти полимеры отличаются исключительно высокой теплостойкостью (до 3000°C в инертной среде), жесткостью, повышенной хрупкостью. Синтетические полимеры аналогичной структуры получают пиролизом некоторых карбо- и гетероцепных полимеров (графитоподобные полимеры).

Сетчатые пространственные полимеры состоят из длинных многозвенных цепей, соединенных ковалентными связями в единую пространственную сетку в направлении, перпендикулярном основным цепям. Длина продольных цепей и частота расположения поперечных связей могут быть различными. В зависимости от частоты поперечных связей (плотности узлов) различают полимеры *редкосетчатые* и *густосетчатые* (трехмерные).

Полимер пространственной сетчатой структуры можно рассматривать как единую макромолекулу, что и обуславливает ряд его характерных свойств. Сетчатые полимеры нерастворимы, но набухают в результате проникновения в объем их пространственной сетки молекул термодинамически хорошего растворителя.

В результате теплового движения мономерных звеньев и их взаимодействия друг с другом и молекулами низкомолекулярной жидкости (второго компонента смеси) макромолекулы принимают различные конформации (рис. 4):

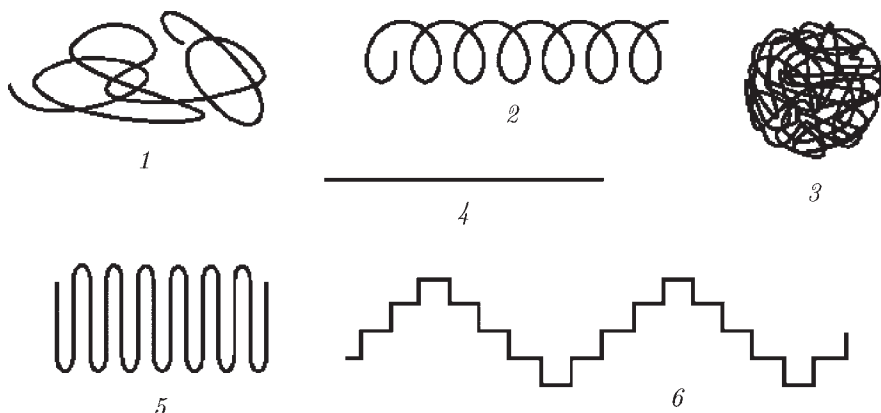


Рис. 4

Конформации макромолекул: 1 — статистический клубок; 2 — спираль; 3 — глобула; 4 — струна (стержень); 5 — складчатая; 6 — коленчатый вал

Конформация статистического клубка — это более или менее свернутая конформация, которую обычно принимают линейные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полибутadiен, полиизопрен, тринитроцеллюлоза и др.), лестничные (полифенилсилоксан и др.).

Конформация спирали характерна, как правило, для белков и нуклеиновых кислот (см. гл. 7).

Конформация глобулы очень компактна, по форме близка к сферической. Такую конформацию имеют макромолекулы в особых термодинамических условиях (см. 5.3.3).

Конформация стержня обнаружена для некоторых алкилполиизоцианатов.

Складчатая конформация характерна для полимеров в кристаллическом состоянии (см. 5.4).

Конформация коленчатого вала наблюдается у поли-*n*-бензамида.

А.1.4. Классификация полимеров по области применения

В зависимости от области применения полимеры подразделяются на пластические массы (пластмассы), эластомеры и волокна.

Пластмассы — материалы, основу которых составляют полимеры в стеклообразном или аморфно-кристаллическом состоянии. Пластмассы подразделяют на *термопласты* и *термореактопласты* (*реактопласты*).

Переработка реактопластов включает стадию высокотемпературного отверждения — химическую реакцию образования пространственных сшивок полимера (см. гл. 2).

Термопласты характеризуются существованием физических сшивок (захлестов, перехлестов и других локальных сгущений цепей), при повышении температуры обратимо переходят в высокоэластическое или вязкотекучее состояние (см. 6.2–6.4).

Как правило, пластмассы представляют собой многокомпонентные композиции, в которые, кроме полимера, вводятся пластификаторы, стабилизаторы, красители и другие ингредиенты.

Эластомеры — полимеры и материалы на их основе, обладающие свойством высокоэластичности в диапазоне температур их эксплуатации (см. 6.2.). Типичные эластомеры — каучуки и резины.

Волокна — протяженные нитеподобные тела с поперечными размерами, значительно меньшими их длины. Волокна подразделяют на *природные*, *искусственные* и *синтетические* (см. гл. 8).

Природные волокна образуются в природных условиях и по своему происхождению бывают *растительными* и *животными*. К растительным относятся хлопок, лен, джут, кенаф и др. Волокна животного происхождения: шерсть (волосяной покров овец, коз, верблюдов и др. животных) и шелк (волокна, выделяемые специальными железами гусениц тутового шелкопряда). После химической переработки природных полимеров из получившегося материала производят искусственные волокна: вискозные, ацетатные, альгинатные и др.

Синтетические волокна формуют из полиамидов, полиэфиров, полиолефинов, полиакрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилового спирта и др. Искусственные и синтетические волокна часто объединяют термином *химические волокна*.

А.1.5. Общая классификация полимеров

Предложенная в 1977 г. В. В. Коршаком и Н. А. Платэ классификация полимеров базируется на последовательном делении исходного множества полимеров по одному классификационному признаку — изменению химического строения основной цепи макромолекул (таблица).

В соответствии с общей классификацией в зависимости от строения основной цепи все полимеры на I ступени разделяют на два больших класса: гомоцепные и гетероцепные. Классы гомо- и гетероцепных полимеров, в свою очередь, подразделяют на подклассы. К образованию гомоцепей способны такие элементы, как углерод (карбоцепные полимеры), кремний (кремнийцепные), селен, олово, мышьяк и некоторые другие.

Значительно большее число подклассов можно выделить среди класса гетероцепных полимеров: практически все элементы Периодической таблицы Д. И. Менделеева,

Общая классификация полимеров

Номер ступени	Ступени деления	Классификационный признак	Примеры деления по классификационному признаку
I	Класс	По однородности элементного состава основной цепи макромолекул	Гомоцепные и гетероцепные полимеры
II	Подкласс	По виду химических элементов в основной цепи	Гомоцепные: карбоцепные, кремнийцепные (полисиланы), серацепные (полисеры) и т.д. Гетероцепные: оксикарбоцепные, азоткарбоцепные, кремнийкарбоцепные, серакремнийцепные, оксиалюминийцепные и т.д.
III	Группа	По характеру химических связей в основной цепи макромолекул	Полимеры, содержащие в цепи: ординарные (полианы), двойные (полиены) и тройные (полиины) связи; ациклические, ароматические (поликарбарилены), гетероциклические группировки и т. п.
IV	Подгруппа	По типу заместителей у элементов основной цепи макромолекул	Полианы: полиолефины (атомы водорода или алкильные группы в качестве боковых заместителей), галогенсодержащие полианы и т. п.
V	Вид	По структурной формуле составного повторяющегося звена	Галогенсодержащие полианы: поливинилхлорид, тетрафторэтилен, поливинилиденхлорид и т. п. Полиолефины: полиэтилен, полиизобутилен и т. п. Полиамиды: полигексаметиленадипамид и т. п.

за исключением благородных газов и некоторых щелочных элементов, могут в различной комбинации образовывать гетероцепи.

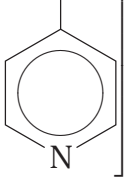
Любой из подклассов может быть разбит на группы в соответствии с характером связей и структур в основной цепи.

В соответствии с классификационным признаком IV ступени деления полимеров их разделяют на подгруппы в соответствии с природой боковых заместителей.

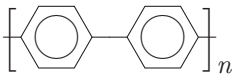
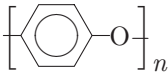
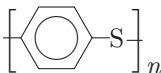
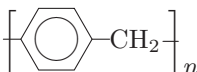
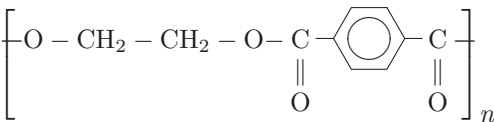
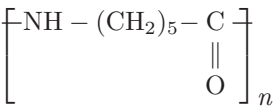
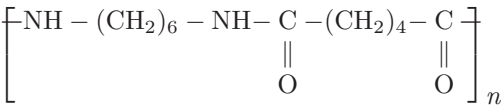
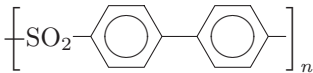
Общая классификация полимеров позволяет на V ступени деления дойти до конкретных видов полимеров в зависимости от химического строения повторяющегося звена.

Предложенные принципы классификации позволяют охватить все известные к настоящему времени линейные полимеры, равно как и те, которые будут получены в дальнейшем, поскольку сохраняется возможность добавления новых подклассов, групп и подгрупп при сохранении основного классификационного признака.

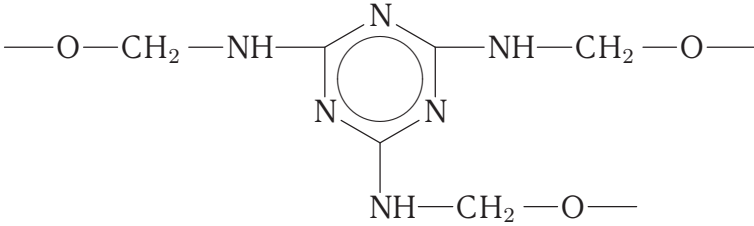
Формула составного повторяющегося звена	Название по рациональной номенклатуре
$\text{--[CH}_2\text{--CH}_2\text{]}_n$	Полиэтилен
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH} \\ \\ \text{C H}_3 \end{array} \right]_n$	Полипропилен
$\left[\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \\ \text{--C--CH}_2\text{--} \\ \\ \text{C H}_3 \end{array} \right]_n$	Полиизобутилен
$\text{--[CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2\text{]}_n$	Полибутадиен
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--C=CH--CH}_2 \\ \\ \text{C H}_3 \end{array} \right]_n$	Полиизопрен
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--C=CH--CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Полихлоропрен
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Полистирол
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH} \\ \\ \text{C N} \end{array} \right]_n$	Полиакрилонитрил

Формула составного повторяющегося звена	Название по рациональной номенклатуре
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	Поливиниловый спирт
$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Поливинилацетат
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Поливинилхлорид
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array} \right]_n$	Полиакриламид
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array} \right]_n$ 	Поливинилпиридин
$\left[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	Поливинилиденфторид
$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	Политетрафторэтилен

Формула составного повторяющегося звена	Название по рациональной номенклатуре
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{HO} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	Полиаллиловый спирт
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{O} - \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Полиакриловая кислота
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) - \\ \\ \text{O} - \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Полиметакриловая кислота
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{O} - \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$	Полиметилакрилат
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) - \\ \\ \text{O} - \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$	Полиметилметакрилат
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH} - \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	Поливинилбутираль
$\text{-(OCH}_2\text{)}_n\text{-}$	Полиформальдегид
$\text{-(OCH}_2 - \text{CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Полиэтиленоксид

Формула составного повторяющегося звена	Название по рациональной номенклатуре
	Полифенилен
	Полифенилен-оксид
	Полифенилен-сульфид
	Полиметилфенилен (поли- <i>n</i> -ксилилен)
	Полиэтилентерефталат
	Поли-ε-капроамид (полиамид-6)
	Полигексаметиленадипамид (полиамид-6,6)
	Полифенилен-сульфон

Формула составного повторяющегося звена	Название по рациональной номенклатуре
$\left[\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C—CH}_2 \end{array} \right]_n$	Поливинилпирролидон
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$	Амилоза
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$	Целлюлоза
$\text{—CH}_2\text{—} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{—CH}_2\text{—} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{—CH}_2\text{—}$	Фенолоформальдегидная смола

Формула составного повторяющегося звена	Название по рациональной номенклатуре
	Меламино-формальдегидная (карбамидная) смола

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

В.1. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К ГЛАВЕ 1

Задача 1

Выразим объем системы через массу m и плотность ρ мономера и полимера:

$$\begin{aligned} V &= \frac{m}{\rho} = \frac{m_{\text{м}}}{\rho_{\text{м}}} + \frac{m_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}} = \frac{m - m_{\text{п}}}{\rho_{\text{м}}} + \frac{m_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}} = \frac{m}{\rho_{\text{м}}} - \frac{m_{\text{п}}}{\rho_{\text{м}}} + \frac{m_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}} = \\ &= V_0 - m_{\text{п}} \left(\frac{1}{\rho_{\text{м}}} - \frac{1}{\rho_{\text{п}}} \right) = V_0 - m_{\text{п}} \left(\frac{V_0}{m} - \frac{V_{\infty}}{m} \right) = V_0 - \frac{m_{\text{п}}}{m} (V_0 - V_{\infty}) = V_0 - x(V_0 - V_{\infty}), \end{aligned}$$

откуда

$$x \equiv \frac{m_{\text{п}}}{m} = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_{\infty}} = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_{\infty}}.$$

Здесь V_0 , V , V_{∞} — начальный, текущий и конечный объем системы соответственно; $\rho_{\text{м}}$ и $\rho_{\text{п}}$ — плотность мономера и полимера соответственно.

Задача 2

$$x = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_{\infty}} = \frac{V_0 - V}{V_0} \frac{V_0}{V_0 - V_{\infty}} = w \frac{\frac{m}{\rho_{\text{м}}}}{\frac{m}{\rho_{\text{м}}} - \frac{m}{\rho_{\text{п}}}} = w \frac{\frac{1}{\rho_{\text{м}}}}{\frac{1}{\rho_{\text{м}}} - \frac{1}{\rho_{\text{п}}}} = w \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}} - \rho_{\text{м}}},$$

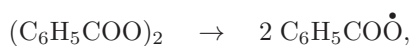
где V_0 , V , V_{∞} — начальный, текущий и конечный объем системы соответственно; $\rho_{\text{м}}$ и $\rho_{\text{п}}$ — плотность мономера и полимера соответственно.

Задача 3

На радикалы распалась перекись бензоила в количестве

$$I = C_{\text{ин}} V = 0,087 \cdot 0,6 = 0,0522 \text{ моль.}$$

При иницировании данной реакции из одной молекулы перекиси бензоила образуется два активных радикала:



следовательно, в состав полимера войдут радикалы в количестве

$$N_R = 2IfN_A = 2 \cdot 0,0522 \cdot 0,35 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 2,2 \cdot 10^{22}.$$

Задача 4

Каждый остаток инициатора дает начало росту одной цепи. Общее количество цепей по условию задачи составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль. Молярная масса мономера равна 86 г/моль, тогда в 1 г полимера содержится мономерных звеньев $1/M = 1/86 = 1,16 \cdot 10^{-2}$ моль. Следовательно, средняя длина цепи равна

$$\bar{\nu} = \frac{1,16 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 465.$$

Скорость полимеризации определяем по формуле

$$v_p = \bar{\nu}v_{ин} = 465 \cdot 6,25 \cdot 10^{-9} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

Задача 5

Скорость полимеризации в отсутствие ингибитора описывается уравнением

$$v_p = K_p[M][\dot{M}] \quad (1)$$

или с учетом $v_{ин} = v_{обр}$

$$v_p = K_p[M] \left(\frac{v_{ин}}{K_{обр}} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

В присутствии ингибитора (X) наряду с реакциями инициирования, роста и обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования протекают реакции обрыва за счет взаимодействия растущих цепей с ингибитором, кинетика которых описывается уравнением

$$v_X = K_X[X][\dot{M}], \quad (3)$$

где v_X — скорость реакций ингибирования; K_X — константа скорости ингибирования; $[X]$ — концентрация ингибитора.

Согласно принципу стационарности

$$v_{ин} = v_{обр} + v_X,$$

при бимолекулярном обрыве

$$v_{ин} = K_{обр}[\dot{M}]^2 + K_X[X][\dot{M}]. \quad (4)$$

Выразим из уравнения (4) концентрацию активных центров:

$$[\dot{M}] = \left(\frac{v_{ин} - v_X}{K_{обр}} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

тогда скорость полимеризации в присутствии ингибитора ($v_{p(\text{инг})}$), согласно (1) и (5), описывается уравнением

$$v_{p(\text{инг})} = K_p[M] \left(\frac{v_{\text{ин}} - v_X}{K_{\text{обр}}} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Разделив уравнение (6) на (2), получим

$$\frac{v_{p(\text{инг})}}{v_p} = \left(\frac{v_{\text{ин}} - v_X}{v_{\text{ин}}} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

откуда

$$v_X = v_{\text{ин}} \left(1 - \frac{v_{p(\text{инг})}^2}{v_p^2} \right).$$

Задача 6

Убыль активных центров за счет мономолекулярного обрыва описывается как

$$-\frac{d[\overset{\oplus}{M}]}{dt} = K_{\text{обр}}[\overset{\oplus}{M}].$$

Разделив переменные и проинтегрировав левую часть уравнения в пределах от $[\overset{\oplus}{M}]_0 = f[I]_0$ до $[\overset{\oplus}{M}] = 0,5f[I]_0$, а правую от 0 до τ , получим

$$\ln \frac{f[I]_0}{0,5f[I]_0} = K_{\text{обр}}\tau,$$

где $[\overset{\oplus}{M}]_0$ — мольная концентрация активных центров в момент времени $\tau = 0$; f — эффективность иницирования; $[I]_0$ — концентрация инициатора в момент времени $\tau = 0$.

Решая уравнение относительно τ , получим

$$\tau = \frac{\ln \frac{f[I]_0}{0,5f[I]_0}}{K_{\text{обр}}} = \frac{\ln \frac{1}{0,5}}{3,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}} = 18,2 \text{ с}.$$

Задача 7

При выводе кинетических уравнений, описывающих процесс ионно-координационной полимеризации, целесообразно принять следующие допущения:

1. Рост полимерных цепей происходит на поверхности твердого катализатора К;
2. Общее число активных центров постоянно и равно сумме центров иницирования и роста цепи, т.е.

$$n = n_{\text{ин}} + n_p; \quad (8)$$

3. Ограничение размера цепи может обуславливаться:

- спонтанным обрывом цепи ($K_{обр}$),
- обрывом на катализаторе К ($K'_{обр}$),
- взаимодействием с примесями X ($K''_{обр}$);

4. Константы скорости роста и обрыва цепи не зависят от длины активного центра.

Скорость инициирования:

$$v_{ин} = K_{ин}n_{ин}[M], \quad (9)$$

скорость роста цепей

$$v_p = K_p n_p [M], \quad (10)$$

скорость обрыва цепей

$$v_{обр} = K_{обр}n_p + K'_{обр}n_p[K] + \sum K''_{обр}n_p[X]. \quad (11)$$

Согласно условию стационарности

$$v_{ин} = v_{обр},$$

т. е.

$$K_{ин}n_{ин}[M] = n_p \left(K_{обр} + K'_{обр}[K] + \sum K''_{обр}[X] \right) \quad (12)$$

и концентрация активных центров роста цепи определяется как

$$n_p = \frac{K_{ин}n_{ин}[M]}{K_{обр} + K'_{обр}[K] + \sum K''_{обр}[X]}, \quad (13)$$

или с учетом (8)

$$n_p = \frac{K_{ин}n[M]}{K_{ин}[M] + K_{обр} + K'_{обр}[K] + \sum K''_{обр}[X]}, \quad (14)$$

а скорость роста цепи

$$v_p = \frac{K_p K_{ин}n[M]^2}{K_{ин}[M] + K_{обр} + K'_{обр}[K] + \sum K''_{обр}[X]}. \quad (15)$$

Задача 8

В точке азеотропности состав сополимера и мономерной смеси одинаков:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Используя уравнение состава сополимера, можно записать, что

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

отсюда

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

тогда

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1}.$$

В данном случае азеотропный состав мономерной смеси определяется отношением

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - 0,15}{1 - 0,85} = \frac{0,85}{0,15}, \quad \text{т.е.} \quad f_1 = 0,85, \quad f_2 = 0,15,$$

где f_1 и f_2 — мольные доли мономеров в мономерной смеси.

Состав сополимера рассчитаем по формулам:

$$g_1 = \frac{f_1 M_1}{f_1 M_1 + f_2 M_2} 100\%, \quad g_2 = \frac{f_2 M_2}{f_1 M_1 + f_2 M_2} 100\%,$$

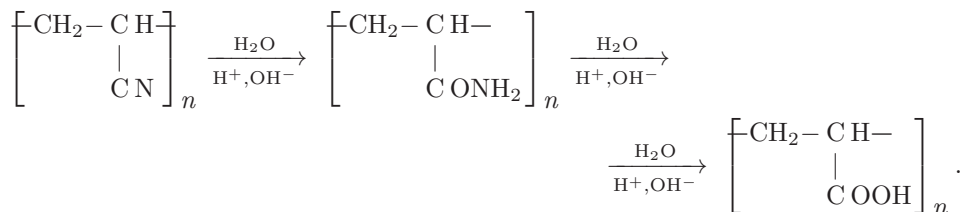
где g_1 и g_2 — массовые доли мономеров в сополимере; M_1 и M_2 — мольные массы тетрафторэтилена и этилена, равные соответственно 100 и 28 г/моль;

$$g_1 = \frac{0,85 \cdot 100}{0,85 \cdot 100 + 0,15 \cdot 28} 100\% = 95,3 \text{ мас. } \%,$$

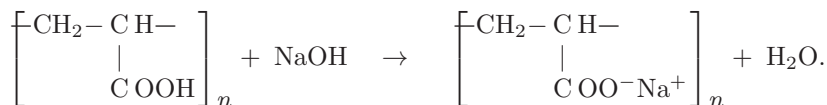
$$g_2 = \frac{0,15 \cdot 28}{0,85 \cdot 100 + 0,15 \cdot 28} 100\% = 4,7 \text{ мас. } \%.$$

В.2. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К ГЛАВЕ 2

Задача 1

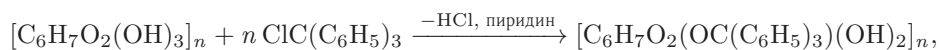


Задача 2



Задача 3

Эта реакция протекает преимущественно по ОН-группе у шестого атома углерода. При получении однозамещенного тритилового эфира целлюлозы на 1 моль целлюлозы расходуется 1 моль трифенилхлорметана:

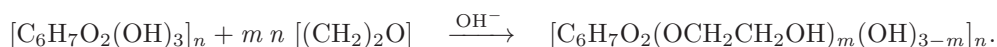


$$M(ClC(C_6H_5)_3) = 279 \text{ г/моль}, M(\text{элемент. зв. целлюлозы}) = 162 \text{ г/моль},$$

$$X = 279 \frac{100}{162} = 172\%.$$

Задача 4

Этерификация целлюлозы протекает по схеме



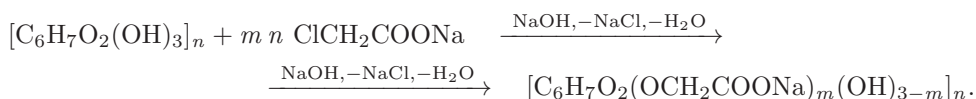
При получении оксиэтилцеллюлозы со степенью замещения m молекулярная масса элементарного звена увеличится на $61m$ ($M(OCH_2CH_2OH) = 61$ г/моль) и уменьшится на $17m$ ($M(OH) = 17$ г/моль), и составит

$$M = 162 - 17m + 61m = 162 + 44m,$$

$$x_{OCH_2CH_2OH} = \frac{61m \cdot 100}{162 + 44m} = \frac{4575}{195} = 23,46 \%.$$

Задача 5

Получение Na-КМЦ протекает по схеме



Молекулярная масса элементарного звена Na-КМЦ составляет

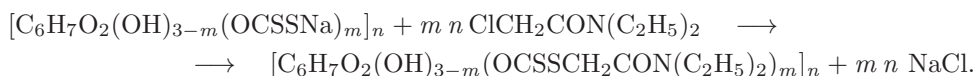
$$M = 162 - 17m + 97m = 162 + 80m,$$

$$X_{Na} = \frac{23m \cdot 100}{162 + 80m} = 17,16,$$

откуда $m = 3$.

Задача 6

Реакция протекает по схеме



Молекулярная масса элементарного звена ацетамидного производного целлюлозы составляет

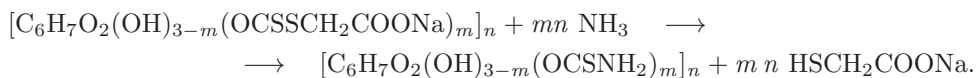
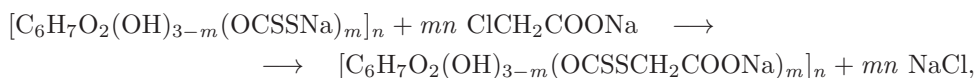
$$M = 162 - 17m + 206m = 162 + 189m,$$

$$X_N = \frac{14m \cdot 100}{162 + 189m} = 4,$$

откуда $m = 1,0$.

Задача 7

Реакции протекают по схемам:



Молекулярная масса элементарного звена ксантогената целлюлозы

$$M = 162 + 98m = 162 + 98 \cdot 0,6 = 220,8.$$

Учитывая, что на одно элементарное звено ксантогената целлюлозы требуется 1 моль аммиака,

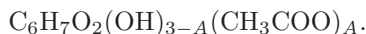
$$X_{\text{NH}_3} = \frac{17 \cdot 0,6 \cdot 100}{220,8} = 4,62\%.$$

Задача 8

Сополимеризацией по радикальному или ионному механизму получают статистические сополимеры. При радикальной полимеризации бутадиена в присутствии полистирола или полимеризации стирола при наличии полибутадиена возможно протекание различных процессов, обусловленных реакциями передачи цепи на полимер. В результате будут образовываться привитые сополимеры и, возможно, сшитые сополимеры различной структуры. Блок-сополимер бутадиена и стирола получают анионной полимеризацией по методу «живых цепей» путем последовательной полимеризации мономеров.

Задача 9

Брутто-формула глюкозидного звена ацетата целлюлозы с ацетильным числом A :



С точностью до целых единиц молекулярная масса этого звена составляет $162 + 42A$, из них $59A$ приходится на ацетатную группу. Тогда

$$W = \frac{59A}{162 + 42A} \cdot 100\%,$$

а

$$A = \frac{162}{5900/W - 42} \approx \frac{27,4}{1000/W - 7,1},$$

$$x = \frac{60A}{162 + 42A} \cdot 100\%, \quad A = \frac{162}{6000/x - 42} = \frac{27}{1000/x - 7}.$$

В.3. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К ГЛАВЕ 3

Задача 1

Вначале следует найти связь между массовыми дифференциальными функциями ММР образцов и их смеси. Воспользуемся определением $q_w(M)$ и условием материального баланса и проведем преобразования в направлении выделения $q_w(M)$ отдельных образцов, обозначив их индексами 1 и 2:

$$\begin{aligned} q_w(M) dM &= \frac{dm}{m} = \frac{d(m_1 + m_2)}{m_1 + m_2} = \frac{dm_1}{m_1 + m_2} + \frac{dm_2}{m_1 + m_2} = \\ &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{dm_1}{m_1} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{dm_2}{m_2} = w_1 q_{w1}(M) dM + w_2 q_{w2}(M) dM \end{aligned}$$

или

$$q_w(M) = w_1 q_{w1}(M) + w_2 q_{w2}(M). \quad (16)$$

Эта формула легко обобщается на любое число смешиваемых образцов:

$$q_w(M) = \sum_i w_i q_{wi}(M).$$

Таким образом, все средние молекулярные массы подлежат выражению через $q_w(M)$. Наиболее просто выражается \overline{M}_w . Умножим обе части уравнения (16) на M и проинтегрируем по всему интервалу молекулярных масс:

$$\overline{M}_w = w_1 \overline{M}_{w1} + w_2 \overline{M}_{w2},$$

а в числах

$$\overline{M}_w = (0,5 \cdot 19,8 + 0,5 \cdot 51) \cdot 10^3 = 35,4 \cdot 10^3.$$

Для расчета \overline{M}_n разделим обе части уравнения (16) на M и проинтегрируем по всему интервалу молекулярных масс. Отсюда для смеси

$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \frac{w_1}{\overline{M}_{n1}} + \frac{w_2}{\overline{M}_{n2}}.$$

В числах

$$\frac{10^3}{\overline{M}_n} = \frac{0,5}{18,6} + \frac{0,5}{49} = 3,71 \cdot 10^{-2}, \quad \overline{M}_n = \frac{10^3}{3,71 \cdot 10^{-2}} = 27 \cdot 10^3.$$

Что касается z -средней молекулярной массы, то в ее выражение входит \overline{M}_w :

$$\overline{M}_z = \frac{\int M^2 q_w(M) dM}{\int M q_w(M) dM} = \frac{\int M^2 q_w(M) dM}{\overline{M}_w}$$

или

$$\overline{M}_w \overline{M}_z = \int M^2 q_w(M) dM.$$

Следуя этому равенству, умножаем обе части уравнения (16) на M^2 и интегрируем по всему интервалу молекулярных масс:

$$\overline{M}_w \overline{M}_z = w_1 \overline{M}_{w1} \overline{M}_{z1} + w_2 \overline{M}_{w2} \overline{M}_{z2},$$

откуда

$$\overline{M}_z = \frac{w_1 \overline{M}_{w1} \overline{M}_{z1} + w_2 \overline{M}_{w2} \overline{M}_{z2}}{\overline{M}_w} = \frac{w_1 \overline{M}_{w1} \overline{M}_{z1} + w_2 \overline{M}_{w2} \overline{M}_{z2}}{w_1 \overline{M}_{w1} + w_2 \overline{M}_{w2}}.$$

В числах

$$\overline{M}_z \overline{M}_w = (0,5 \cdot 19,8 \cdot 21 + 0,5 \cdot 51 \cdot 55) \cdot 10^3 = 1610 \cdot 10^6.$$

Как уже вычислено,

$$\overline{M}_w = 35,4 \cdot 10^3.$$

Отсюда получаем

$$\overline{M}_z = \frac{1610 \cdot 10^6}{35,4 \cdot 10^3} = 45,5 \cdot 10^3.$$

Дополнительно можно вывести формулу для средневязкостной молекулярной массы:

$$(\overline{M}_\eta)^a = \int M^a q_w(M) dM.$$

Умножаем обе части уравнения (16) на M^a и интегрируем по всему интервалу молекулярных масс:

$$(\overline{M}_\eta)^a = w_1 (\overline{M}_{\eta 1})^a + w_2 (\overline{M}_{\eta 2})^a.$$

Задача 2

По Флори $\frac{dN_m}{dt} = K_3 N_{\text{ж}}$, но $N_{\text{ж}} = N_0 - N_m$ и $-\frac{dN_{\text{ж}}}{dt} = K_3 N_{\text{ж}}$.

Разделяем переменные и интегрируем, считая, что в момент $t = 0$ все цепи N_0 живые:

$$\int_{N_0}^{N_{\text{ж}}} \frac{dN_{\text{ж}}}{N_{\text{ж}}} = -K_3 \int_0^t dt, \quad \ln \frac{N_{\text{ж}}}{N_0} = -K_3 t, \quad N_{\text{ж}} = N_0 \exp(-K_3 t),$$

$$N_m = N_0 - N_{\text{ж}} = N_0 - N_0 \exp(-K_3 t) = N_0 [1 - \exp(-K_3 t)].$$

Задача 3

Числа $N_{\text{ж}}$ и $N_{\text{м}}$ в любой момент определены в предыдущей задаче. Из их отношения

$$\frac{N_{\text{м}}}{N_{\text{ж}}} = \frac{N_0 [1 - \exp(-K_3 t)]}{N_0 \exp(-K_3 t)} = \exp(K_3 t) - 1$$

следует момент времени t для любого заранее заданного отношения $N_{\text{м}}/N_{\text{ж}}$.

Задача 4

$$\frac{\overline{M^q}}{\overline{M^{q-1}}} = \frac{\int_0^\infty M^q \alpha e^{-\alpha M} dM}{\int_0^\infty M^{q-1} \alpha e^{-\alpha M} dM} = \frac{\int_0^\infty M^q e^{-\alpha M} dM}{\int_0^\infty M^{q-1} e^{-\alpha M} dM},$$

$$\int_a^b U(x) V'(x) dx = U(x) V(x) \Big|_a^b - \int_a^b V(x) U'(x) dx,$$

$$U(M) = M^q, \quad V'(M) = e^{-\alpha M}, \quad U'(M) = q M^{q-1}, \quad V(M) = \left(-\frac{1}{\alpha}\right) e^{-\alpha M},$$

$$\int_0^\infty M^q e^{-\alpha M} dM = M^q \left(-\frac{1}{\alpha}\right) e^{-\alpha M} \Big|_0^\infty - \left(-\frac{1}{\alpha}\right) \int_0^\infty e^{-\alpha M} q M^{q-1} dM = \frac{q}{\alpha} \int_0^\infty M^{q-1} e^{-\alpha M} dM,$$

$$\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \frac{M^q}{e^{\alpha M}} \Big|_0^\infty = \left(-\frac{1}{\alpha}\right) \frac{M^q}{1 + \alpha M + \frac{\alpha^2 M^2}{2!} + \frac{\alpha^3 M^3}{3!}} \rightarrow 0.$$

Если сократить на M^q при любом q , то в знаменателе останутся члены ряда после

$$\frac{\alpha^q M^q}{q! M^q} + \frac{\alpha^{q+1} M^{q+1}}{(q+1)! M^q} \cdots = \frac{\alpha^q}{q!} + \frac{M \alpha^{q+1}}{(q+1)!} \cdots \rightarrow \infty$$

при $M \rightarrow \infty$, дробь $\rightarrow 0$. Подстановка нижнего предела тривиальна:

$$\frac{\overline{M^q}}{\overline{M^{q-1}}} = \frac{q}{\alpha} \frac{\int_0^\infty M^{q-1} e^{-\alpha M} dM}{\int_0^\infty M^{q-1} e^{-\alpha M} dM} = \frac{q}{\alpha}.$$

Задача 5

$$\overline{M_q} = \frac{\overline{M^q}}{\overline{M^{q-1}}} = \frac{\int_0^\infty M^{k+q} \alpha^{k+1} e^{-\alpha M} dM}{\int_0^\infty M^{k+q-1} \alpha^{k+1} e^{-\alpha M} dM} = \frac{\int_0^\infty M^{k+q} e^{-\alpha M} dM}{\int_0^\infty M^{k+q-1} e^{-\alpha M} dM},$$

а далее, как в предыдущей задаче, с результатом

$$\overline{M}_q = \frac{\overline{M}^q}{\overline{M}^{q-1}} = \frac{q+k}{\alpha}.$$

Задача 6

1 вариант.

$$\begin{aligned}\overline{M}_q &= \frac{q+k}{\alpha}, \quad \overline{M}_z = \frac{3+k}{\alpha}, \quad \overline{M}_w = \frac{2+k}{\alpha}, \quad \overline{M}_n = \frac{1+k}{\alpha}, \\ \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} &= \frac{3+k}{2+k}, \\ \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} &= \frac{3+k+1-1+k-k}{2+k} = \frac{4+2k-1-k}{2+k} = 2 - \frac{1+k}{2+k} = 2 - \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 2 - \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}.$$

2 вариант.

$$\begin{aligned}\overline{M}_z - \overline{M}_w &= \frac{3+k}{\alpha} - \frac{2+k}{\alpha} = \frac{1}{\alpha}, \quad \overline{M}_w - \overline{M}_n = \frac{2+k}{\alpha} - \frac{1+k}{\alpha} = \frac{1}{\alpha}, \\ \overline{M}_z - \overline{M}_w &= \overline{M}_w - \overline{M}_n, \quad \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} - 1 = 1 - \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}, \quad \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 2 - \frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}.\end{aligned}$$

Задача 7 (рис. 1 и 2)

Задача 8 (рис. 3)

Согласно уравнению состояния реального раствора

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{\overline{M}_n} + \mathcal{A}_2 c + \dots$$

Величину, обратную среднечисловой молекулярной массе, определяют как отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции приведенного осмотического давления к нулевой концентрации, а второй вириальный коэффициент — как тангенс угла наклона этого же построения (таблица).

$c \cdot 10^2$, г/см ³	h , см	$\pi = \rho gh$, дина/см ²	$cRT \cdot 10^{-7}$, г·дина/см ² ·моль	$\pi/cRT \cdot 10^5$, моль/г
0,1	0,8	620	2,54	2,44
0,2	2,0	1550	5,07	3,06
0,3	3,6	2790	7,61	3,67
0,4	6,0	4650	10,14	4,59

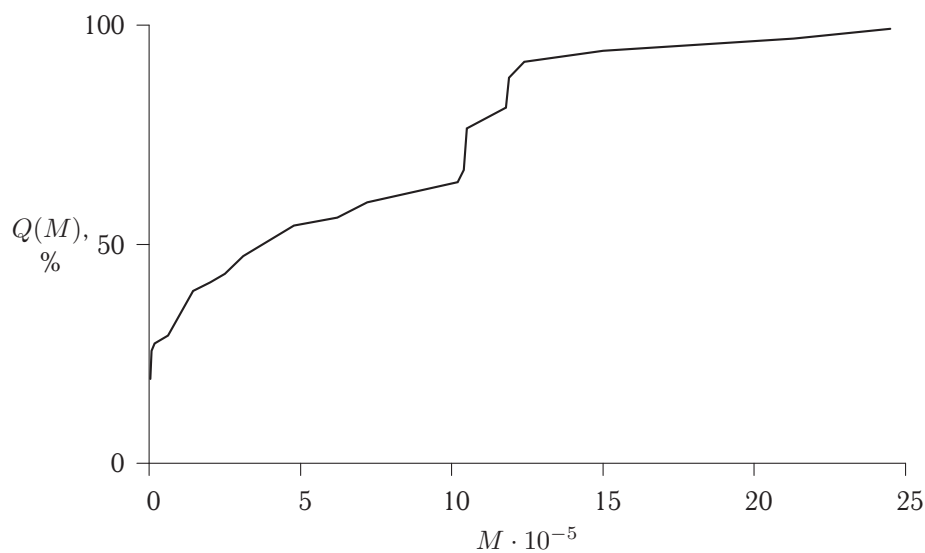


Рис. 1
МИФММР по данным фракционирования

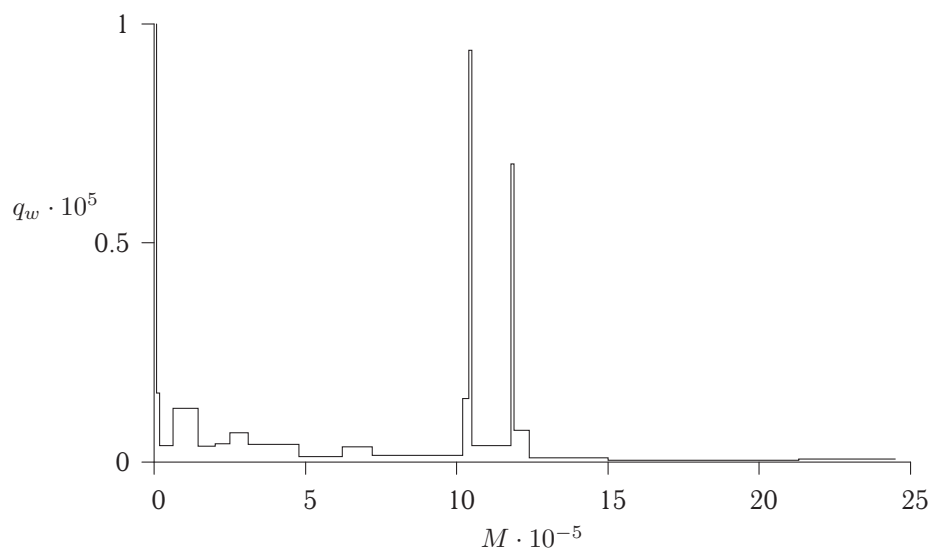


Рис. 2
МДФММР по данным фракционирования

$$\left(\frac{\pi}{cRT} \right)_{c \rightarrow 0} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г,}$$

$$\overline{M}_n = 62\,500 \text{ г/моль,} \quad \mathcal{A}_2 = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^3/\text{г}^2.$$

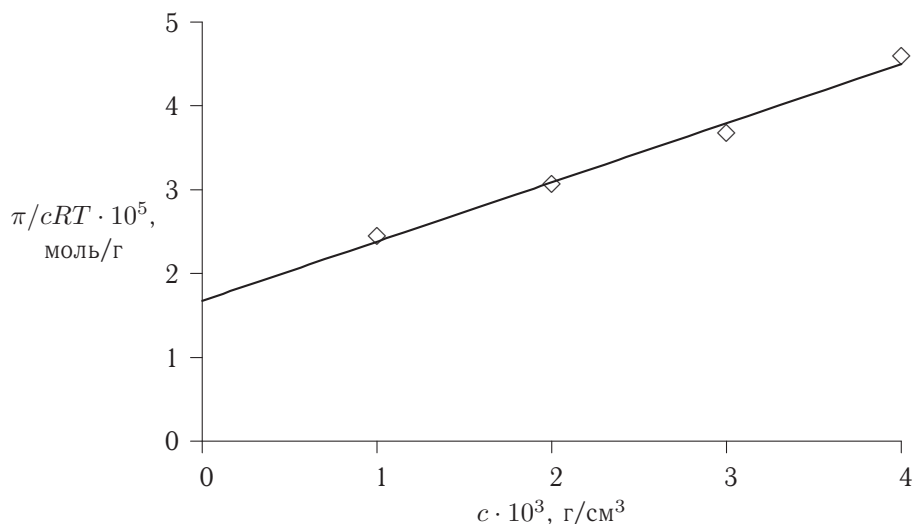


Рис. 3

Определение \overline{M}_n и A_2 из конкретных осмотических данных

Задача 9

Числовая дифференциальная функция ММР:

$$q_n(M) = \alpha e^{-\alpha M} = \frac{1}{\overline{M}_n} e^{-M/\overline{M}_n}.$$

Числовая интегральная функция ММР:

$$Q_n(M) = \int_0^M q_n(M) dM = \alpha \int_0^M e^{-\alpha M} dM.$$

Произведя замену переменной $y = \alpha M$, получим

$$Q_n(M) = \int_0^y e^{-y} dy = -e^{-y} \Big|_0^y = -e^{-\alpha M} + 1 = 1 - e^{-\alpha M} = 1 - e^{-M/\overline{M}_n}.$$

Массовая дифференциальная функция ММР:

$$q_w(M) = \frac{M}{\overline{M}_n^2} e^{-M/\overline{M}_n}, \quad Q_w(M) = \frac{1}{\overline{M}_n^2} \int_0^M M e^{-M/\overline{M}_n} dM.$$

Табличный интеграл типа

$$\int x e^{ax} dx = e^{ax} \left[\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right].$$

Подставляем $x = M$, $a = -1/\overline{M}_n$:

$$\int_0^M M e^{-M/\overline{M}_n} dM = e^{-M/\overline{M}_n} \left(-M\overline{M}_n - \overline{M}_n^2 \right) \Big|_0^M = -M\overline{M}_n e^{-M/\overline{M}_n} - \overline{M}_n^2 e^{-M/\overline{M}_n} + \overline{M}_n^2,$$

$$Q_w(M) = \frac{1}{\overline{M}_n^2} \left[\overline{M}_n^2 - \overline{M}_n e^{-M/\overline{M}_n} (M + \overline{M}_n) \right] = 1 - \frac{1}{\overline{M}_n} e^{-M/\overline{M}_n} (M + \overline{M}_n).$$

Строим графики (рис. 4 и 5)

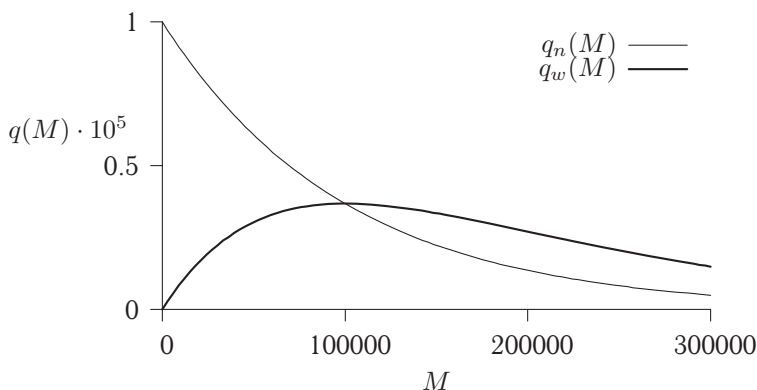


Рис. 4

Дифференциальные функции распределения ММР для конкретных данных

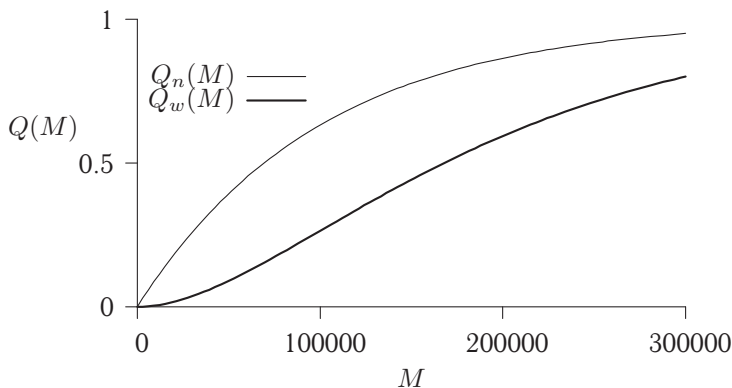


Рис. 5

Интегральные функции распределения ММР для конкретных данных

на основе конкретного значения \overline{M}_n :

$$q_n(M) = \frac{1}{10^5} e^{-M/10^5}, \quad Q_n(M) = 1 - e^{-M/10^5},$$

$$q_w(M) = \frac{M}{10^5} e^{-M/10^5}, \quad Q_w(M) = 1 - \frac{e^{-M/10^5}}{10^5} (M + 10^5).$$

Рассчитываем: $\overline{M}_w = 200\,000$, $\overline{M}_z = 300\,000$.

Задача 10

Согласно уравнению состояния реального раствора

$$\frac{\pi}{cRT} = \frac{1}{\overline{M}_n} + \mathcal{A}_2 c + \dots$$

Величину, обратную среднечисловой молекулярной массе, определяют как отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции приведенного осмотического давления к нулевой концентрации, а второй вириальный коэффициент — как тангенс угла наклона этого же построения (таблица).

$c \cdot 10^3$, г/см ³	h , см	$\pi = \rho gh$, дина/см ²	$cRT \cdot 10^{-7}$, г·дина/см ² ·моль	$\pi/cRT \cdot 10^4$, моль/г
3,22	5,74	5631	7,84	0,718
4,62	8,24	8083	11,25	0,718
5,11	9,12	8947	12,45	0,719
6,72	12,0	11772	16,40	0,718

$$\left(\frac{\pi}{cRT} \right)_{c \rightarrow 0} = 0,718 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г},$$

$$\overline{M}_n = 14 \text{ кг/моль}, \quad \mathcal{A}_2 = 0 \text{ моль} \cdot \text{см}^3/\text{г}^2.$$

Идеальный растворитель (рис. 6).

В.4. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К ГЛАВАМ 4 И 5

Задача 1

Уравнение Флори—Фокса получается при подстановке α из (5.117) в (5.104) с учетом (5.176, 5.179) и тождественных преобразований:

$$[\eta] = K_\theta \alpha^3 M^{1/2} \quad (5.117), \quad \alpha^5 - \alpha^3 = 2c_m \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) M^{1/2} \quad (5.104),$$

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{K_\theta M^{1/2}}, \quad \alpha^5 = \frac{[\eta]^{5/3}}{K_\theta^{5/3} M^{5/6}},$$

$$\frac{[\eta]^{5/3}}{K_\theta^{5/3} M^{5/6}} - \frac{[\eta]}{K_\theta M^{1/2}} = 2c_m \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) M^{1/2}.$$

Поделим на $[\eta]/K_\theta^{5/3} M^{1/2}$ и перенесем второе слагаемое левой части в правую часть:

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_\theta^{2/3} + 2c_m \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) K_\theta^{5/3} \frac{M}{[\eta]}.$$

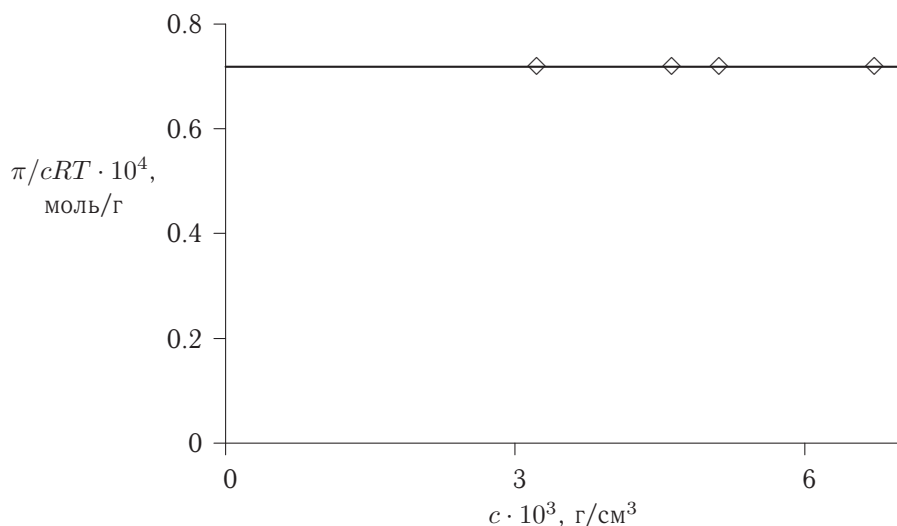


Рис. 6

Определение \overline{M}_n и A_2 из конкретных осмотических данных

Построение согласно этому соотношению позволяет определить параметр жесткости K_θ по измерениям $[\eta]$ в хорошем растворителе, а также параметр Флори—Хаггинса χ_1 из наклона прямой $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ vs $M/[\eta]$.

Задача 2

$$\begin{aligned}
 \Delta\mu_2 &= \frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_2} = RT \frac{\partial}{\partial n_2} \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + zn_2} + n_2 \ln \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} + \chi_1 n_1 \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} \right] = \\
 &= RT \left[n_1 \frac{n_1 + zn_2}{n_1} \left(-\frac{n_1 z}{(n_1 + zn_2)^2} \right) + \ln \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} + \right. \\
 &\quad \left. + n_2 \frac{(n_1 + zn_2)}{zn_2} \cdot \frac{z(n_1 + zn_2) - z^2 n_2}{(n_1 + zn_2)^2} + \chi_1 n_1 \frac{z(n_1 + zn_2) - z^2 n_2}{(n_1 + zn_2)^2} \right] = \\
 &= RT [-zv_1 + \ln v_2 + v_1 + \chi_1 z v_1^2] = RT [\ln v_2 - (z-1)v_1 + \chi_1 z v_1^2] = \\
 &= RT [\ln v_2 - (z-1)(1-v_2) + \chi_1 z(1-v_2)^2].
 \end{aligned}$$

Задача 3

$$[\eta]_\theta = KM^{0,5} = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 3,16 \cdot 10^2 = 0,506 \text{ дл/г},$$

$$[\eta] = KM^{0,7} = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 3,16 \cdot 10^3 = 0,632 \text{ дл/г},$$

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} = 1,25, \quad \alpha = 1,08.$$

Задача 4

$$[\eta]_{\theta} = \Phi \frac{(\overline{h_{\theta}^2})^{3/2}}{M},$$

$$(\overline{h_{\theta}^2})^{3/2} = \frac{0,25 \cdot 3 \cdot 10^5}{2,86 \cdot 10^{21}} \approx 2,62 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3,$$

$$(\overline{h_{\theta}^2})^{1/2} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 300 \text{ \AA}.$$

Задача 5

Пренебрегаем α^3 в обеих формулах:

из (5.100): $\alpha \approx A^{-3/5}$,

из (5.104, 5.105): $\alpha \approx \left(\frac{\overline{h_{\theta}^2}}{M}\right)^{-3/10}$,

из (4.42) или (4.47): $A \approx \left(\frac{\overline{h_{\theta}^2}}{M}\right)^{1/2}$, тогда $\alpha = \left(\frac{\overline{h_{\theta}^2}}{M}\right)^{(1/2) \cdot (-3/5)} = \left(\frac{\overline{h_{\theta}^2}}{M}\right)^{-3/10}$, что совпадает с выражением (5.104, 5.105).

Задача 6

В теории Флори—Хаггинса вычисляется средний мольный гиббсовский потенциал в расчете на моль ячеек решетки, а не на моль компонентов:

$$\Delta \overline{G}_{\text{см}} = \frac{\Delta G}{n_1 + zn_2},$$

что определяет особенности манипулирования с этой величиной. Рассчитаем химический потенциал смешения для отдельных компонентов:

$$\Delta \mu_1 = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1} [(n_1 + zn_2) \Delta \overline{G}_{\text{см}}] = \Delta \overline{G}_{\text{см}} + (n_1 + zn_2) \frac{\partial \Delta \overline{G}_{\text{см}}}{\partial n_1}.$$

Следует принять во внимание, что $\Delta \overline{G}_{\text{см}}$ — это функция от объемной доли того или иного компонента, и

$$v_1 = \frac{n_1}{n_1 + zn_2}.$$

Поэтому сменим переменную дифференцирования:

$$\frac{\partial \Delta \overline{G}_{\text{см}}}{\partial n_1} = \frac{\partial \Delta \overline{G}_{\text{см}}}{\partial v_1} \frac{\partial v_1}{\partial n_1}.$$

Перепишав для удобства

$$v_1 = 1 - \frac{zn_2}{n_1 + zn_2},$$

получим

$$\frac{\partial v_1}{\partial n_1} = \frac{zn_2}{(n_1 + zn_2)^2}.$$

Подставляя полученные выражения в $\Delta\mu_1$, сокращаем на $n_1 + zn_2$:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_{\text{см}} + \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} \frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial v_1},$$

где в дроби без труда узнается v_2 . Так как принято иметь разные индексы слева и справа от знака равенства, воспользуемся равенствами

$$\begin{aligned} v_1 + v_2 &= 1, \\ dv_1 + dv_2 &= 0, \end{aligned}$$

и в итоге

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_{\text{см}} - v_2 \frac{\partial\Delta\bar{G}_{\text{см}}}{\partial v_2}.$$

Совершенно аналогично строится выражение для второго химического потенциала смешения, но там появляется множитель z :

$$\Delta\mu_2 = z \left(\Delta\bar{G}_{\text{см}} - v_1 \frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial v_1} \right).$$

Задача 7

Выведем формулы для случая смеси двух полимеров (постоянный множитель RT опускается, так как не влияет на уравнения бинодали):

$$\begin{aligned} \Delta G &= (z_1 n_1 + z_1 n_2) \Delta\bar{G}_{\text{см}}, \\ v_1 &= \frac{z_1 n_1}{z_1 n_1 + z_2 n_2} = 1 - \frac{z_2 n_2}{z_1 n_1 + z_2 n_2}, \\ \frac{\partial v_1}{\partial n_1} &= \frac{z_1 z_2 n_2}{(z_1 n_1 + z_2 n_2)^2}, \\ \Delta\mu_1 &= \frac{\partial\Delta G}{\partial n_1} = z_1 \Delta\bar{G}_{\text{см}} + (z_1 n_1 + z_2 n_2) \frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial v_1} \frac{\partial v_1}{\partial n_1} = z_1 \left(\Delta\bar{G}_{\text{см}} - v_2 \frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial v_2} \right), \\ \Delta\mu_2 &= \frac{\partial\Delta G}{\partial n_2} = z_2 \Delta\bar{G}_{\text{см}} + (z_1 n_1 + z_2 n_2) \frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial v_2} \frac{\partial v_2}{\partial n_2} = z_2 \left(\Delta\bar{G}_{\text{см}} - v_1 \frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial v_1} \right). \end{aligned}$$

В первом приближении теории Флори—Хаггинса для смеси двух полимеров

$$\Delta\bar{G}_{\text{см}} = \frac{1-v_2}{z_1} \ln(1-v_2) + \frac{v_2}{z_2} \ln v_2 + \chi v_2(1-v_2),$$

и после очевидных выкладок получаем

$$\Delta\mu_1 = \ln(1-v_2) + v_2 \left(1 - \frac{z_1}{z_2} \right) + z_1 \chi v_2^2,$$

$$\Delta\mu_2 = \ln v_2 + (1 - v_2) \left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right) + z_2\chi(1 - v_2)^2.$$

Приравнивая их для двух фаз, получаем уравнение бинодали.

Далее оно преобразуется с целью выделения z_1 и z_2 :

$$\begin{cases} \ln v_{1\text{I}} + \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) v_{2\text{I}} + z_1\chi v_{2\text{I}}^2 = \ln v_{1\text{II}} + \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) v_{2\text{II}} + z_1\chi v_{2\text{II}}^2, \\ \ln v_{2\text{I}} + \left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right) v_{1\text{I}} + z_2\chi v_{1\text{I}}^2 = \ln v_{2\text{II}} + \left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right) v_{1\text{II}} + z_2\chi v_{1\text{II}}^2, \\ \begin{cases} z_2 \ln v_{1\text{I}} + (z_2 - z_1)v_{2\text{I}} + z_1 z_2\chi v_{2\text{I}}^2 = z_2 \ln v_{1\text{II}} + (z_2 - z_1)v_{2\text{II}} + z_1 z_2\chi v_{2\text{II}}^2, \\ z_1 \ln v_{2\text{I}} + (z_1 - z_2)v_{1\text{I}} + z_1 z_2\chi v_{1\text{I}}^2 = z_1 \ln v_{2\text{II}} + (z_1 - z_2)v_{1\text{II}} + z_1 z_2\chi v_{1\text{II}}^2, \end{cases} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} z_2 \ln v_{1\text{I}} - z_1 \ln v_{2\text{I}} + (z_2 - z_1)(v_{2\text{I}} + v_{1\text{I}}) + z_1 z_2\chi(v_{2\text{I}} + v_{1\text{I}})(v_{2\text{I}} - v_{1\text{I}}) = \\ = z_2 \ln v_{1\text{II}} - z_1 \ln v_{2\text{II}} + (z_2 - z_1)(v_{2\text{II}} + v_{1\text{II}}) + z_1 z_2\chi(v_{2\text{II}} + v_{1\text{II}})(v_{2\text{II}} - v_{1\text{II}}), \end{aligned}$$

$$z_2 \ln v_{1\text{I}} - z_1 \ln v_{2\text{I}} + 2z_1 z_2\chi v_{2\text{I}} = z_2 \ln v_{1\text{II}} - z_1 \ln v_{2\text{II}} + 2z_1 z_2\chi v_{2\text{II}},$$

$$\frac{1}{z_2} \ln \frac{v_{2\text{II}}}{v_{2\text{I}}} = \underbrace{\frac{1}{z_1} \ln \frac{v_{1\text{II}}}{v_{1\text{I}}} + 2\chi(v_{2\text{II}} - v_{2\text{I}})}_{\sigma}, \quad v_{2\text{II}} = v_{2\text{I}} e^{\sigma z_2}.$$

Задача 8

Из (5.106) $(\overline{h^2})^{1/2} \approx M^{(1+\varepsilon)/2}$, из (5.116) $[\eta] \approx M^{(3\varepsilon+1)/2}$, откуда $b = (1 + \varepsilon)/2$; $a = (3\varepsilon + 1)/2$. Из двух соотношений исключаем ε : $2b - 1 = \varepsilon$, $(2a - 1)/3 = \varepsilon$, $3(2b - 1) = 2a - 1$, $6b - 3 + 1 = 2a$, $a = 3b - 1$.

Для θ -растворителя $\varepsilon = 0$ и $b = 0,5$, $a = 0,5$.

Задача 9

$$\begin{aligned} \text{а) } \sigma &= \frac{(\overline{h^2})^{1/2}}{(\overline{h^2}_{\text{св.б.}})^{1/2}}, \quad K_\theta = \Phi \left[\frac{\overline{h^2}_\theta}{M} \right]^{3/2}, \quad (\overline{h^2}_\theta)^{3/2} = \frac{K_\theta M^{3/2}}{\Phi}, \quad (\overline{h^2}_\theta)^{1/2} = \frac{K_\theta^{1/3} M^{1/2}}{\Phi^{1/3}}, \\ \sigma &= \frac{K_\theta^{1/3} M^{1/2}}{\Phi^{1/3} (\overline{h^2}_{\text{св.б.}})^{1/2}}. \\ \text{б) } \sigma &= \frac{K_\theta^{1/3} M^{1/2} M_0^{1/2} \cdot 10^8}{\Phi^{1/3} \cdot 3,08 \cdot M^{1/2}} = \frac{K_\theta^{1/3} M_0^{1/2} \cdot 10^8}{(2,86 \cdot 10^{23})^{1/3} \cdot 3,08} = \frac{K_\theta^{1/3} M_0^{1/2} \cdot 10^8}{20 \cdot 10^7} = 0,5 \times \\ &\times K_\theta^{1/3} M_0^{1/2}. \end{aligned}$$

Задача 10

$$\sigma = \frac{(\overline{h_\theta^2})^{1/2}}{(\overline{h_{\text{св.в.}}^2})^{1/2}}, [\eta]_\theta = \Phi \frac{(\overline{h_\theta^2})^{3/2}}{M}, (\overline{h_\theta^2})^{3/2} = \frac{[\eta]_\theta M}{\Phi}, (\overline{h_\theta^2})^{1/2} = \frac{[\eta]_\theta^{1/3} M^{1/3}}{\Phi^{1/3}},$$

$$\sigma = \frac{[\eta]_\theta^{1/3} M^{1/3}}{(\overline{h_{\text{св.в.}}^2})^{1/2} \Phi^{1/3}}.$$

Для полимеров винилового ряда $\overline{h_{\text{св.в.}}^2} = 3,08 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{1/2} \cdot 10^{-8}$ см,

$$\sigma = \frac{[\eta]_\theta^{1/3} M^{1/3} M_0^{1/2} \cdot 10^8}{M^{1/2} \Phi^{1/3} \cdot 3,08} = 0,5 \frac{[\eta]_\theta^{1/3} M_0^{1/2}}{M^{1/6}}.$$

Задача 11

Сначала размеры макромолекул следует рассчитать в сантиметрах. Для этого размерность $[\eta]$ переводится в $\text{см}^3/\text{г}$, а для этой размерности $[\eta]$ константа $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$:

$$1,2 = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,8}, M = 100\,000, [\eta] = \Phi \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M}, (\overline{h^2})^{3/2} = \frac{1,2 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 10^5}{2,86 \cdot 10^{23}} =$$

$$= 4,2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3, (\overline{h^2})^{1/2} = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ см} \approx 350 \text{ \AA}.$$

Задача 12

О выборе размерностей величин см. решение задачи 11.

$$(\overline{h_\theta^2})^{3/2} = \frac{[\eta]_\theta M}{\Phi} = \frac{0,3 \cdot 10^2 \cdot 8 \cdot 10^4}{2,86 \cdot 10^{23}} = 8,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3,$$

$$(\overline{h_\theta^2})^{1/2} = 2,03 \cdot 10^{-6} \text{ см},$$

$$N = \frac{(\overline{h_\theta^2})}{A^2} = \frac{4,13 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-14}} = 413 \approx 400.$$

В.5. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К ГЛАВЕ 6**Задача 1**

$$A = \oint \sigma d\gamma = \int_0^{T=2\pi/\omega} \sigma d\gamma,$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \quad \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t - \theta),$$

$$\begin{aligned}
 A &= \int_0^{2\pi/\omega} \sigma_0 \gamma_0 \omega \cos(\omega t - \theta) \sin \omega t dt = \sigma_0 \gamma_0 \omega \int_0^{2\pi/\omega} (\cos \omega t \cos \theta + \sin \omega t \sin \theta) \sin \omega t dt = \\
 &= \sigma_0 \gamma_0 \omega \left[\cos \theta \int_0^{2\pi/\omega} \cos \omega t \sin \omega t dt + \sin \theta \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega t dt \right],
 \end{aligned}$$

так как $\cos(\omega t - \theta) = \cos \omega t \cos \theta + \sin \omega t \sin \theta$.

Произведем замену переменной: $\omega t = x$, тогда $x_{\text{ниж. пр}} = 0$, $x_{\text{верх. пр}} = 2\pi$.

$$A = \sigma_0 \gamma_0 \omega \left[\frac{\cos \theta}{\omega} \int_0^{2\pi} \cos x \sin x dx + \frac{\sin \theta}{\omega} \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx \right] = \sigma_0 \gamma_0 \omega \left(\frac{\sin \theta}{\omega} \pi \right) = \sigma_0 \gamma_0 \pi \sin \theta.$$

Табличные интегралы можно найти, например, в справочнике Двайта.

$$\begin{aligned}
 \int_0^{2\pi} \sin^2 x dx &= \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \Big|_0^{2\pi} = \pi, \quad \int_0^{2\pi} \cos x \sin x dx = \frac{\sin 2x}{2} \Big|_0^{2\pi} = 0, \\
 A &= \sigma_0 \gamma_0 \pi \sin \theta.
 \end{aligned}$$

Задача 2

Для модели Максвелла (см. (6.9))

$$\gamma = \frac{\tau}{E} + \frac{\tau(t - t_1)}{\eta}, \tag{17}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}. \tag{18}$$

В (18) подставляем $\tau = \tau_0 \exp(i\omega t)$, $\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t)$:

$$\gamma_0 i\omega \cdot \exp(i\omega t) = \frac{1}{E} \tau_0 \cdot i\omega \cdot \exp(i\omega t) + \frac{\tau_0}{\eta} \exp(i\omega t),$$

$$\gamma_0 i\omega = \frac{\tau_0}{E} i\omega + \frac{\tau_0}{\eta}.$$

Заменяем $E = \eta/t_p$ и умножаем на η :

$$\gamma_0 \eta i\omega = \tau_0 i\omega t_p + \tau_0 = \tau_0 (i\omega t_p + 1),$$

$$\gamma_0 = \frac{\tau_0 (1 + i\omega t_p)}{\eta i\omega}, \tag{19}$$

$$E^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = \frac{\eta i\omega}{1 + i\omega t_p} = \frac{\eta i\omega (1 - i\omega t_p)}{1 + \omega^2 t_p^2} = \frac{\eta \omega^2 t_p + i\eta \omega}{1 + \omega^2 t_p^2} = \frac{\eta \omega^2 t_p}{1 + \omega^2 t_p^2} + i \frac{\eta \omega}{1 + \omega^2 t_p^2}$$

или, так как $\eta = t_p E$,

$$E^* = E \frac{\omega^2 t_p^2}{1 + \omega^2 t_p^2} + iE \frac{\omega t_p}{1 + \omega^2 t_p^2} = E' + iE'',$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{E''}{E'} = (\omega t_p)^{-1}.$$

Задача 3

См. формулу (5.218):

$$\frac{W_a}{W} = \frac{V - V_K}{V_0 - V_K} = \frac{\frac{W}{\rho_a} - \frac{W}{\rho_K}}{\frac{W}{\rho_a} - \frac{W}{\rho_K}} = \frac{1 - \frac{1}{\rho_a}}{1 - \frac{1}{\rho_K}} = \frac{\frac{\rho_K - \rho}{\rho_a \rho_K}}{\frac{\rho_K - \rho_a}{\rho_K}} = \frac{(\rho_K - \rho)\rho_a}{(\rho_K - \rho_a)\rho},$$

$$x = \frac{W_K}{W} = \frac{W - W_a}{W} = 1 - \frac{W_a}{W} = 1 - \frac{\rho_a(\rho_K - \rho)}{\rho(\rho_K - \rho_a)} = \frac{\rho(\rho_K - \rho_a) - \rho_a(\rho_K - \rho)}{\rho(\rho_K - \rho_a)} = \frac{\rho_K(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_K - \rho_a)}.$$

Задача 4

Если диполь $\vec{\mu}$ располагается под углом θ к полю \vec{E} , то среднее значение $\bar{\mu}$, составляющей $\vec{\mu}$ в направлении поля, согласно формулам (3.19) и (4.6):

$$\bar{\mu} = \frac{\iint \mu \cos \theta \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega}{\iint \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega}.$$

Так как $U = -\mu E \cos \theta$, то

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \mu \exp\left(\frac{\mu E}{kT} \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}.$$

Обозначим $x = \mu E/kT$ и $y = \cos \theta$, тогда

$$\bar{\mu} = \frac{\mu \int_{-1}^{+1} \exp(xy) y dy}{\int_{-1}^{+1} \exp(xy) dy}.$$

В числителе и знаменателе — табличные интегралы (см., напр., справочник Двай-та):

$$\int y \exp(ay) dy = \exp(ay) \left[\frac{y}{a} - \frac{1}{a^2} \right], \quad \int \exp(ay) dy = \frac{1}{a} \exp(ay),$$

$$\int_{+1}^{-1} y e^{xy} dy = e^{xy} \left[\frac{y}{x} - \frac{1}{x^2} \right] \Big|_{+1}^{-1} = e^{-x} \left(-\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) - e^x \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) =$$

$$= -\frac{e^{-x}}{x} - \frac{e^{-x}}{x^2} - \frac{e^x}{x} + \frac{e^x}{x^2},$$

$$\int_{+1}^{-1} e^{xy} dy = \frac{e^{xy}}{x} \Big|_{+1}^{-1} = \frac{e^{-x} - e^x}{x};$$

$$\frac{-\frac{e^{-x}}{x} - \frac{e^{-x}}{x^2} - \frac{e^x}{x} + \frac{e^x}{x^2}}{\frac{e^{-x} - e^x}{x}} = \frac{-e^{-x} - \frac{e^{-x}}{x} - e^x + \frac{e^x}{x}}{e^{-x} - e^x} = \frac{-e^{-x} - e^x}{e^{-x} - e^x} - \frac{e^{-x} - e^x}{x(e^{-x} - e^x)} =$$

$$= \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = L(x),$$

где $L(x)$ — функция Ланжевена; $\bar{\mu} = \mu L(x) = \mu L(\mu E/kT)$ (рис. 7).

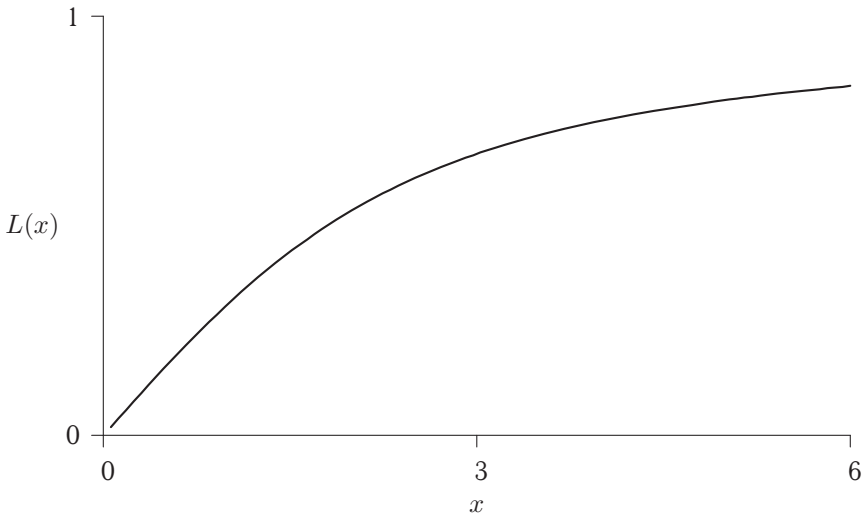


Рис. 7
Функция Ланжевена $L\left(\frac{\mu E}{kT}\right)$

При малых значениях аргумента x , значение $L(x) \approx x/3$:

$$\begin{aligned}
\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} &\approx \frac{1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6}}{1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} - 1 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}} - \frac{1}{x} = \\
&= \frac{2 + x^2}{2x + \frac{x^3}{3}} - \frac{1}{x} = \frac{6 + 3x^2}{6x + x^3} - \frac{1}{x} = \frac{6 + 3x^2}{x(6 + x^2)} - \frac{1}{x} = \\
&= \frac{6 + 3x^2 - 6 - x^2}{x(6 + x^2)} = \frac{2x}{6 + x^2} \approx \frac{x}{3},
\end{aligned}$$

если $x^2 \ll x$, тогда

$$\bar{\mu} \approx \mu \frac{x}{3} = \frac{\mu^2 E}{3kT}.$$

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аминопласт 59
Антиген 91
Антиоксидант 89
Антитело 91
Ароматические полиимиды 51

Б

Белок
 амфипатический 417
 глобулярный 417
 изоэлектрическая точка 424
 мембранный 417
 структура
 вторичная 418
 первичная 418
 третичная 420
 четвертичная 420
 фибриллярный 417
Близкодействие 132
Блоб 189

В

Величина
 интенсивная 152
 мольная Z 159
 парциальная мольная 158
 смешения 159
 сопряженная 152
 средняя мольная 159
 экстенсивная 152
Вероятность 94
 распределение 97
Взаимодействие
 дипольное 170
 дисперсионное 170

 индукционное 170
 ориентационное 170
Внутреннее трение 266
Внутримолекулярная перегруппировка
 боковых групп 71
Внутримолекулярная перегруппировка в цепи
 главных валентностей 71
Волокно 431, 465
 ПВХ- 440
 животное 465
 натуральное 437
 природное 465
 растительное 465
 химическое 437, 465
 искусственное 437, 465
 синтетическое 437, 465
Время
 запаздывания 287
 релаксации 269
Вторичная кристаллизация 230
Вулканизация 433
Выносливость 357
Вязкости
 предельное число 114
 число 114
Вязкость 261
 удельная 114
 удельная ударная 357

Г

Гемовинил 441
Гемодез 441
Генная инженерия 430
Годограф 407
Гомолитический разрыв 9
Гомополимер 451

Градиент скорости 260

Группа

функциональная 49

хромофорная 86

Д

ДНК

редупликация 426

специфичности фактор 425

Давление

осмотическое 166

Движение

микроброуновское 294

Дендример 458

Деполимеризация 25

Деструкция

статистическая 82

цепная 82

Деформация 259

вынужденная эластическая 296

относительная

при разрыве 357

простого сдвига 259

постоянная 262

постоянная скорость 262

Дисперсия 110

Диэлектрическая проницаемость 404

Долговечность 358

Дырка 275

Ж

Желатиноль 441

Жидкость

дилатантная 263

идеальная 261

ньютоновская 261

структурированная 263

Жизнеспособность 76

З

Задача

складного метра 133

Закалка 241

Закон

Гока 260

Замедлитель 24

Зародыши

гетерогенные 231

гомогенные 231

размер критических 231

Застекловывание 294

Звено

коррелированное движение 140

корреляция 140

мономерное 8

тепловое блуждание 140

И

Ингибитор 22

Инициатор 9

Инициирование 9

Ион карбония 28

К

Капрон 439

Карбамид 58

Карбанион 33

Карбкатион 28

Кашмилон 440

Кинетическая концепция разрушения 358

Кодоны 427

Комплекс

коацерватный 80

полиэлектrolитный 80

Конверсия 16, 52

Константа

полимеризации 121

скорости кристаллизации 230

Конфигурация 127

Конформация 127

глобулы 464

коленчатого вала 464

складчатая 464

спирали 464

статистического клубка 464

стержня 464

Конъюгат 91

Коэффициент

Пуассона 274

вязкости 261

разбухания макромолекулярного клубка 179

Кривая

осаждения 215

течения полная 265

Крип 287

Кристаллит 227

с выпрямленными цепями 238

Кристаллосольват 247
Куртель 440

Л

Лавсан 440
Ламель 235
Латекс 49
Линия тока 306

М

Макромолекулы 451
Мальтийский крест 238
Математическое ожидание 101
Механизм
 ионный 47
 спинодальный 251
Микрофазовое разделение
 жидкость-жидкость 221
Мицелла 48
Мовиль 440
Модель свободного вращения с сохранением
 валентного угла 131
Модуль
 Юнга 274
 растяжения 274
 сдвига 260
Молекула
 полярная 404
Молекулярная масса
 среднее значение 93
 среднемассовая 108
 среднечисловая 106
Момент
 дипольный
 наведенный (индуцированный) 404
 постоянный 404
 случайной величины 101
Мутность 291

Н

Надмолекулярная организация 370
Найлон 439
Нанотехнологии 376
Наночастица 376
Напряжение
 внутреннее 262
 касательное 259
 нормальное 273
Нитрон 440

Новолак 59
Номенклатура рациональная 467

О

Обобщенная термодинамическая координата 152
Обобщенная термодинамическая сила 152
Объем свободный удельный 312
Олигомер 451
Орлон 440
Осмометр 168
Осмоз обратный 169
Отвердитель 76
Отжиг 240
Отпотевание 293

П

Параметр
 Флори—Хаггинса 195
 взаимодействия
 энтальпийный 198
 энтропийный 198
 растворимости 202
Период
 большой 345
 индукционный 251
Плазмида 463
Пластики ударопрочные 43
Пластическая масса 431
Пластмасса 465
Пленка 431
Подвижность сегментальная 294
Показатель
 Аврами 230
Показатель Аврамы 229
Ползучесть 287
Полиальдегид 455
Полиамид 455
Полиглюкин 440
Полидиен 454
Поликетон 455
Поликислота 454
Поликонденсация самокатализируемая 54
Полимер 451
 атактический 38, 458
 блок-лестничный 462
 гетероцепной 453
 гомо- 42
 гомоцепной 453

- густосетчатый 464
 - изотактический 38, 458
 - искусственный 451
 - карбогетероцепной 455
 - карбоцепной 453
 - координационный 457
 - линейный 458
 - линейный двухтяжный 458
 - макроциклический 458
 - неорганический 457
 - поликонденсационный 452
 - полимеризационный 451
 - полулестничный 462
 - природный 451
 - разветвленный 458
 - раствор 431
 - редкосетчатый 464
 - сетчатый 458
 - синдиотактический 38, 458
 - синтетический 451
 - стереорегулярный 38, 458
 - трео-дитактический 461
 - элементогетероцепной 455
 - эритро-дитактический 461
 - Полимеризация
 - внедрения 38
 - гомо- 43
 - предельная температура 25
 - редокс- 9
 - степень 8, 11
 - средняя 17
 - Полимерные сетки
 - взаимопроникающие 223
 - полувзаимопроникающие 223
 - Полиолефин 453
 - Полисилоксан 59
 - Полиспирт 454
 - Полисulfид 60
 - Полиэфир 455
 - Полная система 96
 - Поляризация
 - вещества 404
 - дипольно-групповая 409
 - дипольно-сегментальная 409
 - ориентационная (дальняя) 404
 - Порядок
 - ближний 276
 - дальний 274
 - Потенциал
 - Гельмгольца 155
 - Гиббса 155
 - изобарно-изотермический 155
 - термодинамический 153
 - химический смещения компонента 159
 - Потери диэлектрические
 - резонансные 404
 - релаксационные 404
 - Правило
 - логарифмической аддитивности 315
 - Превращения изомерные 72
 - Предел
 - текучести 265
 - термодинамический 150
 - Принцип масштабных преобразований 189
 - Проводимость удельная объемная 402
 - Промотор 28
 - Простой сдвиг 259
 - Процессы внутримолекулярные 71
 - Прочность 356
 - теоретическая 357
 - техническая 357
 - усталостная 357
- Р**
- РНК
 - матричная 428
 - транспортная 428
 - Радикал свободный 9
 - Разложение вириальное 173
 - Распределение молекулярно-массовое 93, 103
 - Раствор
 - изотонический 169
 - истинный молекулярный 361
 - концентрированный 188
 - полуразбавленный 188
 - разбавленный 188
 - строго регулярный 198
 - Реактопласт 465
 - Реакция
 - «осаждения» ионной пары 29
 - гетерополиконденсации 50
 - гомополиконденсации 50
 - диспропорционирования 13
 - образования ковалентной связи 29
 - передачи цепи 13
 - передачи цепи на мономер 29
 - рекомбинации 13
 - структурирования 73

сшивания 73
Резол 59
Рекристаллизация 240
Реологическое древо 258
Реопексия 263, 309
Реополиглюкин 441
Рибосомы 427
Ровиль 440

С
Самодиффузия 278
Свойства материалов
 реологические 258
 структурно-механические 258
 существенные 258
 фундаментальные 258
Сегмент
 Куна 140
 бестелесность 151
Синерезис 293
Смесь
 азеотропная 46
 регулярная 176
Соединения высокомолекулярные 451
Сополимеризация 41
 идеальная 45
 константа 45
 чередующаяся 46
Сополимеры 451
 блок- 42
 привитые 42
 статистические 41
 чередующиеся 42
Соппротивление
 удельное 402
 удельное объемное электрическое 402
 удельное поверхностное 402
Состояние
 возмущенное макромолекулярного
 клубка 179
 метастабильное 251
 стеклообразное 294
Спектр
 времен релаксации 407
Спинодаль 249
Спирополимер 462
Среднее значение 101
 молекулярной массы 103
Степень

 возмущения 183
 завершенности 16, 52
 кристалличности 226
 полимеризации 451
 превращения 16
Степень кристалличности
 весовая 228
Сферолит 236
 отрицательный 238
 положительный 238

Т

Тевирон 440
Тело
 Бингама 273
 Кельвина 267
 Ньютона 261
 Сент-Венана 265
 идеальное твердое 260
Температура
 θ 175
 Бойля 174
 Флори 175
 размягчения 294
 расстекловывания 294
 смещения
 верхняя критическая 203
 нижняя критическая 203
 стеклования 294
 хрупкости 302
Термодинамическая система 150
Термодинамический стимул 412
Термообратимость 288
Термопласт 432, 465
Термореактопласт 433, 465
Термостимулируемое восстановление 299
Течение
 ламинарное 306
 турбулентное 306
Тиксотропия 263, 309
Точка гелеобразования 76

У

Удельная работа деформации до разрыва 357
Упругость 260
Уравнение
 Вант-Гоффа 167
 Гиббса фундаментальное 153
 обобщенное Аврами 230

состояния 155
механическое 155
термическое 155

Уровень вторичный 370

Ф

Фактор разделения 208

Фенопласт 58

Формование

мокрое 438

сухое 438

Формула

Аррениуса—Френкеля—Эйринга 314

Вильямса—Лэндела—Ферри 313

Фотостабилизатор 87

Фракционирование 117

идеальное 117

Функция

плотности вероятностей

дифференциальная 97

распределения

по конформациям макромолекул с

фиксированными концами 145

по конформациям макромолекул со

свободными концами 145

распределения вероятностей

интегральная 98

ненормированная 100

нормированная 100

нормировка 100

состояния системы 153

характеристическая 153

Функция ММР

массовая дифференциальная

(МДФММР) 106

массовая интегральная (МИФММР) 106

числовая дифференциальная

(ЧДФММР) 104

числовая интегральная (ЧИФММР) 104

Х

Хелат 457

Ц

Целлюлоза

вторичный ацетат 439

гидрат- 70

гидратированная 70

диацетат 70

карбоксиметил- 69

ксантогенат 70

мерсеризация 438

метил- 69

триацетат 70, 439

щелочная 438

этил- 69

эфирь

простые 69

сложные 70

Цепь

гибкость 130, 133

кинетическая 11

материальная 11

свободно-сочлененная 130

Э

Эдрит 238

Эластомер 431, 465

Энант 439

Энергия

активации 277, 313

активации вязкого течения 314

Энтальпия 157

Энтропия 152

Эргодичность 146

Эффект

Вайсенберга 316

Гуха—Джоуля 289

Томса 320

гель- 25

дальней действия 179

каландровый 436

конфигурационный 66

конформационный 66

надмолекулярный 66

полиэлектrolитный 205

электростатический 66

Я

Явления термомеханические 289

Ячейка элементарная 224

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие авторов	3
<i>Глава 1. Синтез полимеров</i>	<i>6</i>
1.1. Цепная полимеризация	8
1.1.1. Радикальная полимеризация	8
1.1.2. Ионная полимеризация	27
1.1.3. Координационная полимеризация	37
1.1.4. Цепная сополимеризация	41
1.1.5. Способы проведения цепной полимеризации	46
1.2. Ступенчатая полимеризация	49
1.2.1. Поликонденсация	50
1.2.2. Способы проведения поликонденсации	60
1.2.3. Полиприсоединение	61
1.2.4. Полимеризация с раскрытием цикла	62
Заключение к главе 1	64
Задачи к главе 1	65
<i>Глава 2. Химические реакции полимеров</i>	<i>66</i>
2.1. Реакции без изменения степени полимеризации	67
2.1.1. Полимераналогичные превращения	67
2.1.2. Внутримолекулярные превращения	71
2.2. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации	73
2.2.1. Сшивание макромолекул	73
2.2.2. Отверждение	75
2.2.3. Блок- и привитая сополимеризация	77
2.2.4. Образование полиэлектролитных комплексов	79
2.3. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации	81
2.3.1. Термическая деструкция	83
2.3.2. Механическая деструкция	85
2.3.3. Фотодеструкция	86
2.3.4. Окислительная деструкция	88
Заключение к главе 2	90
Задачи к главе 2	92

<i>Глава 3.</i>	Молекулярно-массовое распределение полимеров	93
3.1.	Основные понятия и теоремы теории вероятностей (дискретные события)	93
3.2.	Функция распределения вероятностей (непрерывные события) . . .	96
3.3.	Молекулярно-массовое распределение макромолекул	103
3.4.	Определение типов средних молекулярных масс	109
3.5.	Осадительное фракционирование полимера	117
3.6.	Расчет числовой дифференциальной функции ММР по заданной модели полимеризации	120
	Закключение к главе 3	124
	Задачи к главе 3	125
<i>Глава 4.</i>	Конформационная статистика полимерных цепей	127
4.1.	Конфигурации и конформации макромолекул	127
4.2.	Модели линейной полимерной цепи	127
4.2.1.	Модель свободно-сочлененной цепи	127
4.2.2.	Модель цепи со свободным вращением мономерных звеньев с сохранением валентного угла	131
4.2.3.	Модель реальной цепи	132
4.3.	Функция распределения расстояния между концами складного метра	133
4.4.	Функция распределения расстояния между концами полимерной цепи	140
4.5.	Энтропийная природа упругости полимерных материалов	147
	Закключение к главе 4	149
<i>Глава 5.</i>	Термодинамика полимерных систем	152
5.1.	Элементы химической термодинамики	152
5.1.1.	Определение термодинамических потенциалов (или характеристических функций)	153
5.1.2.	Идеальные смеси низкомолекулярных соединений	160
5.1.3.	Осмотическое давление раствора (уравнение состояния раствора)	163
5.1.4.	Уравнения состояния реального газа	169
5.1.5.	Регулярные смеси	176
5.2.	Уравнение состояния макромолекулярного клубка	179
5.3.	Уравнение состояния системы полимер + низкомолекулярная жидкость	189
5.3.1.	Теория среднего поля Флори-Хаггинса	189
5.3.2.	Фазовое разделение типа жидкость–жидкость (аморфное разделение). Уравнение бинодали	206
5.3.3.	Фазовый переход клубок–глобула	213
5.3.4.	Система полимер + низкомолекулярная жидкость 1 + низкомолекулярная жидкость 2	215
5.3.5.	Микрофазовое разделение типа жидкость–жидкость . . .	220
5.3.6.	Смеси полимеров	221

5.3.7. Система жесткоцепной полимер + низкомолекулярная жидкость	223
5.4. Кристаллизация	223
5.4.1. Индивидуальные полимеры	223
5.4.2. Система полимер + низкомолекулярная жидкость	242
Заключение к главе 5	249
Задачи к главам 4 и 5	256
<i>Глава 6. Полимерные тела</i>	<i>258</i>
6.1. Структурно-механические свойства материалов	258
6.1.1. Фундаментальные свойства	258
6.1.2. Сложные свойства	266
6.2. Высокоэластичность эластомеров (полимерных сеток)	282
6.3. Стеклообразное состояние	293
6.4. Течение полимеров	305
6.5. Релаксационные динамические свойства полимеров	329
6.6. Фазовое разделение в полимерных системах в механическом поле	344
6.6.1. Индивидуальные полимеры	344
6.6.2. Система полимер + низкомолекулярная жидкость	353
6.7. Прочность и долговечность	356
6.8. Морфология растворов полимеров	361
6.8.1. Растворы кристаллизующихся полимеров	363
6.8.2. Растворы эфиров целлюлозы	388
6.8.3. Микрофазовое разделение типа жидкость–кристалл в растворах рентгеноаморфных полимеров	394
6.9. Электрические свойства полимеров	402
Заключение к главе 6	411
Задачи к главе 6	413
<i>Глава 7. Белки и нуклеиновые кислоты</i>	<i>415</i>
7.1. Белки	415
7.1.1. Структура белковых молекул	418
7.1.2. Физические и химические свойства белков	422
7.2. Нуклеиновые кислоты	424
7.3. Биосинтез белков	427
Заключение к главе 7	430
<i>Глава 8. Полимерные материалы и изделия</i>	<i>431</i>
8.1. Пластические массы	431
8.2. Эластомеры	433
8.3. Пленки	435
8.4. Волокна	437
8.4.1. Искусственные волокна	438
8.4.2. Синтетические волокна	439
8.5. Растворы полимеров	440
Заключение	442

<i>Список литературы</i>	445
<i>Список источников в подписях к рисункам</i>	446
<i>Список источников в подписях к таблицам</i>	450
<i>Приложение А. Классификация</i>	
и номенклатура полимеров	451
А.1. Классификация полимеров	451
А.1.1. Классификация по способу синтеза полимеров (или по происхождению)	451
А.1.2. Классификация полимеров по химическому составу	453
А.1.3. Классификация полимеров по строению макромолекул	458
А.1.4. Классификация полимеров по области применения	465
А.1.5. Общая классификация полимеров	465
А.2. Номенклатура полимеров	467
<i>Приложение В. Решения задач</i>	475
В.1. Решения задач к главе 1	475
В.2. Решения задач к главе 2	479
В.3. Решения задач к главе 3	482
В.4. Решения задач к главам 4 и 5	489
В.5. Решения задач к главе 6	494
<i>Предметный указатель</i>	499

*Виталий Иосифович КЛЕНИН,
Ирина Валентиновна ФЕДУСЕНКО*

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

У ч е б н и к

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией физико-математической
литературы *О. Ю. Краснокутская*
Верстка *А. Г. Сандомирская*
Выпускающие *Е. П. Королькова, О. И. Смирнова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812)412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 12.02.13.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 41,60. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в ОАО «Первая образцовая типография»,
филиал «Чеховский Печатный Двор» в полном соответствии
с качеством предоставленных материалов
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1
Тел.: (495) 988-63-76, факс: 8 (496) 726-54-10