

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

КРАТКИЙ СЛОВАРЬ

М. С. Аржаков

www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

М. С. АРЖАКОВ

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ КРАТКИЙ СЛОВАРЬ

Учебное пособие



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 678
ББК 24.7я73

А 80 **Аржаков М. С.** Химия и физика полимеров. Краткий словарь : учебное пособие / М. С. Аржаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 344 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4047-4

Словарь кратко и достаточно полно отражает современное состояние науки о полимерах. Содержит краткие обзоры, справочные статьи, а также толкование и пояснение более 150 терминов, понятий и определений по химии, физической химии и физике высокомолекулярных соединений и материалов на их основе.

Предназначен для бакалавров, магистров и аспирантов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», «Технологии материалов», и другим техническим и естественнонаучным направлениям и специальностям, где предусмотрено изучение полимеров. Книга также будет полезна для научных и инженерно-технических работников, занятых производством, изучением и применением полимеров.

УДК 678
ББК 24.7я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© М. С. Аржаков, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

Содержание

Введение	9
– А –	
Акустические свойства полимеров	11
Альфа-переход (α -переход) релаксационный	13
Аморфизованные полимеры	15
Аморфные полимеры	15
Анионная полимеризация	15
Аномалия вязкости	15
Армирование	17
Арениусовские релаксационные переходы	18
– Б –	
Барьерные свойства полимеров	20
Бета-переход (β -переход) релаксационный	22
Блок-сополимеры	22
– В –	
Верхняя критическая температура растворения (ВКТР)	27
Верхняя предельная температура полимеризации	27
Внутреннее вращение в макромолекуле	27
Внутримолекулярные реакции	29
Волокна	29
Вспенивание	30
Вулканизация	32
Вынужденная эластичность	33
Высокомолекулярные соединения	37
Высокоэластическое состояние	37
Высокоэластичность	37
Вязкость	38
Вязкость характеристическая	40
Вязкотекучее состояние полимеров	43
Вязкоупругость	44
– Г –	
Гетероцепные полимеры	53
Гибкость	53
Гистерезис механический	55
Гомоцепные полимеры	56
Гребнеобразные полимеры	56

– Д –	
Деструкция полимеров	57
Долговечность	59
Дублирование	61
– Ж –	
Жидкокристаллические полимеры	62
– З –	
Закон Вант-Гоффа	64
Закон Гука	64
Закон Ньютона	65
Закон Пуазейля	65
Закон Рауля	66
– И –	
Идеальный раствор	67
Изоионная точка	67
Изоионное разбавление	67
Изoeлектрическая точка	67
Инициирование	68
Иониты (ионообменные смолы)	69
Ионная сила раствора	69
Исключенный объем	69
Искусственные полимеры	71
– К –	
Катионная полимеризация	72
Каучуки	72
Кинетическая единица	73
Кинетическая цепь	74
Кинетический сегмент	74
Композиты	74
Конфигурация макромолекул	76
Конформация макромолекул	79
Кооперативные взаимодействия	79
Координационно-ионная полимеризация	81
Коэффициент набухания макромолекулы	81
Кристаллизация полимеров	81
– М –	
Макромолекула	83
Материальная цепь	84
Механика полимеров	84
Механические свойства полимеров	93

Модели полимерной цепи	99
Молекулярно-массовые характеристики полимеров	101
Мономерное звено	104
Мономеры	104
 – Н –	
Набухание	106
Невозмущенные размеры макромолекул	107
Неорганические полимеры	107
Нижняя критическая температура растворения (НКТР)	108
Нижняя предельная температура полимеризации	108
 – О –	
Обрыв цепи	109
Оптические свойства полимеров	110
Органические полимеры	114
Ориентация	114
Ориентированное состояние полимеров	115
Осмотическое давление раствора	115
Отверждение	117
 – П –	
Передача цепи	118
Переработка полимеров	122
Персистентная длина	125
Плавление полимеров	126
Пластики	126
Пластификация	128
Пластические массы	134
Повторяющееся звено	134
Полиамфолиты	134
Поликислоты	136
Поликонденсация	136
Полимераналогичные превращения	140
Полимеризационно-деполимеризационное равновесие	142
Полимеризация	142
Полимеризация анионная	147
Полимеризация катионная	149
Полимеризация радикальная	153
Полимерное состояние вещества	160
Полимерные материалы	160
Полимеры	165
Полимеры аморфизованные	166
Полимеры аморфные	166
Полимеры гетероцепные	167

Полимеры гомоцепные	167
Полимеры гребнеобразные	167
Полимеры искусственные	168
Полимеры линейные	168
Полимеры неорганические	168
Полимеры органические	168
Полимеры природные	168
Полимеры разветвленные	168
Полимеры синтетические	169
Полимеры сшитые (сетчатые, пространственные)	169
Полимеры элементоорганические	169
Полиморфизм	169
Полиприсоединение	169
Полиэлектролиты	170
Правило фаз Гиббса	184
Предельная температура полимеризации	184
Принцип квазистационарности	184
Природные полимеры	185
Промышленный синтез полимеров	185
Прочность полимеров	191
 – Р –	
Радикальная полимеризация	199
Разветвленные полимеры	199
Раствор идеальный	199
Растворение полимеров	199
Растворы полимеров	200
Релаксационные переходы в полимерах	203
Релаксация	215
Релаксация деформированных полимеров	219
Релаксация структурная	231
Рост цепи	233
 – С –	
Свободный объем	234
Сегмент кинетический (механический)	234
Сегмент статистический (сегмент Куна)	234
Сетчатые полимеры	235
Синтез полимеров	235
Синтетические полимеры	236
Смеси полимеров	236
Сополимеризация	238
Сополимеры	242
Составное звено	243
Стеклование	243

Стеклообразное состояние	246
Степень кристалличности	246
Степень переохлаждения	247
Степень полимеризации	247
Степень свернутости	247
Стереоспецифическая полимеризация	248
Структура полимеров	251
Сшивание	257
Сшитые полимеры	257
– Т –	
Температура плавления полимеров	258
Температура стеклования полимеров	264
Температура текучести полимеров	266
Температура хрупкости полимеров	266
Температурно-временная суперпозиция	266
Теплофизические свойства полимеров	268
Термический анализ полимеров	274
Термомеханика полимеров	275
Тета-состояние (Θ -состояние) полимерного раствора	295
Тета-температура (Θ -температура)	296
– У –	
Ударная прочность (ударная вязкость)	298
Упругость	299
Уравнение Аррениуса	302
Уравнение Больцмана	303
Уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ)	304
Уравнение Марка–Куна–Хаувинка	306
Уравнение состояния раствора полимера	307
Уравнение Флори–Фокса	309
Уравнение Хаггинса	310
Уравнение Эйнштейна	311
– Ф –	
Фазовые диаграммы растворов полимеров	312
Фазовые превращения полимеров	315
– Х –	
Характеристическая вязкость	326
Химические превращения полимеров	326
Хрупкость	332

– Ц –	
Цепь кинетическая	333
Цепь материальная	333
– Э –	
Эластичность	334
Эластомеры	334
Электропроводящие полимерные материалы	334
Элементоорганические полимеры	335
Эффект цепи	335
Приложение 1.	
Типичная программа курса «Высокомолекулярные соединения»	336
Библиографический список	340

Введение

Как самостоятельное направление наука о полимерах оформилась в середине прошлого века и за прошедшие десятилетия заняла одно из лидирующих мест в области естественных знаний. В настоящее время все химические вещества природного и искусственного происхождения подразделяют на три класса – низкомолекулярные, олигомерные и высокомолекулярные соединения. Подавляющее большинство последних относится к полимерам. Согласно устоявшимся воззрениям, полимерное состояние вещества, основой которого является макромолекула, представляет собой особую форму существования материи, которая в большинстве физических, химических и физико-химических проявлениях коренным образом отличается от низкомолекулярных соединений и олигомеров.

Наука о полимерах служит фундаментальной основой одного из наиболее значимых направлений современного естествознания – химии и физики мягкой материи (*soft matter*). Именно закономерности поведения лабильной мягкой материи, связанные с химическими реакциями и физико-химическими превращениями биологических макромолекул, определяют функционирование и самовоспроизведение живого организма. Оставив в стороне биологические аспекты, отметим, что в терминах биомиметики или бионики понимание принципов макромолекулярной, т. е. полимерной, организации живой природы открывает широкие возможности для их воплощения в промышленных и технических аналогах.

Учитывая основные направления современного материаловедения, связанные с разработкой и производством композиционных, гибридных и «умных» материалов с применением последних достижений нанохимии и нанотехнологии, отметим, что неотъемлемым, а часто и главенствующим компонентом таких материалов являются полимеры. При этом полимеры не утратили самостоятельной значимости – темпы роста производства чисто полимерных материалов (каучуки, волокна, пластики, пленки, покрытия и т. д.) намного опережают аналогичные показатели для металлов и керамики.

Определяющую роль полимеров в современной химической промышленности и материаловедении подтверждают данные мировой статистики, согласно которым профессиональная деятельность более 60% химиков связана с синтезом, модификацией и производством полимерных материалов. Учитывая тенденции развития современных материалов, направленные на создание гибридных (нано)композитов, к «полимерщикам» следует отнести значительную часть физиков, материаловедов, технологов и инженеров.

Незаменимость полимеров для решения насущных проблем современной техники диктуется рядом факторов, среди которых отметим, во-первых, «лабильность» макромолекулы, связанную с ее способностью принимать различные формы (конформации) при изменении внешних факторов. Именно

это определяет использование полимеров для создания «умных» материалов, а также сенсоров на их основе.

Во-вторых, согласно устоявшимся воззрениям, полимеры представляют собой естественные нанометрические и наноструктурные объекты, служащие базой для развития наноматериалов и наносистем, включающих нанореакторы и наноконтейнеры.

В-третьих, возможности синтеза, а также химической, физико-химической и физической модификации полимеров позволяют создавать широкий спектр конечных материалов (от гелей и каучуков до сверхвысокомодульных и сверхвысокопрочных волокон и пластиков) на базе одного мономера. Это означает решение одной из главных проблем современного производства – расширение круга материалов при сокращении круга исходных веществ.

Успешное развитие отмеченных химических, физико-химических, физических и биомиметических аспектов науки о полимерах, а также их использование в материаловедении требует специалистов, обладающих глубокими знаниями в области высокомолекулярных соединений. В нашей стране базой полимерного образования является курс «Высокомолекулярные соединения», который уже в течение нескольких десятилетий является обязательным для химических, физико-химических, химико-технологических и биологических факультетов и отделений ведущих отечественных вузов. Основой преподавания этого курса служит типовая программа (см. Приложение 1) с теми или иными поправками и акцентами, учитывающими специфику того или иного вуза. Подчеркнем, что эта базовая образовательная дисциплина интегрирует знания, полученные при изучении органической, коллоидной и физической химии, а также химической технологии. В связи с этим в области естественнонаучного образования наука о полимерах имеет ярко выраженную методологическую направленность, отвечая на вопрос о месте, важности и взаимопроникновении основных разделов химии.

В настоящее время и у нас, и за рубежом изданы десятки фундаментальных учебников, посвященных как проблемам науки о полимерах в целом, так и касающихся ее отдельных аспектов. Некоторые из них, изданные в последние два десятилетия, приведены в библиографическом списке.

Однако зачастую возникает необходимость в источнике «экспресс-информации», кратко и достаточно полно поясняющем базовые термины, понятия и определения химии, физической химии и физики полимеров. Данное издание направлено на заполнение этой ниши.

Акустические свойства полимеров —

параметры и характеристики, описывающие поведение полимеров при воздействии звука или способность материалов к переносу и поглощению энергии звуковых колебаний.

Звуковые колебания в зависимости от частоты ν подразделяют на:

- инфразвуковые ($\nu < 20$ Гц);
- звуковые ($20 \text{ Гц} < \nu < 20 \text{ кГц}$);
- ультразвуковые ($\nu > 20 \text{ кГц}$).

Уровень виброслуковых эффектов (шум) измеряют в децибелах (дБ):

- шорох листвы — 10 дБ;
- уличный шум — 50 дБ;
- производственный шум — 50 дБ;
- болевой порог шума для человека — 125÷140 дБ;
- смертельный уровень шума — 190 дБ.

К характеристикам, описывающим акустические свойства полимеров, относят:

- 1) звукопоглощение;
- 2) коэффициент затухания;
- 3) скорость распространения предельных звуковых колебаний.

Звукопоглощение — способность полимерного тела поглощать энергию звуковых колебаний, количественными характеристиками которой являются

коэффициент звукопоглощения $K_{зп} = \frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{пад}}}$

и

коэффициент звукоотражения $K_{зо} = \frac{I_{\text{отр}}}{I_{\text{пад}}}$,

где $I_{\text{погл}}$, $I_{\text{отр}}$ и $I_{\text{пад}}$ — интенсивности поглощенного, отраженного и падающего звука соответственно.

Очевидно, что $K_{зп} = 1 - K_{зо}$.

Основным акустическим параметром полимера является коэффициент звукопоглощения $K_{зп}$, величина которого определяется как характеристиками самого материала (структура, релаксационные и физико-механические свойства), так и конфигурацией изделия (форма и размеры).

Коэффициент затухания — количественная мера процесса звукопоглощения материалом вдоль выбранной оси по длине или толщине образца:

$$a_3 = \frac{1}{L} \ln \frac{A_0}{A_L},$$

где A_0 и A_L — амплитуды звуковых колебаний в начальной и конечной точках участка материала длиной L .

Коэффициент затухания отражает диссипацию звуковой энергии в материале за счет внутреннего трения. Диссипативную способность материала оценивают по величине тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ при воздействии на полимер звуковых колебаний.

Коэффициент затухания определяется составом и структурой материала, а также его физико-механическими свойствами и физико-химическими характеристиками.

Скорость распространения предельных звуковых колебаний

$$c = \sqrt{\rho / K},$$

где ρ — плотность материала; K — коэффициент упругих свойств среды.

$$K = \frac{E(1 - \mu)}{(1 + \mu)(1 - 2\mu)},$$

где E — динамический модуль упругости при звуковой частоте; μ — коэффициент Пуассона.

* * *

Акустические свойства полимеров контролируются комплексом структурно-механических, релаксационных и физико-механических факторов, что позволяет в широких пределах варьировать виброзвуковые характеристики материала путем химической, физической и физико-химической модификации.

Одно из наиболее актуальных применений этих возможностей полимеров связано с их использованием в качестве вибро- и звукопоглощающих конструкций для снижения уровня шума.

Для создания эффективной звукоизоляции подбирают полимеры с высокими значениями коэффициента затухания, например поливинилацетат, полиакрилаты, полиуретаны, поливинилхлорид, каучуки и др., что позволяет снижать уровень шума на 10–40 дБ.

Альфа-переход (α -переход) релаксационный – основной релаксационный переход в аморфных неупорядоченных телах, определяющий их стеклование (см. *Релаксационные переходы в полимерах*).

Природа релаксационного α -перехода связана с термической активацией или «размораживанием» подвижности определенного типа *кинетических единиц*.

В случае низкомолекулярных стеклующихся тел основной кинетической единицей является молекула. Реализация молекулярной подвижности при достижении температуры α -перехода T_α обуславливает переход вещества из *стеклообразного* в *вязкотекучее состояние*.

Для полимеров кинетической единицей, отвечающей за данный релаксационный переход, является сегмент. Термическая активация кооперативной сегментальной подвижности при T_α определяет переход полимерного тела из стеклообразного в *высокоэластическое состояние*. В связи с этим релаксационный α -переход зачастую интерпретируют как *стеклование* полимера. Это не вполне корректно, так как, в отличие от низкомолекулярных аморфных тел, стеклование аморфного полимера представляет собой более сложный процесс, который включает как молекулярно-кинетический, так и структурный аспекты.

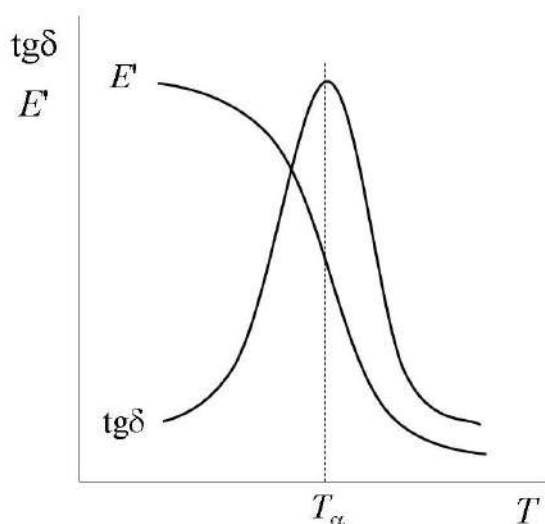


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и модуля упругости E' аморфного полимера ($\omega = \text{const}$)

Альфа-переход четко проявляется в виде пика на спектрах внутреннего трения, т. е. температурных зависимостях тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ при постоянной частоте воздействия ω (рис. 1) (см. *Термомеханика полимеров*). При этом в температурном интервале α -перехода наблюдается резкое (2–3 порядка величины) снижение модуля упругости E' материала.

Экспериментальное значение T_α , определяемое таким образом, зависит от выбранной частоты ω , увеличиваясь по мере ее роста (рис. 2). Для объяснения такого поведения привлечем следующие молекулярно-кинетические соображения.

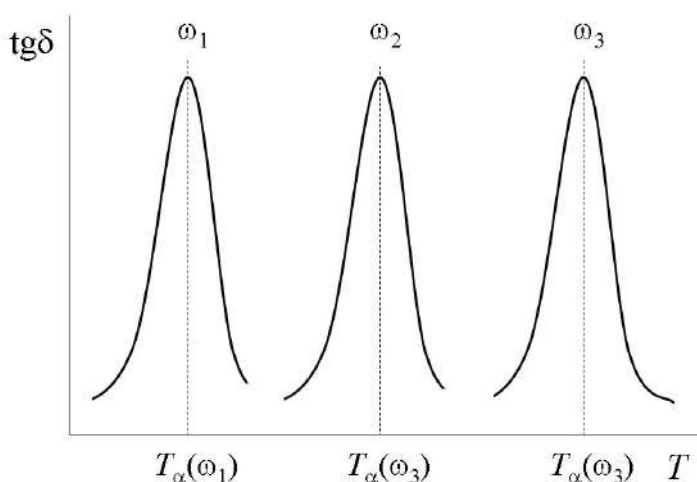


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ аморфного полимера при частотах $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$

Как было отмечено выше, кинетической единицей, определяющей протекание релаксационного α -перехода, является *сегмент* макромолекулы. Опишем время перехода сегмента из одного состояния в другое временем τ , которое, согласно *уравнению Аррениуса*:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),$$

обратно пропорционально температуре. Частота внешнего воздействия ω задает время воздействия t , причем $\omega \sim 1/t$.

Условием протекания любого релаксационного перехода является сопоставимость времени релаксации кинетической единицы и времени воздействия: $\tau \sim t$. При увеличении частоты ω или уменьшении t соотношение $\tau \sim t$ реализуется при меньших значениях τ , т. е. при более

высоких температурах, что и обуславливает сдвиг температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ в область более высоких температур и рост величины экспериментальной температуры релаксационного перехода T_α .

Аморфизованные полимеры –

см. *Полимеры аморфизованные.*

Аморфные полимеры –

см. *Полимеры аморфные.*

Анионная полимеризация –

см. *Полимеризация анионная.*

Аномалия вязкости –

поведение вязкой жидкости, для которого характерно снижение вязкости по мере роста механического напряжения. Аномалия вязкости связана со структурными перестройками, протекающими в жидкости под действием приложенного механического поля (см. *Вязкость*).

В общем случае для различных жидких систем зависимость вязкости η от механического напряжения σ , вызывающего течение, имеет сложный характер (рис. 1).

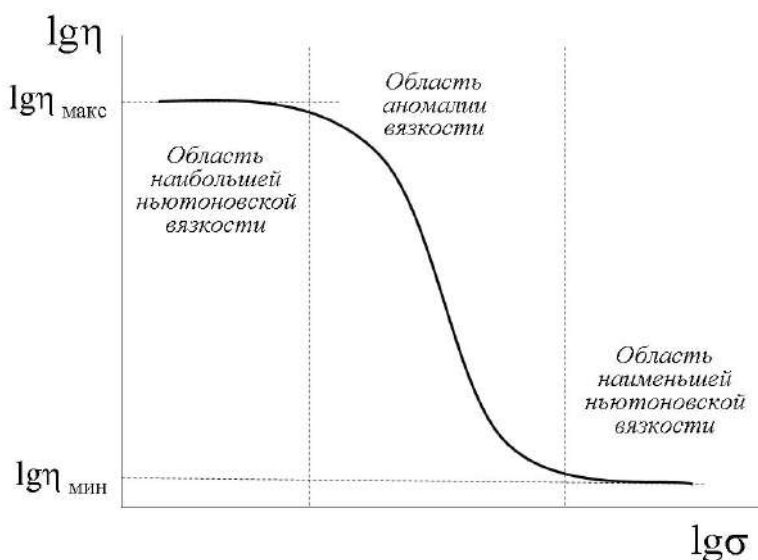


Рис. 1. Зависимость вязкости жидкости η от напряжения σ

При малых и больших напряжениях вязкость η остается постоянной при изменении σ . Это значит, что течение жидкости подчиняется *закону Ньютона*:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где $\frac{d\varepsilon}{dt}$ – скорость деформации ε или скорость течения.

В связи с этим интервалы напряжений, в пределах которых течение жидкости описывается законом Ньютона, обозначают как области наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости (рис. 1).

При переходе от наибольшей $\eta_{\text{макс}}$ к наименьшей ньютоновской вязкости $\eta_{\text{мин}}$ вязкость жидкости закономерно понижается по мере роста напряжения. Иными словами, в этом случае вязкость является функцией напряжения, и для описания течения таких жидких систем закон Ньютона неприменим. Отклонение характера течения вязкой жидкости от закона Ньютона интерпретируют как аномалию вязкости, а область кривой течения, в которой наблюдается это явление, называют областью аномалии вязкости (рис. 1).

Отмеченные закономерности течения особенно характерны для структурированных полимерных расплавов, а также для полуразбавленных и концентрированных растворов полимеров (см. *Растворы полимеров*). Структурообразование в подобных полимерных системах обусловлено формированием флуктуационной сетки зацеплений и флуктуационной сетки, стабилизированной межмолекулярными и межсегментальными физическими взаимодействиями (см. *Структура полимеров*).

Флуктуационная сетка зацеплений возникает при перекрывании и взаимопроникновении макромолекулярных клубков. Течение, связанное с перемещением центра масс индивидуального клубка, происходит по рептационному механизму, связанному с «проползанием» макроцепи между узлами зацеплений с соседними макромолекулами. Это сопровождается распутыванием или разрушением отдельных узлов зацеплений и одновременным образованием новых узлов сетки.

В области наибольшей ньютоновской вязкости при малых напряжениях и малых скоростях течения наблюдается строгое соответствие между количеством распадающихся и вновь образующихся узлов сетки зацеплений. Иными словами, концентрация узлов постоянна, что определяет независимость прочностных характеристик сетки, а значит, и макроскопической вязкости жидкости от параметров внешнего воздействия.

При увеличении напряжения и, следовательно, скорости течения процесс образования зацеплений начинает отставать от процесса их распада. В этом интервале напряжений, т. е. в области аномалии вязкости, концентрация узлов снижается, что обуславливает уменьшение прочности сетки и вязкости системы.

В области наименьшей ньютоновской вязкости при высоких напряжениях и высоких скоростях течения новые узлы не образуются, что означает полное разрушение флуктуационной сетки зацеплений.

Те же самые закономерности характерны и для эволюции флуктуационной сетки, узлами которой являются надсегментальные кластеры (λ -структуры) (см. *Структура полимеров*).

Таким образом, область наибольшей ньютоновской вязкости соответствует течению «структурированной» полимерной жидкости, а область наименьшей ньютоновской вязкости – течению полимерной жидкости с полностью разрушенной флуктуационной структурой. Природа аномалии вязкости как переходного состояния между данными областями связана с механически активированным разрушением флуктуационной сетки.

Армирование –

способ увеличения прочностных свойств и несущей способности конструкции за счет введения в матрицу материалов, имеющих более высокие механические показатели.

При производстве полимерных *композитов* в качестве связующего (матрицы) используют, как правило, реактопласты (см. *Пластики*). Армирующими элементами служат мелко нарезанные, дискретные волокна, протяженные, непрерывные монопилы, жгуты, войлок и ткани как органической, так и неорганической природы.

В настоящее время армирование пластичной матрицы осуществляют с использованием следующих основных технологических приемов.

Метод наслоения листов, включающий пропитку и последующее покрытие армирующей тканевой основы реакционноспособным полимерным составом. Затем на подобную заготовку наносят следующий слой ткани, пропитывают и покрывают его полимерным связующим, повторяют данную процедуру необходимое количество раз, после чего проводят отверждение системы. Число чередующихся слоев «ткань – полимер» определяется требуемыми силовыми характеристиками конечного изделия и его массово-габаритными характеристиками.

Метод наматывания волокна применяют при изготовлении изделий цилиндрической формы, цистерн, различного вида корпусов и т. п. Суть его состоит в том, что непрерывную мононить или пучок волокон пропускают через ванну с реакционноспособной полимерной смолой, наматывают на изделие и отверждают.

Метод опрыскивания используют для производства крупногабаритных изделий, таких как корпуса судов, резервуары, кузова автомобилей, платформ и т. д. В данном процессе из пульверизатора на поверхность формы подают струю реакционноспособной смолы, содержащей мелко нарезанное волокно.

После формирования слоя необходимой толщины проводят отверждение композиции.

Непрерывный метод изготовления слоистых армированных пластиков, в процессе которого несколько тканых лент, поступающих с отдельных рулонов, одновременно протягивают через ванну с полимерной реакционноспособной смолой, после чего спрессовывают, пропуская через систему валков. После отверждения получают листы армированного материала, толщину которых регулируют количеством исходных лент.

Непрерывный метод изготовления ориентированных армированных пластиков, основанный на протяжке через фильеру непрерывного пучка волокон, предварительно обработанных полимерной смолой. Этот прием позволяет получать широкий ассортимент изделий, конфигурация или профиль которых задается формой отверстия фильеры.

* * *

В общем случае смесь реакционноспособной полимерной смолы с армирующими элементами в виде дискретных волокон можно формовать с применением практически любого известного метода *переработки полимеров*, например прямым прессованием, литьем под давлением и т. д. То же самое относится и к расплавам термопластов, наполненных нарезанным волокном. Очевидно, что в последнем случае отверждение композиции достигается охлаждением материала ниже температуры стеклования или температуры плавления матрицы.

Аррениусовские релаксационные переходы – в аморфных, неупорядоченных телах кинетически простые релаксационные переходы, для которых выполняется уравнение Аррениуса в виде:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ или } \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),$$

где E_a – энергия активации; ν – частота перехода кинетической единицы из одного положения в другое; τ – время данного перехода или время релаксации ($\nu = 1/\tau$); ν_0 и τ_0 – предэкспоненты.

Для данных переходов зависимости $\lg \nu = f(1/T)$ и $\lg \tau = f(1/T)$ линейны и при $1/T \rightarrow 0$ экстраполируются с точностью до 1–2 порядков к величинам $\nu_0 \approx 10^{13}$ Гц и $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с.

Условием проявления любого релаксационного перехода является сопоставимость частоты ω (или времени t) внешнего воздействия и

температурно-зависимой частоты ν (или времени τ) элементарного акта перемещения кинетической единицы из одного состояния в другое: $\omega \sim \nu$ или $t \sim \tau$. Отсюда вытекает зависимость температуры данного релаксационного перехода $T_{р.п.}$ от ω , которая определяется уравнением Аррениуса в виде

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{р.п.}}\right).$$

Очевидно, что принадлежность какого-либо релаксационного перехода к аррениусовскому типу диктуется линейностью зависимости

$$\lg \omega = f\left(\frac{1}{T_{р.п.}}\right).$$

В аморфных полимерах к аррениусовским релаксационным переходам относятся мелкомасштабные, некооперативные δ - и γ -переходы, носителями которых являются атомные группы в пределах мономерного звена и/или сегмента, а также β -переход, обусловленный локализованной сегментальной подвижностью (см. *Бета-переход релаксационный*) (рис. 1, кривые 1–3).

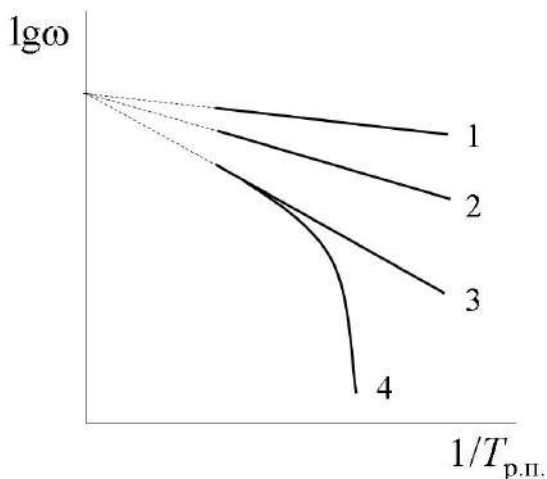


Рис. 1. Типичные частотные зависимости температур δ - (1), γ - (2), β - (3) и α -переходов (4)

Для описания кооперативного α -перехода (см. *Альфа-переход релаксационный*), связанного со стеклованием аморфного полимера за счет коррелированной подвижности сегментов, уравнение Аррениуса неприменимо,

и экспериментальные зависимости $\lg \omega = f\left(\frac{1}{T_{р.п.}}\right)$ значительно отклоняются от линейных (рис. 1, кривая 4).

Барьерные свойства полимеров –

показатели и характеристики, описывающие способность материала препятствовать проникновению и переносу газов, паров и жидкостей.

Барьерные свойства имеют особое значение при использовании полимеров в качестве упаковочных пленок, а также при изготовлении бутылок, канистр, баков и другой тары для хранения и транспортировки жидких и твердых продуктов. Эффективность целевого использования того или иного материала рассматривают, как правило, по отношению к строго определенному типу пенетранта. Так, упаковка для овощей, фруктов, мясных и хлебобулочных продуктов требует повышенных барьерных характеристик по отношению к кислороду и/или парам воды, пластиковая тара для газированных напитков – к двуокиси углерода, баки для нефтепродуктов и топлива – к углеводородам и их парам и т. д. Очевидно, что увеличение защитных свойств полимера позволяет уменьшить толщину упаковочной пленки или стенки контейнера, что весьма выгодно с экономической точки зрения.

Основной характеристикой барьерных свойств материала является проницаемость P .

Объем газообразного пенетранта Q , прошедший через образец или, в более широком смысле, мембрану, выражают следующим образом:

$$Q = P \frac{\Delta p}{x} st,$$

где x и S – толщина и площадь мембраны; Δp – перепад давления по обе стороны мембраны; t – время.

Исходя из данного выражения, коэффициент проницаемости или просто проницаемость P , выражаемая в $\text{м}^2/(\text{Па} \cdot \text{с})$, представляет собой объем газа, прошедший за единицу времени через единицу площади мембраны с единичной толщиной под действием градиента давления Δp .

С физической точки зрения перенос пенетранта через сплошную мембрану включает его растворение в ее поверхностном слое, диффузию в объеме и выделение с другой стороны. В связи с этим коэффициент проницаемости представляют как произведение коэффициентов диффузии D и растворимости S :

$$P = DS.$$

Проницаемость материала определяется как внешними факторами (температура и давление), так и внутренним физико-механическим и физико-химическим состоянием системы «полимер – пенетрант».

Растворимость как одно из условий транспорта низкомолекулярного агента в полимере зависит от термодинамического сродства конкретной

системы, а также от молекулярной массы полимера. Для уменьшения проницаемости, т. е. улучшения барьерных параметров материала, необходим подбор полимера, обладающего низкой совместимостью с данным пенетрантом. Например, для защиты от паров воды наиболее эффективно использование полиолефинов. Того же результата достигают путем химической модификации используемого полимера – фторирование поверхности полиэтилена заметно снижает проницаемость паров углеводородов.

Возможность протекания и скорость диффузии (пенетрации) контролируется молекулярной и сегментальной динамикой в полимерной мембране или перегруппировками *кинетических единиц*. При этом следует принимать во внимание релаксационный, т. е. зависящий от времени, характер данных процессов.

Любые химические, физико-химические и физические воздействия, приводящие к ограничению молекулярной и сегментальной подвижности, а также к снижению *гибкости* макромолекул, сопровождаются уменьшением проницаемости полимера. Как правило, проницаемость жесткоцепных полимеров ниже, чем гибкоцепных. Проницаемость аморфного полимера в стеклообразном состоянии много меньше, чем в высокоэластическом. Сшитые полимеры характеризуются пониженной проницаемостью по сравнению с линейными.

Особо следует отметить влияние кристаллизации и модификации полимера активными наполнителями на барьерные свойства материала. И в том и в другом случае наблюдается резкое падение коэффициента проницаемости, что, безусловно, связано с увеличением жесткости структуры. В дополнение к этому уменьшается фактическая площадь, через которую проходит диффузионный поток, и увеличивается траектория молекул пенетранта, вынужденных на своем пути огибать кристаллиты и частицы наполнителя.

Барьерные свойства полукристаллического полимера зависят от его степени кристалличности и размера кристаллитов. Увеличения этих параметров, способствующих снижению проницаемости, достигают оптимизацией температурно-временных режимов кристаллизации полимеров, характеризующихся высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением (см. *Фазовые превращения полимеров*).

При наполнении полимера большую роль играет форма частиц. Для затруднения диффузии пенетранта использование пластинчатых частиц более эффективно, чем частиц сферической или эллипсоидальной формы. Увеличение содержания наполнителя способствует снижению проницаемости полимера, однако при высоких концентрациях модификатора возможен обратный эффект вследствие появления дефектов структуры.

В последнее время широкое распространение получили многослойные полимерные материалы, получаемые, например, методом соэкструзии. Каждый слой такого композита обладает избирательной проницаемостью, и формовка изделия с заданным количеством слоев приводит к производству материала,

обладающего барьерными свойствами по отношению к комбинации пенетрантов. В случае повышенных требований к проницаемости применяют металлизированные пленки и пластики, армированные металлической фольгой.

Бета-переход (β -переход) релаксационный –
в аморфных телах релаксационный переход аррениусовского типа, предшествующий релаксационному α -переходу. Разрешается в виде либо отдельного пика, либо плеча на низкотемпературном крыле α -пика (см. Релаксационные переходы в полимерах, Аррениусовские релаксационные переходы).

Для аморфных полимеров природу релаксационного β -перехода обсуждают с точки зрения:

- подвижности боковых групп макромолекулы;
- движения коротких (меньше сегмента) участков основной цепи;
- поворотно-поступательного перемещения сегментов в локальных, жидкоподобных структурных областях, характеризующихся пониженной плотностью и избытком свободного объема.

Блок-сополимеры –
полимерные вещества и материалы, макромолекулы которых включают гомополимерные блоки, различающиеся по химической природе, составу или строению.

Блок-сополимеры разделяют на линейные, для которых характерно последовательное соединение гомополимерных последовательностей, и привитые, когда один гомополимер формирует основную цепь, а другой гомополимер – разветвления. Для простейшего диблочного варианта такие структуры схематически изображены на рисунке 1. В зависимости от конкретного целевого использования получают и более сложные мультиблочные конструкции, включающие несколько типов гомополимеров.

Частным случаем подобных макромолекулярных систем являются стереоблок-сополимеры, построенные из последовательностей одного и того же гомополимера, характеризующихся различной конфигурационной изомерией (изо- и синдиотактические, *цис*- и *транс*-изомеры) (см. Конфигурация макромолекул).

Очевидно, что для таких полимеров свойства и характеристики конфигурационных изомеров должны резко различаться. Примерами таких соединений могут служить полиметилметакрилат, изотактический изомер которого имеет температуру стеклования, равную 40°C, а синдиотактический – 160°C, а также 1,4-полиизопрен, для которого *цис*-изомер представляет собой натуральный каучук с температурой стеклования –73°C, а *транс*-изомер – кристаллическую гуттаперчу с температурой плавления 43°C.

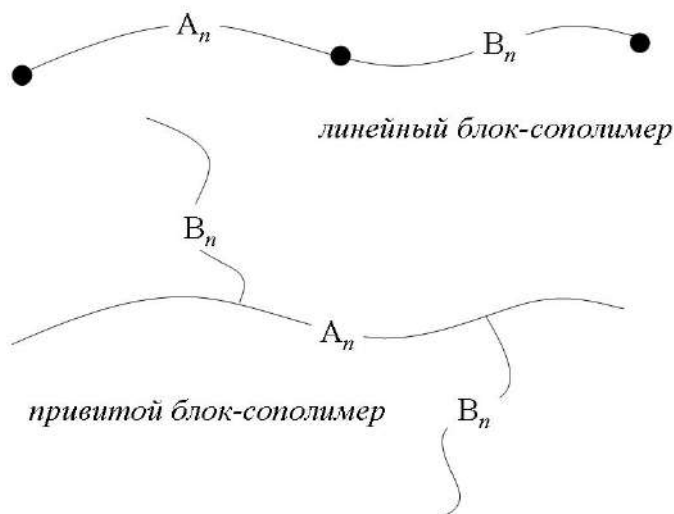


Рис. 1. Схематическое представление структуры линейного и привитого блок-сополимеров, включающих два типа гомополимерных блоков A_n и B_n

Для синтеза линейных и привитых блок-сополимеров используют практически все известные реакции и механизмы полимеризации и поликонденсации. Несмотря на такое многообразие подходов, методология получения блок-сополимеров основана на двух принципах:

- 1) взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером;
- 2) взаимодействие двух или более полимеров или макрорадикалов друг с другом.

В первом случае роль макромолекулярных инициаторов играют полимеры, содержащие или образующие активные центры на конце или в середине цепи. Такими активными группами, способными инициировать полимеризацию или поликонденсацию выбранного мономера, могут являться радикальные и ионные частицы, а также функциональные группы.

Во втором варианте используют реакции конденсации полимеров, содержащих активные функциональные группы, и рекомбинацию макрорадикалов различной химической природы.

Поведение блок-сополимеров в растворах определяется растворимостью составляющих их гомополимерных блоков. Наибольший интерес представляют системы, состоящие из «дифильных» компонентов, так как одна и та же среда может являться растворителем для одного блока и осадителем для другого. Это позволяет в широких пределах изменять конформацию цепей и, удаляя растворитель, фиксировать полученную структуру в твердом конечном материале. Разберем эту ситуацию на примере привитого сополимера,

основную цепь которого образует натуральный каучук (НК), а боковые ответвления – полиметилметакрилат (ПММА).

В среде бензола, являющегося растворителем как для НК, так и для ПММА, блоки максимально развернуты и макроцепь принимает конформацию, схематически представленную на рис. 2 (структура I).

Изменение качества растворителя при добавлении петролейного эфира (растворитель для НК и осадитель для ПММА) приводит к сворачиванию ПММА блоков (переход от структуры I к структуре II, рис. 2). В результате после удаления растворителя получают каучукоподобный продукт, свойства которого определяются развернутыми цепями НК. И наоборот, добавление метанола (осадитель для НК и растворитель для ПММА) сопровождается сворачиванием блоков НК (переход от структуры I к структуре III, рис. 2), и конечный продукт представляет собой жесткий, стеклообразный материал, сопоставимый по своим свойствам с чистым ПММА.

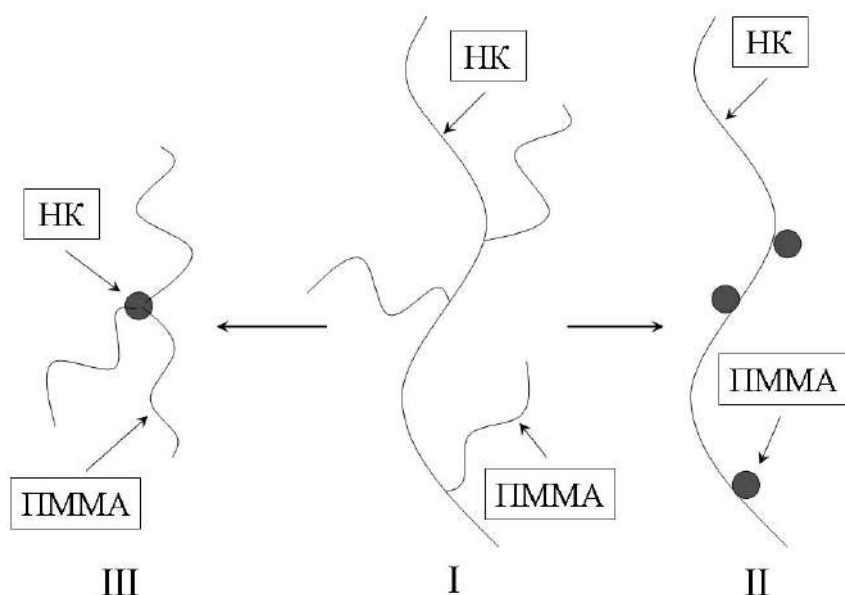


Рис. 2. Схематическое представление конформации привитого сополимера натуральный каучук (НК) – полиметилметакрилат (ПММА).

Пояснения в тексте

Таким образом, изменение конформационного состава макроцепи за счет изменения качества растворителя позволяет получить из одного и того же блок-сополимера различные по свойствам материалы.

Физико-механическое поведение блок-сополимеров контролируется структурной организацией данного класса материалов. При формировании твердого тела происходит микрофазовая сегрегация соответствующих блоков, что определяет микрогетерогенность структуры блок-сополимеров. Очевидно,

что параметры данной надмолекулярной структуры (в первую очередь количество и размер микрофаз) задаются молекулярной структурой вещества, а именно количеством и длиной соответствующих блоков.

Каждый тип микрофаз, образованный блоками того или иного химического строения, обладает собственной микромеханикой. В результате для блок-сополимеров характерно сочетание свойств исходных гомополимеров, в отличие от статистических и чередующихся сополимеров, в которых свойства компонентов усреднены (см. *Сополимеры*). Так, например, в зависимости от числа составляющих полимерных компонентов блок-сополимеры имеют несколько температур стеклования. При этом температура текучести материала соответствует наивысшей температуре текучести одного из гомополимеров.

Отмеченные выше варианты формирования конформационного набора, молекулярной и надмолекулярной структуры блок-сополимеров определяют практически неограниченные возможности блок-сополимеризации для создания полимерных материалов с требуемым комплексом эксплуатационных свойств. Проиллюстрируем этот тезис следующими примерами.

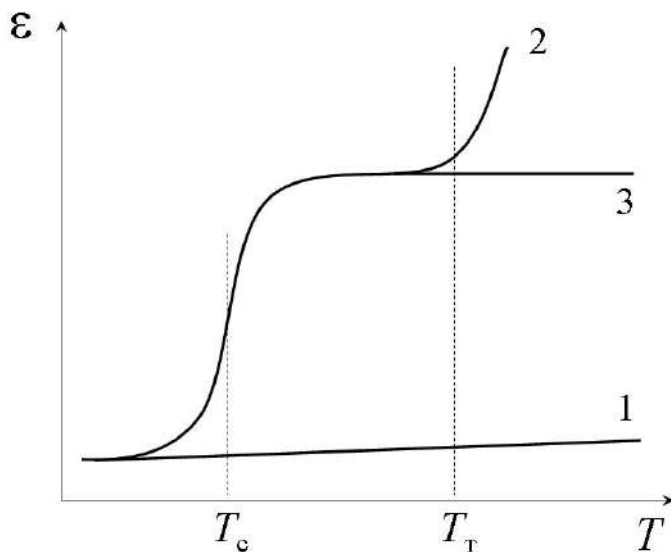


Рис. 3. Термомеханические кривые целлюлозы (1), полистирола (2) и привитого сополимера полистирол – целлюлоза (3)

Так, блок-сополимеризация позволяет сочетать ценные свойства жестко- и гибкоцепных полимеров.

Для жесткоцепных полимеров, например для целлюлозы, размер сегмента превышает длину макромолекулы и температура стеклования лежит выше температуры термического разложения. По этой причине во всем интервале допустимых температур данные полимеры существуют только в стеклообразном состоянии (рис. 3, кривая 1). Это, с одной стороны, означает

высокую теплостойкость материалов, а с другой стороны, значительно ограничивает области их практического применения.

Гибкоцепные линейные полимеры, например полистирол, могут находиться во всех трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, разделенных температурой стеклования T_c и температурой текучести T_t (рис. 3, кривая 2). Это обеспечивает возможность переработки полимеров и их использования в качестве пластиков и эластомеров. Однако низкие величины T_c и особенно T_t значительно сужают температурный интервал их практического применения.

Прививка полистирола на целлюлозу определяет для блок-сополимера реализацию как стеклообразного, так и высокоэластического состояния, причем последнее наблюдается вплоть до температуры термического разложения материала (рис. 3, кривая 3).

Прививка поливинилацетата (ПВА) к политетрафторэтилену (ПТФЭ) приводит к получению продукта, сочетающего высокую адгезию и способность к окрашиванию (свойства, характерные для ПВА) с высокой термостабильностью, что является отличительной чертой ПТФЭ.

Привитую сополимеризацию широко применяют для модификации поверхности полимерных волокон и пленок, а также неполимерных материалов, таких как керамика, глина, неорганические стекла и т. п., с целью улучшения термо- и атмосферостойкости, химической стойкости, смачиваемости и адгезии.

Блок-сополимеры используют в качестве неионогенных детергентов и эмульгаторов с контролируемым гидрофильно-гидрофобным балансом, компатибилизаторов при получении *смесей полимеров*, для производства термопластичных эластомеров и т. д.

Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) –

минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера (см. *Фазовые диаграммы растворов полимеров*).

Верхняя предельная температура полимеризации –

температура, выше которой полимеризация не протекает (см. *Полимеризация*).

Наличие верхней критической температуры $T_{\text{пр}}^{\text{В}}$ характерно для полимеризации мономеров, сопровождающейся уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$) и энтальпии ($\Delta H < 0$) (виниловые и (мет)акриловые мономеры).

Природа данного температурного параметра связана с тем, что при $T_{\text{пр}}^{\text{В}}$ устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие при обнулении изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0.$$

Исходя из отмеченного выше отрицательного изменения энтропии и энтальпии, очевидно, условие самопроизвольного протекания полимеризации ($\Delta G < 0$) реализуется при $T < T_{\text{пр}}^{\text{В}}$. Повышение температуры выше $T_{\text{пр}}^{\text{В}}$ приводит к сдвигу равновесия в сторону обратного процесса – деполимеризации.

Для большинства известных полимеризационных процессов величина верхней предельной температуры полимеризации хорошо коррелирует с величиной теплового эффекта Q – чем выше Q , тем выше $T_{\text{пр}}^{\text{В}}$.

Внутреннее вращение в макромолекуле – вращение вокруг оси одинарных связей основной цепи.

В низкомолекулярных соединениях наблюдается «полное» вращение вокруг оси одинарных связей – поворот на 360° . При этом реализуется ряд различных поворотных изомеров или конформеров с определенной потенциальной энергией. Переход из одной *конформации* в другую протекает с частотой порядка 10^{10} с^{-1} . В полимерах внутреннее вращение вокруг одинарных связей имеет ряд специфических особенностей.

Рассмотрим две соседние углерод-углеродные связи, т. е. связи между i -м и $(i+1)$ -м атомами углерода (связь 1) и $(i+1)$ -м и $(i+2)$ -м атомами (связь 2), в молекуле карбоцепного полимера (рис. 1).

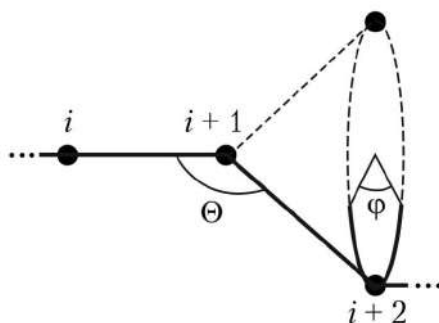


Рис. 1. Схематическое изображение механизма внутреннего вращения в полимерной цепи

Положение $(i+2)$ -го атома относительно предшествующей связи задано основанием конуса с учетом валентного угла Θ . Однако поворот на 360° возможен лишь при перемещении в пространстве протяженного продолжения цепи, что требует огромной тепловой энергии, превышающей, как правило, энергию диссоциации химических связей. В результате внутреннее вращение в полимерах является заторможенным и реализуется в пределах определенной дуги окружности. Размер этой дуги определяет угол заторможенного внутреннего вращения ϕ . Величина угла заторможенного внутреннего вращения зависит от температуры, природы химической связи, полярности и объема заместителей, конфигурационного состава полимера и т. п.

Таким образом, внутреннее вращение в полимерных цепях сводится к ограниченным поворотам каждой последующей связи относительно предшествующей.

Данные повороты имеют ярко выраженный кооперативный характер, так как вращение двух соседних связей относительно друг друга во многом определяется как аналогичными процессами в ближнем окружении, так и взаимодействиями дальнего порядка. В связи с этим угол заторможенного внутреннего вращения является усредненной величиной.

Совокупность отмеченных выше элементарных актов вращения каждой последующей связи относительно предшествующей в пределах угла заторможенного внутреннего вращения приводит к изменению конформации макромолекулы и определяет важнейшее свойство полимерных цепных конструкций — *гибкость*.

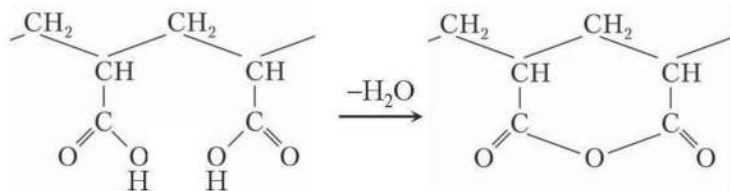
Внутримолекулярные реакции –

химические реакции с участием функциональных или атомных групп данной макромолекулы, приводящие к изменению строения скелетной цепи без изменения степени полимеризации (см. *Химические превращения полимеров*).

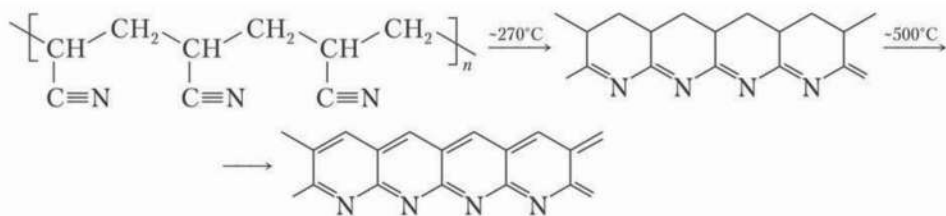
Различают две группы внутримолекулярных реакций – реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей (1) и реакции внутримолекулярной циклизации (2).

Примерами реакций первой группы служат дегидратация поливинилового спирта и дегидрохлорирование поливинилхлорида с получением поливинилена. Для данного полимера образование системы сопряженных двойных связей определяет появление окраски (от желтой до темно-коричневой в зависимости от степени сопряжения), полупроводниковых свойств (10^{-15} – 10^{-2} Ом⁻¹·см⁻¹) и рост термостабильности.

В качестве примеров реакций внутримолекулярной циклизации приведем ангидридизацию изотактической полиакриловой кислоты, протекающую при нагреве полимера по схеме:



и получение полициклического полимера с системой сопряженных связей при нагреве полиакрилонитрила в присутствии нуклеофильных агентов:



Волокна –

класс природных, искусственных и синтетических материалов.

К **природным волокнам** относят хлопковое, льняное, шерстяное волокно, а также шелк. **Искусственные волокна** получают путем химической модификации природных волокнообразующих полимеров, главным образом целлюлозы и ее эфиров (вискозные и ацетатные волокна). Превалирующую роль играют **синтетические волокна**, получаемые из синтетических

полимеров, например полиолефинов, полиамидов, полиакрилонитрила, полиэфиров и т. д.

Существуют два базовых метода производства синтетических волокон – формование из раствора и из расплава (см. *Переработка полимеров*). Расплав или раствор полимера продавливают через узкие отверстия (фильеры) диаметром от десятков до сотен микрон, после чего проводят отверждение волокна либо за счет охлаждения в случае формования из расплава, либо в случае формования из раствора за счет испарения летучего растворителя или осаждения полимера.

Волокнообразующие полимеры должны иметь молекулярные массы в пределах от 20 000 до 200 000, причем верхний предел определяется вязкостью раствора или расплава, а нижний – требуемыми механическими свойствами материала (1), сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение (2) и способность плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях (3).

Основными эксплуатационными требованиями к волокнам являются высокий модуль упругости и высокая прочность. Увеличения обоих этих параметров достигают за счет *кристаллизации* и *ориентации* материала.

Верхней температурой эксплуатации волокон является *температура плавления полимера*.

Ассортимент производимых в настоящее время волокон чрезвычайно широк. В качестве примеров приведем волокна на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен), характеризующихся величинами модуля упругости до 100–200 ГПа и прочности до 2–4 ГПа, а также устойчивостью к химическим реагентам, УФ- и атмосферостойкостью. Основным их недостатком является низкая температура эксплуатации, не превышающая 100–120°C, что определяется низкими температурами плавления данных полимеров.

Волокна на основе ароматических полиамидов (например, торговая марка «Кевлар») имеют модуль упругости до 200 ГПа и прочность до 4,5 ГПа. Их можно использовать в температурном интервале до 400–700°C. Такие волокна обладают хорошими текстильными свойствами, что позволяет получать на их основе ткани, жгуты, канаты, а также нетканые материалы.

По термостойкости «чемпионом» среди полимерных волокон являются углеродные волокна, получаемые карбонизацией полиакрилонитрила, пеков и вискозы. В присутствии кислорода такие материалы выдерживают нагревание до 1200–1500°C, а в отсутствие кислорода – до 2000–2500°C.

Вспенивание –

метод модификации термо- и реактопластов, направленный на создание и производство пено- и поропластов.

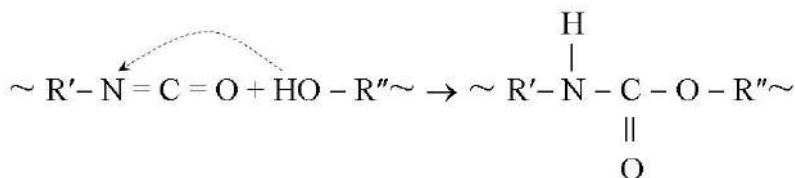
Вспененные полимерные материалы на основе полиуретанов, эпоксидных, фенол- и карбамидоформальдегидных смол, силиконов,

полиолефинов, синтетических каучуков, полистирола, поливинилхлорида и прочих характеризуются ценным комплексом эксплуатационных свойств – низкой теплопроводностью, высоким звукопоглощением, низкой плотностью, амортизирующей способностью, упругостью формы и т. д., что определяет их использование в качестве тепло- и звукоизоляционных покрытий, конструкционных и отделочных элементов, упаковки, обивки и т. п.

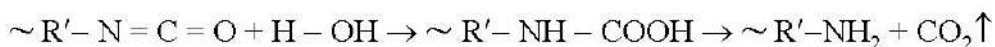
Данные материалы подразделяют на пенопласты с закрытопористой или закрытоячеистой структурой и поропласты с системой открытых, взаимопроникающих пор.

Основные промышленные методы вспенивания сводятся к следующим.

- 1) Продувка воздуха или азота через расплав термопластичного полимерного прекурсора, содержащего, как правило, поверхностно-активные вещества для облегчения процесса. По достижении требуемой степени вспенивания продукт охлаждают, обеспечивая тем самым отверждение материала и фиксацию пористой структуры. Термореактивные композиции могут быть вспенены при комнатной температуре и затем прогреты для полного их отверждения.
- 2) Введение в полимерную систему специальных порообразователей, к которым относятся низкомолекулярные растворители, например *n*-пентан и *n*-гексан, а также фреон, метилаль и т. п. Основное требование к этим ингредиентам – интенсивное кипение и парообразование при температурах отверждения прекурсора. Этого же результата достигают введением в систему газообразователей, т. е. веществ, склонных к термическому распаду с выделением газообразных продуктов. Примером такого агента служит азо-бис-изобутиронитрил, распадающийся при 60–80°C с образованием большого объема азота.
- 3) Проведение химических реакций, сопутствующих реакциям отверждения и приводящих к газовыделению. Примером этого подхода может служить процесс получения пенополиуретанов. Собственно полиуретаны синтезируют по реакции полиприсоединения между диизоцианатами и диолами за счет переноса протона от спиртовой группы на изоцианатную:



Добавление в систему воды и избытка диизоцианата приводит к вспениванию полиуретана газообразным CO₂, выделяющимся в результате реакции



Вулканизация –

метод модификации каучуков, заключающийся в редкой сшивке макромолекул с образованием трехмерной химической сетки. Расстояние между сшивками (узлами химической сетки) должно во много раз превышать величину кинетического сегмента полимера.

В результате вулканизации макромолекулярные клубки теряют способность к перемещениям относительно друг друга, и деформация развивается только за счет сегментальной подвижности участков макромолекул между узлами сшивки. Это позволяет полностью исключить вязкое течение макромолекулярных клубков, т. е. необратимую составляющую вязкоупругой деформации, сохранив при этом *высокоэластичность* материала, т. е. его способность к большим (до 1000 %) обратимым деформациям.

Вулканизация также приводит к вырождению *вязкотекучего состояния полимера*, что расширяет температурный интервал эксплуатации материала до температуры его термического разложения. При этом каучуки полностью теряют способность растворяться в низкомолекулярных жидкостях.

Различают серную и бессерную вулканизацию.

Серная вулканизация была открыта в 1839 г. американским изобретателем Ч. Гудбиром. Этот метод, основанный на нагревании смеси серы с каучуком до 130–160°C, в различных модификациях до сих пор широко используют в промышленности для производства эластомеров (резины). Эффективность вулканизации диеновых каучуков серой существенно повышается в присутствии активаторов и ускорителей. К активаторам относятся: оксиды металлов (Al_2O_3 , ZnO , PbO , MgO) и органические кислоты (стеариновая кислота); к ускорителям – меркаптобензтиазол, бензтиазолы, дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды.

Бессерную вулканизацию используют для сшивания насыщенных полимеров (сополимеров этилена с пропиленом или изобутиленом, полидиметилсилоксанов и др.). Например, вулканизацию эластомеров на основе частично хлорированного полиэтилена проводят под действием оксидов металлов.

Вулканизация также имеет место под действием свободнорадикальных инициаторов (например, перекисей) или излучений высокой энергии (например, γ -излучения). Механизм реакции заключается в гомолитическом отрыве подвижного атома, например атома водорода от полимерной цепи с образованием на ней свободного радикала. Рекомбинация макрорадикалов в итоге приводит к образованию разветвленных и сшитых полимерных продуктов.

Вынужденная эластичность –

молекулярный механизм пластической деформации полимерных стекол, реализующийся в интервале температур между температурой хрупкости $T_{\text{хр}}$ и температурой стеклования $T_{\text{с}}$ и связанный с деформацией макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, активируемой действием двух полей – теплового и механического: $kT + \gamma\sigma$, где σ – внешнее механическое напряжение; γ – коэффициент.

С молекулярно-кинетической точки зрения в стеклообразном состоянии при $T < T_{\text{с}}$ сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». При этом стеклообразные полимеры обладают способностью к большой (десятки-сотни процентов) пластической деформации. Для анализа природы этого поведения рассмотрим типичную деформационную кривую полимерного стекла, полученную в режиме деформирования с постоянной скоростью $d\varepsilon/dt$ (рис. 1, кривая 1).

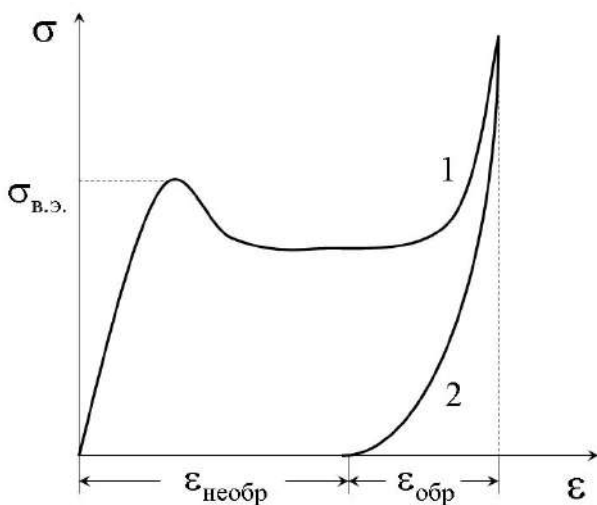


Рис. 1. Типичная кривая деформации (1) и разгрузки (2) стеклообразного полимера

Начальный участок деформационной кривой характеризуется линейной зависимостью напряжения от деформации и формально может быть описан законом Гука. По тангенсу угла наклона этого линейного участка оценивают модуль упругости материала. При увеличении деформации наблюдается отклонение от линейности и динамометрическая кривая проходит через ярко выраженный максимум.

После этого деформирование протекает при постоянном напряжении (стадия стационарного развития деформации) до участка ориентационного упрочнения, который характеризуется ростом напряжения.

При разгрузке образца с той же скоростью (кривая 2, рис. 1) часть деформации ($\epsilon_{обр}$) обратимо восстанавливается, т. е. релаксирует. При этом разгруженный, деформированный полимер характеризуется большой остаточной необратимой деформацией $\epsilon_{необр}$. При $T < T_c$ она сохраняется в полимере неограниченное время, однако полностью восстанавливается при нагревании деформированного полимерного стекла до температуры стеклования. В результате образец принимает исходные размеры и форму.

Движущей силой процесса обратимого восстановления деформации является сегментальная подвижность, термически активированная в полимере при температуре стеклования. Отсюда следует, что и прямой процесс, т. е. процесс деформирования, также развивается за счет перемещения сегментов.

При деформации стеклообразного полимера активация сегментальной подвижности, обуславливающая макроскопическую деформацию, реализуется под действием двух полей – теплового и механического. Этот механизм деформации, разработанный А. П. Александровым, носит название «вынужденная эластичность». Таким образом, молекулярный механизм вынужденной эластичности, как и высокоэластичности, связан с деформацией (разворачиванием) макромолекул за счет сегментальной подвижности.

Вынужденная эластичность активируется адекватной суммой тепловой и механической энергий: $kT + \gamma\sigma$. При данной температуре (т. е. при данном вкладе kT) для реализации вынужденно-эластической деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, равное напряжению, соответствующему пику на динамометрической кривой (рис. 1, кривая 1). Это напряжение носит название «предел вынужденной эластичности» $\sigma_{в.э.}$.

При уменьшении температуры деформации (т. е. вклада kT) развитие вынужденной эластичности требует более высоких величин $\sigma_{в.э.}$ (рис. 2, температуры T_1 – T_3). Дальнейшее понижение температуры приводит к вырождению вынужденно-эластической деформации, и полимер хрупко разрушается на начальном участке деформационной кривой (рис. 2, температуры T_4 – T_6). Наблюдаемое поведение обусловлено тем, что при низких температурах предел вынужденной эластичности превышает прочность материала или напряжение хрупкого разрушения σ_p .

Критическую температуру перехода от вынужденной эластичности (в общем случае пластичности) к хрупкости называют *температурой хрупкости* $T_{хр}$. Экспериментально эту характеристику определяют по пересечению температурных зависимостей σ_p и $\sigma_{в.э.}$ (рис. 3).

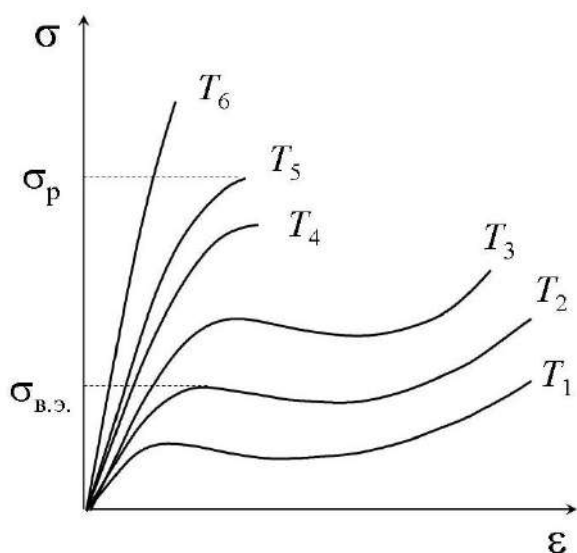


Рис. 2. Деформационные кривые стеклообразных полимеров при температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$ и постоянной скорости деформирования

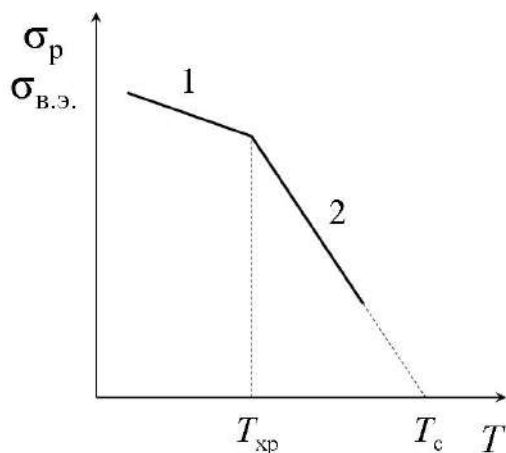


Рис. 3. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения σ_p (1) и предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ (2)

При увеличении температуры (т. е. вклада kT) развитие вынужденной эластичности требует все более низкого вклада механической энергии, т. е. все более низких величин $\sigma_{в.э.}$. При температуре стеклования T_c и выше сегментальная подвижность активирована только термическим полем, в результате чего наблюдается переход от вынужденной эластичности к

высокоэластичности. В связи с этим экстраполяция температурной зависимости предела вынужденной эластичности на нулевое значение позволяет оценить температуру стеклования полимера (рис. 3).

Таким образом, температурный интервал вынужденно-эластических деформаций лежит в пределах от температуры хрупкости до температуры стеклования полимера.

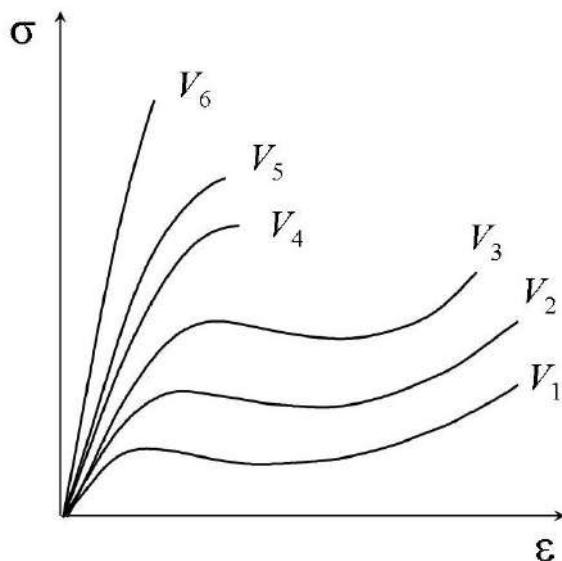


Рис. 4. Деформационные кривые стеклообразных полимеров при скоростях деформирования $V_1 < V_2 < V_3 < V_4 < V_5 < V_6$ и постоянной температуре

При данной температуре испытания увеличение скорости деформации $V = d\epsilon/dt$ влияет на механическое поведение полимера аналогично понижению температуры – предел вынужденной эластичности растет и затем наблюдается переход к хрупкому разрушению (рис. 4). Это поведение отражает релаксационный характер вынужденно-эластической деформации.

Поступательные перемещения сегментов под действием теплового и механического полей требуют определенного времени. При увеличении скорости деформации время нагружения уменьшается и сегменты не успевают переместиться относительно друг друга. В результате эффективный предел вынужденной эластичности растет и происходит переход от пластичности к хрупкости.

Эквивалентность влияния температуры и скорости (времени) силового воздействия на механическое поведение полимерных стекол трактуют в терминах *температурно-временной суперпозиции* – один и тот же отклик материала может быть достигнут путем подбора определенной температуры

при заданной скорости деформирования или, наоборот, путем подбора скорости деформирования при заданной температуре.

Высокомолекулярные соединения –

химические соединения с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц. Подавляющее большинство высокомолекулярных соединений составляют полимеры.

Высокоэластическое состояние –

физическое состояние аморфного полимера, которое для линейных образцов наблюдается в интервале температур от температуры стеклования до температуры текучести, а для вулканизированных – от температуры стеклования до температуры термического разложения полимера. Отличительным свойством полимеров в этом состоянии является высокоэластичность.

Высокоэластичность –

способность линейных и редкосшитых (вулканизированных) аморфных полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, к большим (до 1000%) обратимым деформациям. Полимеры, которые в интервале температур эксплуатации находятся в высокоэластическом состоянии и проявляют высокоэластичность, называют каучуками или эластомерами.

С молекулярной точки зрения обратимые деформации при вытяжке эластомеров определяются разворачиванием свернутых макромолекул (макромолекулярных клубков). При разгрузке вследствие теплового движения фрагментов макромолекулы (сегментов) вытянутые цепи возвращаются в исходное свернутое состояние, характеризующееся максимумом энтропии. При этом образец эластомера обратимо принимает исходные размеры и форму.

Природа такого поведения сродни энтропийной объемной упругости газов. Поэтому, как и для газов, модуль упругости E полимеров в высокоэластическом состоянии прямо пропорционален температуре ($E \sim T$) и имеет низкие значения (0,1÷10 МПа). Высокоэластическая деформация эластомера практически не сопровождается изменением объема и внутренней энергии.

Закономерности обратимой высокоэластической деформации прямо противоположны таковым для упругой деформации твердых тел, например кристаллов. Для последних величина обратимых упругих деформаций не превышает нескольких десятых долей процента, а модуль упругости обратно пропорционален температуре ($E \sim 1/T$). Это коренное различие связано с тем, что упругость твердого тела имеет не энтропийный, а энергетический характер

и определяется работой против сил межмолекулярных и межатомных взаимодействий.

Отметим также, что высокоэластическая деформация сопровождается экзотермическим эффектом, а обратимый, высокоэластический возврат в исходное состояние после разгрузки (восстановление деформации) – эндотермическим, аналогично поведению газов и прямо противоположно поведению твердых упругих тел.

С практической точки зрения свойство высокоэластичности определяет использование полимеров для производства синтетических каучуков и резинотехнических изделий на их основе. Основным потребителем этой продукции является шинная промышленность.

Вязкость –

количественная характеристика, описывающая сопротивление жидкости вязкому течению.

Сопротивление жидкости вязкому течению связано с преодолением сил межмолекулярных взаимодействий. Поступательные перемещения молекул жидкости относительно друг друга приводят к возникновению внутреннего трения, что обуславливает диссипацию части механической энергии в виде тепла. В связи с этим вязкость служит также мерой механической энергии, рассеиваемой в процессе течения жидкости. В единицах СГС вязкость измеряется в пуазах (П) или сантипуазах (сП), а в единицах СИ – в паскаль-секундах (Па·с), причем $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па·с}$.

Поведение идеальной вязкой жидкости описывает *закон Ньютона*:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где σ – напряжение, вызывающее течение; $\frac{d\varepsilon}{dt}$ – скорость деформации ε или скорость течения; η – вязкость жидкости, т. е. коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением и скоростью вызванного им течения.

Жидкости, течение которых во всем интервале напряжений и скоростей течения подчиняется закону Ньютона, называют ньютоновскими. Для полимерных жидкостей, например для полимеров в *вязкотекучем состоянии*, а также для полуразбавленных и концентрированных растворов, реологическое поведение имеет более сложный характер, что связано с проявлением *аномалии вязкости*.

Для разбавленных *растворов полимеров* измерение вязкости основано на оценке времени истечения определенного количества жидкости через капилляр заданного размера.

Расчет абсолютной вязкости основан на *законе Пуазейля* для объема жидкости Q , протекшего через цилиндрический капилляр длиной l и радиусом r при разности давления $\Delta p = p_2 - p_1$ на концах капилляра в течение времени t :

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l}.$$

Если капилляр расположен вертикально, разность давлений создается гидростатическим столбом жидкости $\Delta p = \rho g l$, где ρ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения.

С учетом этого

$$Q = \frac{\pi r^4 g l}{8 \eta l} \rho t = \frac{\pi r^4 g}{8 \eta} \rho t.$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \rho t = K \rho t,$$

где $K = \frac{\pi r^4 g}{8 Q}$ – постоянная вискозиметра.

При исследовании разбавленных растворов полимеров (см. *Растворы полимеров*) обычно определяют не абсолютную, а **относительную вязкость**:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0},$$

где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя; t и t_0 – время истечения определенного объема раствора и растворителя соответственно.

Относительный прирост вязкости вследствие растворения полимера описывается **удельной вязкостью**:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}.$$

Для оценки вклада полимерной компоненты в общий прирост вязкости раствора удельную вязкость нормируют на концентрацию полимера C . Данную величину называют **приведенной вязкостью**, размерность которой обратна размерности концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 C}.$$

Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора является прямолинейной и описывается эмпирическим *уравнением Хаггинса*:

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C,$$

где K_h – безразмерная константа Хаггинса, а $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Величину характеристической вязкости определяют экстраполяцией линейной зависимости $\eta_{\text{пр}} = f(C)$ на нулевую концентрацию раствора, т. е.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}.$$

Вязкость характеристическая –

величина, полученная экстраполяцией прямолинейной концентрационной зависимости приведенной вязкости разбавленного раствора полимера на нулевое значение концентрации $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$, т. е. значение удельной вязкости при бесконечном разбавлении раствора. Характеристическая вязкость обратно пропорциональна концентрации звеньев или сегментов в пределах данного клубка.

При бесконечном разбавлении реализуется ситуация, когда вклад взаимодействий макромолекул в гидродинамическое поведение раствора становится пренебрежимо малым. С этой точки зрения характеристическая вязкость – это вязкость раствора, которая определяется только свойствами самих макромолекул и характером их взаимодействия с растворителем.

Для более глубокого понимания физического смысла характеристической вязкости рассмотрим *уравнение Эйнштейна*, выведенное для дисперсий непротекаемых сплошных сфер:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\varphi,$$

где φ – объемная доля растворенного вещества; 2,5 – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

Следовательно,

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{2,5}{\rho},$$

где ρ – плотность частицы.

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных невзаимодействующих сфер определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Отметим, что это уравнение справедливо также и для частиц несферической формы. В этом случае численный коэффициент будет отличен от 2,5.

Уравнение Эйнштейна хорошо описывает гидродинамическое поведение разбавленных растворов глобулярных белков разных молекулярных масс. Макромолекулы синтетических гибкоцепных полимеров в растворе принимают *конформации* макромолекулярного клубка, в которых лишь 2–5% объема

занято полимером, а 95–98% – растворителем. Однако при течении такие рыхлые клубки перемещаются в потоке вместе с включенным в них растворителем, в связи с чем носят название условно непротекаемых клубков. С точностью до отмеченной условности к таким системам может быть применено уравнение Эйнштейна.

Допустим, что в Θ -состоянии макромолекулярный клубок имеет форму сферы, радиус которой равен среднеквадратичному радиусу инерции $\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$. Тогда для характеристической вязкости такого раствора имеем

$$[\eta]_{\Theta} = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \frac{\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M} = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \frac{(\langle h^2 \rangle_{\Theta} / 6)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M},$$

где $\Phi = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6} \right)^{3/2}$ – постоянная Флори, не зависящая от свойств полимера.

Это уравнение известно как *уравнение Флори–Фокса*.

Для растворов одного и того же полимера в различных растворителях, когда молекулярная масса M постоянна, характеристическая вязкость раствора пропорциональна только размерам макромолекул. Принимая, что формула Флори–Фокса справедлива не только для раствора полимера в Θ -растворителе, запишем ее для любого растворителя с учетом *коэффициента набухания макромолекулы* α :

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle h^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M}.$$

Отсюда следует, что характеристическая вязкость пропорциональна удельному объему изолированного макромолекулярного клубка $[\eta] \sim \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M}$,

а величина $1/[\eta]$ представляет собой концентрацию звеньев (или сегментов) в пределах данного клубка. В связи с этим характеристическая вязкость может быть использована в качестве количественного критерия перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам (см. *Растворы полимеров*).

Раствор считают разбавленным, если его концентрация C много меньше обратной характеристической вязкости ($C \ll 1/[\eta]$). В точке кроссовера – $C \sim 1/[\eta]$, т. е. концентрация полимерных звеньев в клубке сопоставима с их средней концентрацией в растворе.

В области полуразбавленных и концентрированных растворов, когда имеет место перекрывание и взаимопроникновение макромолекулярных клубков, $C \gg 1/[\eta]$.

Учитывая, что размер макромолекулярного клубка зависит от молекулярной массы, выразим характеристическую вязкость как функцию только одной переменной: $[\eta] = KM^a$. Это выражение носит название *уравнения Марка–Куна–Хаувинка* и позволяет применять метод вискозиметрии для определения молекулярной массы полимеров.

В уравнении Марка–Куна–Хаувинка значение K лежит в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} и является константой для данной пары «полимер – растворитель» при данной температуре. Величина показателя степени a определяется конформацией макромолекул (табл. 1).

Таблица 1

**Показатель степени a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка
в зависимости от конформации макромолекулы**

Система	a
Эйнштейновские частицы и глобулы	0
Гибкоцепные полимеры в плохом растворителе (сжатые клубки)	0,2–0,3
Гибкоцепные полимеры в Θ -растворителе (невозмущенные клубки)	0,5
Гибкоцепные полимеры в хорошем растворителе (набухшие клубки)	0,6–0,8
Жесткоцепные полимеры (протекаемые клубки)	1,0–1,5
Жесткоцепные полимеры (стержни)	1,7–2,0

Легко заметить, что величина a растет от 0 до 1 для условно сферических частиц по мере уменьшения плотности частицы и увеличения в ней содержания растворителя. Потеря сферической формы и переход к максимально асимметричной конформации стержня приводят к дальнейшему росту параметра a от 1 до 2.

При использовании уравнения Марка–Куна–Хаувинка для определения молекулярной массы полимера необходимо знать параметры данного уравнения, а именно величины K и a . Для их оценки измеряют характеристические вязкости серии растворов узких фракций полимера с известными, определенными независимыми методами молекулярными массами, после чего строят зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. Согласно уравнению Марка–Куна–Хаувинка, $\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$.

Тангенс угла наклона этой линейной зависимости равен a , а ее пересечение с осью ординат – $\lg K$. Полученные таким образом параметры используют в дальнейшем для определения молекулярных масс данного полимера в данном растворителе при данной температуре. Отметим, что величины K и a табулированы в многочисленных справочниках, что делает метод вискозиметрии наиболее простым и доступным способом измерения молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Для полидисперсных полимеров молекулярная масса, экспериментально определяемая методом вискозиметрии, носит название средневязкостной молекулярной массы M_η . Для гибкоцепных полимеров соотношение между среднечисловой M_n , средневесовой M_w и средневязкостной M_η молекулярными массами определяется неравенством: $M_n < M_\eta < M_w$.

Вязкотекучее состояние полимеров – физическое состояние, которое для аморфных полимеров наблюдается при температурах выше температуры текучести, а для полукристаллических – выше температуры плавления.

Вязкотекучее состояние используют в первую очередь для *переработки полимеров* методами экструзии, литья, пневмоформования и т. д.

С молекулярно-кинетических позиций в вязкотекучем состоянии в полимерах развивается необратимая деформация течения, обусловленная взаимными перемещениями макромолекулярных клубков. На практике, кроме деформации течения, в полимерных жидкостях или расплавах имеют место упругие и высокоэластические деформации, протекание которых в процессе переработки полимера приводит к понижению формоустойчивости конечных изделий и ухудшению их потребительских свойств.

Для аморфных полимеров переход в вязкотекучее состояние наблюдается при температуре текучести T_T , которая растет при увеличении молекулярной массы полимера. Для ряда полимеров по мере повышения молекулярной массы температура текучести начинает превышать температуру термической деструкции материала, что делает невозможным его переработку. Типичным примером является полиметилметакрилат, для которого деполимеризация проявляется уже при температурах $\sim 200^\circ\text{C}$. В связи с этим методы экструзии и литья применимы только для полиметилметакрилата с достаточно низкой (не более 200 000) молекулярной массой, для которого $T_T < 200^\circ\text{C}$.

Основным физико-механическим параметром полимеров в вязкотекучем состоянии, т. е. полимерных жидкостей, является *вязкость*.

Температурная зависимость вязкости описывается как

$$\eta = \eta_0 e^{E_a/RT},$$

где E_a – энергии активации вязкого течения.

Энергия активации вязкого течения возрастает по мере возрастания молекулярной массы полимера. При превышении критической величины молекулярной массы, сопоставимой с величиной сегмента, экспериментальная зависимость $E_a = f(M)$ выходит на насыщение. Наблюдаемое поведение свидетельствует о том, что в процессе течения взаимное перемещение макромолекулярных клубков или относительное смещение их центров масс осуществляется путем коррелированных перемещений сегментов полимерных цепей.

Естественно, что активационные параметры элементарного акта течения, связанного с поступательным перемещением сегментов, не зависят от молекулярной массы макромолекулы. Однако от нее заметно зависит абсолютное значение вязкости. Для необратимого смещения центра масс макромолекулярного клубка необходимо согласованное перемещение ряда сегментов. Чем больше длина цепи, тем большее число таких перемещений для этого требуется.

Теоретические расчеты и экспериментальные данные показывают, что общая зависимость вязкости от молекулярной массы разделяется на два участка. При низких величинах молекулярной массы $\eta \sim M$. После достижения некоторого критического значения влияние молекулярной массы на вязкость становится более заметным $\eta \sim M^{3,5}$. Причина наблюдаемого поведения связана с формированием сетки зацеплений и образованием обобщенного клубка при увеличении длины макромолекул.

Вязкоупругость –

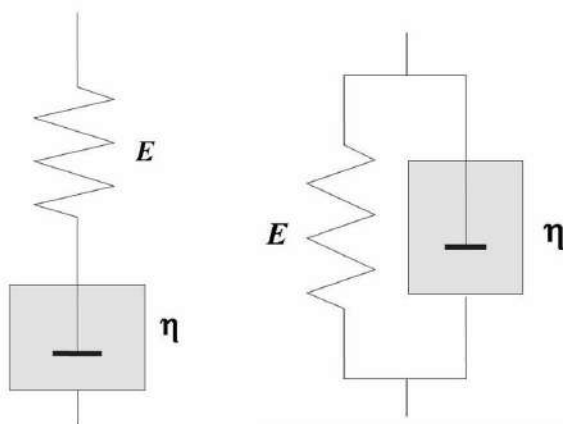
механическое поведение конденсированных тел, представляющее собой суперпозицию упругой деформации и деформации вязкого течения и описываемое комбинацией закона Гука $\sigma = E\varepsilon$ и закона Ньютона $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$ (см. *Механика полимеров*). Признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации $\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}$ (1) и/или сосуществование упругой и вязкой компонент механической работы $A_d = A_{\text{упр}} + A_{\text{в}}$ (2).

Вязкоупругость проявляется как зависимость механического поведения материала от времени наблюдения или от времени силового воздействия.

Например, если наблюдать за куском битума в течение часа, то за этот промежуток времени он полностью сохранит свой объем и форму, что является признаком твердого тела. Растекание битума при комнатной температуре под действием собственного веса, т. е. жидкоподобное поведение при сохранении объема, но не формы, становится заметным лишь при увеличении времени наблюдения до нескольких недель. Тот же битум при очень быстром (ударном)

нагрузении демонстрирует отклик, типичный для упругого твердого тела и описываемый законом Гука. При силовом воздействии, приложенном к образцу в течение длительного времени, битум течет как вязкая жидкость в соответствии с законом Ньютона.

Еще в XIX в. для объяснения зависящего от времени отклика природных смол (гудрон, битум, деготь и пр.) выдающийся британский физик, математик и механик Д. К. Максвелл предложил механическую модель, представляющую собой последовательно соединенные пружину (упругий элемент с модулем упругости E) и поршень в жидкости (вязкостный элемент с вязкостью η).



Модель Максвелла

Модель Фойгта–Кельвина

При растяжении общая деформация модели Максвелла складывается из упругой деформации пружины $\varepsilon_{\text{упр}}$ и деформации ε_{η} , обусловленной движением поршня в вязкой среде:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}.$$

После дифференцирования и соответствующей подстановки с учетом законов Гука и Ньютона получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

или

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E}.$$

В модели Фойгта–Кельвина те же элементы соединены параллельно и общая деформация модели при ее растяжении равна упругой и вязкостной составляющим:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} = \varepsilon_{\eta},$$

а общее напряжение является суммой напряжения $\sigma_{\text{упр}}$, необходимого для деформации пружины, и напряжения σ_{η} , требуемого для перемещения поршня в вязкой жидкости:

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\eta}.$$

Принимая во внимание законы Гука и Ньютона, получаем

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

или

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - E\varepsilon}{\eta}.$$

Рассмотренные модели адекватно отражают те или иные аспекты механического поведения вязкоупругих тел. Более сложные механические модели представляют собой различные комбинации упругого и вязкостного элементов.

Как отмечено выше, вязкоупругость проявляется как сочетание двух базовых механизмов деформации – упругости и вязкого течения.

Макроскопическая деформация физических тел, связанная с изменением их размеров и формы, обусловлена взаимными перемещениями *кинетических единиц* – микроскопических структурных элементов, участвующих в элементарном акте деформации и обладающих колебательными и поступательными степенями свободы.

Поясим эти тезисы на примере низкомолекулярного аморфного соединения, для которого кинетической единицей является молекула.

В твердом стеклообразном состоянии при данной температуре T молекулы указанного физического тела совершают колебания около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний определяется тепловой энергией kT . В условиях внешнего силового воздействия твердое тело находится под действием двух полей – термического kT и механического $\gamma\sigma$, где σ – приложенное напряжение; γ – коэффициент.

В случае **упругой деформации** сумма термической и механической энергий меньше величины активационного барьера ($kT + \gamma\sigma < E_a$) (рис. 1). При этом наблюдается лишь взаимное смещение кинетических единиц относительно положения равновесия, что тем не менее приводит к появлению

определенной деформации $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$. Механическая работа деформации

тратится на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия. При разгрузке кинетические единицы (молекулы) возвращаются в исходное положение, обуславливая обратимый характер деформаций.

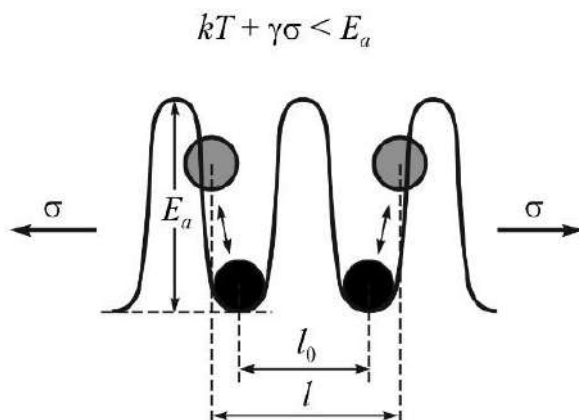


Рис. 1. Молекулярный механизм упругой деформации

Подобное деформационное поведение является упругим и подчиняется закону Гука. Упругие деформации имеют энергетическую природу, так как определяются энергетикой межмолекулярного взаимодействия, а мерой упругого сопротивления тела внешним нагрузкам является модуль упругости. По мере роста температуры амплитуда колебаний кинетических единиц увеличивается, межмолекулярное взаимодействие ослабевает и модуль упругости тела уменьшается.

Для **вязкого течения** рассмотрим два случая.

- 1) **В жидком вязкотекучем состоянии** тепловое движение молекул ($kT \geq E_a$) обеспечивает переход данных кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, что представляет собой элементарный акт течения жидкости под действием собственного веса (рис. 2).
- 2) **В твердом стеклообразном состоянии** молекулы способны лишь совершать колебания около положения равновесия ($kT < E_a$). При приложении внешнего механического воздействия становятся возможны взаимные перемещения кинетических единиц (молекул) за счет их переходов в соседние потенциальные ямы, т. е. деформация течения, которая для твердых тел называется пластической деформацией. Очевидно, что развитие пластической деформации наблюдается только тогда, когда набрана адекватная сумма термической и механической энергий, большая или равная величине активационного барьера ($kT + \gamma\sigma \geq E_a$) (рис. 3).

По мере роста температуры пластическая деформация реализуется при меньшем напряжении. Эти молекулярно-кинетические закономерности были формализованы американским физикохимиком Г. Эйрингом (для течения вязких жидкостей) и советским физиком А. П. Александровым (для пластической деформации твердых полимеров) в виде выражения

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{E_a - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

где $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$ – скорость течения или скорость пластической деформации; $\dot{\varepsilon}_0$ – предэкспонента.

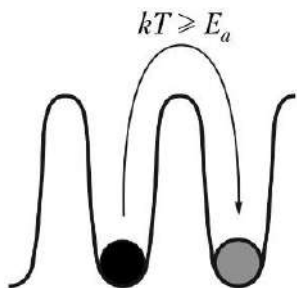


Рис. 2. Молекулярный механизм течения

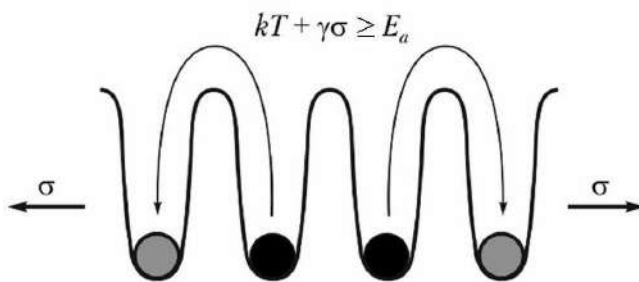


Рис. 3. Молекулярный механизм пластической деформации

Переход кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую (элементарный акт деформации течения или пластической деформации, рис. 2 и 3) происходит не мгновенно, а требует определенного времени τ . В связи с этим проявление указанных процессов определяется соотношением времени наблюдения или времени воздействия t и времени поступательного перемещения кинетической единицы τ .

В приведенном выше примере с куском битума если время наблюдения много больше времени поступательного перемещения кинетической единицы ($t \gg \tau$), то за время наблюдения успевает развиться ярко выраженное течение и мы воспринимаем данное тело как жидкость, сохраняющую свой объем, но не форму. В противном случае, мы воспринимаем данный объект как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму.

Та же ситуация наблюдается и для пластической деформации. Даже при выполнении условия $kT + \gamma\sigma \geq E_a$, если время воздействия много меньше времени поступательного перемещения кинетической единицы $t \ll \tau$, пластическая деформация не успевает развиться и наблюдается чисто упругий отклик материала на внешнее воздействие. Пластическая деформация реализуется только при условии $t \gg \tau$.

Взаимосвязь между этими двумя временными параметрами определяется числом Деборы $De = \frac{\tau}{t}$, введенным австрийским инженером М. Рэйнером в 1962 г.

Материал считается идеально упругим, если $De \rightarrow \infty$. Для идеальной жидкости $De \rightarrow 0$. Для вязкоупругих тел (в первую очередь для полимеров) $De \sim 1$.

В рамках молекулярно-кинетического анализа физико-механического поведения материала первоочередной задачей является определение кинетической единицы. Как отмечено выше, для низкомолекулярных аморфных тел кинетической единицей является молекула. Ситуация осложняется при переходе к полимерам.

Очевидно, что кинетическими единицами полимеров могут служить собственно макромолекулы (макромолекулярные клубки), способные перемещаться относительно друг друга. В индивидуальной макромолекуле существуют специфические квазинезависимые кинетические единицы, а именно *кинетические сегменты* – минимальные отрезки цепи, способные к поступательным перемещениям, активированным температурой или внешним напряжением.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных тел, в полимерах существуют два типа кинетических единиц – кинетический сегмент и макромолекулярный клубок.

В этом случае при приложении внешнего напряжения в полимерах возможно развитие:

- необратимой деформации течения за счет перемещения макромолекулярных клубков относительно друг друга, т. е. за счет смещения их центров масс (идеальное вязкое течение полимерной жидкости, никогда не наблюдающееся на практике);
- высокоэластической обратимой деформации за счет разворачивания клубков, обусловленной только перемещениями сегментов (сегментальной подвижностью), без смещения центров масс макромолекулярных клубков;
- деформации, включающей комбинацию двух вышеуказанных случаев, т. е. вязкоупругость.

Для более детального молекулярно-кинетического анализа вязкоупругого поведения аморфных полимеров привлечем результаты циклического деформирования каучуков.

При циклических испытаниях образец каучука растягивают с постоянной скоростью до определенной величины деформации или напряжения, после чего с той же скоростью проводят разгрузку (сокращение) до достижения нулевой величины напряжения.

На рисунке 4а показана типичная диаграмма «растяжение – сокращение» для линейного несшитого каучука. При разгрузке до нулевого значения напряжения образец характеризуется значительной величиной остаточной необратимой деформации ($\epsilon_{\text{необр}}$), природа которой связана с необратимым вязким течением макромолекулярных клубков. При этом высокоэластическая обратимая часть деформации ($\epsilon_{\text{обр}}$) восстанавливается при разгрузке вследствие сегментальной подвижности макромолекул. Таким образом, общая

деформация несшитого каучука может быть представлена как сумма отмеченных выше компонент: $\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}$.

Вулканизация (редкая сшивка) каучука полностью исключает взаимные поступательные перемещения макромолекулярных клубков, т. е. вязкое течение. Деформация развивается только по механизму высокоэластичности за счет сегментальной подвижности и, как результат, разгрузка сшитого полимера сопровождается обнулением заданной деформации и полным восстановлением исходного размера (рис. 4б).

В обоих рассмотренных случаях кривые растяжения и сокращения не совпадают, что приводит к появлению ярко выраженного гистерезиса. Природа гистерезисных явлений при деформировании вязкоупругих тел связана с внутренним трением, возникающим при взаимных перемещениях кинетических единиц. В результате часть механической энергии рассеивается в виде тепла. Количественно эти эффекты легко продемонстрировать следующим образом.

Оценим площадь под кривой растяжения (рис. 4) как

$$S = \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon.$$

При этом

$$\sigma d\varepsilon = \frac{f}{S_{\text{п.с.}}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_{\text{д}}}{V},$$

где f — сила; $S_{\text{п.с.}}$ — площадь поперечного сечения образца; V — начальный объем образца; $A_{\text{д}}$ — работа деформации.

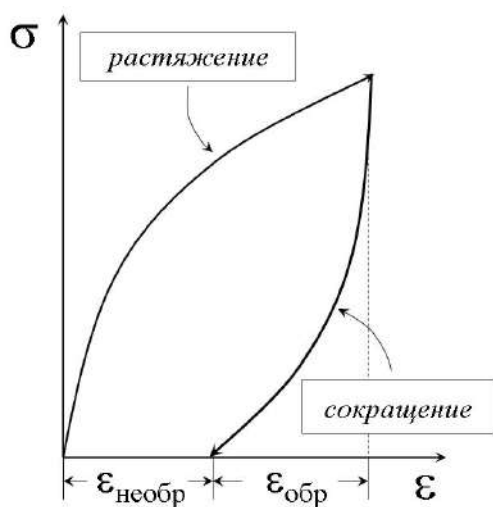
Приведенные выкладки означают, что по физическому смыслу площадь под кривой растяжения представляет собой работу деформации на единицу объема образца.

Площадь под кривой сокращения характеризует часть затраченной работы $A_{\text{упр}}$, которую физическое тело обратимо (упруго) возвращает при разгрузке.

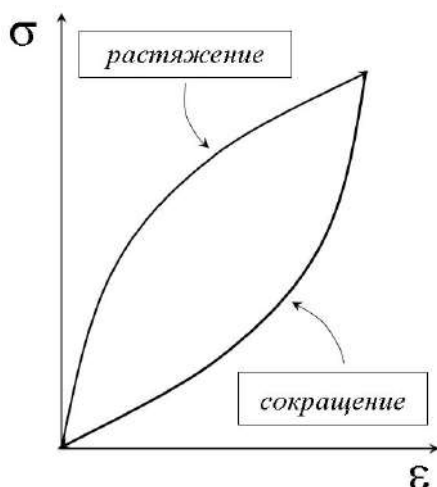
Площадь петли гистерезиса характеризует ту часть затраченной работы, которая необратимо «потеряна» при циклическом испытании $A_{\text{п}}$ вследствие проявления внутреннего трения и диссипации механической энергии.

Наблюдаемые механические потери количественно оценивают по

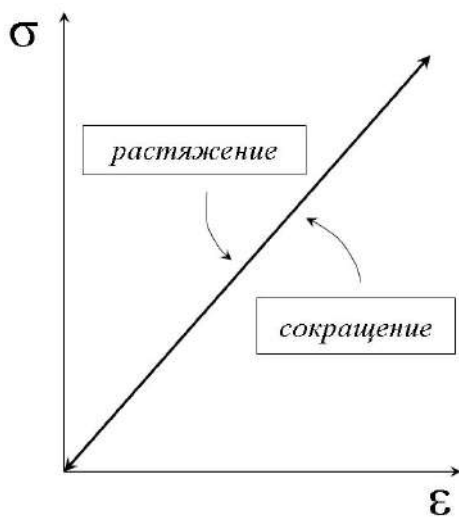
коэффициенту механических потерь: $\chi = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{д}}}.$



а



б



в

Рис. 4. Циклы «растяжение – сокращение» для линейного каучука (а), сшитого каучука (б), идеально упругого тела (в)

Деформирование упругого тела в режиме «растяжение – сокращение» характеризуется термодинамической обратимостью – прямой и обратный процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния – и гистерезис отсутствует (рис. 4в). Иными словами, вся затраченная на деформирование работа полностью возвращается при сокращении и $\chi = 0$. С молекулярно-кинетической точки зрения такое поведение объясняется тем, что упругая деформация гукковского тела определяется лишь отклонением

кинетических единиц от положения равновесия без поступательных перемещений и, следовательно, без возникновения внутреннего трения. При вязком течении идеальной жидкости вся затраченная на деформацию работа полностью «потеряна» ($\chi = 1$).

Очевидно, что вязкоупругое тело, сочетающее как упругие деформации, так и деформации вязкого течения, характеризуется коэффициентом механических потерь, лежащим в пределах $0 < \chi < 1$. При этом площадь под кривой сокращения соответствует упругой составляющей деформации $A_{\text{упр}}$, а площадь петли гистерезиса – составляющей, связанной с вязкой компонентой деформации $A_{\text{п}}$. Затраченную же на деформацию работу представляют как сумму этих двух составляющих: $A_{\text{д}} = A_{\text{упр}} + A_{\text{п}}$. Сосуществование этих компонент является отличительной чертой вязкоупругого тела. Иными словами, несмотря на геометрическую обратимость деформации, сшитый каучук (рис. 4б) является вязкоупругим телом.

Наличие гистерезиса, т. е. механических потерь, является признаком неравновесности процесса, а площадь петли гистерезиса и величина коэффициента механических потерь служат количественной мерой неравновесности. В равновесных процессах, например в случае деформации идеально упругого тела (рис. 4в), в каждый момент времени система достигает равновесия и гистерезис отсутствует.

* * *

Таким образом, признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации: $\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}$ (1) и/или сосуществование упругой и вязкой компонент механической работы: $A_{\text{д}} = A_{\text{упр}} + A_{\text{п}}$ (2).

Гетероцепные полимеры —

см. *Полимеры гетероцепные.*

Гибкость —

свойство полимерной цепной конструкции, определяющее способность макромолекулы принимать различные конформации. Фундаментальная характеристика, определяющая проявление практически всех физических, физико-химических и химических свойств полимеров и полимерных материалов.

Механизм гибкости макромолекул определяется природой химических связей основной цепи. Разделим условно химические связи на «гибкие», вокруг оси которых *внутреннее вращение* разрешено (например, углерод-углеродные и углерод-кислородные связи), и «жесткие», практически исключающие возможность поворотной изомерии (например, углерод-азотная связь в амидной группе, кратные углерод-углеродные связи, а также углерод-углеродные связи в циклических структурах и бензольном кольце).

Введем **параметр гибкости Флори** f_0 , представляющий собой долю гибких связей в макромолекуле. Полимеры классифицируют как гибкоцепные, если $f_0 > 0,63$, и жесткоцепные, когда $f_0 < 0,63$.

Гибкоцепные полимеры.

Механизм гибкости этого класса высокомолекулярных соединений связан с возможностью ограниченного (заторможенного) внутреннего вращения каждой последующей одинарной связи основной цепи относительно предшествующей в результате теплового движения, при изменении внешних условий или под действием внешних полей (механического, электрического, магнитного и т. д.) (см. *Внутреннее вращение в макромолекуле*).

Вращение звена вокруг оси одинарной связи или в общем случае изменение конформации предполагает переход единичной связи или участка цепи из состояния «1» с потенциальной энергией U_1 в состояние «2» с потенциальной энергией U_2 (рис. 1).

Этот переход требует преодоления энергетического барьера U_0 , высота которого определяет скорость конформационного перехода и является характеристикой **кинетической гибкости** макромолекулы при данных условиях (температура и другие внешние воздействия). Разность потенциальных энергий конечного и начального состояний $\Delta U = U_2 - U_1$ является мерой **термодинамической гибкости** цепи и описывает способность цепи к конформационным переходам и возможность этих переходов.

Определяющее влияние на термодинамическую гибкость полимера оказывает его химическая структура, а именно отмеченная выше природа химических связей и атомов основной цепи, а также природа боковых заместителей – с увеличением объема и полярности боковых групп гибкость уменьшается.

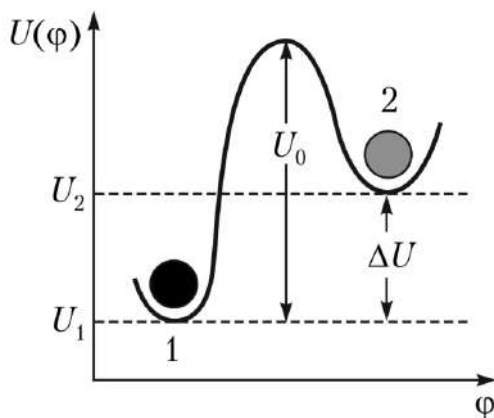


Рис. 1. Потенциальная энергия U двух конформеров в макромолекуле в зависимости от угла поворота ϕ вокруг углерод-углеродной связи основной цепи

Для полимера данной химической структуры гибкость определяется степенью полимеризации (молекулярной массой) и длиной макромолекул, возрастая по мере увеличения этих взаимосвязанных параметров.

Гибкоцепные полимеры характеризуются широким набором возможных конформаций – от свернутых до выпрямленных. Возможность перехода из одной конформации в другую определяет специфические свойства таких полимеров, в первую очередь высокоэластичность, способность к ориентации и образованию надмолекулярных кристаллических структур.

Количественно мерой гибкости полимерной цепи служит величина *статистического сегмента* или *сегмента Куна* – чем больше гибкость, тем меньше длина сегмента, и наоборот.

Жесткоцепные полимеры.

Для этого класса высокомолекулярных соединений, цепи которых содержат препятствующие внутреннему вращению ароматические или циклические структуры, амидные группы, кратные связи и т. п., механизм изгиба обусловлен упругой деформацией валентных углов и связей (деформационный механизм) (1) и/или неравенством валентных углов некоторых химических связей (2).

Подобные конструкции описывают как «цепь с постоянной кривизной». Количественной мерой гибкости таких цепей является *персистентная длина* l_p .

Гистерезис механический –

в циклическом режиме испытания «нагрузка – разгрузка» неоднозначное соответствие деформации ε одной и той же величине напряжения σ (см. *Вязкоупругость*).

При циклических испытаниях (рис. 1) указанное несоответствие напряжения и деформации (напряжению σ соответствует деформация ε_1 при растяжении и деформация ε_2 при сокращении) обусловлено несовпадением деформационных кривых прямого и обратного процессов и появлением петли гистерезиса.

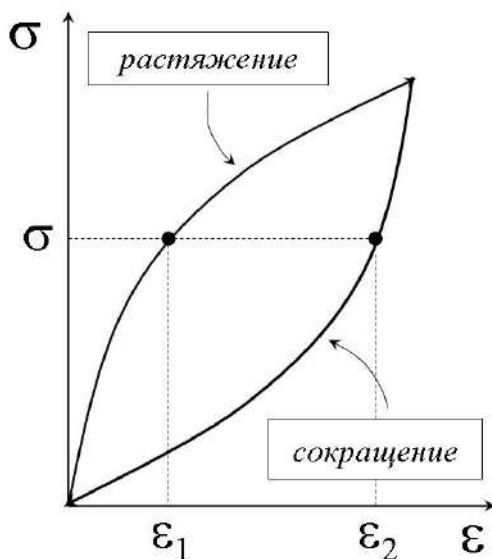


Рис. 1. Цикл «растяжение – сокращение» для сшитого каучука

Природа гистерезисных явлений связана с тем, что деформация вязкоупругого тела включает поступательные перемещения *кинетических единиц*, что сопровождается явлением «внутреннего трения». В результате происходит диссипация части механической энергии в виде тепла. Количественно подобные «потери» затраченной механической работы определяются площадью петли гистерезиса и могут быть выражены как

коэффициент механических потерь: $\chi = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{д}}}$, представляющий собой

отношение площади петли гистерезиса $A_{\text{п}}$ (потерянная работа) и площади под кривой растяжения $A_{\text{д}}$ (затраченная работа) (см. *Вязкоупругость*).

Гистерезис является признаком неравновесного характера деформации, а величина коэффициента механических потерь служит количественной мерой

указанной неравновесности. При равновесных деформационных процессах, например в случае циклического деформирования идеально упругого тела, гистерезис отсутствует.

С практической точки зрения учет гистерезисных явлений при эксплуатации изделий и конструкций в условиях знакопеременных вибронагрузок приобретает чрезвычайно важное значение. При высоких скоростях осциллирующих воздействий тепло, выделяющееся за счет внутреннего трения, может вызывать значительный перегрев материала. Следствием этого являются процессы деструкции, приводящие к снижению физико-механических характеристик образца.

Гомоцепные полимеры —

см. Полимеры гомоцепные.

Гребнеобразные полимеры —

см. Полимеры гребнеобразные.

Деструкция полимеров —

процесс разрушения макромолекул в результате разрывов химических связей основной цепи, вызванных различными физическими и химическими воздействиями.

В процессе переработки и эксплуатации полимеры и материалы на их основе подвергаются комбинированному воздействию различных факторов — тепла, света, кислорода воздуха, радиации, механических напряжений, агрессивных сред и т. п. При этом протекают разнообразные физические и химические процессы, вызывающие разрыв химических связей в основной цепи макромолекул. В результате уменьшается молекулярная масса полимера, изменяется его строение, что определяет потерю ценных потребительских свойств. В конечном итоге материал становится непригодным для практического использования.

Однако в ряде случаев реакции деструкции играют и положительную роль. Эти процессы используют для получения низкомолекулярных веществ из природных полимеров, например аминокислот из белков, глюкозы из крахмала, для контролируемого снижения молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки, а также для синтеза привитых и блок-сополимеров.

Таким образом, знание механизма и основных закономерностей деструкции необходимо для того, чтобы целенаправленно использовать эти процессы для практических нужд и свести их к минимуму для повышения стабильности материала в условиях переработки и эксплуатации.

В зависимости от природы воздействия различают **физическую** и **химическую** деструкцию.

Физическая деструкция протекает под действием физических факторов — тепла (термическая деструкция), света (фотохимическая деструкция), ионизирующего излучения (радиационная деструкция), а также в результате разрушения макромолекул при дроблении, истирании, ориентационной вытяжке, прокатке полимера (механическая деструкция).

Химическая деструкция происходит под действием химических агентов (окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз и т. д.), а также под действием ферментов.

Поскольку в упомянутых выше процессах переработки и эксплуатации полимер одновременно подвержен как физическим, так и химическим воздействиям, строгая идентификация решающего фактора, вызывающего деструкцию, практически невозможна. По этой причине более целесообразно классифицировать процессы деструкции на основе существенных различий их механизмов.

Выделяют два типа деструкции полимеров – **деструкция по закону случая и цепная деструкция**.

Деструкция по закону случая идет за счет независимых друг от друга разрывов связей в основной цепи (главным образом в гетероцепных полимерах: полиамидах, полиэфирах, полисахаридах и др.) с образованием макромолекул все меньшей и меньшей длины и молекулярной массы, олигомеров и в конечном счете низкомолекулярных соединений вплоть до мономеров. Как правило, этот тип деструкции протекает под действием химических реагентов (кислот, щелочей, воды и пр.) за счет разрыва связей «углерод – гетероатом». Примерами таких процессов служат гидролиз полисахаридов, белков и полиамидов, алкоголиз сложных полиэфиров и т. д.

Цепная деструкция – это процесс распада макромолекулы, в котором каждый активный центр, как правило, радикального типа, образовавшийся в результате реакции инициирования деструкции, вызывает развитие цепи, т. е. последовательное отщепление молекул мономера от образовавшихся макрорадикалов. Для цепной деструкции также характерны стадии передачи и обрыва цепи.

Наиболее распространенным типом реакций цепной деструкции является **термоокислительная деструкция**, инициирование которой происходит за счет образования полимерных гидроперекисей под действием повышенной температуры и кислорода воздуха. Последующий распад гидроперекисей сопровождается образованием свободных радикалов, вызывающих развитие деструктивных процессов.

Очевидно, что для повышения стабильности полимера необходимо подавлять образование радикальных частиц либо переводить их в неактивную форму. С этой целью в материал вводят специальные стабилизаторы (антиоксиданты), которые представляют собой органические соединения с подвижными атомами водорода, такие как вторичные ароматические амины и замещенные фенолы.

Частным случаем цепной деструкции является **деполимеризация**, при которой последовательное отщепление мономерных звеньев приводит практически к полной регенерации мономера. Деполимеризация наблюдается для полимеров, содержащих четвертичный атом углерода и имеющих невысокую теплоту полимеризации (не более 50–60 кДж/моль). Типичными примерами таких полимеров являются полиметилметакрилат и поли- α -метилстирол.

В последние десятилетия процессы и механизмы деструкции активно используют для разработки экологически безопасных, биоразлагаемых полимерных материалов, которые способны полностью или хотя бы частично деградировать при захоронении в почве под действием ферментов, микроорганизмов, тепла и кислорода.

Долговечность –

время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала. Основопологающий параметр термокинетической теории разрушения Журкова (см. *Прочность полимеров*).

Пусть при данной температуре T к телу приложено напряжение σ намного меньшее, чем прочность материала. Очевидно, что в этих условиях мгновенного разрушения не происходит, но, однако, тело может разрушиться через определенный промежуток времени. Прогнозирование времени эксплуатации материалов и конструкций на их основе в заданных температурно-силовых условиях, т. е. их долговечности, является одной из насущных задач материаловедения.

Природа долговечности заключается в следующем. В условиях эксплуатации любая единичная физическая или химическая связь испытывает воздействие двух полей – механического $\gamma\sigma$ (где σ – механическое напряжение; γ – коэффициент, имеющий размерность объема) и теплового kT . Если при заданном температурно-силовом режиме сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи E_d ($\gamma\sigma + kT < E_d$), разрушения связи не происходит и материал сохраняет целостность. Однако распределение тепловой энергии в физическом теле имеет неоднородный, флуктуационный характер. Тепловая флуктуация, посетившая локальный микрообъем, способна кардинально изменить указанный энергетический баланс, в результате чего сумма механической и тепловой энергии может превысить энергию диссоциации связи ($\gamma\sigma + kT > E_d$), вызвать ее разрыв и образование дефекта. Накопление подобных дефектов приводит к зарождению микротрещин, рост которых обуславливает макроскопическое разрушение материала.

В аналитическом виде зависимость долговечности τ от температуры и напряжения описывается уравнением Журкова:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma\sigma}{RT}},$$

где U – энергия активации разрыва данной связи при $\sigma \rightarrow 0$; τ_0 – предэкспонента.

Очевидно, что чем выше напряжение при данной температуре или чем выше температура при данном напряжении, тем больше вероятность разрыва элементарных химических и физических связей, а значит, меньше долговечность, и наоборот. Наблюдаемая температурно-силовая суперпозиция четко проявляется при обработке экспериментальных результатов в полулогарифмических координатах (рис. 1).

Теоретически зависимости $\tau = f(\sigma)$ при различных температурах (рис. 1а) и зависимости $\tau = f(1/T)$ при различных напряжениях (рис. 1б) сходятся

в едином полюсе с координатами $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ с. На практике, однако, часто наблюдаются заметные отклонения от поведения, показанного на рисунке 1.

Во-первых, положение полюса может в достаточно широких пределах меняться для материалов различной природы, а также при изменении режимов и условий испытания.

Во-вторых, линейный характер зависимости $\tau = f(\sigma)$ при данной температуре (рис. 1а) сохраняется лишь в ограниченном интервале напряжений. При снижении этого параметра до уровня «безопасного» напряжения σ_∞ долговечность резко увеличивается и определяется только термическим фактором. Сверху линейные зависимости $\tau = f(\sigma)$ ограничены прочностью материала, т. е. критическим напряжением, которое вызывает мгновенное разрушение образца.

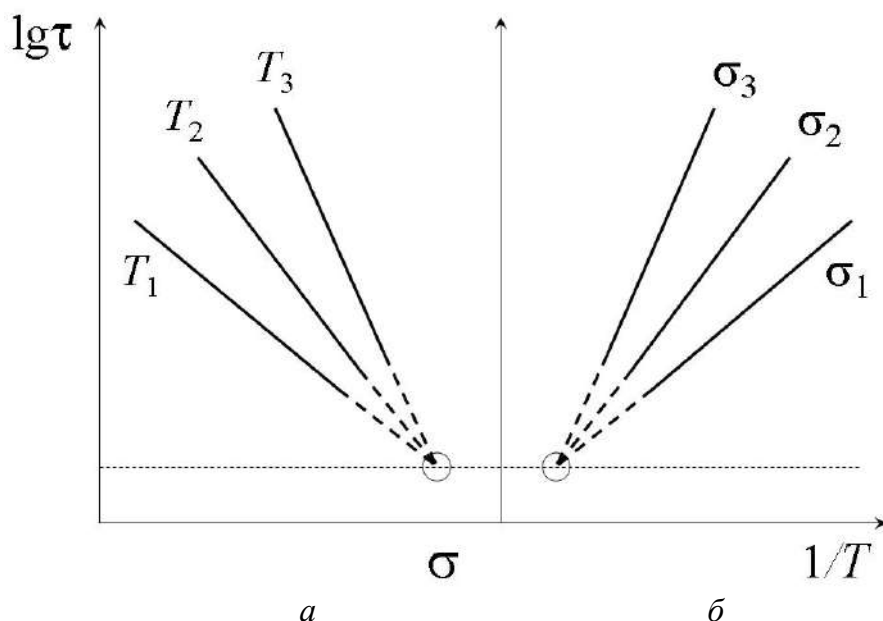


Рис. 1. Зависимость долговечности τ от напряжения σ ($T_1 > T_2 > T_3$) (а) и от обратной температуры $1/T$ ($\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$) (б)

Дубление —

обработка кожи дубильными веществами для придания ей эластичности, прочности, влаго- и износостойкости.

В результате дубления между молекулами основного белка кожи (коллагена) образуются ковалентные, водородные или координационные связи с участием молекул дубильного вещества и функциональных пептидных, аминных и гидроксильных групп коллагена.

Для дубления используют как органические, так и неорганические соединения. К органическим дубителям относятся альдегиды (в первую очередь формальдегид), диальдегиды, жиры морских животных и рыб, а также танины растительного происхождения. Неорганические дубильные вещества включают соединения хрома, алюминия, железа, циркония и титана.

Отметим, что ряд дубильных веществ может быть эффективно использован для модификации широкого круга синтетических полиамидов за счет образования межмолекулярных водородных связей при взаимодействии с амидными CONH-группами полимера. Введение дубителей в аморфные области полукристаллических полиамидов приводит к росту прочности и модуля упругости полиамидных волокон и пленок, а также снижению их влагопоглощения, увеличению термостабильности и т. д.

Жидкокристаллические полимеры — класс современных материалов, сочетающих свойства жидких кристаллов и полимеров.

Жидкокристаллическое состояние — особое фазовое состояние вещества. Жидкие кристаллы сочетают текучесть жидкости с анизотропией оптических, электрических, магнитных и других свойств при отсутствии трехмерного дальнего порядка в расположении атомов и молекул. В связи с этим жидкокристаллическое состояние называют мезоморфным состоянием или мезофазой.

Различают термотропные и лиотропные жидкие кристаллы.

Молекулы низкомолекулярных термотропных жидких кристаллов обладают стержне- или дискообразной формой. Примерами таких соединений служат производные ароматических соединений, в которых чередуются расположенные в *пара*-положении линейные структуры и бензольные кольца. Для этих веществ жидкокристаллическое состояние реализуется в интервале между температурой плавления и температурой просветления, выше которой мутные жидкокристаллические образцы переходят в прозрачную изотропную жидкость вследствие плавления мезофазы.

Лiotропные жидкие кристаллы образуются при растворении некоторых веществ (мыла, полипептиды, липиды, белки и др.) в определенных растворителях.

Особое место среди жидкокристаллических веществ занимают полимеры. Использование лиотропного жидкокристаллического состояния на стадии переработки жесткоцепных полимеров является перспективным методом их ориентации с целью получения высокомодульных и высокопрочных полимерных материалов. Термотропные жидкокристаллические полимеры содержат мезогенные группы как в основной цепи (например, ароматические полиамиды), так и в качестве боковых групп (*гребнеобразные полимеры*).

Функционирование гребнеобразных жидкокристаллических полимеров основано на том, что в этих полимерах ансамбль боковых мезогенных групп способен образовывать жидкокристаллическую мезофазу. В отличие от низкомолекулярных жидкокристаллических веществ, мезогенные группы в макромолекуле гребнеобразного полимера связаны между собой гибкой основной цепью, что облегчает их самоорганизацию с образованием жидкокристаллического состояния.

Химическое строение гребнеобразного жидкокристаллического полимера можно усложнить, вводя в качестве боковых заместителей хиральные, фотохромные, электроактивные и другие функциональные группы. Это достигается путем *сополимеризации* соответствующих мономеров и приводит к формированию уникального комплекса свойств, сочетающего фото-, электро- и

магниточувствительность, оптическую активность и т. д. В качестве примера приведем светуправляемые фотоактивные жидкокристаллические полимеры с фоторегулируемой надмолекулярной структурой. Падающий свет инициирует химические реакции в фотоактивных группах, которые выполняют роль «молекулярных переключателей», запускающих цикл структурно-химических превращений, таких как *цис-транс*-изомеризация, циклизация, димеризация и сшивание. Такие фотоактивные материалы используют для обратимой или необратимой черно-белой и цветной записи, хранения информации, для создания систем с оптической памятью, дисплейной технологии, оптоэлектроники, голографии, систем телекоммуникаций и т. д.

Закон Вант-Гоффа –

для идеального раствора – взаимосвязь осмотического давления π и концентрации C при данной температуре T :

$$\pi = RTC,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

В физической химии полимеров закон Вант-Гоффа используют для описания осмотических явлений в растворах полимеров, а также при выводе уравнения состояния раствора полимера.

Закон Гука –

для идеально упругих тел – линейная взаимосвязь механического напряжения σ и деформации ε :

$$\sigma = E\varepsilon.$$

Механическое напряжение представляет собой отношение приложенной силы F к площади поперечного сечения образца $S_{\text{п.с.}}$:

$$\sigma = F / S_{\text{п.с.}},$$

и имеет размерность кг/мм² или Па (система СИ).

Деформация является безразмерной величиной, равной отношению изменению размера образца. Для простейшего случая одноосного растяжения деформацию записывают как

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

где l – линейный размер деформированного тела; l_0 – исходный линейный размер.

Коэффициент пропорциональности E в законе Гука носит название «модуль упругости» и имеет размерность кг/мм² или Па (система СИ).

Модуль упругости описывает упругое сопротивление тела внешнему механическому воздействию (см. *Упругость*). В зависимости от режима деформирования различают модуль Юнга E , модуль сдвига G , модуль объемного сжатия или модуль объемной упругости K и модуль накопления или динамический модуль упругости E (см. *Механические свойства полимеров*, раздел 2).

Закон Ньютона –

для идеальных жидкостей – взаимосвязь напряжения σ и скорости

деформации (течения) $\eta \frac{d\varepsilon}{dt}$, вызванной данным напряжением:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где η – вязкость, описывающая сопротивление жидкости вязкому течению.

В физической химии и физической механике полимеров закон Ньютона используют для описания течения полимерных жидкостей и полимерных растворов, а также вязкоупругого поведения полимерных тел (см. *Вязкость, Аномалия вязкости, Вязкотекучее состояние полимеров, Вязкоупругость*).

Закон Пуазейля –

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l},$$

где Q – объем жидкости с вязкостью η , протекшей через цилиндрический капилляр длиной l и радиусом r при разности давления $\Delta p = p_2 - p_1$ на концах капилляра в течение времени t .

Если капилляр вискозиметра расположен вертикально, разность давлений создается гидростатическим столбом жидкости $\Delta p = \rho g l$, где ρ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения. С учетом этого

$$Q = \frac{\pi r^4 g l}{8 \eta l} \rho t = \frac{\pi r^4 g}{8 \eta} \rho t.$$

Следовательно, измеряемая вязкость жидкости равна

$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \rho t = K \rho t,$$

где $K = \frac{\pi r^4 g}{8 Q}$ – постоянная вискозиметра.

Закон Рауля –

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^0},$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в растворе; p_i – давление пара i -го компонента над раствором; p_i^0 – давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом.

В случае *растворов полимеров* летучим компонентом является только растворитель, и закон Рауля записывают как $x_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$, где индекс «1» относится к растворителю.

Как и закон *Вант-Гоффа*, закон Рауля является характеристическим для *идеального раствора*. Подчинение реального полимерного раствора закону Рауля является критерием Θ -состояния системы.

То или иное отклонение от закона Рауля позволяет судить о термодинамическом качестве растворителя. Для «хорошего» растворителя наблюдается отрицательное отклонение:

$$\left(\frac{p_1}{p_1^0} < x_1 \right),$$

а для «плохого» – положительное:

$$\left(\frac{p_1}{p_1^0} > x_1 \right).$$

– И –

Идеальный раствор –

см. *Раствор идеальный.*

Изоионная точка –

значение рН водного раствора полиамфолита, которое определяется только диссоциацией собственных ионогенных групп (см. *Полиамфолиты*).

Изоионное разбавление –

разбавление раствора полиэлектролита раствором низкомолекулярной соли при поддержании для каждой концентрации полиэлектролита постоянной ионной силы раствора (см. *Полиэлектролиты*).

В режиме изоионного разбавления концентрация компенсирующих противоионов в растворе и в молекулярных клубках не меняется, размеры клубков остаются постоянными, а полиэлектролит ведет себя как незаряженный полимер – приведенная вязкость линейно снижается по мере уменьшения концентрации полимера. В этом случае возможно использование вискозиметрии для определения молекулярно-массовых характеристик полиэлектролита.

Поддержание постоянной *ионной силы раствора* достигают введением в раствор определенного количества низкомолекулярного электролита.

Суммарная эффективная ионная сила раствора I определяется суммой ионных сил низкомолекулярного электролита I_S и полиэлектролита $I_{ПЭ}$:

$$I = I_S + I_{ПЭ}.$$

Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу и при диссоциации приобретает единичный заряд, то можно записать

$$I_{ПЭ} = \nu_m \alpha \Phi,$$

где ν_m – мольная концентрация полиэлектролитных звеньев (в осново-моль/л); α – степень диссоциации и Φ – доля несвязанных собственных противоионов полиэлектролита.

На практике выполняют разбавления водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получат прямолинейную зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации полимера.

Изоэлектрическая точка –

значение рН раствора, при котором средний суммарный заряд молекулы полиамфолита равен нулю (см. *Полиамфолиты*).

Инициирование –

элементарная стадия цепной полимеризации, связанная с генерированием в полимеризационной системе частиц радикальной или ионной природы, активирующих рост цепи (см. *Полимеризация, Полимеризация анионная, Полимеризация катионная, Полимеризация радикальная*).

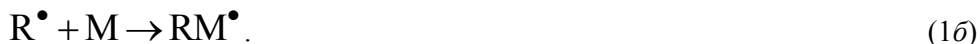
В случае **радикальной полимеризации** стадия инициирования включает преобразование доли молекул мономера в активные радикальные частицы под действием специальных химических агентов (инициаторов), а также излучения высоких энергий (радиационно-химическое инициирование) или света (фотохимическое инициирование).

Инициирование включает два элементарных акта:

- 1) генерирование радикалов R^\bullet из инициатора I:



- 2) взаимодействие радикала R^\bullet с мономером M:



Лимитирующей стадией процесса является реакция (1a), в связи с чем скорость инициирования $V_{ин}$ записывают как

$$V_{ин} = 2fk_{ин}[I], \quad (2)$$

где $k_{ин}$ – кинетическая константа реакции (1a); $[I]$ – концентрация инициатора; f –

эффективность инициирования, учитывающая расход части радикалов R^\bullet , образующихся по реакции (1a), при протекании различных побочных реакций, равная отношению числа радикалов, участвовавших в реакции (1б), к числу радикалов, образовавшихся по реакции (1a).

Инициирование **катионной полимеризации** основано на превращении небольшой доли молекул мономера в активные ионные пары, включающие катион карбония и соответствующий противоион.

В данном случае инициаторами служат электроноакцепторные соединения – протонные (H_2SO_4 , $HClO_4$ и пр.) и апротонные кислоты (кислоты Льюиса, например BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ и прочих). В последнем случае требуется введение в систему сокализаторов – воды, спиртов, эфиров и других соединений, образующих комплексы с кислотами Льюиса.

Скорость инициирования катионной полимеризации выражают следующим образом:

$$V_{ин} = k_{ин}[I].$$

Для инициирования **анионной полимеризации** используют два типа электронодонорных соединений – металлалкилы, алкоксиды и амиды щелочных металлов (1), а также щелочные металлы и их растворы в жидком

аммиаке (2). Отметим, что для второго типа иницирующих систем характерно образование анион-радикалов, последующая рекомбинация которых приводит к образованию дианионов. Таким образом получают бифункциональные активные частицы, у которых реакционноспособны оба конца.

Иониты (ионообменные смолы) –

твердые нерастворимые вещества на основе сетчатых (ковалентно сшитых) полиэлектролитов, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающего раствора.

В воде ионогенные группы сшитого полиэлектролита диссоциируют с образованием положительно или отрицательно заряженного полимерного каркаса и подвижных малых противоионов, которые могут обмениваться на эквивалентное количество других подвижных ионов того же знака из раствора. В зависимости от знака обменивающихся ионов различают **катиониты** и **аниониты**.

Катиониты – иониты, содержащие кислотные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ и др.) и способные к обмену катионами.

Аниониты содержат основные группы ($-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ и др.) и способны к обмену анионами.

Существуют также амфотерные иониты, в которых может осуществляться одновременно и катионный, и анионный обмен.

Иониты широко применяют для деминерализации и опреснения воды, разделения и выделения ионов редких металлов, очистки неионогенных веществ от ионных примесей и т. д.

Ионная сила раствора –

полусумма произведений мольных концентраций всех ионов v_i на квадрат их заряда Z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i v_i Z_i^2.$$

Исключенный объем –

объем, из которого данная полимерная молекула эффективно исключает все другие макромолекулы.

Исключенный объем является мерой энергетических взаимодействий частиц в растворе и в общем случае не совпадает с геометрическим объемом частиц. Например, для сплошных сферических частиц, не способных проникать друг в друга, центры масс частиц не могут сблизиться до расстояний, меньших удвоенного радиуса частиц $2R$ (рис. 1). Поэтому

исключенный объем сплошной шарообразной частицы радиуса R равен не ее физическому объему $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, а величине $u = \frac{4}{3}\pi(2R)^3 = 8V$.

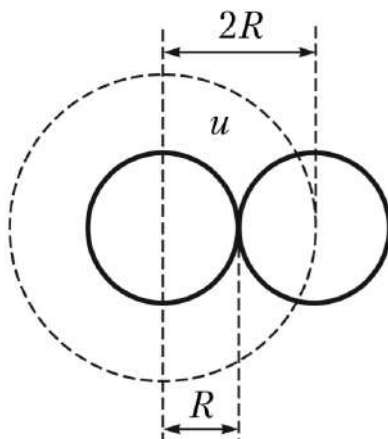


Рис. 1. Определение исключенного объема для сплошных сферических частиц

Для макромолекулярных клубков, представляющих собой рыхлые образования, соотношение между физическим и исключенным объемами определяется:

- 1) гибкостью макромолекул;
- 2) свободными энергиями взаимодействия «полимер – полимер» и «полимер – растворитель».

Величина исключенного объема макромолекулы связана со вторым вириальным коэффициентом:

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2},$$

где N_A – число Авогадро; M_2 – молекулярная масса полимера.

Очевидно, что в хорошем растворителе, когда $A_2 > 0$, $u > 0$. В этом случае контакты «полимер – растворитель» более энергетически выгодны, чем контакты «полимер – полимер». При случайном сближении сегменты одной макромолекулы будут препятствовать проникновению сегментов другой макромолекулы в занимаемую ими область и объем, занятый одной макромолекулой, будет недоступен для другой макромолекулы.

В плохом растворителе ($A_2 < 0$) контакты «полимер – полимер» более предпочтительны, чем контакты «полимер – растворитель». При сближении двух или более макромолекул наблюдается их ассоциация. Это равносильно тому, что макромолекулы стремятся занять один и тот же объем, т. е. $u < 0$.

В Θ -условиях второй вириальный коэффициент $A_2 = 0$ и $u = 0$. Это означает, что свободная энергия взаимодействия «полимер – растворитель» компенсирует свободные энергии взаимодействий однородных частиц раствора («полимер – полимер» и «растворитель – растворитель») и объемные эффекты не играют существенной роли. В этом случае макромолекулу рассматривают как бестелесную цепь с *невозмущенными размерами*.

Искусственные полимеры –

см. *Полимеры искусственные*.

Катионная полимеризация –

см. *Полимеризация катионная.*

Каучуки –

класс полимерных материалов на основе редкосшитых аморфных полимеров с интервалом эксплуатационных температур от температуры стеклования до температуры термического разложения.

Основным эксплуатационным требованием к каучукам (резинам или эластомерам) является способность к обратимым, высокоэластическим деформациям при отсутствии необратимых деформаций течения. Это достигается путем вулканизации материала, т. е. редкой сшивки макромолекул, что полностью исключает поступательное перемещение макромолекулярных клубков относительно друг друга. В результате вязкотекучее состояние для вулканизированных каучуков не наблюдается и температурный интервал высокоэластичности расширяется вплоть до температуры термического разложения материала.

Очевидно, что нижний предел температурного интервала эксплуатации каучуков определяется их *температурой стеклования*, понижение которой является основной проблемой при производстве данного класса материалов. Для решения этой задачи используют гибкоцепные полимеры, такие как полидиены (1,4-*цис*-полибутадиен, 1,4-*цис*-полиизопрен, 1,4-*цис*-хлоропрен), полиолефины (полиэтилен, полипропилен), полиакрилаты, полиуретаны, полисилоксаны, полисульфиды, а также их сополимеры. Дальнейшее понижение температуры стеклования для конкретного полимера достигается за счет *пластификации*. Как результат, минимальная температура эксплуатации каучуков лежит в пределах от -50 до -100°C .

Комплекс физико-механических свойств каучуков (модуль упругости, прочность, твердость и пр.) определяется в первую очередь химической природой полимера и степенью сшивки (вулканизации), а также содержанием наполнителей и пластификаторов. Так, введение в каучук активных наполнителей, например высокодисперсных саж, SiO_2 и т. д., позволяет на порядок повысить их прочностные характеристики.

Циклическое деформирование каучуков сопровождается проявлением ярко выраженного *гистерезиса*, в результате чего значительная часть механической работы рассеивается в виде тепла. Такое поведение обуславливает уникальные амортизационные свойства данных материалов.

Помимо отмеченных выше конструкционных свойств, к каучукам предъявляют ряд других эксплуатационных требований, таких как износостойкость, высокие фрикционные, тепло- и звукоизоляционные

свойства, масло- и бензостойкость, стойкость к действию химически агрессивных сред и пр.

Область применения каучуков чрезвычайно обширна. Эти материалы используют в технике, быту, медицине, строительстве, спортивной индустрии и сельском хозяйстве. В настоящее время ассортимент изделий на основе каучуков насчитывает десятки тысяч наименований. Однако более половины объема производимых каучуков служит для производства автомобильных шин.

Основной недостаток вулканизированных каучуков связан с тем, что формирование трехмерной химической сетки полностью исключает переработку материала методами экструзии и литья, так как указанные методы применимы лишь для полимеров в вязкотекучем жидком состоянии.

Для устранения этого недостатка используют термопластичные эластомеры – термоэластопласты. Эти материалы представляют собой линейные или разветвленные блок-сополимеры, включающие «жесткие» блоки, например полибутилентерефталата, полистирола, изотактического полипропилена и др., и «эластичные» блоки, например полибутадиена, полиизопрена, сополимеров этилена и пропилена и т. д.

Вследствие термодинамической несовместимости блоков различной химической природы в термоэластопласте сосуществуют две фазы. Способные к кристаллизации или стеклованию «жесткие» блоки формируют домены, играющие роль узлов сетки аналогично химическим связям в сшитом или вулканизированном каучуке. Междоменные «эластичные» блоки обеспечивают развитие высокоэластических обратимых деформаций материала. Нагревание выше температуры плавления или температуры стеклования «жестких» блоков сопровождается переходом термоэластопласта в вязкотекучее состояние, что позволяет перерабатывать материал традиционными методами (экструзия, литье, формование и т. д.). При охлаждении изделия ниже данных температур вновь формируется двухфазная, доменная структура, которая определяет комплекс свойств термоэластопласта.

Очевидно, что деформационно-прочностные характеристики таких материалов зависят от содержания «жестких» блоков в блок-сополимере: чем оно выше, тем больше модуль упругости и прочность термоэластопласта и ниже эластичность. Верхняя температура эксплуатации термоэластопласта определяется температурой стеклования и температурой плавления «жестких» блоков, а нижняя – температурой стеклования «эластичных» блоков.

Кинетическая единица –

структурный элемент, участвующий в элементарном акте деформации и обладающий колебательными и поступательными степенями свободы.

Кинетическая цепь –

см. *Цепь кинетическая*.

Кинетический сегмент –

см. *Сегмент кинетический*.

Композиты –

многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, керамической, углеродной и другой матрицы, армированной волокнистыми (волокна, нитевидные кристаллы), слоистыми (пленки, ткани, пластины, войлок) и дисперсными элементами.

Требуемый комплекс эксплуатационных свойств достигается путем подбора состава и характеристик матрицы и армирующего компонента, их соотношения, а также размера, конфигурации, геометрии и ориентации армирующих элементов. Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композиты) и/или армирующих элементов (гибридные композиты) значительно расширяет возможность регулирования параметров конечного композиционного материала.

«Эра композитов» началась с середины XX в., когда были получены стеклянные волокна с диаметром 2,5–5 мкм, обладающие чрезвычайно высокой прочностью. Эффект увеличения прочности волокна при уменьшении его диаметра связывают с тем, что при такой малой толщине эти волокна практически лишены дефектов. Позже такие же результаты были достигнуты для нитевидных кристаллов на основе Al_2O_3 , BeO, SiC, AlN, графита и т. д. Естественно, сразу же возникла проблема приготовления монолитного изделия с использованием подобных сверхвысокопрочных элементов. Для решения этой задачи волокна заливали в полимерную матрицу на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Этот принцип приготовления композиционного материала используется и в настоящее время. Матрица обеспечивает монолитность композиционного материала, передачу и распределение механического напряжения в армирующем элементе, а также определяет теплопроводность, термо-, огне- и атмосферостойкость, стойкость к агрессивным средам и т. п. При этом нельзя исключать из рассмотрения и роль матрицы в формировании комплекса конструктивных свойств композита. Например, при использовании в качестве армирующих элементов однонаправленных волокон матрица отвечает за механический отклик композиционного материала при деформациях изгиба и сжатия, а высокопрочные волокна – за сопротивление при растяжении.

Таким образом, в композите реализуется своеобразное «разделение труда». В условиях эксплуатации каждый элемент конструкции выполняет конкретную функцию, в результате чего композиционный материал обладает

комплексом свойств, недостижимым для индивидуальных компонентов. Остановимся более подробно на композитах, в которых матрицей служит полимер. Подобные материалы получили название армированных пластиков (см. *Армирование*).

В качестве матрицы для армированного пластика используют широкий ассортимент пластических масс: эпоксидные, фенолформальдегидные и полиэфирные смолы, (мет)акрилаты, полиамиды, полиимиды, фторопласты, кремнийорганические полимеры и т. п. В зависимости от химической природы армирующего элемента различают боропластики (наполнитель – борное волокно), стеклопластики (наполнитель – стекловолокно), асбопластики (наполнитель – асбестовое волокно), углепластики (наполнитель – углеродное волокно) и др. Армированные пластики, в которых армирующим элементом является волокно, называют волокнитами, ткань – текстолитами, бумага – гетинаксами. По характеру ориентации волокон различают однонаправленно, перекрестно и пространственно армированные пластики.

Армированные пластики характеризуются анизотропией свойств, обусловленной заметными различиями в физико-механических параметрах матрицы и армирующего элемента, а также характером распределения и геометрией последнего. Наиболее отчетливо анизотропия свойств проявляется в случае армирования однонаправленными волокнами. Наблюдаемую анизотропию регулируют, меняя содержание волокон и их взаимное расположение в конечном изделии. Широкие возможности для регулирования открывает использование гибридных материалов, сочетающих армирующие компоненты различной природы, например, стеклянные, борные и полимерные волокна, а также нитевидные монокристаллы.

В последние десятилетия все большее значение приобретают полимер-полимерные композиты, где и матрица, и усиливающий элемент имеют полимерную природу. Это позволяет в первую очередь значительно снизить вес конструкции без потери прочности, что чрезвычайно актуально для авиакосмической техники. Наиболее ярким примером воплощения этого подхода служат углерод-углеродные композиты, для которых в качестве матрицы используют углеродный пластик, а в качестве усиливающего компонента – углеродные волокна. Плотность таких композиционных материалов не превышает $1,6 \text{ г/см}^3$, а по прочности и термостойкости они способны конкурировать с лучшими сортами стали. Отметим, что углеродные композиты нашли свое применение также и в медицине в качестве материала для протезирования, так как они обладают высокой совместимостью с кровью и тканью и не отторгаются организмом.

В настоящее время в качестве армирующих наполнителей все чаще используют наночастицы. Подобный класс материалов обозначают как «нанокompозиты».

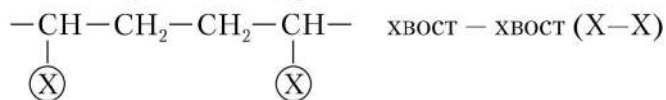
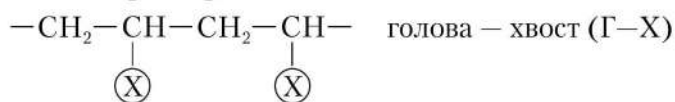
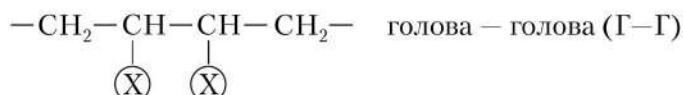
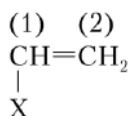
Конфигурация макромолекул —

относительное пространственное расположение в макромолекуле атомов или атомных групп, которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва химических связей основной цепи.

Различают три типа конфигурационной изомерии: **локальную изомерию**, *цис-транс-изомерию* и **стереоизомерию**.

Локальная изомерия характерна для полимеров с асимметричным повторяющимся звеном (виниловые и винилиденовые полимеры, (мет)акрилаты и т. п.).

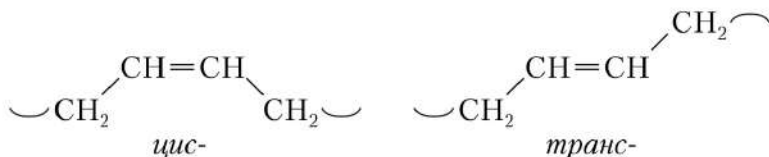
Так, у молекулы винилового мономера заместители при атомах C(1) (голова) и C(2) (хвост) различаются. Следовательно, в диаде, т. е. в двух последовательно расположенных мономерных звеньях, возможны три типа присоединения:



Присоединение по типу «голова — голова» менее вероятно, чем присоединение «голова — хвост», прежде всего из-за возникающих стерических затруднений.

Возможно присоединение мономеров по типу «хвост — хвост», однако этот тип изомерии можно выделить лишь для диад повторяющихся звеньев, а в макромолекуле разница между присоединением «хвост — хвост» и «голова — голова» нивелируется.

Цис-транс-изомерия характерна для полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи (полидиены, полиацетилены), и заключается в характере расположения заместителей цепи по одну (*цис-изомер*) или по разные стороны (*транс-изомер*) плоскости двойной связи:



Стереои́зомерия ярко выражена для синтетических полимеров, имеющих в основной цепи асимметрические атомы углерода, а также для широкого круга природных полимеров, таких как белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты.

При этом возможны два варианта:

- 1) макромолекулы с истинно асимметрическим атомом углерода в основной цепи, проявляющие оптическую активность (природные полимеры, полипропиленоксид);
- 2) макромолекулы с псевдоасимметрическим атомом углерода в основной цепи, не проявляющие оптической активности.

В классе синтетических полимеров стереои́зомерия в первую очередь характерна для карбоцепных виниловых, винилиденовых и (мет)акриловых полимеров, строение которых схематически показано ниже:

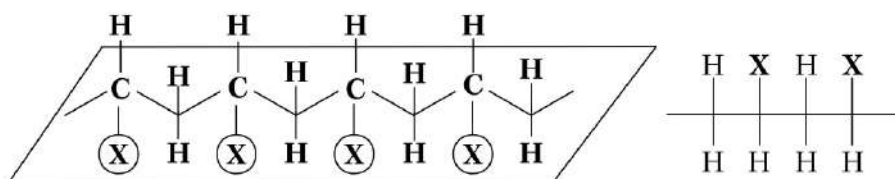


В этом случае наблюдаемая изомерия обусловлена различием в конфигурации тетраэдрического атома углерода, содержащего отличный от водорода заместитель X или заместители X и Z.

Строго говоря, указанные атомы углерода являются асимметрическими, поскольку связаны с четырьмя различными группами (X, H или X, Z) и двумя отрезками цепи, различающимися длиной и концевыми группами. Однако по закону больших чисел разница между двумя отрезками цепи нивелируется и эти полимеры не проявляют оптических свойств. В связи с этим указанные атомы углерода называют псевдоасимметрическими. Регулярность и характер расположения подобных центров стереои́зомерии описывают понятием «тактичность». Рассмотрим этот тип изомерии более подробно на примере винилового полимера.

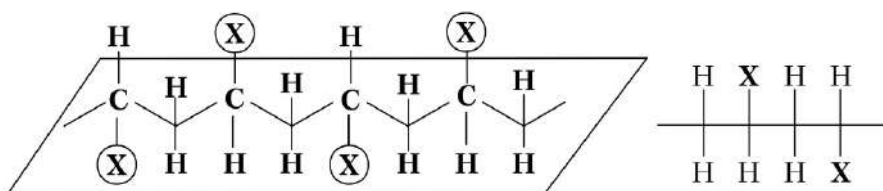
Будучи максимально распрямленной без нарушения валентных углов скелетная цепь подобного карбоцепного (винилового) полимера принимает форму плоского зигзага.

Применим способ изображения стереои́зомеров, предложенный в 1891 г. немецким химиком-органиком Э. Фишером. Спроецируем распрямленную полимерную цепь на плоскость, перпендикулярную плоскости листа. В результате получим три варианта проекций, для первого из которых все отличные от водорода заместители X расположены по одну сторону от перпендикулярной листу плоскости. Такой стереои́зомер называют изотактическим.



Изотактический изомер

Очевиден второй вариант расположения заместителей X, а именно строгое чередование заместителей X по разные стороны плоскости. Этот стереоизомер называют синдиотактическим.



Синдиотактический изомер

Третий вариант связан с хаотичным расположением заместителя X относительно плоскости. В этом случае стереорегулярность отсутствует и подобный конфигурационный изомер носит название «атактический».

Формирование заданной конфигурации в процессе синтеза полимера, а также исследование конфигурационного состава макромолекул являются одной из наиболее важных задач синтетической и физической химии полимеров.

Конфигурационная изомерия макромолекул оказывает заметное влияние на структуру конечного материала и его физико-механические свойства. Стереорегулярные полимеры легко кристаллизуются, в то время как атактические полимеры могут существовать лишь в аморфном фазовом состоянии. Так, изотактический поливинилхлорид – кристаллический полимер с температурой плавления 240°C, а атактический изомер поливинилхлорида – аморфный полимер с температурой стеклования 90°C. Для изотактического полиметилметакрилата температура стеклования составляет 40°C, а для синдиотактического – 160°C. Натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен) является мягким и податливым материалом с температурой стеклования –73°C, а гуттаперча (1,4-*транс*-полиизопрен) представляет собой кристаллический полимер с температурой плавления 43°C.

Конформация макромолекул –

относительное пространственное расположение в макромолекуле атомов или атомных групп, которое может быть изменено без разрыва химических связей основной цепи в результате теплового движения и/или внешних воздействий.

В пределах заданной *конфигурации* в макромолекуле имеется большое количество внутренних степеней свободы, связанных с вращением вокруг осей одинарных связей основной цепи. Как следствие, макромолекула способна принимать различные формы – конформации. Конформационная изомерия макромолекул определяется *внутренним вращением* вокруг одинарных химических связей полимерной цепной конструкции. Для полимеров базовыми конформациями являются «стержень», «макромолекулярный клубок», «спираль» и «глобула».

У полимеров, основная цепь которых содержит одинарные связи, допускающие внутреннее вращение (в первую очередь углерод-углеродные и углерод-кислородные), наиболее часто встречается конформация макромолекулярного клубка. Для них также достаточно легко реализуются обратимые конформационные переходы типа «стержень – клубок – глобула» приложении внешних полей или изменении природы среды (растворителя).

Устойчивые спиральные и глобулярные конформации стабилизированы, как правило, внутримолекулярными специфическими взаимодействиями, например водородными связями. Эта ситуация наблюдается в основном для биополимеров. Среди синтетических полимеров, имеющих тенденцию к образованию подобных структур, отметим изотактические полипропилен и поливинилхлорид (конформация спирали) и политетрафторэтилен (конформация глобулы).

Тенденция к стержнеобразной конформации характерна для полимеров, основная цепь которых включает циклические или ароматические структуры, амидные группы, кратные связи и тому подобные фрагменты, ограничивающие или полностью исключаящие внутреннее вращение. Примерами таких соединений служат целлюлоза и ее производные, поли-*пара*-фенилен и ароматические полиамиды.

Кооперативные взаимодействия –

специфические взаимодействия комплементарных макромолекул за счет образования достаточно протяженной последовательности физических связей между ними. Такая система физических связей устойчива даже в тех случаях, когда энергия диссоциации отдельной связи чрезвычайно мала. Это обусловлено тем, что при разрыве единичной связи «проигрыш» в свободной энергии не компенсируется возрастанием энтропии.

Исследования кооперативных взаимодействий между комплементарными макромолекулярными цепями позволили получить принципиально новый класс материалов – полимер-полимерные комплексы (поликомплексы), свойства которых коренным образом отличаются от свойств исходных полимеров. Например, при смешении растворов двух полимеров происходит образование нерастворимого поликомплекса, выпадающего в осадок. Отметим, что в живой природе примером кооперативного поликомплекса служит двойная спираль ДНК.

Устойчивые поликомплексы формируются только в том случае, если степень полимеризации (количество мономерных звеньев, а значит, и реакционноспособных групп) взаимодействующих полимеров превышают определенные критические значения. Эти критические значения зависят от природы взаимодействующих полимеров и в общем случае лежат в пределах от нескольких мономерных звеньев до нескольких сотен.

Поликомплексы образуются и разрушаются в узких интервалах изменения внешних условий: температуры, качества растворителя, pH, ионной силы раствора и т. д., что свидетельствует об их кооперативной природе. Очевидно, что образование поликомплекса возможно лишь при одновременном (кооперативном) взаимодействии функциональных групп комплементарных макромолекул в количестве, превышающем критическое. И наоборот, разрушение поликомплекса происходит лишь в случае одновременной (кооперативной) диссоциации системы связей между образующими его макромолекулами.

Поликомплексы получают либо смешением растворов полимеров, либо матричным синтезом.

Известны полиэлектролитные комплексы, образующиеся при реакции противоположно заряженных макромолекулярных цепей, стереокомплексы между макромолекулами изо- и синдиотактических изомеров, поликомплексы, стабилизированные межмолекулярными гидрофобными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, а также водородными связями. Получены поликомплексы между комплементарными сетчатыми и линейными макромолекулами.

Реакции образования поликомплексов высоко избирательны в отношении молекулярной массы и химического строения макромолекулярных реагентов. Если два компонента системы представляют собой полидисперсные полимеры, т. е. полимеры, состоящие из фракций с различной степенью полимеризации, то комплексообразование более предпочтительно между макромолекулами с максимальной степенью полимеризации. В многокомпонентных системах, содержащих комплементарные макроцепи различной химической природы, в поликомплексы включаются макромолекулы, характеризующиеся наибольшей свободной энергией взаимодействия звеньев.

В настоящее время поликомплексы эффективно используют в качестве структурообразователей дисперсных систем, например грунтов и почв для предотвращения водной и ветровой эрозии, при создании биосовместимых материалов в медицине, диагностических систем в биологии и биотехнологии, при очистке сточных вод и т. п.

Координационно-ионная полимеризация –

см. *Стереоспецифическая полимеризация.*

Коэффициент набухания макромолекулы –

отношение размера макромолекулярного клубка в данном растворителе к

размеру в Θ -растворителе $\alpha = \frac{\sqrt{h^2}}{\sqrt{h_{\Theta}^2}}.$

В разбавленных растворах размеры изолированных макромолекулярных клубков не постоянны, а зависят от термодинамического качества растворителя.

В случае хорошего растворителя межмолекулярные контакты «полимер – растворитель» энергетически более выгодны, чем контакты «полимер – полимер». В результате наблюдается разворачивание («набухание») макромолекулярного клубка и увеличение среднеквадратичного расстояния между концами цепи. В плохом растворителе предпочтительны контакты «полимер – полимер». Для минимизации контактов «полимер – растворитель» макромолекулярные клубки сворачиваются и среднеквадратичное расстояние между концами цепи уменьшается. При Θ -температуре или в общем случае в Θ -условиях макромолекулярный клубок принимает *невозмущенные размеры* $\sqrt{h_{\Theta}^2}.$

Коэффициент набухания α служит количественной мерой степени набухания или сжатия клубка при отклонении от Θ -состояния. Этот параметр связан с термодинамическим качеством растворителя, зависящим от температуры, и с молекулярной массой полимера.

Для систем с *верхней критической температурой растворения* (ВКТР) коэффициент набухания α является возрастающей функцией температуры. При $T < \Theta$ (область плохого растворителя) $\alpha < 1$. При $T = \Theta$ $\alpha = 1$. При $T > \Theta$ (область хорошего растворителя) $\alpha > 1$.

Для систем с *нижней критической температурой растворения* (НКТР) коэффициент набухания уменьшается с ростом температуры.

Кристаллизация полимеров –

формирование кристаллической структуры при встраивании фрагментов макромолекул в трехмерную кристаллическую решетку (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Для полимеров возможность перехода в кристаллическое фазовое состояние определяется их химической структурой, а также конфигурационной и конформационной изомерией.

Во-первых, кристаллические структуры образуют только полимеры регулярного строения с четко заданной конфигурацией, например, изо- и синдиотактические. Атактические полимеры, как правило, не кристаллизуются ни при каких условиях.

Во-вторых, для встраивания в кристаллическую решетку фрагменты макромолекул должны принять определенную конформацию, которая обеспечивает упорядочение макроцепей и реализацию максимально возможной плотности упаковки. Например, кристаллизация с образованием ламелей протекает за счет складывания макромолекул. Образование таких складок требует высокой гибкости цепи и широкого набора разрешенных конформаций (см. *Структура полимеров*).

В-третьих, объемные боковые заместители затрудняют плотную упаковку макромолекул, препятствуя тем самым кристаллизации полимера. Напротив, наличие полярных атомных групп способствует кристаллизации за счет образования прочных межмолекулярных контактов, стабилизирующих образующуюся кристаллическую фазу.

В соответствии с этими структурными критериями кристаллизации полимеры делят на кристаллизующиеся и некристаллизующиеся.

Для конкретного кристаллизующегося полимера условия кристаллизации определяются термодинамическими и кинетическими закономерностями процесса (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Макромолекула –

молекула полимера, имеющая цепное строение. Химическую структуру макромолекулы описывают многократным повторением составных звеньев, соединенных между собой ковалентными связями в линейные последовательности (скелетная или основная цепь). Помимо линейного, макромолекулы могут иметь сетчатое или разветвленное строение. В этом случае различают основную и боковые цепи.

Основные характеристики макромолекулы – это ее химическое строение, длина, степень полимеризации, т. е. количество *мономерных звеньев* и молекулярная масса, равная произведению степени полимеризации и молекулярной массы мономерного звена (см. *Молекулярно-массовые характеристики полимеров*).

Химическое строение мономерных звеньев и способ их соединения характеризуют первичную структуру макромолекулы, для описания которой используют понятие «*конфигурация*», т. е. взаимное расположение звеньев, которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва связей основной цепи.

Конфигурация звена макромолекулы определяется пространственным расположением боковых заместителей вокруг центров стереоизомерии, например тетраэдрического атома углерода (изо- и синдиотактические изомеры) или двойной связи (*цис*- и *транс*-изомеры). Макромолекулы одного и того же химического состава могут быть построены из различных стереоизомеров. Полимеры, макромолекулы которых состоят из одинаковых стереоизомеров, называются стереорегулярными. В нестереорегулярных полимерах мономерные звенья различной конфигурации соединены в макромолекуле статистически. Конфигурационная изомерия определяет закономерности химических реакций полимера, его способность к кристаллизации, комплекс конструктивных и функциональных характеристик и свойств, а значит, и области применения данного материала.

В рамках данной конфигурации макромолекула способна в широких пределах изменять свою *конформацию*, т. е. взаимное расположение атомных групп без разрыва связей основной цепи. Это достигается за счет ограниченного вращения звеньев вокруг ковалентных связей в результате теплового движения. Степень свободы этого вращения зависит от химической природы данной связи и определяет *гибкость* макромолекулы. В зависимости от этого фактора полимеры делят на гибко- и жесткоцепные.

Обычно гибкоцепные полимеры принимают наиболее вероятную конформацию макромолекулярного клубка, форма и размеры которого могут быть описаны эффективной сферой. Макромолекулярный клубок представляет собой весьма «разреженное» образование – собственно объем полимера по

отношению к объему эффективной сферы не превышает 3–5%. Наряду с этим, макромолекулы гибкоцепных полимеров могут приобретать упорядоченные глобулярные, спиральные и складчатые конформации, стабилизированные межмолекулярными взаимодействиями, например водородными связями.

Для жесткоцепных полимеров наиболее характерна стержнеобразная конформация. Отметим, что для гибкоцепных полимеров такая конформация возникает в результате одноосной вытяжки – *ориентации*.

Материальная цепь –

см. *Цепь материальная*.

Механика полимеров –

раздел физики полимеров, описывающий механический отклик полимерного тела на внешнее силовое воздействие.

Проблематика механики полимеров чрезвычайно многообразна. Выделим лишь следующие наиболее значимые и взаимосвязанные аспекты данного направления:

- изучение *механических свойств* полимеров, прогнозирование их изменения при изменении условий эксплуатации, а также поиск путей их улучшения;
- исследования механизмов и структурных моделей механического поведения полимеров;
- научно-технологические разработки, направленные на создание новых полимерных материалов с требуемым комплексом конструктивных характеристик за счет химической, физико-химической и физической модификации вещества.

Ниже рассмотрены основные понятия и определения механики полимеров, а также их приложения для описания механического поведения аморфных и полукристаллических полимеров.

1. Основные положения механики полимеров

Количественно уровень внешнего силового воздействия, которое в условиях эксплуатации испытывает материал, изделие или конструкция, оценивают как механическое **напряжение**:

$$\sigma = F / S_{\text{п.с.}},$$

где F – приложенная сила; $S_{\text{п.с}}$ – площадь поперечного сечения образца.

Механическое напряжение вызывает **деформацию** физического тела, т. е. изменение его размеров и формы. Количественно величину деформации

оценивают как относительное изменение размера образца. Например, в случае одноосного растяжения деформацию определяют как

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

где l — линейный размер деформированного тела; l_0 — исходный линейный размер.

Взаимосвязь напряжения и деформации описывается двумя базовыми законами:

законом Гука для идеально упругих тел:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (1)$$

где E — модуль упругости,

и

законом Ньютона для идеальных жидкостей:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2)$$

где η — вязкость жидкости; $\frac{d\varepsilon}{dt}$ — скорость деформации или скорость вязкого течения.

Приведенные законы позволяют ввести два базовых механических параметра, а именно:

- модуль упругости, количественно описывающий упругое сопротивление материала;
- вязкость, количественно описывающую сопротивление полимерной жидкости деформации течения или сопротивление твердого полимера пластической деформации.

На практике комплекс механических характеристик полимеров значительно шире и трактуется в терминах прочностных, упругих и деформационных свойств, а также поверхностной и объемной твердости (см. *Механические свойства полимеров*). Указанные механические свойства в значительной степени зависят от условий испытания — скорости и продолжительности воздействия, абсолютной температуры деформации и соотношения температуры деформации с температурами фазовых и релаксационных переходов. Учет перечисленных факторов формализован в терминах **«физическая механика полимеров»** и **«физико-механическое поведение полимеров»**, под которыми подразумевают изменение какого-либо механического параметра материала при изменении температурно-временного режима эксплуатации.

В основе физико-механического поведения материалов лежит тезис о взаимосвязи «структура — свойство». Макроскопические физические и

механические свойства полимера определяются его микроскопической структурой. И наоборот, сформировать требуемый комплекс макроскопических свойств можно лишь за счет создания строго определенной микроструктуры. Эти структурно-механические корреляции формируют научно-прикладное направление, которое носит название «**структурная механика полимеров**».

Ниже данные подходы применены для описания механики аморфных и полукристаллических полимеров.

2. Механика аморфных полимеров

Аморфные полимеры существуют в трех физических (релаксационных) состояниях – *стеклообразном*, *высокоэластическом* и *вязкотекучем*, разделенных *температурой стеклования* T_c и *температурой текучести* T_t . При этом стеклообразное состояние характеризуется наличием температуры хрупкости T_{xp} (рис. 1).

<i>Стеклообразное состояние</i>		<i>Высокоэластическое состояние</i>	<i>Вязкотекучее состояние</i>
<i>Хрупкость</i>	<i>Пластичность</i>	<i>Высокоэластичность</i>	<i>Текучесть</i>
T_{xp}		T_c	T_t
<i>температура</i>			

Рис. 1. Физические состояния и соответствующие механизмы деформации аморфного полимера

Переход через данные температуры сопровождается изменением механизма деформации полимера.

При $T < T_{xp}$ превалируют твердотельные квазиупругие деформации, приводящие к хрупкому разрушению материала (см. *Хрупкость*).

В интервале температур $T_{xp} < T < T_c$ для аморфного полимера характерны пластические или вынужденно-эластические деформации (см. *Вынужденная эластичность*), а в интервале температур $T_c < T < T_t$ – высокоэластические (см. *Высокоэластичность*).

При $T > T_t$ имеют место четко выраженные деформации течения (см. *Вязкотекучее состояние полимеров*).

Отметим, что величины перечисленных температур в значительной степени зависят от временных режимов деформирования, возрастая по мере увеличения скорости или частоты механического воздействия.

Общей чертой физико-механического поведения аморфных полимеров является *вязкоупругость*, которая проявляется в сочетании и наложении друг на друга двух базовых мод деформации – упругости, описываемой законом

Гаука (выражение (1)), и течения, описываемого законом Ньютона (выражение (2)).

Структурно-механическая интерпретация приведенных выше механизмов основана на следующих молекулярно-кинетических воззрениях.

Макроскопическая деформация аморфных тел обусловлена взаимными перемещениями микроскопических *кинетических единиц* – структурных элементов, составляющих данное тело и обладающих колебательными и поступательными степенями свободы. В условиях силового воздействия при данной температуре подвижность кинетических единиц активируется двумя полями – механическим $\gamma\sigma$, где γ – коэффициент, и тепловым kT .

При заданном механическом напряжении и температуре соотношение суммы $\gamma\sigma + kT$ и энергии активации перехода кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую E_a определяет механизм деформации образца:

- при $kT + \gamma\sigma < E_a$ для кинетических единиц активированы только колебательные моды в пределах потенциальной ямы и аморфное тело испытывает упругие деформации;
- при $kT + \gamma\sigma > E_a$ активированы поступательные перемещения кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, что приводит к развитию деформации течения или пластической деформации.

С кинетических позиций переход от упругости к пластичности диктуется соотношением двух временных факторов:

- 1) время поступательного перемещения кинетической единицы из одного положения в другое или время релаксации τ , которое уменьшается по мере роста температуры;
- 2) время механического воздействия t , которое уменьшается при увеличении скорости или частоты деформации.

Очевидно, что даже при выполнении условия $kT + \gamma\sigma > E_a$ деформация течения кинетически «разрешена», когда $\tau \ll t$, и кинетические единицы успевают перейти из одной потенциальной ямы в другую. В противном случае ($\tau \gg t$) наблюдается лишь упругая деформация.

Цепная природа полимеров определяет специфику их молекулярной динамики, связанную с наличием двух типов кинетических единиц – *макромолекулы* (или для аморфных полимеров макромолекулярного клубка) и *кинетического сегмента*, способного к квазинезависимым перемещениям в пределах данного клубка. С этой точки зрения в области квазиупругих деформаций при $T < T_{хр}$ (хрупкость) (рис. 1) «заморожена» подвижность как кинетических сегментов, так и макромолекулярных клубков вследствие сочетания указанных выше температурных, силовых и временных факторов. При температурах $T_{хр} < T < T_c$ в условиях деформирования возможна активация сегментальной подвижности за счет суммарного механического и теплового воздействия ($kT + \gamma\sigma$) при условии $\tau \ll t$. При $T_c < T < T_r$

сегментальная подвижность активирована только тепловым полем kT , а дальнейшее увеличение температуры выше T_g сопровождается термической активацией подвижности макромолекулярных клубков.

3. Механика полукристаллических полимеров

Механизм деформации полукристаллических полимеров намного сложнее, чем для аморфных, так как деформирование этих материалов сопровождается существенными структурными перестройками. В целом физико-механическое поведение этого класса полимеров определяется следующими специфическими чертами их структурной организации (см. *Структура полимеров*).

Во-первых, структура полукристаллического полимера характеризуется сосуществованием аморфной (мягкой) и кристаллической (жесткой) фаз. Соотношение этих фаз определяется *степенью кристалличности*. Меняя условия кристаллизации, степень кристалличности одного и того же полимера можно варьировать в достаточно широких пределах (обычно от 30 до 70%), задавая тем самым требуемый комплекс механических свойств материала. Для образцов одного и того же полимера с одинаковой степенью кристалличности механический отклик зависит от распределения кристаллитов по размерам, которое также определяется условиями кристаллизации, т. е. предысторией образца. Следовательно, направленное формирование кристаллической структуры позволяет на базе одного полимера создать широкий спектр материалов с различными эксплуатационными характеристиками.

Во-вторых, в полукристаллическом полимере совокупность аморфной и кристаллической фаз представляет собой взаимосвязанную, кооперативную систему. Каждая макромолекула участвует в образовании нескольких кристаллитов. Межкристаллитные участки цепей (проходные цепи) формируют аморфную фазу. Следовательно, микромеханическое поведение этих двух фаз не является независимым, так как любое изменение кристаллической структуры, активированное температурой и/или деформацией, вызывает адекватное изменение в аморфных прослойках и наоборот.

Для детального анализа механического поведения полукристаллических полимеров обратимся к результатам одноосного растяжения с постоянной скоростью.

На рисунке 2 показана типичная динамометрическая кривая растяжения полукристаллического полимера. Ее вид и макроскопическая картина деформации (образование и рост «шейки») аналогичны таковым для деформации полимерного стекла (см. *Вынужденная эластичность*). Однако в случае полукристаллического полимера деформация сопровождается ярко выраженными структурными перестройками, которые четко прослеживаются с использованием рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

В области I (рис. 2) механический отклик материала определяется в основном аморфной фазой полукристаллического полимера, построенной из проходных цепей. В свою очередь, подвижность проходных цепей и,

следовательно, поведение аморфной фазы контролируется количественными параметрами кристаллической структуры – степенью кристалличности и размером кристаллов. С увеличением этих двух характеристик подвижность проходных цепей уменьшается, что сопровождается повышением жесткости образца и ростом его модуля упругости.

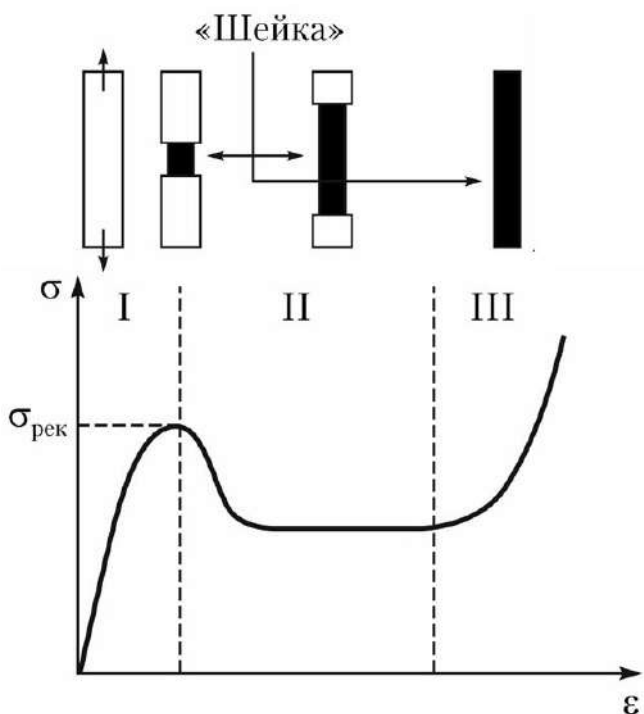


Рис. 2. Типичная динамометрическая кривая растяжения полукристаллического полимера

При переходе из области I в область II (пик на деформационной кривой) в полукристаллическом полимере происходит активированное внешним напряжением разрушение исходной сферолитной или ламелярной структуры и появление «шейки». Этот процесс связан с дроблением кристаллитов и ориентацией их фрагментов вдоль оси растяжения. В условиях одноосно приложенной деформации фрагменты разрушенных сферолитов или ламелей формируют новую фибриллярную кристаллическую структуру, для которой характерна высокая степень ориентации материала.

Первичный структурный элемент фибриллярной структуры (фибрилла) представляет собой анизодиаметричное структурное образование с огромным (несколько порядков) отношением длины к толщине, построенное путем чередования кристаллических и аморфных областей (рис. 3).

Кристаллические области фибриллы построены из макромолекулярных цепей в выпрямленной или складчатой конформации. Одна и та же макромолекула участвует в образовании ряда кристаллитов как внутри отдельной фибриллы, так и нескольких кристаллитов соседних фибрилл. Внутри- и межфибриллярные проходные цепи формируют внутри- и межфибриллярные аморфные области ориентированной структуры полимера.

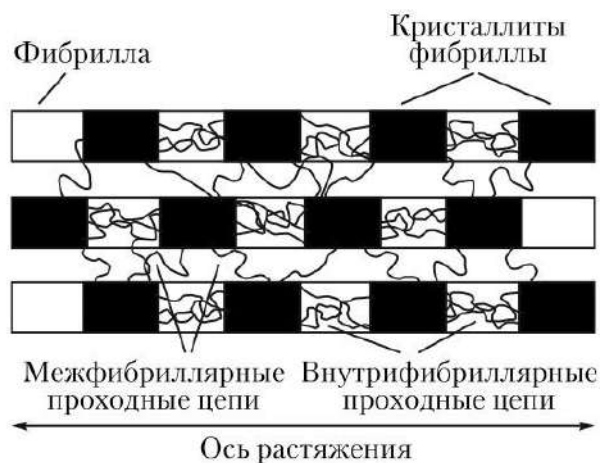


Рис. 3. Схематическое изображение ориентированной фибриллярной структуры полукристаллического полимера

Внутри данной фибриллы кристаллит с примыкающей аморфной областью формирует большой период вдоль оси фибриллы. Линейный размер большого периода возрастает при увеличении температуры деформации и при последующем отжиге ориентированного образца и составляет величины от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

Параллельно уложенные вдоль оси растяжения фибриллы формируют ориентированную структуру «шейки».

В области II (рис. 2) после пика на кривой растяжения деформация протекает при постоянном напряжении за счет роста «шейки» по длине образца (область стационарного развития деформации). Постоянство напряжения связано с тем, что механически активированная фибриллизация полимера локализована на границе между «шейкой» и изотропным материалом и требуемое для этого напряжение не зависит от величины деформации. Переход к области III означает прораствание «шейки» по всей длине образца. Иными словами, полимер полностью переходит в ориентированное состояние, деформация которого требует повышенного напряжения. В связи с этим область III на деформационной кривой называют областью ориентационного упрочнения.

Рассмотренный механизм деформации полукристаллического полимера интерпретируют следующим образом.

Разрушение исходной кристаллической структуры может быть описано как механически активированное «плавление» кристаллитов. Этот процесс идет под действием двух полей – температурного kT и механического $\gamma\sigma$, где σ – внешнее напряжение; γ – коэффициент. Механически активированное плавление кристаллической фазы требует определенной суммы тепловой и механической энергии $kT + \gamma\sigma$. Вкупе с последующим формированием новой фибриллярной структуры этот процесс называют рекристаллизацией. Необходимое для этого напряжение при данной температуре соответствует пику на динамометрической кривой, который носит название «предел рекристаллизации» $\sigma_{рек}$.

Влияние температуры на деформационное и механическое поведение полукристаллических полимеров аналогично таковому для аморфных полимерных стекол (см. *Вынужденная эластичность*).

Понижение температуры деформирования означает уменьшение вклада тепловой энергии kT в процесс рекристаллизации полимера. Это закономерно требует большего вклада механической энергии, в результате чего наблюдается рост предела рекристаллизации $\sigma_{рек}$ (рис. 4, температуры T_1 – T_3). Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что напряжение рекристаллизации превышает прочность материала σ_p и наблюдается переход к хрупкому разрушению (рис. 4, температуры T_4 – T_6).

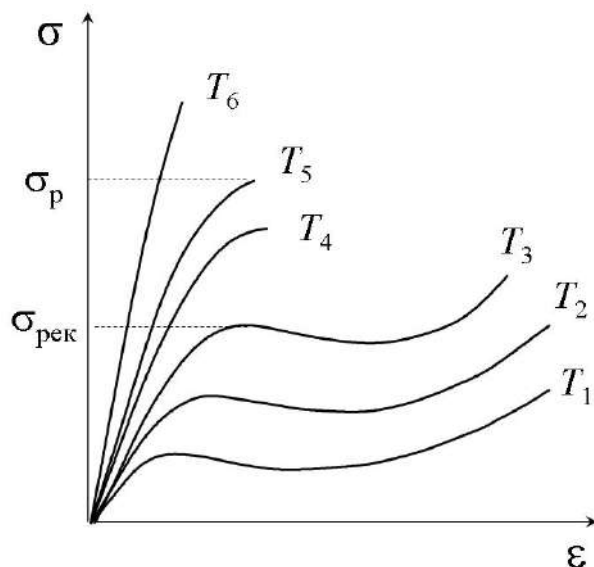


Рис. 4. Кривые растяжения полукристаллического полимера при температурах $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6$

Температурные зависимости предела рекристаллизации и прочности полукристаллического полимера приведены на рисунке 5. Пересечение этих прямых определяет температуру хрупкости полукристаллического полимера, т. е. температуру, при которой происходит переход «хрупкость – пластичность».

Экстраполяция зависимости предела рекристаллизации от температуры на нулевое значение напряжения позволяет оценить температуру плавления полимера как температуру, при которой плавление кристаллитов происходит лишь под действием теплового поля.

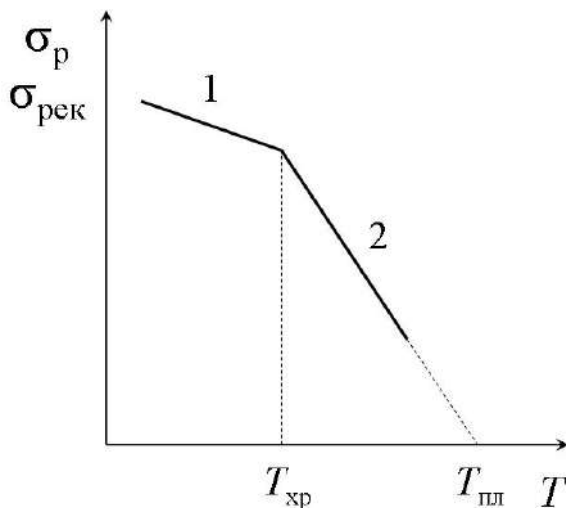


Рис. 5. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения σ_p (1) и предела рекристаллизации $\sigma_{рек}$ (2)

Рассмотренная выше механически активированная рекристаллизация полукристаллических полимеров носит ярко выраженный релаксационный характер. Разрушение кристаллитов и формирование фибриллярной структуры протекает за счет перемещений кинетических единиц (сегментов макромолекул) из одного положения в другое, что требует определенного времени, зависящего от температуры.

При данной температуре увеличение скорости деформирования приводит к тому, что перемещение сегментов «отстает» от развития деформации. В результате наблюдается рост эффективного предела рекристаллизации. При дальнейшем увеличении скорости растяжения, т. е. уменьшении времени воздействия, перегруппировка сегментов, отвечающая за рекристаллизацию, просто не успевает произойти и наблюдается переход к хрупкому разрушению.

Механические свойства полимеров –

совокупность параметров, характеризующих сопротивление материала внешнему силовому воздействию.

Для изучения комплекса механических свойств полимеров применяют широкий спектр экспериментальных методик, включающих статические, квазистационарные, динамические и ударные режимы механического воздействия, а также их комбинации. Основные группы механических свойств описаны ниже.

1. Прочностные свойства

Наиболее важным механическим показателем материала является его **прочность** – напряжение σ_p , вызывающее макроскопическое разрушение образца. Прочность выражают в паскалях (система СИ) или в $\text{кг}/\text{мм}^2$. Для описания прочностных свойств материала наряду с напряжением σ_p зачастую привлекают также величину деформации ϵ_p , при которой наблюдается разрушение.

Для учета массово-габаритных характеристик конструкций привлекают понятие «**удельной прочности**», которая представляет собой прочность, нормированную на плотность данного материала, и имеет размерность $(\text{ГПа} \times \text{см}^3)/\text{г}$ (см. *Полимерные материалы*).

Экспериментально величины σ_p и ϵ_p оценивают при испытании образцов в квазистационарном режиме деформации с постоянной скоростью $d\epsilon/dt$ (рис. 1).

В инженерной практике данные показатели используют только для оценки прочности хрупких материалов (рис. 1, кривая 1). В случае пластичных тел за предельные прочностные характеристики материала принимают значения напряжения σ_T и деформации ϵ_T , соответствующие пределу текучести материала, который для полимерных стекол интерпретируют как предел вынужденной эластичности, а для полукристаллических полимеров – как предел рекристаллизации (рис. 1, кривая 2). Выход за указанные пределы означает потерю устойчивости формы и стабильности эксплуатационных свойств изделия, несмотря на то, что макроскопического разрушения материала не наблюдается (см. *Прочность полимеров*).

При эксплуатации изделий и конструкций в области неразрушающих напряжений ($\sigma < \sigma_p$) прочностные свойства материала описывают в терминах «**усталости**». Так, при воздействии статической нагрузки $\sigma < \sigma_p$ разрушение происходит через определенный промежуток времени, который обозначают как *долговечность* материала. В случае динамических вибронагрузок в том же интервале напряжений прочностные параметры материала оценивают как

максимальное количество циклов «нагрузка – разгрузка», которое образец способен выдержать, не разрушаясь.

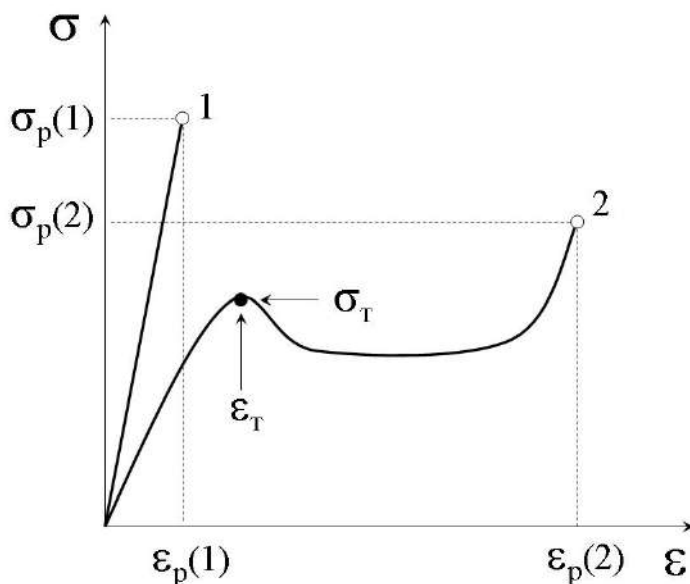


Рис. 1. Типичные деформационные кривые хрупкого (1) и пластичного полимера (2)

В условиях ударного, практически мгновенного, силового воздействия сопротивление материала оценивают как **ударную прочность**, т. е. работу разрушения, отнесенную к площади сечения в месте приложения нагрузки и имеющую размерность кДж/м² (см. *Ударная прочность*).

2. Упругие свойства

Упругие свойства описывают сопротивление материала механическому воздействию в области деформаций, характеризующихся как геометрической, так и термодинамической обратимостью (см. *Упругость*).

Основной характеристикой упругого поведения материала служит модуль упругости, представляющий собой коэффициент пропорциональности E в законе Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (1)$$

где σ и ε – механическое напряжение и деформация соответственно.

Исходя из закона Гука, модуль упругости определяют как тангенс угла наклона начального линейного участка динамометрической кривой. Учитывая то, что деформация ε является безразмерной величиной, модуль упругости имеет размерность напряжения и выражается в паскалях (система СИ) или в кг/мм².

В зависимости от вида и режима деформации различают следующие типы модулей упругости.

Модуль Юнга E , характеризующий упругое сопротивление материала в условиях одноосного растяжения и сжатия. При этом упругая продольная деформация растяжения или сжатия ε образца, т. е. деформация вдоль оси нагрузки, сопровождается противоположной по знаку поперечной упругой деформацией сжатия или растяжения ε_{\perp} . Отношение этих величин носит название «**коэффициент Пуассона**»:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon}.$$

Коэффициент Пуассона определяется только природой материала и изменяется в пределах от 0 (абсолютно хрупкий материал) до 0,5 (абсолютно несжимаемое тело). Для большинства металлических, керамических и полимерных материалов значения коэффициента Пуассона лежат в интервале 0,25–0,35.

Модуль сдвига G , характеризующий упругое сопротивление материала в условиях сдвиговой деформации. Для однородного изотропного тела взаимосвязь модуля сдвига и модуля Юнга описывают следующим выражением:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}.$$

Модуль объемного сжатия или модуль объемной упругости K , характеризующий упругое сопротивление материала в условиях всестороннего (гидростатического) сжатия. Для изотропного тела модуль объемной упругости может быть выражен через модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)},$$
$$K = \frac{EG}{3(3G - E)}.$$

Модуль накопления или динамический модуль упругости E' , характеризующий вклад упругой деформации в физико-механическое поведение вязкоупругого тела при испытании в циклическом режиме (см. раздел 3).

3. Вязкоупругие свойства

Физико-механическое поведение вязкоупругого тела определяется сосуществованием упругой деформации и деформации вязкого течения, причем проявление последней обуславливает диссипацию части механической работы в виде тепла (см. *Вязкоупругость*). Очевидно, что вязкоупругий отклик материала на внешнее механическое воздействие зависит от соотношения указанных составляющих деформации.

Для изучения вязкоупругих свойств наиболее информативен метод динамического термомеханического анализа, основанного на циклической деформации образца (см. *Термомеханика полимеров*, раздел 1.2).

Соотношение величин синусоидально меняющихся экспериментальных параметров (напряжение σ и деформация ε) представляют в виде суммы действительной и мнимой компонент:

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + \frac{\sigma''}{\varepsilon} i$$

или в терминах закона Гука (выражение (1)):

$$E^* = E' + E'' i,$$

где E^* представляет собой комплексный модуль; E' — модуль упругости или модуль накопления; E'' — модуль потерь.

По своему физическому смыслу **динамический модуль упругости** или **модуль накопления** E' характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке. **Модуль потерь** E'' описывает часть механической работы, которая необратимо рассеивается в каждом цикле в виде тепла. Их отношение носит название **тангенса угла механических потерь**:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma''}{\sigma'} = \frac{E''}{E'}.$$

Обычно для описания вязкоупругих свойств полимеров привлекают какие-либо два из указанных трех параметров, например E' и $\operatorname{tg} \delta$ или E' и E'' .

В рамках принципа *температурно-временной суперпозиции* для обсуждения вязкоупругости материалов используют **фактор сдвига** a_T .

4. Деформационные свойства

Деформационные свойства полимеров представляют собой совокупность параметров, количественно описывающих их поведение в данном режиме деформирования. Для полного описания этих характеристик рассмотрим наиболее сложную деформационную картину, реализующуюся для изотропного образца пластичного полимера при его одноосном растяжении с постоянной скоростью ($d\varepsilon/dt = \text{const}$) (рис. 2). Во избежание

терминологических несоответствий пронумеруем характеристические точки деформационной кривой от «1» до «5».

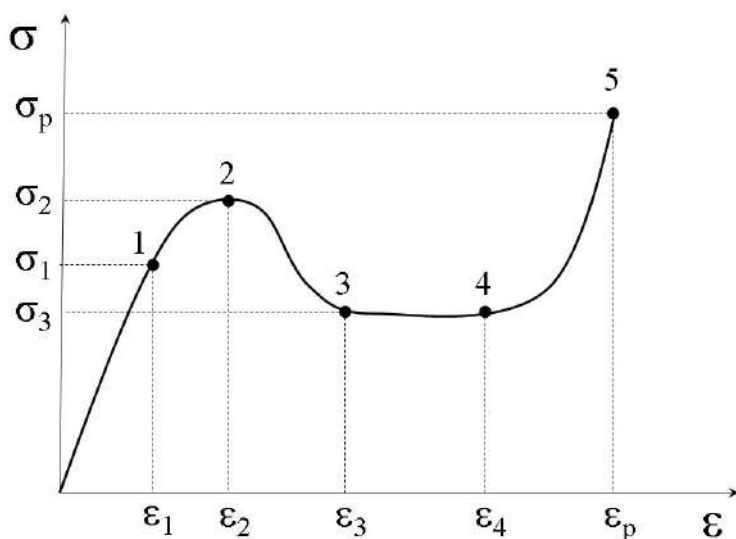


Рис. 2. Типичная деформационная кривая пластичного полимера

На начальном участке при $\sigma < \sigma_1$ и $\varepsilon < \varepsilon_1$ реализуется линейная зависимость напряжения от деформации, формально подчиняющаяся закону Гука (выражение (1)). В связи с этим тангенс угла наклона данного линейного участка расценивают как модуль упругости материала (см. раздел 2), а напряжение σ_1 обозначают как **«предел упругости»** или **«предел пропорциональности»**.

В интервале деформаций $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ наблюдается отклонение динамометрической кривой от линейности, что обусловлено развитием микроскопических элементарных актов пластической деформации. В точке «2» происходит переход к макроскопической пластической деформации, локализованной либо в единичной «шейке», либо во множественных полосах сдвига. В связи с этим в физической механике напряжение σ_2 трактуют как **«предел текучести»** материала.

Пластическая деформация полимеров сопровождается формированием анизотропной структуры, ориентированной вдоль оси приложенной деформации. В случае аморфных полимерных стекол ориентационные явления связаны с разворачиванием макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности (см. *Вынужденная эластичность*). В связи с этим для данного класса полимерных материалов напряжение σ_2 носит название **«предел вынужденной эластичности»**. Для полукристаллических полимеров пластическая деформация и ориентация материала обусловлены кардинальной перестройкой кристаллической структуры материала, и напряжение σ_2

обозначают как «предел рекристаллизации» (см. *Механика полимеров*, раздел 3).

При деформациях $\varepsilon_3 < \varepsilon < \varepsilon_4$ реализуется стадия стационарного развития деформации при постоянной величине напряжения σ_3 . На данном участке деформационной кривой наблюдается рост «шейки» и уширение полос сдвига, что обуславливает переход материала из изотропного в ориентированное состояние.

В большинстве случаев появление стадии стационарного развития деформации сопровождается спадом напряжения от σ_2 до σ_3 , величина которого уменьшается при увеличении температуры и уменьшении скорости деформации.

При деформации ε_4 «шейка» и полосы сдвига прорастают через всю длину образца и полимер полностью переходит в ориентированное состояние. Данный параметр носит название «естественной степени вытяжки», и его величина определяется химической структурой полимера, его фазовым состоянием, параметрами кристаллической структуры, предысторией образца и т. д.

Дальнейшее растяжение выше ε_4 определяется деформацией ориентированной структуры и сопровождается увеличением напряжения. Этот участок деформационной кривой или стадия ориентационного упрочнения заканчивается макроскопическим разрушением образца при достижении напряжения σ_p и деформации разрушения ε_p .

5. Твердость

Твердость материала описывает его сопротивление внедрению более твердого тела – индентора. Интервал значений, размерность и физический смысл этого механического свойства специфичны для тех или иных методик испытания, которые делят на статические и динамические (ударные), а также на неразрушающие и разрушающие. Ниже приведено описание наиболее часто используемых методов измерения твердости.

Метод Бринелля, включающий вдавливание в тестовый образец сферического индентора (шарика). Твердость вычисляют как отношение усилия вдавливания к внутренней площади отпечатка, представляющего собой часть сферы, и выражают в Па (система СИ) или в кг/мм².

Метод Роквелла, включающий вдавливание в тестовый образец сферического или конусообразного индентора. Твердость оценивают по глубине вдавливания и выражают в относительных (безразмерных) единицах.

Метод Виккерса, включающий вдавливание в образец четырехгранной алмазной пирамидки. Твердость вычисляют как отношение нагрузки к площади части пирамидки, вдавленной в образец, и выражают в Па (система СИ) или в кг/мм².

Метод Шора, включающий два принципиально разных варианта:

- 1) метод вдавливания в тестовый образец иглы под действием калиброванной пружины. Как правило, эту методику применяют для оценки твердости низкомодульных материалов, в первую очередь полимеров, используя две основные шкалы: шкалу А (для мягких материалов) и шкалу D (для более твердых). В этом случае твердость выражают в безразмерных единицах;
- 2) метод отскока, в рамках которого твердость оценивают по высоте, на которую после удара отскакивает боёк, падающий на тестовый образец с определенной высоты. Данную методику используют для испытаний высокомодульных, твердых и упругих материалов, выражая твердость в условных (безразмерных) единицах.

Модели полимерной цепи —

ряд постепенно усложняющихся моделей для поиска количественных соотношений между размерами макромолекул и основными параметрами цепи (количество и длина связей, валентные углы и углы заторможенного внутреннего вращения).

1. Модель свободно сочлененной цепи,

состоящей из n связей длиной l , в предположении полной свободы вращения каждой последующей связи относительно предшествующей.

В терминах статистической физики для обработки этой модели начало цепи фиксируют в пространстве, производят n произвольных шагов длиной l и оценивают координаты конечного положения. Очевидно, что расстояние между начальной и конечной точкой маршрута, усредненное по всем возможным вариантам пути, является расстоянием между концами свободно сочлененной цепи. Эту величину обозначают как среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\sqrt{h^2}$.

Решение этой задачи приводит в следующему выражению:

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl},$$

которое связывает среднеквадратичное расстояние между концами цепи с ее характеристиками – количеством и длиной связей.

2. Модель цепи с фиксированным валентным углом,

состоящей из n связей длиной l , причем вращение каждой последующей связи относительно предшествующей ограничено валентным углом Θ .

В этом случае выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи записывают как

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}}.$$

Для карбоцепных полимеров, построенных из одинарных углерод-углеродных ковалентных связей, тетраэдрический валентный угол Θ равен $109^\circ 30'$, а $\cos \Theta \approx -0,33$.

Средний размер такой цепи составляет $\sqrt{h^2} \approx \sqrt{2}\sqrt{nl}$, что в $\sqrt{2}$ раз превышает размеры свободно сочлененной цепи.

3. Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением, состоящей из n связей длиной l , причем вращение каждой последующей связи относительно предшествующей задано валентным углом Θ и углом заторможенного внутреннего вращения φ .

Учет заторможенности *внутреннего вращения* приводит к следующему выражению для среднеквадратичного расстояния между концами цепи:

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}} \sqrt{\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}},$$

где $\overline{\cos \varphi}$ – косинус угла заторможенного вращения, усредненный по всем возможным конформациям цепи с учетом их статистического веса.

Анализ приведенных моделей свидетельствует, что последовательный учет факторов, ограничивающих свободу вращения каждой последующей связи относительно предшествующей (валентный угол и угол заторможенного внутреннего вращения), приводит к закономерному увеличению размера клубка.

* * *

Экспериментально измеренные величины $\sqrt{h^2}$ превышают рассчитанные в рамках последней модели на 25–30%. Причиной этого является тот факт, что любая модель рассматривает лишь элементарные повороты двух соседних связей, не учитывая кооперативный характер внутреннего вращения в полимерных цепях. Кооперативность конформационных перестроек связана с тем, что энергетические параметры элементарного поворота каждой последующей связи относительно предшествующей зависят от изомерного состава соседних звеньев, т. е. энергия поворота вокруг выбранной связи зависит от угла поворота вокруг соседних связей (взаимодействия ближнего порядка). Изгибание макромолекулы в результате теплового движения сопровождается сближением удаленных друг от друга фрагментов цепи. Возникающие при этом взаимодействия дальнего порядка также оказывают заметное влияние на параметры внутреннего вращения в пределах рассматриваемых участков.

Для учета кооперативности вращения в выражение для расчета среднеквадратичного расстояния между концами цепи вводят множитель Δ :

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}} \sqrt{\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}} \sqrt{1 + \Delta}.$$

Молекулярно-массовые характеристики полимеров –

характеристики, количественно определяющие молекулярную массу полимера, длину полимерной цепи и полидисперсность синтетических полимеров.

Молекулярная масса как одна из основных характеристик любого химического соединения имеет для полимеров особое значение, так как служит также мерой длины полимерной цепи. Последнюю характеризуют *степенью полимеризации*, т. е. числом мономерных звеньев в макромолекуле. Очевидна взаимосвязь степени полимеризации P и молекулярной массы M :

$$M = PM_{\text{зв}},$$

где $M_{\text{зв}}$ — молекулярная масса мономерного звена.

В отличие от низкомолекулярных соединений, синтетические полимеры являются полидисперсными, т. е. представляют собой смесь фракций или полимергомологов разной степени полимеризации и молекулярной массы. Полидисперсность синтетических полимеров обусловлена особым характером их синтеза — наличием стадий ограничения роста цепи, а именно реакциями *обрыва* и *передачи цепи*. Биополимеры (в первую очередь белки и нуклеиновые кислоты) монодисперсны, т. е. состоят из макромолекул строго одинаковой молекулярной массы.

Понятия «молекулярная масса» теряют смысл для сшитых полимеров с пространственной трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют плотностью или частотой сшивки, т. е. длиной отрезков цепей между узлами трехмерной сетки.

Ниже приведены основные молекулярно-массовые характеристики линейных полимеров.

1. Средние молекулярные массы

Для полидисперсного полимера, включающего ряд фракций с различной молекулярной массой, рассматривают следующие типы средних молекулярных масс.

Среднечисловая молекулярная масса

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i ,$$

где M_i и N_i – молекулярная масса молекул i -й фракции и их число соответственно;

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} - \text{числовая доля } i\text{-й фракции.}$$

Средневесовая молекулярная масса

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i ,$$

где $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$ – весовая доля i -й фракции.

z-средняя молекулярная масса

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} .$$

Поскольку молекулярная масса – это произведение молекулярной массы мономерного звена $M_{зв}$ на степень полимеризации, то аналогичным образом можно ввести понятие среднечисловой P_n и средневесовой степени полимеризации P_w .

2. Молекулярно-массовые распределения (ММР)

Наиболее полной характеристикой полидисперсного полимера являются функции ММР. Различают дифференциальные и интегральные функции ММР, каждая из которых может быть числовой или весовой (массовой) в зависимости от типа усреднения.

Дифференциальная числовая (весовая) функция ММР – зависимость числовой (весовой) доли макромолекул с молекулярными массами от M до $M + dM$ от молекулярной массы (рис. 1а).

Интегральная числовая (весовая) функция ММР – зависимость суммарной числовой (весовой) доли макромолекул с молекулярной массой, меньшей или равной M , от молекулярной массы (рис. 1б).

Для дифференциальных функций ММР абсцисса центра масс фигуры дает значение средней молекулярной массы – среднечисловой M_n , если функция числовая, и средневесовой M_w , если функция весовая.

Для симметричных функций ММР средние молекулярные массы определяют по абсциссе максимума.

Ширина распределения на полувисоте является характеристикой полидисперсности полимера – чем шире распределение, тем больше степень полидисперсности.

Для интегральных функций ММР ширину распределения характеризует наклон перегиба данной S-образной кривой. Чем меньше наклон, тем уже распределение и меньше степень полидисперсности.

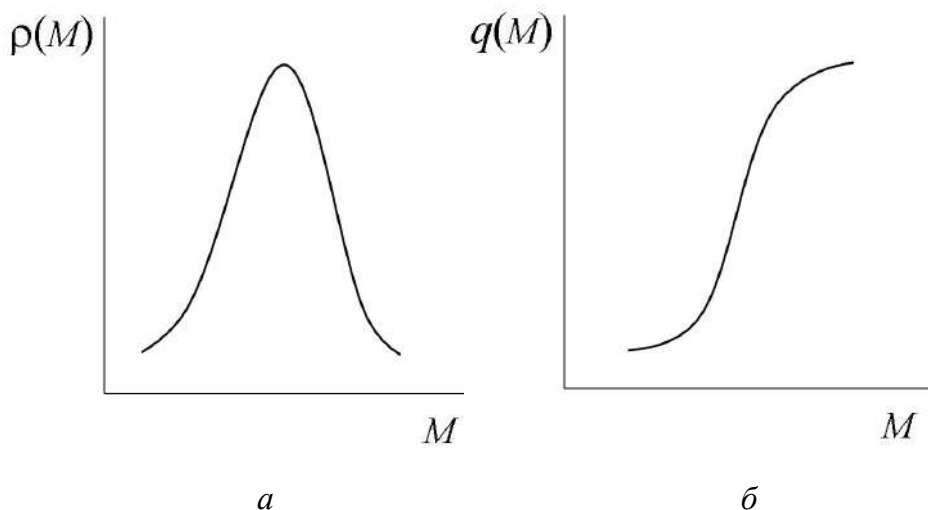


Рис. 1. Типичный вид дифференциальной (а) и интегральной функций ММР (б)

Для многих синтетических полимеров характерны би- и полимодальные функции ММР. Приведенная выше оценка средних молекулярных масс возможна только для унимодального распределения.

На практике кривые ММР экспериментально получают методами фракционирования, т. е. разделением полидисперсных образцов на фракции с различными молекулярными массами. Известные методы фракционирования подразделяют на препаративные, при которых выделяют фракции и изучают их свойства, и аналитические, когда кривые распределения получают без выделения отдельных фракций. К первым относятся фракционное осаждение и фракционное растворение, к последним – турбидиметрическое титрование, ультрацентрифугирование, гель-проникающая хроматография и др.

Любая из четырех функций (числовая и весовая дифференциальные, а также числовая и весовая интегральные) полностью описывает ММР полимера. Все они взаимосвязаны и могут быть пересчитаны одна из другой.

3. Степень полидисперсности

Очевидно, что для полидисперсных полимеров $M_n < M_w < M_z$. Чем больше полидисперсность, тем больше разница между данными средними молекулярными массами. В связи с этим отношение двух соседних молекулярных масс, например M_w/M_n , служит количественной характеристикой полидисперсности и носит название степень (коэффициент) полидисперсности.

Значение степени полидисперсности отражает механизм процесса полимеризации, в частности вклады различных реакций ограничения и роста цепи. Для полимеров, полученных «живой» *анионной полимеризацией*, $M_w/M_n = 1,05 - 1,10$. Для полимеров, полученных методом *радикальной полимеризации*, в случае бимолекулярного обрыва цепи по механизму диспропорционирования: $M_w/M_n = 2,0$, а по механизму рекомбинации: $M_w/M_n = 1,5$.

Очевидно, что отношение P_w/P_n также характеризует полидисперсность образца.

Мономерное звено —

наибольшее составное звено, которое образуется из молекулы мономера при полимеризации.

Мономеры —

низкомолекулярные соединения, молекулы которых способны реагировать между собой или с молекулами других мономеров с образованием макромолекул.

Различают два класса мономеров.

Мономеры для синтеза полимеров путем полимеризации —

олефины и циклоолефины, диены, виниловые и акриловые мономеры, мономеры для синтеза простых полиэфиров (формальдегид, этилен-, фенилен- и пропиленоксид и т. д.).

Мономеры для синтеза полимеров путем поликонденсации и полиприсоединения, а именно:

- для сложных полиэфиров (терефталевая кислота, малеиновый и фталевый ангидриды и т. д.);
 - для полиамидов (капролактam, адипиновая кислота, гексаметилендиамин и т. д.);
 - для полиимидов (диангидриды и диамины);
 - для полиуретанов (диизоцианаты и диолы);
 - для поликарбонатов (бисфенолы);
- а также кремнийорганические мономеры (силаны и силоксаны), фосфазены и пр.

Сырьем для производства подавляющего большинства мономеров служит нефть, а также природные и попутные газы.

Набухание —

специфическая стадия растворения полимеров, наличие которой обусловлено высокой молекулярной массой и их цепным строением. Односторонний процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объема образца без нарушения его целостности. Набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере (см. *Растворы полимеров*).

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. Ограниченно набухают *сшитые* или *сетчатые полимеры*. При этом образуются гомогенные эластичные структурированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярной жидкости (студни и гели).

Количественно набухание полимеров характеризуют степенью набухания β , которую определяют как относительную величину прироста массы или объема полимера вследствие набухания:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где m_0 , V_0 — масса и объем исходного «сухого» полимера; m , V — масса и объем набухшего полимера.

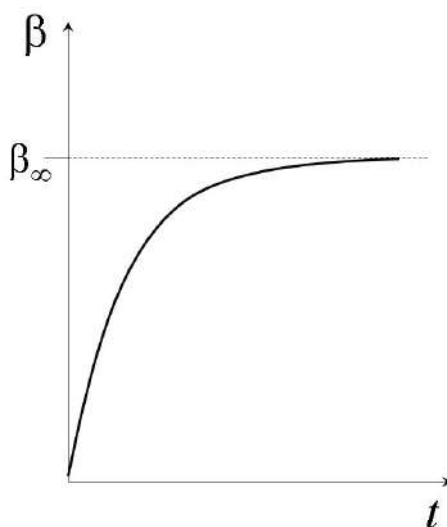


Рис. 1. Типичная зависимость степени набухания β от времени для полимера, ограниченно набухающего в растворителе

Зависимость β от времени приведена на рисунке 1. При определенной температуре максимальная или квазиравновесная степень набухания β_{∞} определяется природой полимера и растворителя, сродством между ними, а также густотой пространственной сетки.

Для полимеров линейного строения при изменении экспериментальных условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в неограниченное набухание или полное растворение за счет диффузии макромолекул в растворитель до образования гомогенного раствора.

Невозмущенные размеры макромолекул – характеристические размеры, которые определяются только химической структурой и молекулярной массой полимера.

Размеры изолированных макромолекулярных клубков в разбавленных растворах не постоянны, а определяются термодинамическим качеством растворителя по отношению к полимеру. Например, в случае хорошего растворителя вследствие высокого сродства «полимер – растворитель» макромолекулы разворачиваются, клубок «набухает» и среднеквадратичное расстояние между его концами увеличивается. В плохом растворителе наблюдается обратная ситуация – контакты «полимер – полимер» более предпочтительны, чем «полимер – растворитель», что приводит к компактизации клубка и, как результат, уменьшению его размера.

В Θ -растворителе или в общем случае в Θ -состоянии из-за компенсации свободной энергии взаимодействия «полимер – растворитель» и свободных энергий взаимодействия однородных частиц раствора («полимер – полимер» и «растворитель – растворитель») макромолекулярный клубок принимает невозмущенные размеры, соответствующие бестелесной цепи той же длины и гибкости.

Невозмущенные размеры макромолекулы зависят только от химического строения цепи полимера – числа и длин связей, валентных углов и заторможенности внутреннего вращения. Именно эти факторы определяют способность к конформационным превращениям изолированной полимерной цепи, а значит, ее гибкость. В связи с этим невозмущенные размеры могут служить мерой равновесной термодинамической гибкости макромолекулы.

Неорганические полимеры – *см. Полимеры неорганические.*

Нижняя критическая температура растворения (НКТР) –

максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера (см. *Фазовые диаграммы растворов полимеров*).

Нижняя предельная температура полимеризации –

температура, ниже которой полимеризация не протекает (см. *Полимеризация*).

Нижняя предельная температура $T_{\text{пр}}^{\text{H}}$ наблюдается при полимеризации ограниченного круга веществ (например, сера и селен), когда изменение и энтропии, и энтальпии процесса положительно: $\Delta S > 0$ и $\Delta H > 0$. Проявление данного эффекта обусловлено тем, что при достижении $T_{\text{пр}}^{\text{H}}$ в системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие и изменение энергии Гиббса равно нулю:

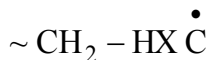
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0.$$

Исходя из отмеченного выше положительного изменения энтропии и энтальпии, условие самопроизвольного протекания полимеризации ($\Delta G < 0$) реализуется при $T > T_{\text{пр}}^{\text{H}}$. При $T < T_{\text{пр}}^{\text{H}}$ равновесие смещено в сторону деполимеризации.

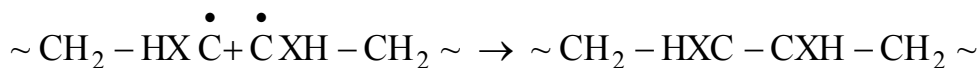
Обрыв цепи —

элементарная стадия ограничения роста цепи, связанная с гибелью как материальной, так и кинетической цепи (см. *Полимеризация, Полимеризация радикальная, Полимеризация катионная*).

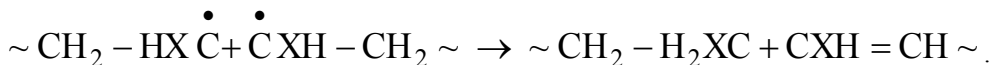
Для радикальной полимеризации наиболее характерен бимолекулярный обрыв цепи вследствие взаимодействия двух растущих макрорадикалов



в результате их рекомбинации:



или диспропорционирования:



Кинетическое выражение для скорости бимолекулярного обрыва V_0 записывают как

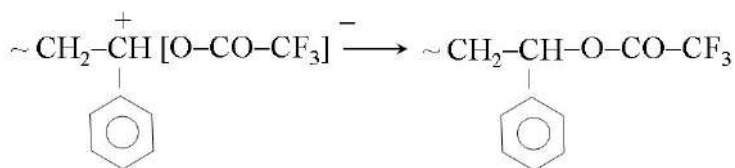
$$V_0 = k_0 [\sim \text{M}_n^\bullet]^2,$$

где k_0 — эффективная кинетическая константа обрыва цепи; $[\sim \text{M}_n^\bullet]$ — концентрация макрорадикалов.

В ряде случаев наблюдается мономолекулярный обрыв макрорадикала на молекулах примесей, ингибиторов и стенках сосуда, а также обрыв на молекулах инициатора.

В катионной полимеризации механизм подобных реакций специфичен для конкретной пары «мономер — катализатор».

Так, при полимеризации стирола, катализируемой трифторуксусной кислотой, наблюдается типичный мономолекулярный обрыв цепи за счет перехода ионной связи «поликатион — противоион» в ковалентную:



В этом случае кинетическое выражение для скорости обрыва записывают следующим образом:

$$V_o = k_o[\sim M_n^+],$$

где $[\sim M_n^+]$ – концентрация макрокатионов.

В системе «изобутилен – BF_3 » возможен перенос протона от макрокатиона к противоиону, что приводит к гибели материальной цепи. Однако при этом происходит регенерация активной частицы $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, способной реинициировать полимеризацию.

В реакциях обрыва цепи участвуют макрорадикалы и макрокатионы разной длины, поэтому при радикальной и катионной полимеризации образуются макромолекулы разной степени полимеризации, что обуславливает полидисперсность конечного полимера.

Для анионной полимеризации обрыва цепи не наблюдается.

При поликонденсации обрыв цепи реализуется за счет образования циклических структур, а также взаимодействия растущих макромолекул с монофункциональными веществами.

Оптические свойства полимеров –

показатели и характеристики, описывающие способность полимеров изменять параметры падающего светового потока.

Изучение оптических свойств чрезвычайно важно с прикладной точки зрения, связанной с перспективами использования полимеров в оптике и светотехнике. В лабораторной практике исследования оптических свойств предоставляют информацию о строении и размерах макромолекул, структуре полимера, напряженно-деформированном состоянии материала и т. п.

В общем случае взаимодействие света со средой сопровождается преломлением, пропусканием, отражением и поглощением светового потока. Количественно эти тенденции характеризуют следующие параметры:

- показатель преломления n ;
- коэффициент пропускания $\tau = \Phi_\tau / \Phi_0$;
- коэффициент отражения $\rho = \Phi_\rho / \Phi_0$;
- коэффициент поглощения $\alpha = \Phi_\alpha / \Phi_0$,

где Φ_τ , Φ_ρ , Φ_α – поток света, прошедший через среду, отраженный и поглощенный средой соответственно; Φ_0 – поток падающего света.

Для трех последних параметров выполняется соотношение

$$\tau + \rho + \alpha = 1, \quad (1)$$

вытекающее из закона сохранения энергии.

Интегральные величины этих коэффициентов зависят от характеристик падающего света. Коэффициенты, измеренные для конкретной длины волны, называют спектральными. Спектральные коэффициенты определяются химическим строением и природой вещества, его плотностью, однородностью, а также состоянием (шероховатостью) поверхности тестового образца.

* * *

Проходя через какую-либо среду, световая волна создает в ней переменные электрическое и магнитное поля. Сложение данных полей меняет скорость распространения света. Отношение скоростей света в вакууме c и в данной среде v принимают за **абсолютный показатель преломления**

$$n = c/v.$$

Принимая во внимание электромагнитную природу света, абсолютный показатель преломления определяют как

$$n = \sqrt{\mu\epsilon},$$

где μ и ϵ — магнитная и диэлектрическая проницаемость среды соответственно.

На практике часто используют относительный показатель преломления

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2},$$

где n_1 и n_2 — абсолютные показатели преломления первой и второй среды соответственно.

Величина n зависит от длины волны падающего света λ , резко уменьшаясь по мере ее увеличения. В стандартной методике определения показателя преломления используют световой поток с $\lambda = 589,3$ нм (желтая линия натрия). Полученный параметр обозначают как n_D . Для большинства промышленных полимеров значения n_D лежат в пределах 1,4–1,6.

Показатель преломления связан с химическим строением полимера и его плотностью. Зависимость плотности от температуры и давления определяет зависимость n от данных факторов.

Геометрия прохождения светового потока через границу раздела двух сред с показателями преломления n_1 и n_2 изображена на рисунке 1.

Падая на поверхность раздела под углом α , свет частично отражается под углом α' и, проходя через прилегающую среду, меняет направление, т. е. преломляется. Равенство углов падения и отражения ($\alpha = \alpha'$) характерно для зеркального отражения, которое наблюдается в случае абсолютно гладкой поверхности.

Количественно интенсивность преломления описывают соотношением

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Если первой средой является воздух ($n_1 \sim 1$), а второй – полимер, то

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_2.$$

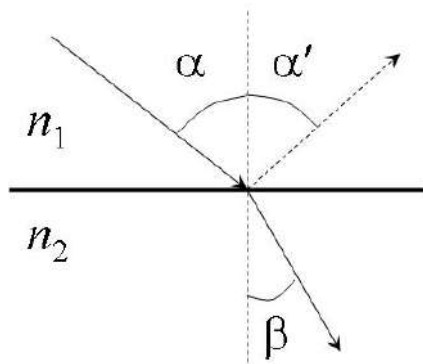


Рис. 1. Схематическое представление преломления света, падающего на границу раздела двух сред ($n_1 < n_2$)

При переходе из среды с большим показателем преломления в среду с меньшим показателем преломления путь луча зависит от угла падения α (рис. 2).

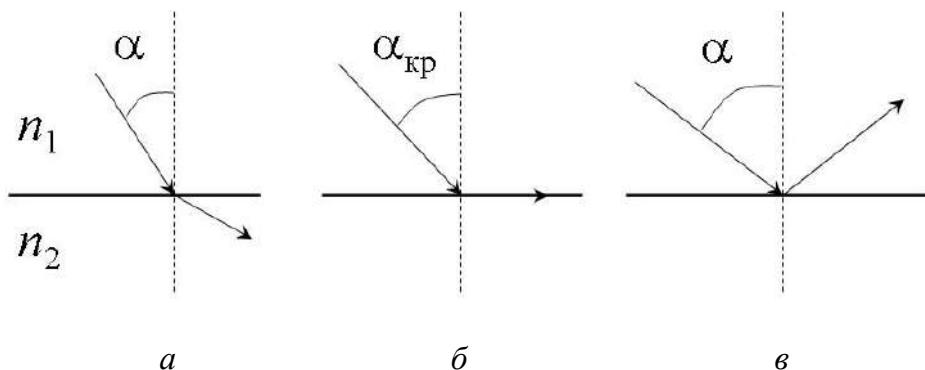


Рис. 2. Схематическое представление преломления и отражения света, падающего на границу раздела двух сред, в зависимости от величины угла падения α ($n_1 > n_2$)

Существует критическое значение угла падения $\alpha_{\text{кр}}$, при котором падающий свет «скользит» по поверхности раздела двух сред без отражения и преломления (рис. 2б). При $\alpha < \alpha_{\text{кр}}$ наблюдается преломление падающего света (рис. 2а), а при $\alpha > \alpha_{\text{кр}}$ – полное внутреннее отражение (рис. 2в).

Величина предельного угла $\alpha_{\text{кр}}$ задается соотношением

$$\sin \alpha_{\text{кр}} = \frac{n_2}{n_1}.$$

В случае, когда первой (более оптически плотной) средой является полимер ($n_1 \sim 1,5$), а второй – воздух ($n_2 \sim 1$),

$$\sin \alpha_{\text{кр}} = \frac{1}{n_1}$$

и $\alpha_{\text{кр}} \sim 42^\circ$.

На явлении полного внутреннего отражения основан ряд специальных применений полимеров в качестве световодов и оптических волокон.

* * *

Одной из наиболее важных и востребованных оптических характеристик полимеров является **прозрачность**. В сочетании с высокой *ударной прочностью* и небольшими (не более 1,0–1,2 г/см³) величинами плотности данное функциональное свойство определяет создание перспективных полимерных материалов для остекления автомобильного и авиатранспорта, производства антивандальных экранов, прозрачной брони и т. д.

Повышение прозрачности материала требует максимального повышения коэффициента пропускания $\tau = 1 - \rho - \alpha$ (см. выражение (1)). Очевидно, что для этого необходимо минимизировать отражение и поглощение при прохождении светового потока сквозь изделие.

Как отмечено выше, интенсивность отражения зависит от угла падения света α и показателя преломления среды n . При перпендикулярном падении света ($\alpha = 0$) коэффициент отражения выражают как

$$\rho = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}.$$

Используя усредненное значение показателя преломления полимера, равное 1,5, получаем $\rho = 0,04$. Рассматривая прохождение светового потока сквозь плоскопараллельную пластину, удвоим данную величину, так как отражение происходит и от передней, и от задней поверхности изделия. Таким образом, минимальный вклад поверхности в снижение коэффициента пропускания составляет 0,08, и величина τ не может быть выше, чем 0,92.

В объеме полимера часть светового потока поглощается веществом за счет преобразования энергии световой волны в другие виды, в первую очередь в тепловую энергию.

Ослабление светового потока при взаимодействии со средой описывается законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon l},$$

где I и I_0 — интенсивность падающего света и интенсивность света, прошедшего в веществе дистанцию l ; ε — показатель ослабления.

Вообще-то, ослабление проходящего через данную среду света обусловлено не только его поглощением, но и рассеянием. В связи с этим показатель ослабления представляют в виде суммы $\varepsilon = k + \sigma$, где k и σ — показатели поглощения и рассеяния соответственно.

Причиной рассеяния света в объеме является оптическая неоднородность вещества, связанная с нарушением показателя преломления. В твердом полимере такие нарушения вызваны флуктуациями плотности, кристаллитами, наполнителями, различного рода включениями и т. п. Эти соображения полностью исключают использование полукристаллических полимеров для приготовления прозрачных материалов и ограничивают круг приемлимых объектов аморфными полимерными стеклами, например поли(мет)акрилатами и поликарбонатами. Коэффициенты пропускания изделий на основе данных полимеров достигают максимально возможного значения, равного 0,92.

Органические полимеры —

см. *Полимеры органические.*

Ориентация —

- 1) **структурный переход изотропного полимера при вытяжке или прокатке в анизотропное, ориентированное состояние;**
- 2) **метод физической модификации полимерных материалов (волокон, пленок и листов) путем прокатки, одноосной, двуосной или многоосной вытяжки для повышения их основных механических характеристик — прочности, модуля упругости и ударной прочности.**

В промышленности для производства ориентированных полимерных материалов используют разнообразные технологические приемы. Например, ударпрочные стекла на основе (мет)акрилатов получают путем многоосной вытяжки листов при температурах выше температуры стеклования полимера с последующим охлаждением в растянутом состоянии до комнатной температуры. Технология производства синтетических волокон (прядение из расплава или раствора) обязательно включает одноосную вытяжку струи с одновременной кристаллизацией полимера. Для ориентации пленочных и

листовых материалов применяют прокатку и раздув. Практически все технологические методы ориентации требуют нагрева выше температуры стеклования (для аморфных полимеров) или выше температуры плавления (для кристаллических полимеров).

Особняком стоит метод «холодной» вытяжки полукристаллического полимера при температурах ниже его температуры плавления. Вкупе с рентгеноструктурным анализом эта методика позволяет четко проследить структурные перестройки, отвечающие за процесс ориентации.

Переход изотропного кристаллического полимера в ориентированное состояние может протекать по двум механизмам:

- 1) за счет поворотов и перемещений целых кристаллитов и их выстраивания вдоль оси ориентации. Этот деформационный процесс возможен лишь при достаточно высокой подвижности проходных цепей, соединяющих кристаллиты друг с другом и формирующих аморфную фазу полимера;
- 2) за счет разрушения или, иными словами, механически активированного плавления кристаллитов под действием внешнего напряжения, ориентации элементов разрушенной структуры вдоль оси вытяжки и формирования новой ориентированной, фибриллярной структуры полукристаллического полимера.

Ориентированное состояние полимеров –

анизотропное структурное состояние, достигаемое одноосной и многоосной вытяжкой или прокаткой материала, характеризующееся анизотропией физико-механических свойств, таких как модуль упругости, прочность, двулучепреломление и т. д. (см. *Ориентация*).

Осмотическое давление раствора –

давление на полупроницаемую мембрану в условиях одностороннего массопереноса растворителя (осмос) в ячейку с раствором или дополнительное давление, которое необходимо приложить к ячейке с раствором, чтобы предотвратить осмос и привести систему в состояние равновесия.

Простейший прибор для измерения осмотического давления состоит из двух ячеек – ячейки с чистым растворителем и ячейки с раствором, отделенных полупроницаемой мембраной, т. е. мембраной, проницаемой только для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества (рис. 1).

В соответствии с принципом Ле Шателье, молекулы растворителя стремятся перейти в ячейку с раствором. Процесс одностороннего массопереноса через полупроницаемую мембрану носит название осмоса, а вызываемое им давление на мембрану – осмотического давления.

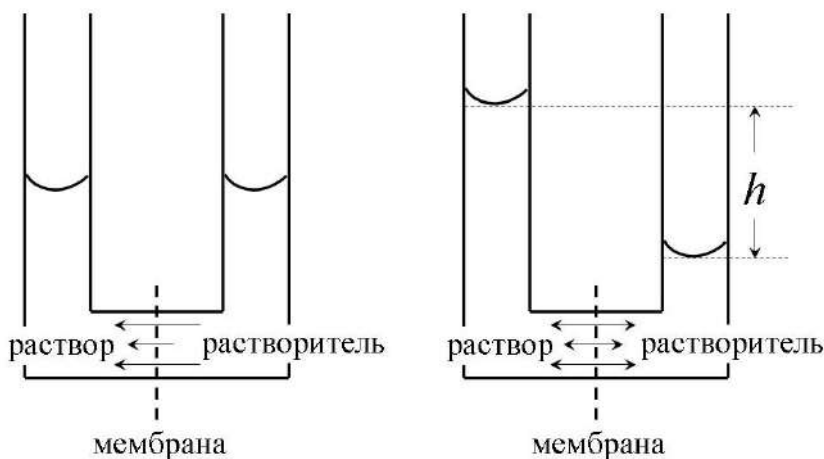


Рис. 1. Схема простейшей модели осмометрической ячейки

Проникая в ячейку с раствором, растворитель увеличивает его объем, что приводит к подъему уровня жидкости в капилляре. Это создает дополнительное гидростатическое давление на ячейку с раствором и соответственно на полупроницаемую мембрану.

Когда гидростатическое давление становится равным осмотическому:

$$\pi = \rho gh,$$

где ρ — плотность раствора; g — постоянная ускорения свободного падения; h — высота поднятия столба жидкости,

осмос прекращается и система приходит в состояние динамического равновесия.

Из химической термодинамики известно, что осмотическое давление раствора связано с изменением химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1$ и, значит, с изменением свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$:

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = \frac{-\left(\frac{\partial \Delta G_{см}}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}}{\bar{V}_1},$$

где \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя.

Таким образом, осмотическое давление является количественной мерой сродства между компонентами раствора. Чем выше сродство и лучше взаимодействие полимера и растворителя, тем больше осмотическое давление раствора.

Для *идеального раствора* взаимосвязь осмотического давления с температурой T и концентрацией C описывается законом Вант-Гоффа:

$$\pi = RTC.$$

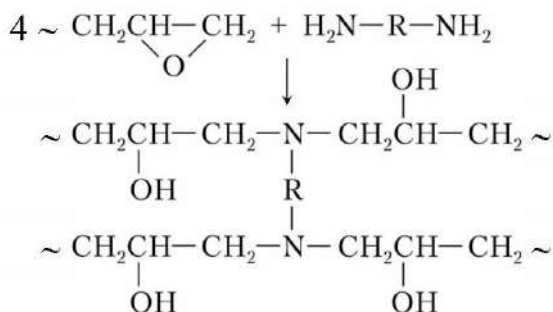
Для реальных систем соответствующие зависимости носят более сложный характер и представляет собой *уравнение состояния раствора полимера*.

Отверждение –

химические реакции жидких реакционноспособных олигомеров и полимеров, в результате которых образуются твердые нерастворимые и неплавкие трехмерные полимерные сетки.

Отверждение протекает за счет взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров или полимеров со специальными добавками (отвердителями) под действием катализаторов, тепла, УФ-света и т. д.

Примером таких реакций может служить образование эпоксидной смолы при взаимодействии концевых групп макромолекул эпоксидного олигомера или полимера с алифатическими диаминами (или полиэтиленполиаминами) по схеме:



Полученные таким образом эпоксидные смолы обладают высокой адгезией и клеящей способностью.

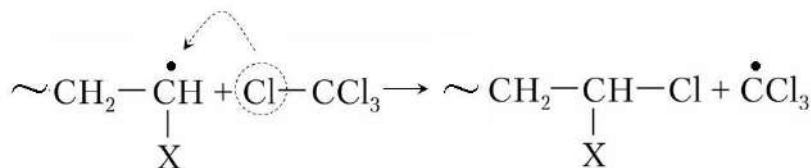
Другим известным примером подобных химических процессов является отверждение фенолформальдегидных смол.

Передача цепи –

в полимеризации элементарная стадия ограничения роста цепи, связанная с гибелью материальной, но не кинетической цепи (см. *Полимеризация, Полимеризация радикальная, Полимеризация катионная, Полимеризация анионная*).

В радикальной полимеризации передача цепи включает отрыв растущей макромолекулой (макрорадикалом) атома или атомной группы от молекулы какого-либо компонента полимеризационной системы (агента передачи цепи) и насыщения валентности активной концевой группы макрорадикала с образованием «мертвой» макромолекулы, что означает гибель *материальной цепи*. При этом на молекуле агента передачи цепи возникает активный центр, способный инициировать дальнейшую полимеризацию, что обеспечивает продолжение *кинетической цепи*. В качестве агентов передачи цепи могут служить растворитель, мономер и полимер.

При полимеризации винилового мономера передача на растворитель, например на CCl_4 , может быть представлена следующей схемой:



Образующаяся активная радикальная частица $\cdot\text{CCl}_3$ взаимодействует с мономером, инициируя рост следующей материальной цепи.

В этом случае реакционную способность растворителя характеризуют константой передачи на растворитель:

$$C_S = k_S / k_p,$$

где k_S – кинетическая константа передачи цепи на растворитель; k_p – кинетическая константа роста цепи.

Для ряда полимеризационных систем типичные величины C_S приведены в таблице 1.

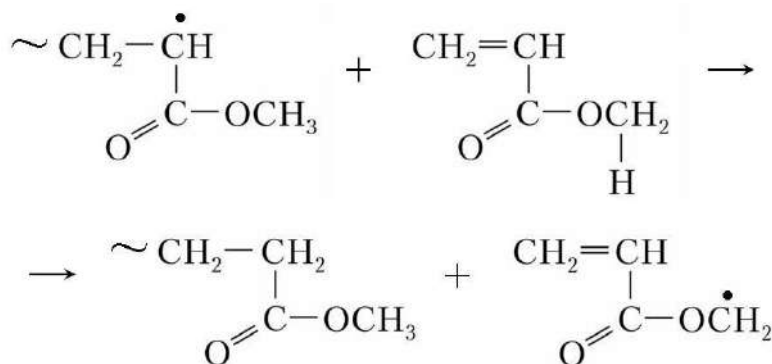
На практике такие реакции широко используют для регулирования молекулярной массы синтезируемого полимера. Уменьшения молекулярной массы достигают, применяя специальные регуляторы – передатчики цепи со значениями $C_S > 10^{-3}$.

Таблица 1

Константы передачи на растворитель C_S для радикальной полимеризации стирола при 60°C (I), метилметакрилата при 80°C (II) и винилацетата при 60°C (III)

Растворитель	$C_S \cdot 10^5$		
	I	II	III
Бензол	0,18	0,61	29,6
Этилбензол	6,7	10,7	551,5
Циклогексан	0,24	0,66	65,9
Толуол	1,25	2,98	208,9
Кумол	8,2	13,1	999,0
Четыреххлористый углерод	920	1330	—

Передача цепи на мономер, например при полимеризации метилакрилата, протекает по схеме:



Склонность мономера к реакциям передачи цепи описывают константой самопередачи:

$$C_M = k_M / k_p,$$

где k_M — кинетическая константа передачи на мономер.

Константа самопередачи является основным фактором, определяющим максимально достижимую степень полимеризации P_n конечного продукта

$P_n \sim 1/C_M$. Для виниловых и (мет)акриловых мономеров типичные величины C_M лежат в пределах 10^{-4} – 10^{-6} (табл. 2).

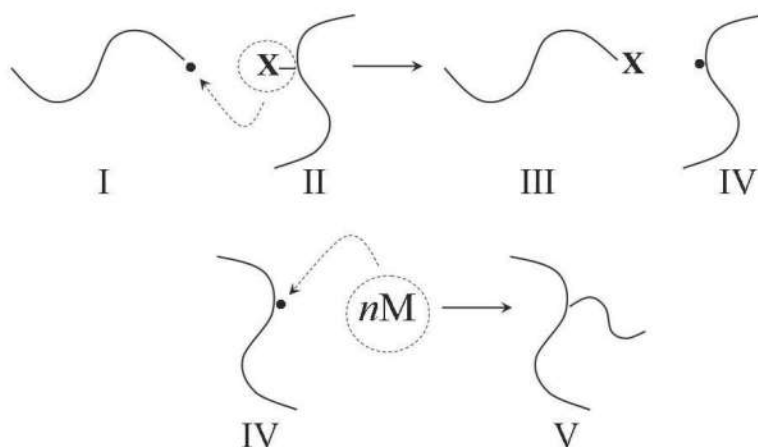
Таблица 2

Константы самопередачи C_M при радикальной полимеризации различных мономеров (60°C)

Мономер	$C_M \cdot 10^4$	Мономер	$C_M \cdot 10^4$
Метилметакрилат	0,07–0,18	Винилацетат	1,7–2,8
Метилакрилат	0,036–0,32	Винилхлорид	10,8–12,8
Акрилонитрил	~ 0,3	Аллилхлорид	1600
Стирол	0,6–1,1		

В случае полимеризации аллиловых мономеров, например аллилхлорида (табл. 2), передача цепи на мономер сопровождается образованием резонансно-стабилизированного и неактивного аллильного радикала, который не способен инициировать дальнейшую полимеризацию. Этот тип реакций обозначают как деградационную передачу цепи, в результате которой происходит обрыв не только материальной, но и кинетической цепи. В связи с этим конечными продуктами полимеризации данного типа мономеров являются олигомерные и низкомолекулярные соединения.

Механизм реакций передачи на полимер заключается в отрыве макрорадикалом (структура I) лабильного атома или атомной группы X от какого-либо мономерного звена растущей или «мертвой» полимерной цепи (структура II):



В результате происходит насыщение валентности на конце растущего макрорадикала и обрыв материальной цепи (переход от структуры I к структуре III). При этом на полимерном агенте передачи цепи (структура II) появляется активный центр (переход от структуры II к структуре IV). Такая радикальная частица инициирует последующую полимеризацию, рост боковой цепи (структура V) и в конечном итоге получение *разветвленных полимеров*.

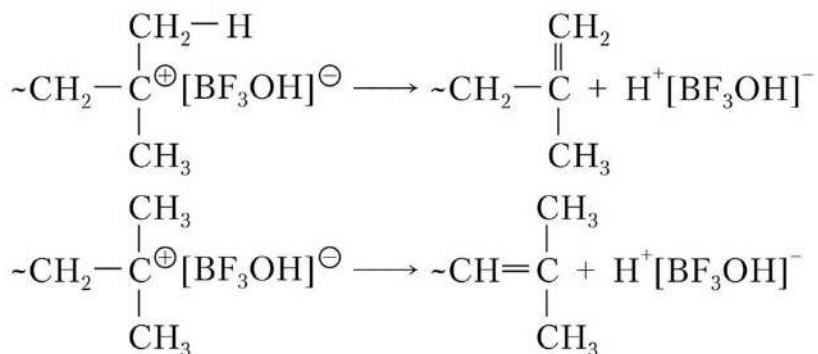
Вероятность протекания этого типа реакций характеризуют константой передачи на полимер:

$$C_{\text{п}} = \frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{р}}},$$

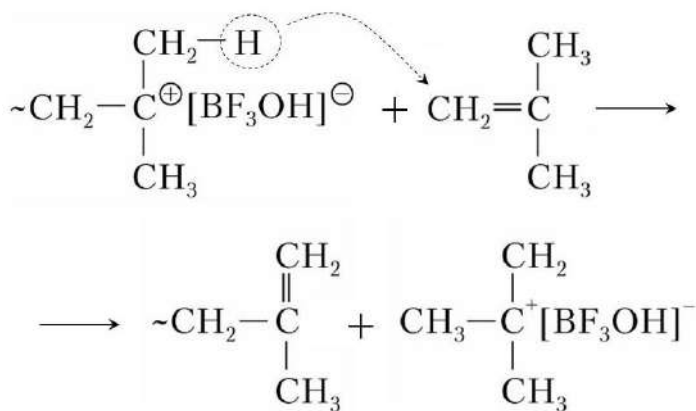
где $k_{\text{п}}$ — кинетическая константа передачи на полимер.

Для **катионной полимеризации** механизм реакции ограничения роста как материальной, так и кинетической цепи специфичен для конкретной пары «мономер – инициатор».

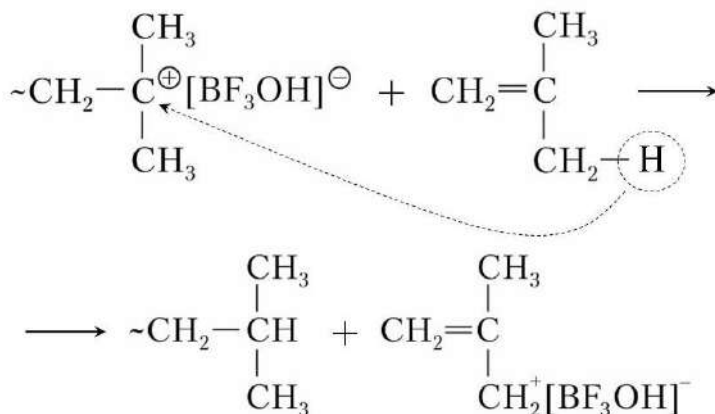
Так, например, при полимеризации изобутилена, инициируемой трифторидом бора BF_3 с использованием воды в качестве сокатализатора, аналогом передачи роста цепи может служить процесс, протекающий за счет переноса протона от концевой звена макрокатиона к противоиону с регенерацией активной частицы $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, способной реинициировать полимеризацию:



Для этой же системы возможна передача цепи на мономер за счет отрыва протона от макрокатиона:



или отрыва протона от молекулы мономера:



Кроме того, в ряде случаев при катионной полимеризации может наблюдаться передача цепи на растворитель и полимер.

Для **анионной полимеризации** реакции ограничения роста цепи путем обрыва и передачи маловероятны. Крайне редко, например при полимеризации стирола в толуоле или жидком аммиаке, может наблюдаться передача цепи на растворитель.

Переработка полимеров —

совокупность технологических приемов и процедур, направленных на превращение полимерного вещества в полимерный материал и/или изделие. Включает придание конечному продукту требуемых размеров и формы, а также заданного комплекса свойств путем контролируемого структурообразования за счет ориентации, кристаллизации и сшивания.

Полимерные вещества, полученные на промышленных предприятиях после их выделения и очистки обозначают как «первичные» полимеры или «первичные» смолы. Как правило, эти продукты не пригодны для прямой переработки и требуют предварительной подготовки – компаундирования.

Компаундирование представляет собой процесс введения в первичный полимер таких ингредиентов, как пластификаторы, отвердители, наполнители, вулканизирующие агенты, стабилизаторы, антипирены, антиоксиданты, красители и т. п.

Пластичные первичные полимеры, например полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен и пр., выпускают в виде сыпучих порошков и гранул. В ходе компаундирования их смешивают с указанными выше порошкообразными и жидкими ингредиентами при комнатной или повышенной температуре, используя миксеры, мешалки, смесители и опрокидыватели.

Эластомерные первичные полимеры, полученные в виде крошки, совмещают с необходимыми добавками путем совместного вальцевания или прессования. Первичные эластомеры в виде латексов или низкомолекулярных и олигомерных жидких смол компаундируют, применяя высокоскоростное перемешивание.

При производстве полимерных волокон компаундирование не проводят. В этом случае все необходимые компоненты материала обычно напрямую вводят в расплав или раствор полимера непосредственно перед прядением нити.

Технологические методы переработки компаундированных первичных полимеров чрезвычайно многообразны. Приведем здесь лишь основные процессы.

Каландрование. Применяют для производства непрерывных листов и пленок на основе пластиков и эластомеров (каучуков). При каландровании полимерный компаунд прокатывают или протягивают через систему отполированных металлических валков, зазор между которыми определяет толщину конечного листа или пленки.

Литье в форме. Применяют для производства изделий с требуемой конфигурацией (листы, трубы, стержни и т. д.) и ограниченными размерами на основе реактопластов (см. *Пластики*). Жидкообразный, текучий компаунд, содержащий необходимое количество отвердителя, выливают в форму, где и проводят отверждение смолы при определенной температуре. После полного завершения реакции и охлаждения до комнатной температуры конечный твердый продукт извлекают из формы.

Литье в форме используют также для изготовления изделия из смесей, содержащих мономер, инициатор (катализатор) и другие необходимые ингредиенты. В этом случае полимеризация протекает непосредственно в форме до образования конечного твердого полимера.

Ротационное литье. Применяют для приготовления полых изделий на основе как термо-, так и реактопластов.

При переработке термопластичного первичного полимера в полую форму помещают порошкообразный компаунд. Вращение нагретой до определенной температуры формы обеспечивает равномерное распределение полимерного расплава по ее внутренней поверхности. После охлаждения из формы извлекают конечное изделие. При использовании термореактивного полимера в форму загружают жидкий компаунд, содержащий отвердитель.

Метод ротационного литья с использованием жидких компаундов известен также как «метод формования полых изделий заливкой и вращением формы».

Литье под давлением. Применяют для производства изделий из термопластов. Расплав термопластичного компаунда впрыскивают под давлением в холодную форму, в которой происходит затвердевание полимера в виде конечного изделия. Несмотря на дорогостоящее оборудование, литье под давлением широко используют вследствие высокой производительности процесса.

Прямое прессование. Применяют для производства изделий из реактопластов. Используют пресс-формы, состоящие из двух частей – верхней (пуансон или позитивная форма) и нижней (матрица или негативная форма). В закрытой пресс-форме зазор между верхней и нижней частями определяет конфигурацию и размер конечного изделия.

Термореактивный компаунд помещают в матрицу и прессуют пуансоном при определенных температуре и давлении, обеспечивающих полное отверждение полимерной массы.

Формование листовых термопластов. Применяют для производства трехмерных крупногабаритных изделий, например корпуса лодок и яхт.

Готовый лист термопластичного полимера нагревают до температуры размягчения, а затем впрессовывают в матрицу заданной конфигурации и размера. При охлаждении материал затвердевает в виде готового изделия. Впрессовывание или посадку горячего листа в матрицу осуществляют либо пуансоном, либо под действием вакуума. Последний вариант обозначают как метод вакуум-формования.

Пневмоформование. Применяют для производства полых изделий (канистры, бутылки, емкости и т. п.) из термопластов.

Горячую заготовку, полученную литьем под давлением или экструзией, помещают внутрь полый формы и раздувают струей воздуха под давлением до полного соприкосновения заготовки с внутренней поверхностью формы.

Экструзия. Применяют для непрерывного производства изделий из термопластов.

Расплав термопластичного компаунда продавливают сквозь выходное отверстие головки экструдера. Конфигурация выходного отверстия задает форму и, соответственно, ассортимент конечных изделий – стержни, листы, трубы, различные профили и т. д. Экструдеры также используют для покрытия проволок и кабелей полимерным изоляционным слоем.

Прядение волокон. Процесс основан на продавливании (протекании) волокнообразующей полимерной жидкости сквозь систему отверстий – фильер. Диаметр конечной мононити определяется размером фильеры, скоростью подачи полимерной жидкости в фильеру, скоростью приема из фильеры и скоростью сматывания. Неотъемлемой частью процесса прядения волокон является стадия одноосной вытяжки, обеспечивающей значительное повышение прочности материала за счет ориентации макроцепей и кристаллизации полимера.

Применяют два основных метода прядения волокон – прядение из расплава и из раствора.

Очевидно, что в первом случае через фильеры продавливают расплав волокнообразующего полимера. Выходящие из фильер непрерывные струи расплава охлаждают холодным воздухом, формируя тем самым твердые полимерные мононити.

Прядение из раствора включает два варианта – сухое и мокрое прядение. В обоих случаях готовят высококонцентрированные растворы полимера, вязкость которых снижают повышением температуры прядения. При сухом

прядении затвердевание горячих струй раствора, выходящих из фильер, достигается простым испарением растворителя. Для оптимизации процесса иногда применяют обдув струи потоком сухого азота. Производительность данного метода составляет величину порядка 1000 м/мин. При мокром прядении струи полимерного раствора пропускают через коагуляционную ванну с осадителем, где и происходит высаживание полимера из раствора в виде мононитей. Коагуляция является лимитирующей стадией процесса и ограничивает производительность мокрого прядения до величин не более чем 50 м/мин.

Отливка пленок. Осуществляют выливанием раствора полимера на движущийся с постоянной скоростью металлический пояс, на поверхности которого при испарении растворителя образуется непрерывная полимерная пленка.

Персистентная длина –

минимальный отрезок цепи с постоянной кривизной, на протяжении которого положение конечной точки перестает зависеть от положения начальной. Количественная мера гибкости жесткоцепных полимеров.

С физической точки зрения персистентная длина – это минимальный отрезок цепи жесткоцепного полимера или цепи с постоянной кривизной, который может согнуться на 180° за счет упругой деформации валентных углов и связей и/или неравенства валентных углов химических связей (см. *Гибкость*).

С математической точки зрения более удобно следующее количественное определение этого параметра (рис. 1).

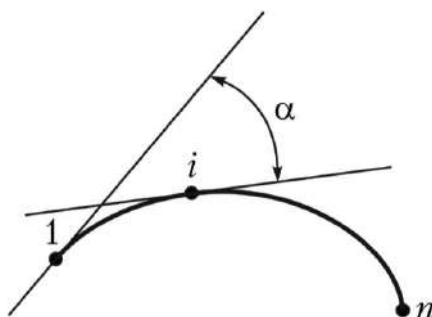


Рис. 1. Определение персистентной длины жесткоцепного полимера.

Пояснения в тексте

Построим касательные к началу цепи (точка 1) и в произвольно выбранной точке i . Косинус угла α между касательными, усредненный по всем вариантам выбора нулевой точки, экспоненциально убывает при увеличении длины цепи l между точками 1 и i :

$$\overline{\cos \alpha(l)} = e^{-l/l_p}.$$

На основе данного выражения за персистентную длину l_p принимают участок цепи, на протяжении которого величина $\cos \alpha$ уменьшается в e раз.

Плавление полимеров –

фазовый переход первого рода, протекающий при температуре плавления. Характеризуется эндотермическим эффектом ($\Delta H > 0$, тепло поглощается) и возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$).

В отличие от низкомолекулярных кристаллов, для полукристаллических полимеров плавление имеет ряд специфических особенностей.

Во-первых, плавление полимеров наблюдается в достаточно широком (до 20°) интервале температур, середину которого рассматривают как температуру плавления.

Во-вторых, плавление полимеров отличает ярко выраженный релаксационный характер (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Пластики –

класс полимерных материалов на основе как полукристаллических, так и аморфных полимеров с температурами эксплуатации, не превышающими температуру плавления или стеклования.

Пластики или пластические массы (пластмассы) широко используют практически во всех областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов. Термин «пластические массы» появился в конце XIX в., когда впервые были изготовлены материалы на основе нитроцеллюлозы (1862–1865) и казеина (1897).

В настоящее время ассортимент пластиков чрезвычайно разнообразен.

По целевому использованию различают:

- **пластики общего назначения** для малонагруженных деталей и температур эксплуатации не более 100°C на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата и т. д.;
- **инженерные пластики** для нагруженных деталей и температур эксплуатации до 200°C на основе полиэтилентерефталата, алифатических полиамидов и пр.;
- **суперинженерные пластики** с температурами эксплуатации более 250°C на основе полисульфонов, полиимидов, ароматических полиамидов и т. д.

По типу полимерного компонента и по способу получения и переработки пластические массы подразделяют на термопласты и реактопласты.

Реактопласты – пластические массы на основе реакционноспособных мономеров или олигомеров, которые при повышенных температурах и/или в присутствии отвердителей образуют густосшитые стеклообразные полимеры.

По типу реакционноспособных исходных компонентов реактопласты делят на фенопласты на основе фенолоформальдегидных смол, аминопласты на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол, эпоксипласты на основе эпоксидных смол, имидопласты на основе олигоимидов или смесей имидообразующих мономеров и пр.

Конечные эксплуатационные свойства реактопластов определяются молекулярной массой исходных соединений, типом и количеством активных, реакционноспособных) групп, природой и концентрацией отвердителя, а также условиями их получения и переработки. Очевидно, что формирование густой сетки исключает переход реактопластов при нагревании в вязкотекучее состояние, в связи с чем данные материалы нельзя повторно переработать методами литья и экструзии.

Реактопласты сравнительно редко применяют как самостоятельные материалы. Как правило, их используют в виде связующих при производстве армированных пластиков и композиционных материалов.

Термопласты – пластические массы, которые, в отличие от реактопластов, способны при нагревании обратимо переходить в вязкотекучее состояние.

Основой для производства термопластов служат аморфные (полистирол, поликарбонаты, (мет)акрилаты, полиуретаны и т. д.) и кристаллизующиеся полимеры (полиэтилентерефталат, алифатические и ароматические полиамиды, полиолефины и т. д.), а также широкий круг сополимеров, например сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик). Верхней предельной температурой эксплуатации термопластов является температура плавления для полукристаллических полимеров и температура стеклования для аморфных.

Основное требование к термопластам как к конструкционным материалам – сочетание высокой прочности и пластичности. Эта комбинация свойств обеспечивает уникальный параметр данного класса материалов, а именно высокую *ударную прочность* или ударную вязкость.

Для термопластов на основе полукристаллических полимеров требуемый комплекс эксплуатационных свойств достигается за счет сочетания кристаллической (прочной) и аморфной (эластичной) фаз в материале. Варьирование степени кристалличности, размеров кристаллитов и морфологии кристаллической фазы позволяет в широких пределах модифицировать прочностные характеристики пластика. Эластичность аморфной фазы зависит от того, в каком физическом состоянии (высокоэластическом или стеклообразном) она находится при температуре эксплуатации. Наиболее широкое применение термопласты находят при температурах выше

температуры стеклования полимера, когда аморфная составляющая существует в высокоэластическом состоянии.

Термопласты на основе аморфных полимеров наряду с высокими конструкционными свойствами характеризуются и ценным функциональным свойством – прозрачностью. Ярким примером такого сочетания свойств служат поликарбонаты с ударной прочностью от 30 до 80 кДж/м² и светопропусканием до 85% и полиметилметакрилат с ударной прочностью от 25 до 60 кДж/м² и светопропусканием до 92%. Эти материалы находят широкое применение для остекления автомобильного, железнодорожного и авиатранспорта.

Термопласты перерабатывают методами экструзии, пневмоформования и литья при производстве широкого ассортимента изделий, таких как листы, трубы, различного вида профили и пр. (см. *Переработка полимеров*).

Пластификация –

метод физико-химической модификации за счет введения в полимер низкомолекулярных жидкостей – пластификаторов.

Механический отклик аморфных полимеров на приложенное воздействие определяется соотношением температуры эксплуатации $T_{\text{экс}}$ и температур хрупкости $T_{\text{хр}}$, стеклования $T_{\text{с}}$ и текучести $T_{\text{т}}$.

Если $T_{\text{экс}} < T_{\text{хр}}$, полимер ведет себя как хрупкое стеклообразное тело. В этой области температур для полимеров потерян комплекс свойств (в первую очередь пластичность), выгодно отличающий их от низкомолекулярных материалов. В связи с этим ниже температуры хрупкости полимеры не представляют интереса с потребительской точки зрения.

Когда $T_{\text{хр}} < T_{\text{экс}} < T_{\text{с}}$, деформация аморфных полимеров протекает по механизму *вынужденной эластичности*. Это определяет наиболее ценную черту полимерных стекол, а именно их высокую пластичность и ударную прочность.

Если $T_{\text{с}} < T_{\text{экс}} < T_{\text{т}}$, аморфный полимер находится в высокоэластическом состоянии и обладает способностью к большим обратимым деформациям (*высокоэластичность*), что является неотъемлемой потребительской характеристикой каучуков.

При температуре текучести $T_{\text{т}}$ аморфный полимер переходит в вязкотекучее состояние, которое используют в основном для переработки полимеров.

В большинстве случаев одновременное понижение температур хрупкости, стеклования и текучести положительно влияет на потребительские качества полимерных материалов. Этого результата достигают пластификацией путем введения в материал низкомолекулярных жидкостей – пластификаторов.

При этом различают **внутримолекулярную** (молекулярную) и **межмолекулярную** пластификацию.

1. Внутрискруктурная (молекулярная) пластификация

В этом варианте пластификатор термодинамически совместим с полимером. Хорошее сродство между компонентами пластифицированного материала обеспечивает распределение молекул пластификатора по всему объему образца, что приводит к ослаблению межцепного взаимодействия. Вследствие этого повышается *гибкость* макромолекул, увеличивается свободный объем и, как результат, понижаются упомянутые выше температуры переходов, в первую очередь температура стеклования.

Внутрискруктурная пластификация характерна для двух типов систем: «полярный полимер – полярный пластификатор» и «неполярный полимер – неполярный пластификатор».

Сильные межмолекулярные взаимодействия, свойственные полярным полимерам, определяют заметные ограничения подвижности цепей и эффективное повышение их жесткости. Это закономерно обуславливает сравнительно высокие температуры стеклования данных материалов. Молекулы полярного пластификатора, совместимого с полимером, проникают в межцепное пространство, сольватируют полярные группы макромолекул, снижая тем самым энергию межмолекулярных взаимодействий и увеличивая гибкость и подвижность макроцепей. В результате наблюдается понижение T_c материала. Иными словами, пластифицирующее действие полярного пластификатора на полярный полимер имеет энергетическую природу.

Количественно эффективность пластификации оценивают по величине параметра ΔT_c , который представляет собой разность температур стеклования исходного и пластифицированного полимера.

Для систем «полярный полимер – полярный пластификатор» применимо правило Журкова или правило мольных долей:

$$\Delta T_c = kn, \quad (1)$$

где n – мольная доля пластификатора; k – коэффициент, специфичный для данной пары «полимер – пластификатор».

В случае, когда неполярный полимер пластифицируют неполярным пластификатором, основную роль играют не энергетические, а энтропийные факторы – чем больше объем, заполненный молекулами пластификатора, тем больше подвижность цепей и, следовательно, тем ниже температура стеклования пластифицированного образца.

Для систем «неполярный полимер – неполярный пластификатор» Каргиным и Малинским предложено правило объемных долей:

$$\Delta T_c = k'\varphi, \quad (2)$$

где φ – объемная доля пластификатора; k' – коэффициент, характерный для данной пары «полимер – пластификатор».

Ширина интервала концентраций, в котором выполняются правила мольных и объемных долей, определяется совместимостью полимера и пластификатора. Для систем «полимер – пластификатор», характеризующихся неограниченной совместимостью компонентов, температура стеклования пластифицированного материала практически линейно понижается до температуры стеклования пластификатора. В случае ограниченной совместимости по мере повышения концентрации пластификатора температура стеклования полимера достигает своего стационарного значения и не меняется при дальнейшем увеличении содержания пластификатора.

Отметим, что с практической точки зрения для увеличения срока эксплуатации пластифицированных материалов выбирают пластификаторы с низкой летучестью и малыми коэффициентами диффузии в полимерной матрице. Эти два фактора предотвращают «выпотевание» пластификатора из изделия, увеличивая стабильность его эксплуатационных свойств. Типичными пластификаторами для промышленных полимеров являются дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат и т. п., а также гидрированные мономеры. Для гидрофильных полимеров эффективным пластификатором служит вода.

В общем случае для аморфных линейных полимеров пластификация приводит к понижению как температуры стеклования, так и температуры текучести, практически не влияя на ширину температурного интервала высокоэластичности $T_T - T_C$.

Для сшитых каучуков область высокоэластических деформаций лежит между температурой стеклования и температурой термической деструкции материала. В этом случае при пластификации уменьшается лишь температура стеклования материала, что определяет расширение температурного интервала эксплуатации каучука.

* * *

Влияние молекулярной пластификации на физико-механическое поведение полимеров намного сложнее, чем упомянутое выше снижение температур переходов, в первую очередь температуры стеклования (выражения (1) и (2)). На самом деле данный метод физико-химической модификации полимеров коренным образом меняет характер молекулярной подвижности макроцепей, релаксационный спектр материала и, следовательно, комплекс его эксплуатационных характеристик. Количественные параметры подобных изменений разнятся для конкретных пар «полимер – пластификатор». Выделим основные черты этих явлений.

Влияние пластификатора на релаксационное поведение полимера сводится к следующим тенденциям:

- 1) смещение температуры релаксационного α -перехода T_α (см. *Альфа-переход релаксационный*) в область более низких температур, уширение интервала α -перехода и уменьшение скачка теплоемкости при данном переходе;
- 2) слияние β - и α -переходов – $T_\alpha \rightarrow T_\beta$, $E_\alpha^\alpha \rightarrow E_\alpha^\beta$, где E_α – энергия активации соответствующих переходов (см. *Бета-переход релаксационный*);

3) появление промежуточных релаксационных переходов в интервале температур между T_β и T_α .

Наблюдаемые эффекты, связанные с изменением молекулярной динамики, оказывают заметное влияние на механические свойства полимеров. Пластификация приводит к снижению модуля упругости и предела вынужденной эластичности материала, а также увеличению его эластичности и разрывного удлинения. Такое же действие на механическое поведение исходного, непластифицированного полимера оказывает повышение температуры (см. *Вынужденная эластичность*).

Аналогию влияния пластификации и температуры на механические параметры полимера легко показать следующим образом.

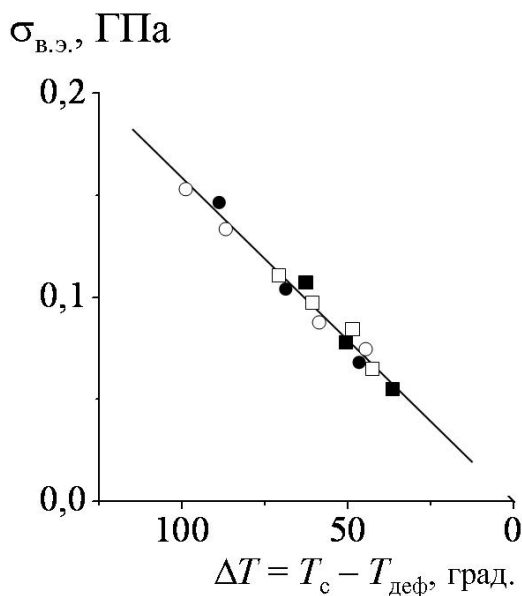


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ от относительной температуры деформирования ΔT для полиметилметакрилата (светлые кружки), полиметилметакрилата, пластифицированного дибутилфталатом (темные кружки), поливинилхлорида (светлые квадраты) и поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом (темные квадраты)¹

Итак, при данной температуре деформации $T_{деф}$ увеличение концентрации пластификатора сопровождается близким к линейному снижению какой-либо механической характеристики полимера, например предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ за счет уменьшения температуры

¹ Аржаков М. С. Релаксационные явления в полимерах. – Montreal : Accent Graphics Communications, 2018. – 136 с.

стеклования и, следовательно, размягчения материала. Для данного непластифицированного полимера с определенной температурой стеклования линейное снижение $\sigma_{в.э.}$ достигается путем увеличения $T_{деф.}$

Введем относительную температуру деформации $\Delta T = T_c - T_{деф.}$. Очевидно, что эту температуру можно понижать двояко: либо уменьшением T_c при фиксированной $T_{деф.}$ (пластифицированные образцы), либо увеличением $T_{деф.}$ для исходного полимера с фиксированной T_c . Оба случая удовлетворяют универсальной зависимости в координатах $\sigma_{в.э.} = f(\Delta T)$ (рис. 1). Подобные универсальные корреляции получены также и для других механических характеристик – модуля упругости и деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, $\epsilon_{в.э.}$.

Данный результат однозначно свидетельствует о температурно-концентрационной аналогии, означающей, что одного и того же механического отклика полимера можно достичь либо пластификацией, либо изменением температуры.

Отмеченное выше снижение механических свойств полимера по мере увеличения содержания пластификатора наблюдается при концентрациях, превышающих 3–5%. При меньших концентрациях для некоторых пластифицированных полимеров фиксируют повышение модуля упругости, предела вынужденной эластичности и прочности на фоне монотонного понижения температуры стеклования. Это явление носит название «антипластификация».

2. Межструктурная пластификация

Межструктурная пластификация основана на введении в полимер пластификатора, обладающего низким термодинамическим сродством к матрице. В этом случае равномерного распределения молекул пластификатора по всему объему образца не происходит и пластификатор концентрируется в местах с пониженной плотностью упаковки на границах надсегментальных структурных образований (см. *Структура полимеров*). Иными словами, межструктурный пластификатор действует не на уровне межцепных контактов, а выполняет роль «смазки» при перемещении нанометрических λ -структур. Рассмотрим основные закономерности межструктурной пластификации на модельной системе², поведение которой отражает общий характер этого явления.

Данная система представляла собой полиметилметакрилат (ПММА), пластифицированный диэтилсилоксановой жидкостью (ДЭС). Этот пластификатор хорошо растворяется в мономере (метилметакрилате), но нерастворим в ПММА. Диэтилсилоксановую жидкость вводили в мономер, и по мере протекания полимеризации ухудшение сродства ДЭС к

² Аржаков М. С. Указ. соч.

образующемуся полимеру обуславливало его неравномерное распределение в объеме образца.

Анализ динамометрических кривых образцов ПММА с различным содержанием ДЭС (рис. 2) свидетельствует, что введение 0,1% ДЭС приводит к увеличению модуля упругости и предела вынужденной эластичности полимера. Дальнейший рост концентрации ДЭС сопровождается уменьшением указанных механических показателей. Для предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ эта тенденция изображена на рисунке 3.

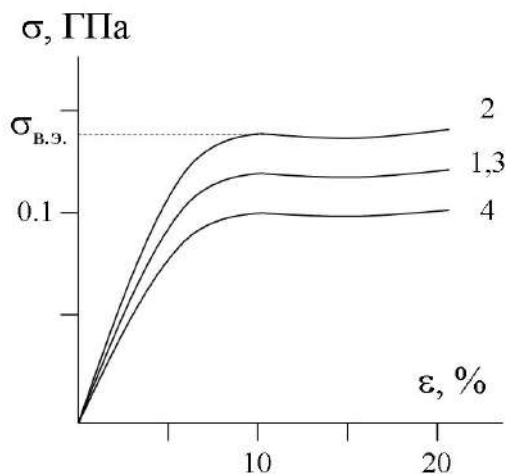


Рис. 2. Динамометрические кривые исходного ПММА (1) и ПММА, содержащего 0,1 (2), 0,5 (3) и 1,3 % ДЭС (4)

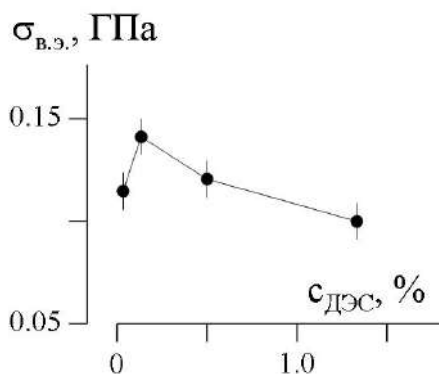


Рис. 3. Зависимость предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ от концентрации ДЭС в ПММА

Как отмечено выше, подобные экстремальные зависимости описывают в терминах антипластификации полимера – явления, связанного с увеличением механических показателей при малых содержаниях пластификатора и их

снижения при увеличении концентрации низкомолекулярного агента. Однако в случае межструктурной пластификации температура стеклования практически не меняется.

Очевидно, что наблюдаемые эффекты связаны с влиянием ДЭС на молекулярную подвижность полимера. Исследования систем ПММА/ДЭС с применением динамического механического анализа, термостимулированной люминесценции и дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что введение в полимер 0,1% пластификатора приводит к уменьшению подвижности сегментов, а дальнейшее увеличение концентрации ДЭС – к увеличению.

Использование метода аннигиляции позитронов позволило заключить, что при содержании ДЭС, равном 0,1%, наблюдается некоторая тенденция к снижению свободного объема полимера, а увеличение концентрации пластификатора до 0,5 и 1,3% сопровождается заметным ростом данной структурной характеристики.

Таким образом, в процессе синтеза небольшие количества несовместимой с полимером ДЭС (не более 0,1%) концентрируются в полостях свободного объема, непрерывно формирующихся по мере протекания полимеризации на границах надсегментальных структур (кластеров), ограничивая сегментальную подвижность в окрестности этих структурных образований. Макроскопически данные эффекты выражаются в росте механических показателей материала.

При увеличении содержания ДЭС до 0,5 и 1,3% пластификатор разрыхляет структурные области с пониженной плотностью упаковки, увеличивая в них интенсивность сегментальной подвижности и снижая тем самым механические характеристики полимера.

Пластические массы –

см. *Пластики*.

Повторяющееся звено –

наименьшее составное звено, повторением которого может быть описана химическая структура макромолекулы.

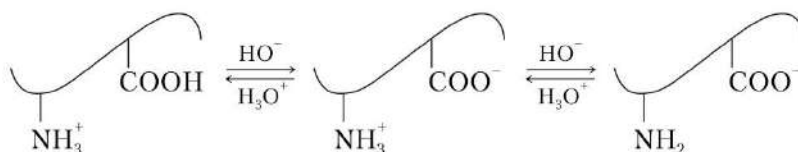
Полиамфолиты –

полиэлектролиты, которые могут как отщеплять, так и принимать H^+ в водном растворе. Полиамфолиты представляют собой сополимеры, состоящие из кислотных и основных звеньев. Примером природных полиамфолитов служат белки.

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы, могут вести себя либо как *поликислоты*, либо как *полиоснования* в зависимости от pH среды. Им присущи как все известные свойства линейных *полиэлектролитов*, так и ряд специфических свойств,

обусловленных наличием в макромолекуле цепи ионогенных групп различной химической природы.

Рассмотрим поведение полиамфолита, макромолекулы которого содержат слабодиссоциирующие карбоксильные $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$:



В кислой среде (сдвиг равновесия влево) диссоциация кислотных групп макромолекулы полиамфолита в значительной мере подавлена. В результате диссоциации основных групп макромолекула приобретает положительный заряд и ведет себя как поликатион. В щелочной среде (сдвиг равновесия вправо) картина обратная – диссоциируют главным образом кислотные группы, макромолекула приобретает отрицательный заряд и проявляет свойства полианиона. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы.

Значение pH раствора, при котором средний суммарный заряд амфолита равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или pI). Ниже ИЭТ средний заряд молекул амфолита положителен, а выше ИЭТ – отрицателен. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является для него константой.

Значение ИЭТ определяют прямыми электрокинетическими методами, например электрофорезом, либо косвенным методом, основанным на том, что в изоэлектрической точке молекула полиамфолита электронейтральна и максимально свернута из-за взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп. Зависимости осмотического давления и вязкости растворов, а также растворимости полиамфолитов от pH в изоэлектрической точке проходят через минимум.

Значение pH водного раствора полиамфолита в отсутствие посторонних ионов, которое определяется только диссоциацией собственных ионогенных групп, называется *изоионной точкой* (ИИТ или pS). В отличие от ИЭТ, значение изоионной точки зависит от концентрации раствора полиамфолита.

Как изоэлектрическая, так и изоионная точки раствора полиамфолита чувствительны к присутствию неорганических солей, ионы которых могут избирательно сорбироваться на макроцепях. Если полиамфолит сорбирует одинаковое количество анионов и катионов солей, то положение изоточек не меняется. Преимущественное связывание катиона или аниона соли приводит к смещению ИЭТ и ИИТ, причем изоионная и изоэлектрическая точки смещаются по шкале pH в противоположные стороны.

Поликислоты –

полиэлектролиты, которые диссоциируют с образованием отрицательно заряженного полианиона и ионов H^+ (H_3O^+). К слабым поликислотам относят полиглутаминовую и поли(мет)акриловую кислоты, к сильным – полистирол- и поливинилсульфоновую кислоты (см. *Полиэлектролиты*).

Поликонденсация –

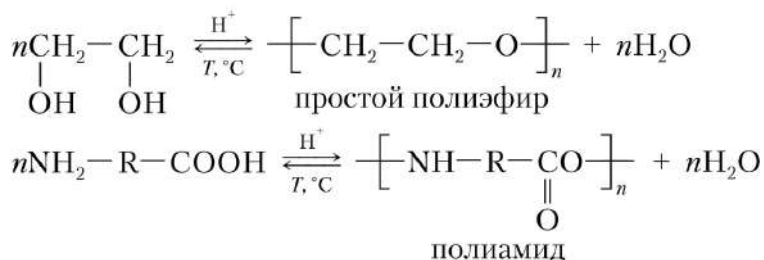
механизм ступенчатого синтеза полимеров, при котором рост цепи происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп мономеров и n -меров с выделением низкомолекулярных продуктов (см. *Синтез полимеров*).

В поликонденсации способны участвовать мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп. Поликонденсация бифункциональных мономеров (линейная поликонденсация) приводит к получению линейных полимеров. При использовании мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп (трехмерная поликонденсация), образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры.

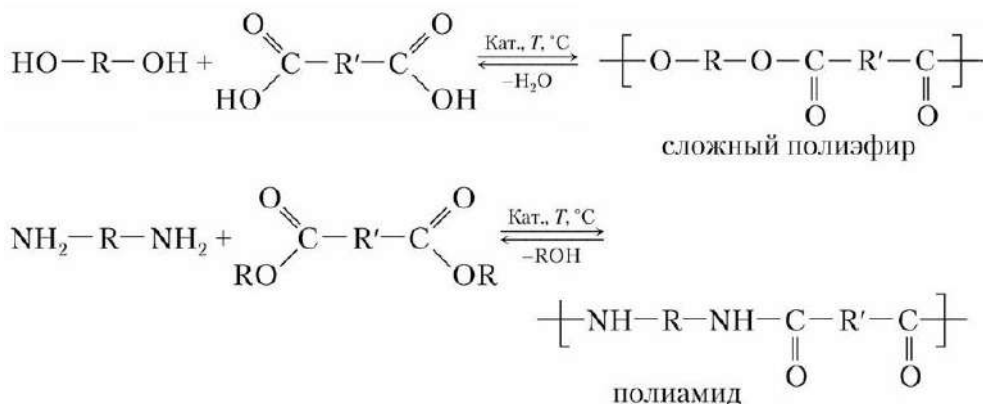
Бифункциональные мономеры делят на следующие основные классы.

- 1) Мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях данной реакции взаимодействовать между собой (диамины NH_2-R-NH_2 , дикарбоновые кислоты $HOOC-R-COOH$ и их производные).
- 2) Мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом (оксикислоты $HO-R-COOH$, аминокислоты $H_2N-R-COOH$).
- 3) Мономеры, содержащие одинаковые и способные взаимодействовать друг с другом функциональные группы (гликоли $HO-R-OH$).

В соответствии с указанной классификацией мономеров различают: **гомополиконденсацию**, в которой участвует только один мономер из 2-й или 3-й группы, например реакции синтеза простых полиэфиров и полиамидов:



гетерополиконденсацию, в которой участвуют два мономера из 1-й группы, перекрестно реагирующие друг с другом, например реакции синтеза сложных полиэфиров и смешанных полиамидов:



Отметим, что как при гомо-, так и при гетерополиконденсации образуются гомополимеры, состоящие из повторяющихся звеньев одного типа.

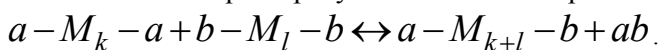
К более сложным вариантам процесса относят:

сополиконденсацию, в которой участвуют два или более мономеров, каждый из которых способен реагировать как сам с собой, так и с другими мономерами. В этом случае макромолекулы состоят из повторяющихся звеньев нескольких типов;

интерсополиконденсацию, в которой участвуют три мономера, причем два из них между собой не реагируют, но способны взаимодействовать с третьим мономером – интермономером. В этом случае образуется сополимер, в котором звенья интермономера строго чередуются со звеньями сомономеров.

В общем случае поликонденсация является равновесным обратимым процессом, для которого характерны два типа равновесий:

- 1) Равновесие между линейными полимерными продуктами поликонденсации, количественно характеризуемое константой равновесия $K_{\text{рав}} \approx 10-100$:

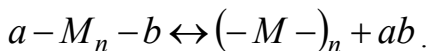


Это равновесие устанавливается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Для получения полимера с высокой молекулярной массой необходимо постоянное удаление низкомолекулярного побочного продукта ab .

В случае, когда при поликонденсации выделяется газообразный продукт, способный самопроизвольно покидать систему, химический процесс приобретает неравновесный характер (неравновесная или необратимая поликонденсация с $K_{\text{рав}} \geq 10^3$). Типичным примером неравновесной поликонденсации являются реакции хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаминами, используемые для получения полиамидов. При этом реакции,

обратные росту, не наблюдаются, а степень превращения функциональных групп и молекулярная масса полимера определяются кинетическими, а не термодинамическими факторами;

- 2) равновесие между линейными и циклическими полимерными продуктами поликонденсации, характеризуемое константой равновесия $K'_{\text{рав}}$:



Величина $K'_{\text{рав}}$ зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln K'_{\text{рав}}.$$

Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия, величина которой обратно пропорциональна концентрации мономера.

Линейная поликонденсация является бимолекулярной реакцией, а циклизация – мономолекулярной. В связи с этим при разбавлении системы, т. е. при уменьшении концентрации реакционноспособных компонентов вероятность бимолекулярных реакций между ними снижается. В результате относительное содержание циклических соединений возрастает.

Наибольшей термодинамической устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклы, для которых энергия раскрытия цикла ΔG^0 максимальна и положительна. Для других циклов эта величина отрицательна, поэтому в качестве главного продукта поликонденсации прочих бифункциональных соединений получается линейный полимер. Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется отношением вероятностей соударений концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным макромолекулам. Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла. При повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает.

При анализе кинетики поликонденсации вводят следующие допущения:

- 1) активность реагирующих групп не зависит от степени полимеризации макромолекулы (принцип Флори);
- 2) реакционная способность функциональной группы бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала ли другая функциональная группа;
- 3) вязкость системы не влияет на скорость реакции.

Если мономеры взяты в эквимольных количествах, т. е. концентрации реакционноспособных функциональных групп a и b равны ($C_a = C_b = C$), то для неравновесной (необратимой) поликонденсации, а также начальной стадии равновесной (обратимой) поликонденсации, когда обратной реакцией можно пренебречь, уменьшение концентрации функциональных групп описывают как

$$-\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} = kC_aC_b = kC^2,$$

где k – кинетическая константа скорости реакции.

После интегрирования получаем

$$ktC_0 = \frac{q}{1-q},$$

где $q = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$ – глубина превращения или степень конверсии; C_0 и C_t – начальная и текущая концентрации функциональных групп.

Для большинства случаев необратимой поликонденсации характерны высокие скорости (k до 10^5 л/моль·с) и низкие значения энергии активации (8–40 кДж/моль). Как правило, эти процессы сильно экзотермичны.

Среднечисловая степень полимеризации \overline{P}_n описывается уравнением:

$$\overline{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + kC_0t. \quad (1)$$

Согласно этому уравнению, степень полимеризации линейно возрастает с увеличением времени реакции и обратно пропорциональна величине $1 - q$. Для поликонденсации образование высокомолекулярных продуктов наблюдается только при $q \rightarrow 1$. При меньших степенях конверсии образуются олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при малой глубине превращения).

В соответствии с уравнением (1) при линейной неравновесной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом q . Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей 10^3 , очень трудно. Одна из причин этого – отклонение от строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за присутствия в исходной реакционной смеси монофункциональных примесей и/или их образования в результате протекания побочных реакций.

Очевидно, что монофункциональные вещества, присоединяясь к концу растущей цепи, останавливают ее дальнейший рост, т. е. приводят к обрыву цепи. В некоторых случаях небольшие количества монофункциональных соединений (стабилизаторы молекулярных масс) специально вводят в полимеризационную систему для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров.

Если стехиометрия не соблюдается, например $C_a < C_b$, выражение для степени полимеризации записывают в виде

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq}, \quad (2)$$

где $r = \frac{C_a}{C_b} < 1$ – отношение исходных концентраций функциональных групп.

При использовании стабилизаторов молекулярных масс

$$r = \frac{C_a}{C_b + C_x},$$

где C_x – концентрация стабилизатора.

Для обратимой равновесной поликонденсации предельная молекулярная масса определяется термодинамическими параметрами, а именно константой равновесия $K_{\text{рав}}$ и равновесной концентрацией низкомолекулярного продукта C_{ab} :

$$\overline{P}_n = \sqrt{\frac{K_{\text{рав}}}{C_{ab}}}.$$

При трехмерной поликонденсации, т. е. поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Типичными примерами таких процессов являются получение фенолформальдегидных смол и эпоксидов.

Характерным признаком трехмерного поликонденсационного процесса является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. При приближении к гель-точке вязкость системы резко возрастает, после достижения гель-точки реакционная масса теряет текучесть, и при завершении реакции получают твердый и неплавкий материал.

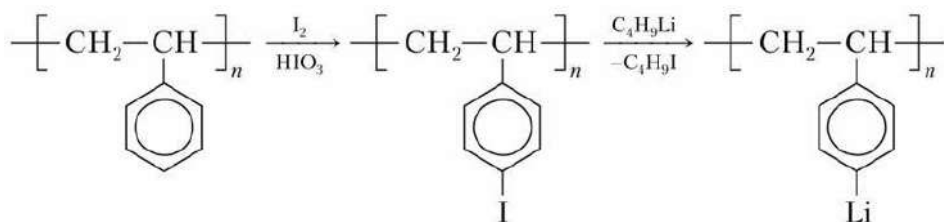
Полимераналогичные превращения – химические реакции боковых групп макромолекул, протекающие без изменения строения скелетной цепи и степени полимеризации.

Полимераналогичные превращения широко используют для химической модификации полимеров, а также для получения полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров.

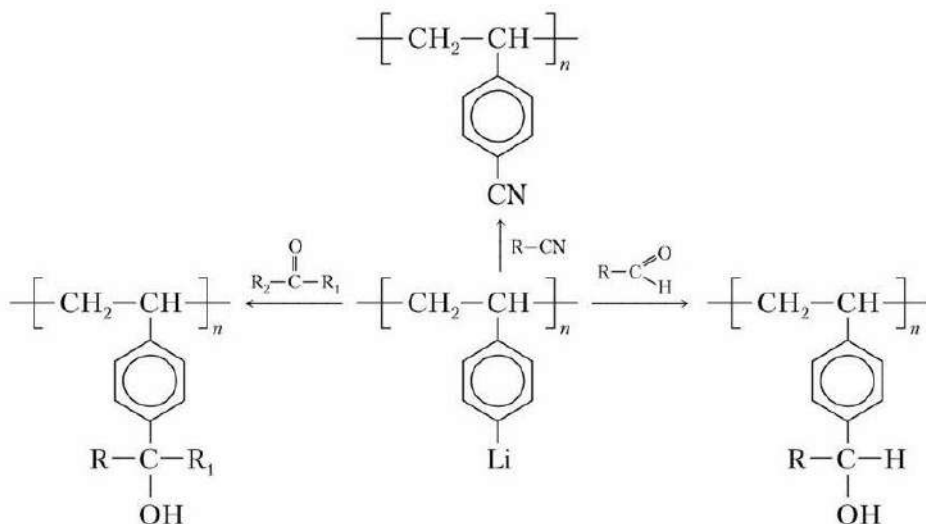
Классическим примером применения полимераналогичных превращений для химической модификации является получение разнообразных производных

целлюлозы – ацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, вискозы и т. д.

Также широко распространен подход, направленный на формирование в макромолекуле реакционноспособных групп, не содержащихся в исходном полимере. Например, металлизирование полистирола по схеме:

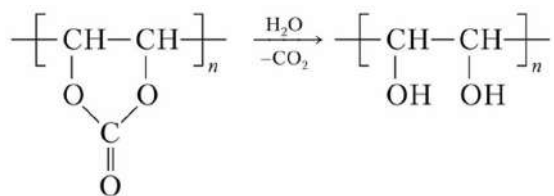


позволяет получить широкую гамму новых продуктов:



Одним из наиболее ярких примеров применения полимераналогичных превращений для получения полимеров, которые не могут быть напрямую синтезированы из мономеров, служит реакция гидролиза поливинилацетата с образованием поливинилового спирта. Синтез поливинилового спирта прямой полимеризацией невозможен, так как соответствующий мономер – виниловый спирт – не может быть выделен в чистом виде из-за спонтанной изомеризации в альдегидную форму.

Полигидроксиметилен, использующийся в качестве добавок к волокнам для увеличения их гидрофильности, также может быть получен лишь полимераналогичной реакцией, а именно гидролизом поливинилкарбоната:



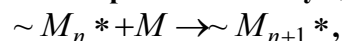
К полимераналогичным превращениям также относятся химические реакции хлорирования полиэтилена. По сравнению с исходным полимером конечные хлорированные продукты обладают повышенной смачиваемостью, растворимостью и адгезией к различным поверхностям. При этом нарушается регулярность строения макромолекул исходного полиэтилена, что полностью исключает кристаллизацию материала. Это позволяет широко использовать хлорированный полиэтилен как прекурсор для производства полиэтиленового каучука. В данном случае сшивание макромолекул проводят путем обработки хлорированного полиэтилена оксидом цинка (бессерная вулканизация).

Полимеризационно-деполимеризационное равновесие —

см. *Полимеризация*.

Полимеризация —

цепной механизм синтеза полимеров, при котором рост макромолекулы происходит в результате последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, локализованному на конце растущей цепи:



где $\sim M_n^*$ и $\sim M_{n+1}^*$ — растущие макромолекулярные цепи со степенью полимеризации n и $n+1$ соответственно; $(*)$ — активный центр на конце цепи; M — молекула мономера.

В зависимости от природы активного центра на конце растущей цепи полимеризацию делят на *радикальную* и *ионную*, которая, в свою очередь, включает *катионную* и *анионную полимеризацию*. Различают также *координационно-ионную полимеризацию*, при которой элементарному акту процесса предшествует образование координационного комплекса между активным центром и молекулой мономера. Данный тип полимеризации используют для получения стереорегулярных полимеров.

Химические реакции и кинетика процесса специфичны для того или иного вида полимеризации. В связи с этим рассмотрим здесь лишь общие закономерности этого типа синтеза полимеров.

В реакции полимеризации вступают мономеры, содержащие кратные связи ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$) и циклические структуры (например, окись

этилена и ϵ -капролактама). Цепной механизм процесса определяется раскрытием кратных связей и циклов.

Полимеризация включает стадии инициирования, роста, обрыва и передачи цепи. Из них первые две стадии являются обязательными, тогда как две последние могут и не наблюдаться. Примером такой ситуации служит, например, анионная полимеризация.

В подавляющем большинстве случаев при полимеризации изменение энтропии отрицательно. Причиной этого эффекта в первую очередь является потеря молекулами мономеров поступательных степеней свободы при включении в полимерную цепь. Исключением из этого правила служит полимеризация с раскрытием цикла.

Термодинамическая возможность полимеризации диктуется негативным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1)$$

С учетом отмеченного выше снижения энтропии ($\Delta S < 0$) условием протекания полимеризации является значительный экзотермический эффект ($\Delta H < 0$), причем $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

Тепловой эффект полимеризации ($Q = -\Delta H$) определяется изменением внутренней энергии системы при данном химическом превращении в результате раскрытия одних химических связей и образования других. Так, например, при полимеризации по двойной $C=C$ связи данная связь раскрывается с образованием двух одинарных связей. При постоянном давлении тепловой эффект этого превращения записывают как

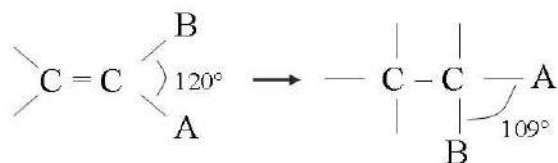
$$Q = 2E_{\text{од}} - E_{\text{дв}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{од}}$ и $E_{\text{дв}}$ — энергии диссоциации одинарной и двойной связей соответственно.

С теоретической величиной, рассчитанной по уравнению (2), сопоставим тепловой эффект полимеризации этилена $Q = 94,3$ кДж/моль $\sim Q_{\text{теор}}$ (табл. 1).

Для других мономеров, полимеризация которых протекает с раскрытием двойной углерод-углеродной связи, отклонение величины теплового эффекта от теоретического значения обусловлено следующими факторами.

В молекуле мономера угол между заместителями А и В составляет 120° .



При полимеризации образуется тетраэдрический атом углерода, что приводит к сближению данных заместителей. Возникающие стерические затруднения снижают энергию диссоциации одинарной $C-C$ связи на величину

$E_{\text{ст}}$, уменьшая тем самым тепловой эффект полимеризации. Так, например, для изобутилена величина теплового эффекта составляет 54,5 кДж/моль (табл. 1).

Ряд мономеров, например стирол и акрилонитрил, характеризуется избыточной энергией сопряжения $E_{\text{с}}$. При полимеризации эта избыточная энергия теряется, что приводит к снижению теплового эффекта реакции. Так, для стирола эта величина равняется 75,8 кДж/моль (табл. 1).

Наибольшее снижение теплового эффекта наблюдается в случаях, когда имеют место оба указанных эффекта, например при полимеризации α -метилстирола. Для этого мономера характерно чрезвычайно низкое значение данного параметра (33,5 кДж/моль) (табл. 1).

С учетом вышеизложенного выражение (2) для оценки теплового эффекта полимеризации записывают в виде

$$Q = (2E_{\text{од}} - E_{\text{ст}}) - (E_{\text{дв}} + E_{\text{с}}). \quad (3)$$

В некоторых случаях взаимодействие заместителей и $\text{C}=\text{C}$ связи приводит к уменьшению плотности электронов на двойной связи и снижению энергии ее диссоциации. В результате наблюдается увеличение теплового эффекта полимеризации, например для тетрафторэтилена (172 кДж/моль), винилиденфторида (147 кДж/моль), винилхлорида (130 кДж/моль) (табл. 1).

Таблица 1

Величины теплового эффекта полимеризации Q некоторых мономеров по двойной $\text{C}=\text{C}$ связи

Мономер	Q , кДж/моль	Мономер	Q , кДж/моль
Этилен	94,3	Винилиденфторид	147,0
Ацетилен	75,8	Тетрафторэтилен	172,0
Изобутилен	54,5	Стирол	75,8
Винилхлорид	130,0	α -Метилстирол	33,5
Винилиденхлорид	101,0	Метилакрилат	78,8

При полимеризации мономеров с раскрытием двойной связи углерод-гетероатом (например, $\text{C}=\text{O}$ связи) закономерности изменения теплового эффекта те же, но его абсолютные величины меньше (табл. 2).

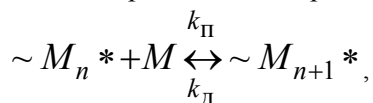
Таблица 2

Величины теплового эффекта полимеризации Q некоторых мономеров по двойной $\text{C}=\text{O}$ связи

Мономер	Q , кДж/моль	Мономер	Q , кДж/моль
CH_2O	69,9	CF_3CHO	64,5
CH_2CHO	46,1	CCl_3CHO	68,7

При полимеризации с раскрытием цикла природа связей не меняется. Тепловой эффект реакции определяется напряженностью цикла, т. е. разностью внутренних энергий цикла и линейной структуры, которая зависит от его размеров. Напряженность малых трех- и четырехчленных циклов максимальна, что приводит к высоким величинам теплового эффекта при их полимеризации. Увеличение размера цикла до шестичленного приводит к резкому снижению теплоты полимеризации практически до нуля. При увеличении размера цикла до девятичленного тепловой эффект полимеризации повышается и достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение размера циклов до двенадцатичленных и более сопровождается снижением теплового эффекта полимеризации.

Обратимость полимеризации описывают в терминах полимеризационно-деполимеризационного равновесия:



где k_p — кинетическая константа цепной полимеризации, элементарный акт которой включает присоединения молекулы мономера к концу цепи; k_d — кинетическая константа цепной деполимеризации, для которой элементарным актом является отщепление мономерного звена от конца полимерной цепи с регенерацией молекулы мономера.

Кинетическим условием установления равновесия является равенство скоростей полимеризации и деполимеризации. Отсюда при достаточно большой молекулярной массе полимера получаем для константы равновесия $K_{\text{рав}}$:

$$K_{\text{рав}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]_{\text{рав}}}, \quad (4)$$

где $[M]_{\text{рав}}$ — равновесная концентрация мономера, т. е. концентрация мономера, соответствующая установлению равновесия.

Из выражения (4) следует, что при данной температуре полимеризация идет лишь при концентрации мономера, превышающей равновесную. Исчерпание мономера в ходе полимеризации означает снижение его концентрации в полимеризационной системе, и при достижении $[M]_{\text{рав}}$ полимеризация прекращается вследствие установления равновесия. Очевидно, что чем выше величина $[M]_{\text{рав}}$, тем ниже выход полимера.

Величина равновесной концентрации мономера определяется только термодинамическими характеристиками системы и не зависит от конкретного механизма процесса. Для некоторых мономеров величины равновесной концентрации приведены в таблице 3.

Таблица 3

Величины равновесной концентрации для полимеризации некоторых мономеров при 25°C

Мономер	$[M]_{\text{рав}},$ моль/л	Мономер	$[M]_{\text{рав}},$ моль/л
Стирол	10^{-6}	Винилацетат	10^{-9}
α -Метилстирол	2,2	Метилметакрилат	10^{-3}

Рассмотрим закономерности полимеризационно-деполимеризационного равновесия с иной точки зрения. Очевидно, что условием самопроизвольного протекания полимеризации является отрицательное изменение энергии Гиббса (выражение (1)). Как было отмечено выше, в большинстве случаев при полимеризации $\Delta S < 0$ и $\Delta H < 0$. По мере увеличения температуры ΔG увеличивается, и при достижении определенной температуры в системе устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$). Данная критическая температура носит название «верхняя предельная температура полимеризации» $T_{\text{пр}}^{\text{В}}$.

Следовательно, полимеризация термодинамически «разрешена» лишь при $T < T_{\text{пр}}^{\text{В}}$, а при $T > T_{\text{пр}}^{\text{В}}$ равновесие смещено в сторону деполимеризации. Для мономеров (мет)акрилового и винилового рядов выполняется следующая корреляция: чем выше теплота полимеризации, тем выше верхняя критическая температура полимеризации. Величины верхней предельной температуры полимеризации для некоторых мономеров приведены в таблице 4.

Если при полимеризации $\Delta S > 0$ и $\Delta H > 0$ (например, для серы и селена), ΔG увеличивается по мере снижения температуры. В результате полимеризационно-деполимеризационное равновесие устанавливается при нижней предельной температуре полимеризации $T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$. Для таких систем полимеризация протекает при $T > T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$, а при $T < T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$ идет деполимеризация.

Таблица 4

Верхние предельные температуры полимеризации некоторых мономеров

Мономер	$T_{\text{пр}}^{\text{В}}, ^\circ\text{C}$	Мономер	$T_{\text{пр}}^{\text{В}}, ^\circ\text{C}$
Этилен	351	Тетрафторэтилен	1097
Формальдегид	119	Стирол	397
Изобутилен	175	α -Метилстирол	67
Пропилен	237	Метилметакрилат	197

Изменение изобарно-изотермического потенциала полимеризации связано с константой полимеризационно-деполимеризационного равновесия уравнением

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{\text{рав}},$$

где ΔG^0 — разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях.

При равновесии $\Delta G = 0$ и $\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{рав}}$. С учетом выражения (4) получаем

$$\Delta G^0 = RT \ln [M]_{\text{рав}}$$

или

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln [M]_{\text{рав}}.$$

Отсюда следует, что

$$T_{\text{рав}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_{\text{рав}}} \quad (5a)$$

или

$$[M]_{\text{рав}} = \exp \left(\frac{\Delta H^0}{RT_{\text{рав}}} - \frac{\Delta S^0}{R} \right). \quad (5б)$$

Из уравнений (5) вытекает следующая взаимосвязь между параметрами $T_{\text{рав}}$ и $[M]_{\text{рав}}$. При данной температуре полимеризационный процесс приходит в равновесие при достижении равновесной концентрации мономера. Для данной концентрации мономера существует температура, при которой в системе устанавливается равновесие.

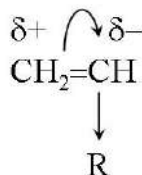
Из уравнений (5) также следует, что характер изменения $[M]_{\text{рав}}$ с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. При $\Delta H^0 < 0$ равновесная концентрация мономера увеличивается с ростом температуры. При $\Delta H^0 > 0$ наблюдается противоположный эффект.

Полимеризация анионная —

разновидность ионной полимеризации, цепной процесс синтеза полимеров, в котором активными центрами на концах растущих макромолекул являются анионы.

В анионную полимеризацию вступают *мономеры*:

- 1) с электроноакцепторными заместителями R у двойной $C=C$ связи, например нитроэтилен, (мет)акрилонитрил, стирол, (мет)акрилаты и пр. Эффект заместителя сводится к перераспределению электронной плотности двойной связи, как показано на схеме;
- 2) карбонилсодержащие соединения по связи $C=O$, в первую очередь формальдегид;
- 3) гетероциклические соединения с раскрытием цикла – оксиды олефинов, лактоны и лактамы.

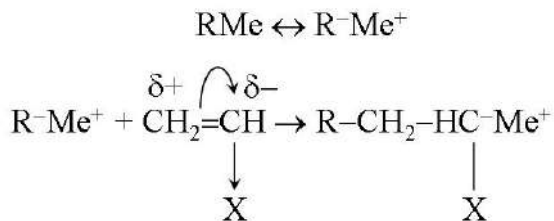


Анионная полимеризация включает элементарные стадии инициирования и роста цепи.

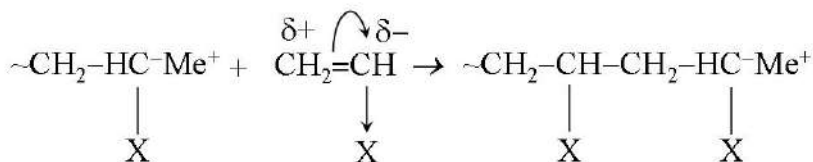
Как и в катионной полимеризации, инициаторы анионной полимеризации часто обозначаются взаимозаменяемым термином – «катализаторы».

Инициаторами (катализаторами) анионной полимеризации служат электронодонорные соединения. К первой группе инициаторов относят металлалкилы, алкоксиды и амиды щелочных металлов. Типичным представителем этой группы является бутиллитий. Вторая группа включает щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке.

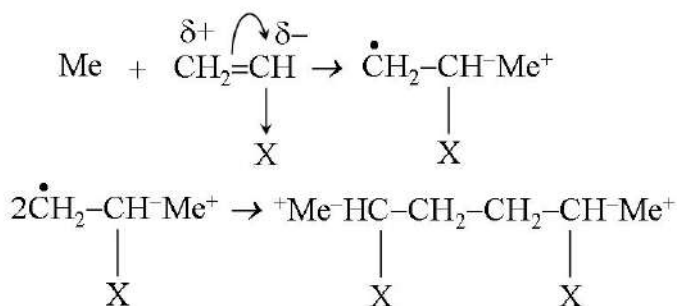
Механизм инициирования анионной полимеризации под действием металлалкила может быть представлен следующим образом:



Последующий рост цепи идет путем последовательного присоединения молекул мономера к макроаниону:



При использовании в качестве катализаторов щелочных металлов инициирование протекает по механизму переноса электрона от металла на молекулу мономера. В результате образуются анион-радикалы, последующая рекомбинация которых приводит к образованию дианионов. Таким образом появляются активные частицы, у которых реакционноспособны оба конца:



Для анионной полимеризации вероятность реакций ограничения роста цепи чрезвычайно мала. Даже после исчерпания всего мономера в реакционной массе сохраняются активные карбанионы – «живые цепи», число которых в идеальном случае равно числу молекул катализатора.

В простейшем варианте скорость полимеризации на «живых цепях» V_p описывают следующим соотношением:

$$V_p = k_p [M][I_0],$$

где $[M]$ и $[I_0]$ – концентрации мономера и начальная концентрация инициатора соответственно; k_p – кинетическая константа скорости процесса.

Приведенные соображения позволяют оценить среднечисловую степень полимеризации:

$$\bar{P}_n = nq \frac{[M_0]}{[I_0]},$$

где q – степень превращения или конверсия; n – число активных концов в карбанионе ($n = 1$ или $n = 2$); $[M_0]$ – начальная концентрация мономера.

Когда скорость инициирования намного превышает скорость роста цепей ($k_{\text{ин}} \gg k_p$), все макромолекулы начинают расти практически одновременно, что определяет получение полимеров с чрезвычайно узким молекулярно-массовым распределением, не превышающим 1,1 (см. *Молекулярно-массовые характеристики полимеров*).

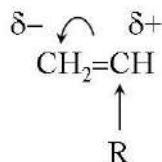
Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, заметно зависит от природы растворителя, возрастая с увеличением его полярности.

Полимеризация катионная –

разновидность ионной полимеризации, цепной процесс синтеза полимеров, в котором активными центрами на концах растущих макромолекул являются катионы.

В катионную полимеризацию вступают *мономеры*:

- 1) с электронодонорными заместителями у двойной C=C связи, например, изобутилен, α -метилстирол, диены, винилалкиловые эфиры и прочие. Эффект заместителя сводится к перераспределению электронной плотности двойной связи, как показано на схеме;
- 2) карбонилсодержащие соединения по связи C=O, в первую очередь формальдегид;
- 3) гетероциклические соединения с раскрытием цикла – циклические оксиды, лактоны и лактамы. Активность этих мономеров повышается с увеличением напряженности цикла.

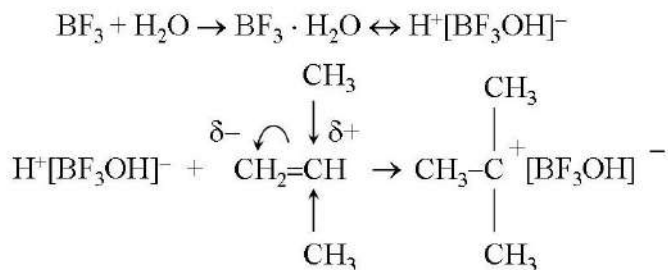


Катионная полимеризация включает следующие элементарные стадии: **иницирование, рост цепи, ограничение роста цепи.**

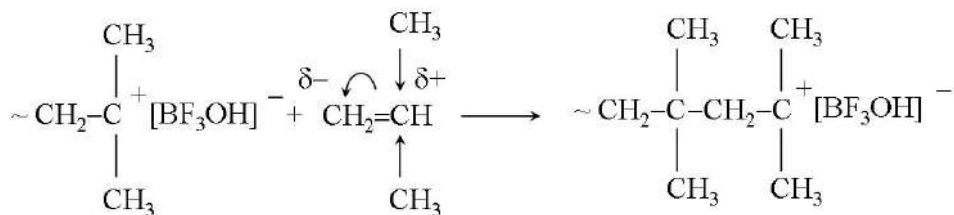
Иницирование катионной полимеризации основано на превращении небольшой доли молекул мономера в активные катионы карбония с соответствующим противоионом (ионная пара). В катионной полимеризации инициаторы часто обозначают взаимозаменяемым термином – «катализаторы».

Инициаторами (катализаторами) катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения – протонные (H_2SO_4 , HClO_4 и пр.) и апротонные кислоты (кислоты Льюиса, например BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlBr_3 , FeCl_3 и прочие). Для иницирования катионной полимеризации кислотами Льюиса требуется введение в систему сокатализаторов – воды, спиртов, эфиров и других соединений, образующих комплексы с данными катализаторами.

В качестве примера ниже приведена схема иницирования катионной полимеризации изобутилена трифторидом бора с сокатализатором – водой:



Рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к макрокатиону:

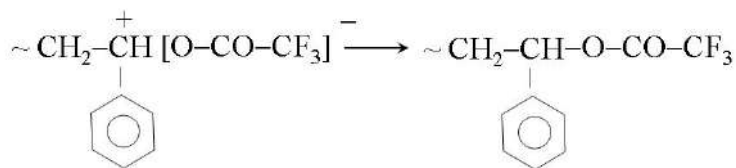


Ограничение роста цепи в реакциях цепной полимеризации включает два механизма:

- 1) обрыв, при котором гибнут и *материальная*, и *кинетическая* цепи;
- 2) передача, при которой гибнет только материальная цепь.

Для катионной полимеризации механизм реакции ограничения роста цепи специфичен для конкретной пары «мономер – катализатор».

Например, в случае полимеризации стирола с использованием в качестве катализатора трифторуксусной кислоты обрыв цепи возможен за счет перехода ионной связи «поликатион – противоион» в ковалентную:



В системе «изобутилен – BF_3 » ограничение роста цепи происходит в основном за счет переноса протона от макрокатиона к противоиону с регенерацией активной частицы $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, способной реинициировать полимеризацию.

Общей закономерностью стадии ограничения роста цепи в катионной полимеризации является мономолекулярный характер реакции.

Кинетика катионной полимеризации для каждой конкретной системы обладает рядом специфических особенностей, поэтому выделим здесь лишь наиболее общие кинетические закономерности процесса.

Запишем следующие выражения для скоростей элементарных стадий:

иницирование $V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{I}]$ (1)

рост цепи $V_{\text{р}} = k_{\text{р}} [\sim \text{M}_n^+] [\text{M}]$ (2)

ограничение роста цепи $V_{\text{о}} = k_{\text{о}} [\sim \text{M}_n^+]$, (3)

где $[\text{I}]$, $[\text{M}]$ и $[\sim \text{M}_n^+]$ – концентрации инициатора, мономера и макрокатионов соответственно; $k_{\text{ин}}$, $k_{\text{р}}$ и $k_{\text{о}}$ – кинетические константы соответствующих реакций.

Концентрацию макрокатионов $[\sim \text{M}_n^+]$, которую экспериментально невозможно определить прямыми методами, исключают из уравнения (2), используя *принцип квазистационарности*. Согласно этому принципу концентрация макрокатионов в полимеризационной системе постоянна, т. е.

$$\frac{d[\sim \text{M}_n^+]}{dt} = 0.$$

Это достигается, когда скорость образования макрокатионов на стадии инициирования равна скорости их исчезновения на стадии ограничения роста цепей:

$$V_{\text{ин}} = V_o$$

или

$$k_{\text{ин}}[I] = k_o[\sim M_n^+]$$

Выразив отсюда концентрацию макрорадикалов $[\sim M_n^+]$ и подставив полученное выражение в выражение (2), получаем для скорости катионной полимеризации:

$$V_p = \frac{k_{\text{ин}}k_p}{k_o}[M][I] \quad (4)$$

Полученное уравнение свидетельствует, что в катионной полимеризации порядок скорости реакции и по мономеру, и по инициатору равен единице.

Приведенные выше кинетические выкладки позволяют также оценить среднечисловую *степень полимеризации* или *длину материальной цепи*:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p}{k_o}[M] \quad (5)$$

или для обратной величины:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_o}{k_p[M]}$$

Сопоставление выражений (4) и (5) свидетельствует, что скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрации мономера и инициатора, а молекулярная масса полимера определяется только концентрацией мономера.

Из уравнения (4) следует, что эффективная кинетическая константа скорости катионной полимеризации равна $k = k_p \frac{k_{\text{ин}}}{k_o}$. Тогда эффективная (суммарная) энергия активации процесса равна $E = E_p + E_{\text{ин}} - E_o$. Энергия активации реакции ограничения роста цепи нередко превышает сумму $E_p + E_{\text{ин}}$, в результате чего эффективная энергия активации катионной полимеризации отрицательна. В связи с этим при понижении температуры и скорости процесса, и молекулярная масса полимера возрастают.

Влияние среды на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера сводится к стабилизации активных центров и изменению их реакционной способности. Последний фактор определяется в основном полярностью и сольватирующей способностью растворителя.

Обычно при увеличении полярности среды скорость полимеризации и молекулярная масса полимера увеличиваются. Например, при катионной полимеризации в системе «стирол – SnCl_4 – растворитель» скорость реакции возрастает в 100 раз, а молекулярная масса – в 5 раз при замене бензола (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,3$) на нитробензол ($\epsilon = 36$).

В ряде случаев специфическая сольватация активного центра заметно снижает его реакционную способность вплоть до полного подавления полимеризации. Например, *o*-нитротолуол и этанол характеризуются близкими величинами диэлектрической проницаемости, однако в среде этанола катионная полимеризация не протекает.

Полимеризация радикальная – цепной процесс синтеза полимеров, в котором активными центрами на концах растущих макромолекул являются радикалы.

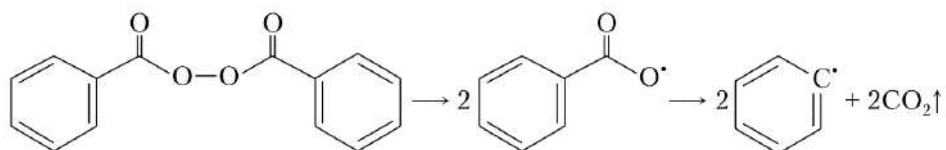
В радикальную полимеризацию вступают *мономеры* с кратной $\text{C}=\text{C}$ связью или с поляризованной кратной связью $\text{C}=\text{гетероатом}$. К ним относятся этилен, винилхлорид, vinylацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, (мет)акрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др. Виниленовые мономеры ($\text{XHC}=\text{CHX}$) за исключением винилефторида в радикальную полимеризацию не вступают вследствие стерических затруднений.

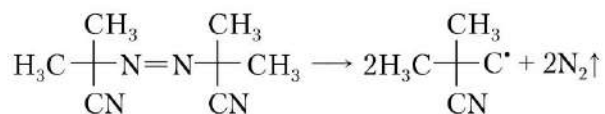
1. Элементарные стадии радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация включает **иницирование, рост, обрыв и передачу цепи**.

Иницирование радикальной полимеризации включает превращение небольшой доли молекул мономера в активные радикальные частицы под действием специальных агентов (инициаторов), а также под действием излучения высоких энергий (радиационно-химическое иницирование) или света (фотохимическое иницирование). Наиболее распространены следующие методы иницирования.

Термический гомолитический распад инициаторов, к которым относятся различные типы перекисей – алкилперекиси (перекись *трет*-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), ацилперекиси (перекись бензоила) и азосоединения (2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (ДАК)). Для двух последних соединений термоактивированные реакции распада лабильных связей приведены ниже.





Такие инициаторы не обладают селективным действием по отношению к мономерам, поэтому их выбор обусловлен температурой, при которой в каждом конкретном случае достигается требуемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, ДАК применяют при 50–70°C, перекись бензоила – при 80–95°C, а перекись *трет*-бутила – при 120–140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии диссоциации распадающейся связи и колеблется в пределах 105–175 кДж/моль.

Окислительно-восстановительное инициирование, которое позволяет осуществлять полимеризации в водной или органической среде при комнатной температуре. Примером окислительно-восстановительных инициаторов служит реактив Фентона – перекись водорода и соли двухвалентного железа. Реакция данных реагентов протекает по схеме



обеспечивая генерацию в системе активных радикальных частиц HO^\bullet .

К недостаткам окислительно-восстановительного инициирования относят низкую *эффективность инициирования*.

Фотохимическое инициирование протекает под действием УФ-света. В этом случае радикал может возникнуть как в системе, содержащей чистый мономер, так и при фотолитической диссоциации инициатора или в системе, содержащей фотосенсибилизатор, например бензофенон. В этом случае скорость инициирования пропорциональна количеству поглощенного света. Основное преимущество этого способа инициирования связано с тем, что процесс полимеризации можно вести при комнатной температуре.

Радиационно-химическое инициирование под действием излучения высокой энергии вызывает радикальную полимеризацию при температуре выше 0°C, а при пониженных температурах чаще происходит ионная полимеризация. К достоинствам этого метода относят легкость регулирования мощности дозы и времени полимеризации, а также чистоту образующегося полимера.

Энергия активации фото- и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенность данных способов инициирования заключается в возможности мгновенного включения и выключения облучающего излучения.

Иницирование включает два элементарных акта:

– генерирование радикалов R^\bullet из инициатора I



– взаимодействие радикала R^\bullet с мономером M

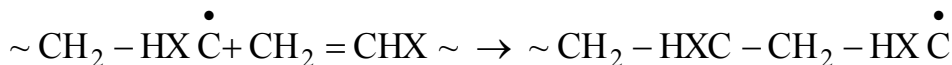


Лимитирующей стадией является реакция гомолитического распада (1а), в связи с чем скорость инициирования записывают как

$$V_{\text{ин}} = 2fk_{\text{ин}}[\text{I}], \quad (2)$$

где $k_{\text{ин}}$ — кинетическая константа реакции (1а); $[\text{I}]$ — концентрация инициатора; f — эффективность инициирования, учитывающая расход части радикалов R^\bullet , образующихся по реакции (1а) при протекании различных побочных реакций и равная отношению числа радикалов, участвовавших в реакции (1б), к числу радикалов, образовавшихся по реакции (1а).

Рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к макрорадикалам, например:



или в общем случае:



Скорость роста выражают как

$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{pi} [\sim \text{M}_n^\bullet] [\text{M}], \quad (4)$$

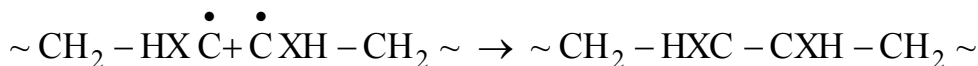
где k_{pi} — кинетическая константа присоединения мономера к радикалу со степенью полимеризации n ; $[\sim \text{M}_n^\bullet]$ — концентрация радикалов со степенью полимеризации n ; $[\text{M}]$ — концентрация мономера.

Считая, что для макрорадикалов с большой молекулярной массой k_{pi} не зависит от степени полимеризации, упрощаем выражение (4):

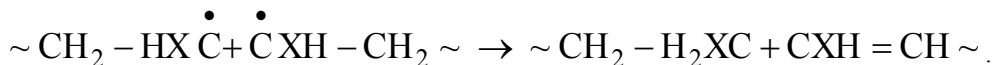
$$V_p = k_p [\sim \text{M}_n^\bullet] [\text{M}], \quad (5)$$

где k_p — эффективная кинетическая константа роста цепи.

Обрыв цепи при радикальной полимеризации протекает в основном при взаимодействии двух растущих радикалов $\sim \text{CH}_2 - \text{HX} \dot{\text{C}}$ (бимолекулярный обрыв) в результате их рекомбинации:



или диспропорционирования:



В ряде случаев наблюдается мономолекулярный обрыв макрорадикала на молекулах примесей, ингибиторов и стенках сосуда, а также обрыв на молекулах инициатора.

В реакциях обрыва цепи участвуют макрорадикалы разной длины, поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной степени полимеризации, что обуславливает полидисперсность конечного продукта (см. *Молекулярно-массовые характеристики полимеров*).

Обрыв цепи приводит к гибели как *кинетической*, так и *материальной цепи*.

Скорость бимолекулярного обрыва описывают следующим выражением:

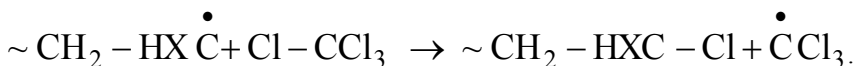
$$V_o = k_o [\sim M_n^\bullet]^2, \quad (6)$$

где k_o — эффективная кинетическая константа обрыва цепи.

Передача цепи заключается в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от молекулы какого-либо компонента полимеризационной системы (агент передачи цепи) и насыщения валентности активной концевой группы с образованием «мертвой» макромолекулы, т. е. гибели материальной цепи. При этом активный центр, возникающий на агенте передачи цепи, инициирует дальнейшую полимеризацию, обеспечивая тем самым дальнейший рост кинетической цепи.

Различают следующие варианты передачи цепи:

передача на растворитель, например на CCl_4 :



Способность растворителя участвовать в передаче цепи характеризуют константой передачи на растворитель:

$$C_S = k_S / k_p,$$

где k_S — кинетическая константа передачи цепи на растворитель; k_p — кинетическая константа роста цепи.

Подобные реакции передачи цепи широко используют при синтезе полимеров для регулирования их молекулярных масс. Для уменьшения молекулярной массы конечного полимера обычно применяют регуляторы —

передатчики цепи со значениями $C_S > 10^{-3}$;

передача на мономер, склонность к которой характеризуют константой самопередачи:

$$C_M = k_M / k_p,$$

где k_M — кинетическая константа передачи на мономер.

Для большинства виниловых и (мет)акриловых мономеров значения этого параметра лежат в пределах 10^{-4} – 10^{-6} ;

передача на полимер заключается в отрыве макрорадикалом лабильного атома или атомной группы от какого-либо мономерного звена в пределах растущей или «мертвой» полимерной цепи. Возникший радикал на скелетной цепи инициирует полимеризацию, в результате чего получают *разветвленные полимеры*.

Количественно этот механизм передачи характеризуют константой передачи на полимер:

$$C_{\Pi} = \frac{k_{\Pi}}{k_p},$$

где k_{Π} — кинетическая константа передачи на полимер.

Принимая во внимание только передачу на мономер и растворитель, запишем выражение для суммарной скорости этой стадии радикальной полимеризации:

$$\Sigma V_{\Pi} = (k_M[M] + k_S[S]) [\sim M_n^{\bullet}]. \quad (7)$$

2. Кинетика радикальной полимеризации

Кинетические закономерности цепной радикальной полимеризации определяются скоростями соответствующих элементарных стадий процесса – выражения (2), (5)–(7).

Общая скорость процесса равна скорости исчезновения мономера и идентична скорости роста цепей:

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p [\sim M_n^{\bullet}] [M]. \quad (8)$$

В такой записи выражение для скорости радикальной полимеризации непригодно для описания реакции, так как содержит величину концентрации макрорадикалов $[\sim M_n^{\bullet}]$, которую невозможно определить экспериментально. Для того чтобы исключить данный член из выражения (8), используют *принцип квазистационарности*, согласно которому концентрацию радикалов

принимают постоянной: $\frac{d[\sim M_n^{\bullet}]}{dt} = 0$. Это достигается при условии, что скорость образования радикалов равна скорости их исчезновения, т. е.

$$V_{\text{ин}} = V_o$$

или

$$2fk_{\text{ин}}[I] = k_o [\sim M_n^{\bullet}]^2. \quad (9)$$

Отметим, что в радикальной полимеризации это условие обычно выполняется уже через несколько секунд после начала реакции.

Комбинация выражений (8) и (9) приводит к следующему выражению для скорости радикальной полимеризации:

$$V_p = k_p \sqrt{\frac{2fk_{ин}[I]}{k_o}} [M]. \quad (10)$$

Таким образом, при бимолекулярном обрыве цепей порядок скорости радикального полимеризационного процесса по мономеру – «1», а по инициатору – «0,5».

Напомним, что при выводе уравнения (10) использованы следующие допущения:

- 1) степень полимеризации много больше единицы;
- 2) кинетические константы элементарных стадий не зависят от степени полимеризации макрорадикалов (принцип Флори);
- 3) изменение концентрации макрорадикалов во времени равно нулю (принцип квазистационарности).

Выведенные кинетические закономерности и уравнения справедливы для радикальной полимеризации при небольших степенях превращения, не превышающих 10–15%. При больших конверсиях наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резкому уменьшению вероятности бимолекулярного обрыва. В результате эффективная константа скорости обрыва резко уменьшается, концентрация радикалов в системе возрастает, что приводит к заметному увеличению скорости полимеризации. Следствием этого явление, которое носит название «гель-эффект», является резкое повышение молекулярной массы полимера и уширение его молекулярно-массового распределения.

Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва, проявляются, начиная с очень малых степеней превращения.

Из уравнения (10) следует, что эффективная кинетическая константа

скорости полимеризации равна $k = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_o}}$.

Тогда эффективная (суммарная) энергия активации процесса равна

$$E = E_p + \frac{1}{2}E_{ин} - \frac{1}{2}E_o.$$

Для термического распада инициатора энергия активации инициирования составляет 105–175 кДж/моль, реакции роста цепи – 10–40 кДж/моль, обрыва – 0–6 кДж/моль, и эффективная энергия активации радикальной полимеризации положительна.

С ростом температуры скорость полимеризации возрастает в первую очередь за счет возрастания скорости инициирования. Это ведет к возрастанию концентрации радикалов в системе и, как следствие, к квадратичному увеличению скорости обрыва (уравнение (6)), что определяет снижение молекулярной массы конечного продукта. Иными словами, повышение температуры приводит к увеличению скорости радикальной полимеризации и уменьшению молекулярной массы конечного полимера.

Отметим, что для фото- и радиационно-химического инициирования энергия активации близка к нулю.

Из кинетических данных также рассчитывают длины кинетической и материальной цепей.

Кинетическая цепь, ν – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся радикал до его гибели при обрыве цепи,

$$\nu = \frac{V_p}{V_o}.$$

Подставив в это отношение выражения для скоростей роста и обрыва цепи (выражения (5) и (6) соответственно), в квазистационарных условиях получим

$$\nu = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{2fk_o k_{ин}[I]}}. \quad (11)$$

Материальная цепь – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся радикал до его гибели при обрыве и передаче цепи. Длина материальной цепи представляет собой *степень полимеризации* полимера:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + \sum V_{п}}, \quad (12)$$

где $\sum V_{п} = (k_M[M] + k_S[S]) [\sim M_n^\bullet]$ – суммарная скорость передачи на мономер и растворитель.

Распишем выражение (12) для величины, обратной \bar{P}_n .

Для этого:

- 1) учтем, что обрыв цепи протекает по механизмам диспропорционирования и рекомбинации макрорадикалов. При этом при рекомбинации происходит статистическое удваивание \bar{P}_n . Поэтому перед членом, соответствующим обрыву цепи по механизму рекомбинации, необходимо ввести множитель $\frac{1}{2}$;
- 2) примем, что доля макрорадикалов, гибнущих при диспропорционировании, равна λ . Тогда доля макрорадикалов, обрыв которых идет по механизму рекомбинации, составляет $(1-\lambda)$;
- 3) применим принцип квазистационарности.

В результате получаем выражение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)\sqrt{k_o k_{ин}[I]}}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}. \quad (13)$$

Выражение (13) связывает среднечисловую степень полимеризации с кинетическими константами элементарных стадий процесса, концентрациями инициатора, мономера и агента передачи цепи, а также константами передачи на мономер и растворитель.

Отсюда следует, что степень полимеризации:

- прямо пропорциональна концентрации мономера

$$\bar{P}_n \sim [M];$$

- обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора

$$\bar{P}_n \sim \sqrt{1/[I]}.$$

При отсутствии посторонних агентов передачи цепи максимально достижимая степень полимеризации для данного полимера определяется константой самопередачи:

$$\bar{P}_n \sim 1/C_M.$$

Полимерное состояние вещества –

особая форма существования химических соединений, которая в основных физических и химических проявлениях качественно отличается от низкомолекулярных веществ.

Для полимерного состояния характерны следующие особенности:

- 1) независимость основных физических свойств веществ и материалов от молекулярной массы;
- 2) способность к большим обратимым деформациям (*высокоэластичность*);
- 3) *ориентация* за счет параллельной укладки выпрямленных *макромолекул*;
- 4) высокая *ударная прочность*;
- 5) аномально высокая вязкость разбавленных растворов при концентрациях не выше 1 масс. %;
- 6) протекание специфических химических реакций *сшивания*, *деструкции* и *деполимеризации*.

Полимерные материалы –

класс современных материалов, основным компонентом которых являются полимеры.

С древнейших времен наряду с металлами и камнем человечество использует природные полимерные материалы, такие как хлопок, шерсть, шелк и древесина. Отметим, что такая градация материалов сохранилась и до наших дней. Современное материаловедение базируется на трех классах химических веществ: керамика, металлы и полимеры. С середины XX в. и по настоящее время все большее значение приобретают *композиты*, сочетающие указанные классы веществ.

Согласно общепринятым представлениям материалы подразделяют на конструкционные и функциональные.

Основное требование к конструкционным материалам – наличие комплекса физико-механических свойств, включающего заданные значения модуля упругости, прочности, пластичности, твердости и т. д. Функциональные материалы, кроме необходимых деформационно-прочностных характеристик, должны обладать разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, например сорбционными и оптическими, электропроводностью, фото- и магниточувствительностью и т. п.

По принципу целевого использования полимерные материалы делят на следующие основные классы: *каучуки, пластики, волокна, смеси полимеров и композиты*. Ниже приведен сравнительный анализ механических свойств полимерных материалов, кварца и металлов (табл. 1).

Таблица 1

Основные механические параметры различных материалов

Материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность, ГПа	Удельная прочность, (ГПа×см ³)/г
Сталь	200÷250	2÷4	0,25÷0,5
Алюминий	≈ 70	≈ 2	≈ 0,7
Кварц	80÷100	≤ 3,5	≤ 1,2
Газ	10 ⁻⁴		
Полимеры:			
каучуки	(2÷3) × 10 ⁻⁴		
пластики	15÷20	≤ 1,0	≤ 0,8
волокна	≤ 200	≤ 4,5	≤ 3÷3,5
Полиэтилен:			
каучук	≈ 2,5 × 10 ⁻⁴		
пластик	8÷12	0,6÷0,8	0,6÷0,8
волокно	≤ 170	≤ 3,0	≤ 2,8÷3,0

Хорошо видно, что величины модуля упругости и прочности пластиков и волокон сопоставимы с таковыми для кварца и металлов, а модуль упругости каучуков по порядку величины сравним с модулем упругости газов. Таким образом, полимерные материалы охватывают практически весь диапазон упругих и прочностных характеристик.

Важным инженерным параметром является удельная прочность, т. е. прочность, нормированная на плотность материала. Необходимость учета этого параметра диктуется следующими соображениями.

В условиях эксплуатации изделие испытывает нагрузки, вызванные его собственным весом. Это особенно актуально для крупномасштабных и длинномерных конструкций, таких как несущие балки, пролеты, тросы и т. д. В этом случае снизить или полностью исключить риск разрушения под действием собственного веса можно, лишь уменьшая плотность (удельный вес) материала. Плотность полимеров лежит в пределах 0,95–1,45 г/см³, что в несколько раз меньше плотности неорганических материалов. В результате этого удельная прочность полимеров намного выше, чем у металлов (табл. 1).

Перспективы развития полимерных материалов определяют увеличение прочности до 10 ГПа, модуля упругости – до 450 ГПа и удельной прочности – до 6,5 (ГПа×см³)/г.

Отметим, что на базе одного полимера можно получить весь спектр полимерных материалов. Так, например, на основе полиэтилена возможно производство каучуков, пластиков и волокон (табл. 1).

К основным достоинствам полимерных материалов следует отнести коррозионную стойкость, стойкость к агрессивным средам, атмосферным и радиационным воздействиям, а также низкую теплопроводность. Недостатки промышленных полимерных материалов связаны в первую очередь с их низкой термостойкостью (от 100 до 400°C). Кроме этого, для многих полимерных материалов затруднены процессы утилизации и повторного использования.

До 1980-х гг. полимеры рассматривали главным образом как основу для производства конструкционных материалов с уникальным комплексом физико-механических свойств, недостижимым при использовании низкомолекулярных химических соединений. В последние два десятилетия XX в. полимеры стали применять и как функциональные материалы в медицине, свето- и электротехнике, электронике, энергетике и т. д. На рубеже XX–XXI вв. была сформулирована концепция «умных» материалов (*англ.* – smart materials), способных обратимо менять свое поведение при изменении внешних условий, например температуры и влажности среды или при воздействии механического, электрического, магнитного и других полей. Отсюда вытекают два основных направления использования «умных» материалов: в качестве сенсоров, чувствительных к какому-либо внешнему воздействию, и в качестве актуаторов, совершающих строго определенные действия при подаче контролирующего сигнала.

Спектр современных «умных» материалов довольно широк. К ним относят пьезоэлектрики, которые при деформации индуцируют электрический заряд на поверхности изделия (прямой пьезоэффект) или, наоборот, деформируются под действием внешнего электрического поля (обратный пьезоэффект); сплавы с памятью формы; магнито- и электрореологические жидкости и пр.

Главенствующую роль в развитии этого перспективного научного и технического направления играют полимеры. Практически неограниченный

набор конформаций, доступных для макромолекул вследствие их цепной природы, открывает широкие возможности для направленного регулирования механических и функциональных свойств конечного материала.

В настоящее время функциональные и «умные» полимерные материалы используют практически во всех областях техники. В качестве примеров приведем *электропроводящие полимерные материалы, жидкокристаллические полимеры* и полимерные гели.

Появление в конце XX в. нового поколения методов исследования (электронная микроскопия высокого разрешения, зондовая сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и т. д.) сделало возможным изучение малых ансамблей атомов и молекул. В результате были сформулированы представления о том, что поведение и свойства таких малых ассоциатов коренным образом отличаются от поведения и свойств как индивидуальных частиц, так и макроскопических систем, образующих фазу. Исходя из размерности указанных ассоциатов (десятые доли нанометра – сотни нанометров), эти структурные элементы получили название «наноструктуры», а соответствующий раздел химии – «нанохимия».

Согласно устоявшейся терминологии, для обозначения наноструктурных образований используют два понятия – «наночастица» и «нанореактор».

Первое из них просто указывает на то, что данная структурная единица по размеру является нанометрическим объектом. Второе же определяет функцию наночастицы, т. е. комбинацию физических и химических свойств, специфических для наноразмерных структур. Отметим, что нанореакторами могут служить и пустоты нанометрового размера в пористых материалах.

В последнее десятилетие сложились четкие представления о строении и функционировании наноструктур в металлических и неорганических системах. Обсудим особенности наноструктур в полимерных телах и материалах на их основе.

Основу *полимерного состояния вещества* – макромолекулу – отличает ярко выраженная структурная организация. Мономерные звенья, связанные в единую цепную конструкцию, формируют статистический сегмент, длина которого для гибкоцепных полимеров составляет единицы нанометров. Совокупность сегментов формирует макромолекулу.

Вследствие взаимного вращения химических связей основной цепи относительно друг друга макромолекула способна принимать широкий набор *конформаций*, например конформацию макромолекулярного клубка. Размеры клубка гибкоцепного полимера, оцениваемые как среднеквадратичный радиус инерции или среднеквадратичное расстояние между концами цепи, лежат в пределах от нескольких десятков до ста нанометров.

В твердом полимерном теле происходит формирование надмолекулярных структур – кластеров в случае аморфных полимеров и кристаллитов для кристаллизующихся полимеров.

Согласно экспериментальным оценкам, размер кластеров в аморфных полимерах составляет величину порядка десятка нанометров. Тот же порядок

величины (10–20 нм) характерен для толщин ламелярных кристаллитов в кристаллических полимерах.

Таким образом, структура полимерного вещества представляет собой сложную иерархию структурных уровней нанометрического масштаба. В связи с этим полимеры трактуют как естественные наноструктурированные системы или как естественные нанообъекты.

Использование полимеров в современной нанотехнологии развивается по нескольким направлениям.

Полимеры могут быть использованы как инертные матрицы для стабилизации неорганических, керамических и металлических нанодисперсий с целью предотвращения агрегации наночастиц и сохранения уникальных свойств, присущих наносостоянию указанных химических соединений.

За последние два десятилетия появилась масса работ, результаты которых свидетельствуют, что наночастицы могут служить эффективными модификаторами комплекса свойств полимеров. При этом для достижения требуемого эффекта необходимо вводить в материал чрезвычайно малые количества наномодификатора. Так, модификация полиметилметакрилата углеродными нанотрубками (0,04 масс. %) приводит к увеличению ударной прочности полимера в 1,8 раза. Аналогичная тенденция наблюдается при модификации полимеров наночастицами аэросила, талька, SiO_2 , каолина и т. п.

Процесс введения в полимер наномодификаторов на стадии синтеза или переработки осложнен слипанием и агрегацией наночастиц, что в значительной мере снижает эффективность модификатора. Один из вариантов решения этой проблемы связан с поверхностной модификацией неорганических наночастиц путем прививки на их поверхность полимерного нанослоя. Такая обработка позволяет улучшить стабильность нанодисперсий, а также совместимость модификатора с полимерной матрицей. В другом варианте синтез наночастиц проводят непосредственно в полимерной матрице. Примером такого подхода служит формирование наночастиц SiO_2 в полипропилене путем гидролиза предварительно введенного в полимер тетраалкоксисилана. Развитие данного направления обеспечивает возможность производства полимер-неорганических гибридных нанокомпозитов.

Формирование в полимере нанореакторных зон возможно и путем физической модификации материала. Здесь одним из наиболее эффективных методов является вытяжка волокон или пленок в соответствующих жидких средах – крейзинг. В результате наряду с ориентацией полимера в нем возникает система дискретных или взаимопроникающих пор с размерами от 1 до 15 нм. Общая пористость материала достигает 60%, а удельная поверхность пор – 100 м²/г. Такие пористые полимерные материалы используют как высокоэффективные сорбенты, нанопористые фильтры, мембраны и субстраты, дышащие и водонепроницаемые пленки и т. д.

Крейзинг позволяет вводить в поры полимерного материала низкомолекулярные целевые добавки (красители, антипирены, репелленты, биологически и физиологически активные вещества и пр.), а также их

комбинации. Очевидно, что вследствие физического размера пор указанные ингредиенты диспергированы в конечном материале до наноразмеров.

Введение в пористую структуру различного рода прекурсоров (например, соли и оксиды металлов) определяет возможность проведения химических реакций непосредственно в наноразмерных зонах пористого материала для создания в конечном итоге металл-полимерных нанокомпозитов. Если ввести в поры данного полимера какой-либо мономер, то его последующая полимеризация приводит к формированию полимер-полимерных композиций с дисперсией компонентов на нанометрическом уровне.

Таким образом, полимеры и материалы на их основе представляют собой естественные наноструктурированные объекты, в которых тип, характер и размеры наноструктур можно варьировать в широких пределах как на стадии синтеза, так и на стадии переработки полимера, а также путем физической и физико-химической модификации конечного материала.

В настоящее время полимеры являются неотъемлемым компонентом широкого круга перспективных нанокомпозитов и гибридных наноматериалов. Дальнейшие разработки научно-технологических принципов нанохимии и нанотехнологии открывают неограниченные возможности расширения областей практического применения полимерных систем.

Полимеры –

высокомолекулярные соединения, построенные путем многократного повторения атомных групп, соединенных химическими связями в макромолекулы.

Химическую структуру макромолекулы описывают как n повторений составных звеньев – (составное звено) $_n$. Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение полимера, называется *повторяющимся* звеном. Наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы *мономера* (исходного соединения) при *полимеризации*, называется *мономерным* звеном.

Например, для полиэтилена, который получают полимеризацией этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ за счет раскрытия двойной связи, повторяющимся звеном является $-\text{CH}_2-$ группа, а мономерным звеном $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ группа. Соответственно, структурную формулу полиэтилена можно представить как $(-\text{CH}_2-)_{2n}$ или как $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Для многих полимеров, например для полипропилена, который получают полимеризацией пропилена $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, повторяющееся и мономерное звенья совпадают $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$.

Количество мономерных звеньев в макромолекуле носит название «*степень полимеризации*».

Согласно определению ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии, *англ.* International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), «полимер – это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся

многократным повторением одного или более типов составных звеньев, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев». Иными словами, для *полимерного состояния вещества* характерна независимость основных физических характеристик от молекулярной массы.

Полимеры аморфизованные –

кристаллизующиеся полимеры, полученные в аморфном фазовом состоянии путем быстрого охлаждения расплава до температур, много меньших температуры стеклования (закалка) (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Аморфизованные полимеры существуют в аморфном фазовом состоянии при температурах, не превышающих *температуру стеклования*. При нагревании до температуры стеклования и выше полимер кристаллизуется за счет термической активации сегментальной подвижности.

Полимеры аморфные –

полимеры, находящиеся в аморфном фазовом состоянии, для которого характерен ближний порядок в расположении сегментов макромолекул.

Размер областей ближнего порядка сопоставим с размером сегментов гибкоцепных полимеров и лежит в пределах десятка нанометров.

Физическую структуру аморфных полимеров обсуждают с позиций флуктуационной сетки, узлами которой являются зацепления макромолекул, а также упорядоченные кластеры (λ -структуры), построенные из сегментов макромолекул в складчатой, выпрямленной или глобулярной конформации (см. *Структура полимеров*).

Линейные аморфные полимеры существуют в трех физических состояниях – *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*, разделенных температурами стеклования T_c и текучести T_t .

С молекулярно-кинетических позиций в стеклообразном состоянии при $T < T_c$ в аморфных полимерах «заморожена» подвижность как сегментов, так и макромолекулярных клубков. При $T = T_c$ происходит термическая активация сегментальной подвижности. Как результат механический отклик аморфного полимера в высокоэластическом состоянии при $T_c < T < T_t$ определяется деформацией макромолекулярных клубков за счет поступательных перемещений составляющих их кинетических сегментов. При этом подвижность самих макромолекулярных клубков в данных условиях «заморожена». При $T = T_t$ происходит термическая активация подвижности макромолекулярных клубков, и в вязкотекучем состоянии при $T > T_t$

развивается деформация течения за счет поступательных перемещений клубков относительно друг друга.

Сшивание полимера приводит к полному вырождению вязкотекучего состояния, и высокоэластическое состояние наблюдается вплоть до температуры термического разложения полимера.

Полимеры гетероцепные —

полимеры, основная цепь которых построена из двух или более типов атомов или химических элементов.

В зависимости от природы функциональной группы, повторяющейся в основной цепи, различают полиамиды, простые и сложные полиэфиры, полиуретаны, поликарбонаты, полисульфиды, полисульфоны, полинитрилы и полимочевины. В зависимости от природы гетероатома, входящего в состав основной цепи, гетероцепные полимеры делят на кислород-, азот-, серосодержащие и др.

Полимеры гомоцепные —

полимеры, основная цепь которых включает только один тип атомов или один химический элемент.

Среди гомоцепных полимеров наиболее распространены *органические* карбоцепные полимеры, основная цепь которых построена из атомов углерода. К карбоцепным полимерам относятся полиолефины, диеновые полимеры, ароматические углеводороды, (мет)акрилаты, виниловые, виниленовые и винилиденовые полимеры.

В зависимости от природы бокового заместителя органические гомоцепные полимеры делят на спирты и их производные (поливиниловый спирт, полиметилвиниловый эфир), кислоты и их эфиры (полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полиметилметакрилат и т. д.), альдегиды и кетоны (полиакролеин) и галогенпроизводные (1,4-полихлоропрен, поливинилхлорид, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и т. д.).

Неорганическими гомоцепными полимерами являются полисиланы, пластическая сера и селен, полимеры на основе германия и олова.

Полимеры гребнеобразные —

полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом мономерном звене.

Типичными представителями гребнеобразных полимеров являются эфиры акриловой и метакриловой кислот, у которых в качестве эфирной группы используют производные спиртов, содержащие 5–25 метиленовых

групп, например полиоктил- и полилаурилметакрилат. Данный тип полимеров часто относят к *разветвленным полимерам*.

Полимеры искусственные —

полимеры, полученные химической модификацией природных, например триацетат целлюлозы и нитроцеллюлоза.

Полимеры линейные —

полимеры, основная цепь которых состоит из мономерных звеньев, соединенных между собой в линейную конструкцию. К ним относятся ряд природных полимеров (целлюлоза, натуральный каучук, гуттаперча, некоторые белки и др.) и подавляющее большинство синтетических полимеров.

Полимеры неорганические —

полимеры, основная цепь которых построена из неорганических элементов, — полисиланы, пластическая сера и селен, полимеры на основе германия и олова.

Полимеры органические —

полимеры, основная цепь которых построена из органических элементов — углерода, азота и кислорода. К ним относятся полиолефины, диеновые полимеры, ароматические углеводороды, (мет)акрилаты, виниловые, виниленовые и винилиденовые полимеры, полиуретаны, поликарбонаты, алифатические и ароматические полиамиды, полинитрилы, простые и сложные полиэфиры и полимочевины.

Полимеры природные —

полимеры, образующиеся в растительных и животных организмах, например натуральный каучук и гуттаперча, целлюлоза, крахмал, белки и нуклеиновые кислоты.

Полимеры разветвленные —

полимеры, основная цепь которых содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких мономерных звеньев до размеров, сопоставимых с длиной основной цепи.

Предельным случаем подобных полимеров являются звездообразные полимеры, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. Типичным примером разветвленных полимеров является полиэтилен высокого давления (полиэтилен низкой плотности),

содержащий до 25–30 ответвлений на 1000 мономерных звеньев. В последние годы широкое применение в медицине, быту и технике находят гиперразветвленные полимеры и дендримеры, синтезируемые из полифункциональных мономеров.

Полимеры синтетические —

полимеры, полученные химическим синтезом из мономеров или химической модификацией синтетических полимеров.

Полимеры сшитые (сетчатые, пространственные) —

полимеры, состоящие из макромолекул, образующих пространственную сетку.

Сшитые полимеры подразделяют на густо- и редкосшитые, существенно различающиеся по своим свойствам. Типичными примерами последних являются вулканизированные каучуки, которые служат основой для шинной и резинотехнической промышленности. К густосшитым системам относят, например, реактопласты на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол.

К сшитым иногда также относят лестничные полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене, например, циклизованный полиизопрен.

Полимеры элементоорганические —

полимеры, основная цепь которых, кроме органических элементов (углерода, азота и кислорода), содержит другие элементы. К ним относят полиалюмоксаны, полисилоксаны, полититаноксаны.

Полиморфизм —

способность вещества кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от температурно-временных режимов и методов кристаллизации, внешних механических воздействий и т. п.

Полиприсоединение —

механизм ступенчатого синтеза полимеров, при котором рост цепи происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп мономеров и n -меров за счет переноса атомов и атомных групп без выделения низкомолекулярных продуктов (см. *Синтез полимеров*).

Примерами реакций полиприсоединения могут служить синтез полиуретанов и полимочевин. По кинетическим закономерностям реакции полиприсоединения сходны с реакциями *поликонденсации*.

Полиэлектролиты –

полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к электролитической диссоциации.

При диссоциации макромолекулы полиэлектролитов распадаются на макроионы и низкомолекулярные противоионы. Как и низкомолекулярные электролиты, по степени диссоциации полиэлектролиты подразделяют на слабые, в которых диссоциации подвергается лишь часть ионогенных звеньев, и сильные, которые диссоциируют практически полностью.

По типу образующихся при диссоциации продуктов полиэлектролиты классифицируют как:

- 1) **поликислоты** – полиэлектролиты, которые диссоциируют с образованием отрицательно заряженного полианиона и ионов H^+ (H_3O^+). К слабым поликислотам относятся полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полиглутаминовая кислота, а к сильным – поливинилсульфоновая и полистиролсульфоновая кислоты;
- 2) **полиоснования** – полиэлектролиты, способные принимать протон, образуя при этом положительно заряженные поликатионы. К полиоснованиям относятся различные замещенные амины. Первичные, вторичные и третичные полиамины, например поливиниламин, поли-4-винилпиридин, полиэтиленмин, полилизин, ведут себя как слабые полиоснования. Аминосоединения, содержащие в основной цепи или боковой группе четвертичный атом азота и гидроксид-противоионы, относятся к сильным полиоснованиям;
- 3) **полисоли** – полиэлектролиты, которые диссоциируют на поликатионы или полианионы и низкомолекулярные противоионы, отличные от ионов H_3O^+ и OH^- . К ним относятся нейтрализованные низкомолекулярными щелочами поликислоты, например полиакрилат натрия, а также нейтрализованные кислотами полиоснования, например поливиниламмоний хлорид. Все полисоли являются сильными полиэлектролитами;
- 4) **полиамфолиты** – полиэлектролиты, которые могут как отщеплять, так и принимать H^+ в водном растворе. Полиамфолиты представляют собой сополимеры, состоящие из кислотных и основных звеньев. Примером природных полиамфолитов служат белки, а синтетических – статистический сополимер метакриловой кислоты и 4-винилпиридина.

Полиэлектролиты широко применяются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов коллоидных дисперсий, например при очистке и осветлении отработанных и мутных вод; для стабилизации коллоидов, в частности эмульсий и пен; для сорбции и удержания воды; для структурирования почв и грунтов с целью борьбы с водной и ветровой эрозией.

Они находят применение при производстве волокон и бумаги, используются в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Подобные ионогенные полимеры могут служить носителями ферментов и лекарственных веществ; их также используют в качестве искусственных антигенов, стимулирующих защитную реакцию живого организма на биологически чуждые элементы (иммунный ответ организма). Широкое применение находят сетчатые (ковалентно сшитые) полиэлектролиты – *иониты* (ионообменные смолы).

В полиэлектролитах диссоциирующие группы связаны в единую цепь, поэтому они сочетают свойства как полимеров, так и низкомолекулярных электролитов. Например, макромолекулы полиэлектролитов, как и любых полимеров, обладают гибкостью и характеризуются широким набором конформационных изомеров. Растворы полиэлектролитов, как и любые растворы высокомолекулярных соединений, имеют высокую вязкость и в то же время хорошо проводят электрический ток как растворы низкомолекулярных электролитов. Одновременно поведение полиэлектролитов характеризуется рядом физико-химических особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Эти особенности определяются величиной заряда на макромолекуле и наличием в растворе противоионов. На эти параметры можно влиять, вводя в раствор посторонний низкомолекулярный электролит (соль), например NaCl. Поэтому при рассмотрении свойств полиэлектролитов выделяют два режима: бессолевой (вода и полиэлектролит) и солевой (вода, полиэлектролит и низкомолекулярный электролит).

Ниже приведена схема распределения противоионов внутри и в окрестности заряженного макромолекулярного клубка в разбавленном растворе полиэлектролита. Из-за огромного суммарного заряда макромолекулы полиэлектролита (10^2 – 10^4 элементарных зарядов) полное разделение макроиона и противоионов в растворе невозможно, так как требует чрезвычайно большой энергии для совершения работы против сил электростатического притяжения. В результате значительная часть противоионов прочно связана с макроионом и не может быть отделена от него даже в электрическом поле. Такие противоионы перемещаются вместе с клубком и носят название связанных (или сконденсированных) противоионов.

Доля связанных низкомолекулярных ионов определяется химической природой полиэлектролита и плотностью заряда на макромолекуле, но практически не зависит от молекулярной массы полимера. Очевидно, что связывание обусловлено электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, но может также дополняться и более специфическими взаимодействиями, например донорно-акцепторными.



Связанные и несвязанные противоионы находятся в состоянии динамического равновесия. Очевидно, что наличие несвязанных противоионов должно вносить существенный вклад в физико-химическое поведение растворов полиэлектролитов, в первую очередь в осмотические процессы.

1. Осмотическое давление раствора полиэлектролита

Осмотическое давление – это давление на полупроницаемую мембрану в условиях одностороннего массопереноса растворителя (осмос) в ячейку с раствором (см. *Осмотическое давление раствора*).

В случае **бессолевого водного раствора полиэлектролита** ячейка с раствором содержит макроионы и противоионы, причем несвязанные противоионы, как и молекулы воды, могут свободно проходить через мембрану. Однако этого не происходит, так как перенос противоионов в ячейку с растворителем приводил бы к нарушению электронейтральности раствора. Поэтому несвязанные противоионы практически не проходят через мембрану и остаются в ячейке с полиэлектролитом.

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление раствора π выражается как

$$\pi = \nu RT, \quad (1)$$

где ν – общая молярная концентрация всех частиц (макроионов и противоионов) в растворе.

Если концентрация макромолекул ν_P , степень полимеризации полиэлектролита P и полимер содержит ионогенные группы в каждом звене, то молярная концентрация диссоциирующих групп равна

$$\nu_m = P\nu_P,$$

а молярная концентрация несвязанных противоионов – $\alpha\Phi\nu_m$, где α – степень диссоциации полиэлектролита; Φ – доля несвязанных противоионов в растворе.

Тогда

$$\nu = \nu_P + \alpha\Phi\nu_m.$$

Запишем данное выражение следующим образом:

$$v = v_p + \alpha\Phi v_m = \frac{v_m}{P} + \alpha\Phi v_m = v_m \left(\frac{1}{P} + \alpha\Phi \right).$$

Так как для полимеров $P \sim 10^2 - 10^4$, можно считать, что $1/P \rightarrow 0$. В то же время величина $\alpha\Phi \approx 0,3 - 0,6 \approx \text{const}$. Ее постоянство обусловлено антибатным характером изменения величин α и Φ : чем выше степень диссоциации (т. е. плотность заряда на макромолекуле), тем больше доля связанных противоионов и меньше величина Φ .

Следовательно, для осмотического давления бессолевого раствора полиэлектrolита имеем

$$\pi = vRT = RTv_m \left(\frac{1}{P} + \alpha\Phi \right) \cong RT\alpha\Phi v_m.$$

Такая запись закона Вант-Гоффа свидетельствует, что осмотическое давление бессолевого раствора полиэлектrolита полностью обусловлено осмотическим давлением несвязанных противоионов. Поэтому, в отличие от осмометрии недиссоциирующих полимеров (см. *Уравнение состояния раствора полимера*), в данном случае ни молекулярную массу, ни термодинамическое качество растворителя для макромолекул полиэлектrolита в оценить невозможно.

В случае **солевого водного раствора полиэлектrolита** ячейка с раствором содержит макроионы, противоионы и ионы низкомолекулярной соли, которые могут проходить через мембрану в ячейку с растворителем, не нарушая при этом электронейтральность раствора в каждой из ячеек.

Пусть после установления термодинамического равновесия в системе мольная концентрация соли в ячейке с полиэлектrolитом будет равна v_S , а в ячейке с растворителем – v'_S , причем $v'_S > v_S$. Данное неравенство означает, что полиэлектrolит вытесняет низкомолекулярную соль из ячейки, занятой его макромолекулами.

Явление неравномерного распределения низкомолекулярных ионов соли между двумя ячейками, разделенными полупроницаемой мембраной, в присутствии полиэлектrolита носит название «эффект Доннана», который

количественно выражается отношением Доннана $r_D = \frac{v'_S}{v_S} > 1$. Отношение

Доннана тем больше, чем больше средний заряд макроиона и чем меньше концентрация низкомолекулярного электrolита.

Эффект Доннана возникает, когда полиэлектrolит отделен от остального раствора определенной границей, непроницаемой для макромолекул и проницаемой для малых молекул и ионов. Этот эффект универсален и наблюдается не только в условиях осмометрии. Ярким примером проявления

эффекта Доннана является функционирование биологической клетки, которая содержит сравнительно большие количества полиэлектролитов (до 10 масс. % сухого вещества), преимущественно полиамфолитов. Концентрация звеньев полиэлектролита в клетке на порядок выше, чем концентрация окружающих клетку низкомолекулярных ионов. Из-за эффекта Доннана малые ионы практически не проникают внутрь клетки, что является важной составляющей механизма поддержания постоянства ее солевого состава.

Эффект Доннана наблюдается и при отделении раствора, содержащего макроионы, от раствора без макроионов, например при седиментации, диффузии, электрофорезе и др. Доннановское распределение ионов следует учитывать при интерпретации результатов подобных экспериментов. Чтобы исключить эффект Доннана, эксперимент проводят в присутствии избытка низкомолекулярного электролита.

Для солевого раствора полиэлектролита закон Вант-Гоффа (выражение (1)) может быть записан, как и для недиссоциирующих полимеров, в форме вириального ряда или *уравнения состояния раствора полимера*:

$$\frac{\pi}{C} = RT \left[\frac{1}{M_n} + A_2 C \right], \quad (2)$$

где C – концентрация полимера, г/л; M_n – среднечисловая молекулярная масса полимера;

$$A_2 = \frac{1}{4v_S} \left(\frac{\bar{Z}^2}{M_n^2} \right) = \frac{\rho^2}{4v_S} \quad - \text{второй вириальный коэффициент (характеристика}$$

термодинамического качества растворителя); $\rho = \frac{\bar{Z}}{M_n}$ – плотность заряда макромолекулы полиэлектролита; \bar{Z} – средний заряд макроиона.

Выражение (2) свидетельствует о положительном отклонении поведения растворов полиэлектролитов от поведения *идеального раствора*, так как второй вириальный коэффициент A_2 всегда больше нуля. Это обусловлено увеличением энтропии системы вследствие высвобождения большого количества противоионов при диссоциации. Степень отклонения от идеальности возрастает с увеличением плотности заряда полиэлектролита и уменьшается с увеличением концентрации низкомолекулярной соли в растворе.

2. Ионизационное равновесие в бессолевых растворах полиэлектролитов

В общем случае диссоциацию электролита описывают параметром $pK = -\log K$, где K – константа диссоциации.

Для низкомолекулярного электролита pK является истинной константой, не зависящей от степени диссоциации α (рис.1, кривая 1).

Диссоциация электролита, например кислоты, наблюдается, когда образовавшийся протон H^+ преодолевает электростатическое притяжение противоположно заряженной кислотной группы и уходит в объем раствора.

В случае слабой поликислоты первый диссоциирующий протон преодолевает притяжение одной ионизованной кислотной группы и его константа диссоциации равна K_0 . Вследствие цепного строения поликислоты второй уходящий протон должен преодолеть электростатическое притяжение уже двух отрицательно заряженных групп, и поэтому его константа диссоциации K_2 будет меньше – $K_2 < K_0$. Третий диссоциирующий протон должен преодолевать притяжение уже трех отрицательно заряженных кислотных групп ($K_3 < K_2 < K_0$) и т. д. Диссоциация каждой последующей группы все более и более затруднена, константа ее диссоциации все меньше и меньше, следовательно, величина pK возрастает по мере увеличения степени диссоциации (рис. 1, кривая 2). Поэтому при любых значениях степени диссоциации полиэлектролит является более слабым электролитом по сравнению с его низкомолекулярным аналогом.

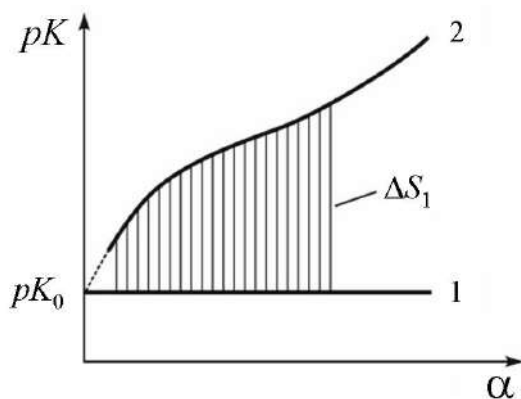


Рис. 1. Зависимость величины pK от степени диссоциации α для слабой низкомолекулярной кислоты (1) и слабой поликислоты (2)

Таким образом, для полиэлектролитов pK является не истинной, а эффективной величиной – $pK_{\text{эф}}$. Экстраполяция зависимости pK от α к нулевому значению степени диссоциации позволяет получить величину характеристической pK или pK_0 (рис. 1):

$$pK_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} pK_{\text{эф}}(\alpha).$$

Величина pK_0 описывает диссоциацию первой ионогенной группы и соответствует гипотетической диссоциации макромолекулы в отсутствии электростатических взаимодействий внутри клубка. Величина этого параметра

характеризует предельно достижимую константу диссоциации для данной поликислоты, т. е. ее максимальную силу как полиэлектролита.

Величину $pK_{\text{эф}}$ можно представить как сумму характеристической pK_0 , независимой от α , и ΔpK , которая является возрастающей функцией α :

$$pK_{\text{эф}} = pK_0 + \Delta pK(\alpha).$$

Первый член данного выражения (pK_0) описывает гипотетическую диссоциацию полимерных звеньев в отсутствие их электростатического влияния друг на друга, а второй – $\Delta pK(\alpha)$ – содержит информацию об электростатических взаимодействиях в полимерном клубке.

Изменение свободной энергии диссоциации полиэлектролита $\Delta G_{\text{дисс}}^0(\alpha_i)$ может быть представлено как

$$\Delta G_{\text{дисс}}^0(\alpha_i) = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i),$$
 где $\Delta G_{\text{ион}}^0 = 2,3RTpK_0$ – изменение свободной энергии ионизации отдельного звена, не зависящее от α , а $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i)$ – изменение свободной энергии, обусловленной работой против сил электростатического поля при пространственном разделении макроиона с зарядом Z_i и образовавшегося противоиона (электростатическая составляющая свободной энергии).

Наличие слагаемого $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i)$ присуще только полиэлектролитам и не характерно для низкомолекулярных электролитов.

Немаловажной характеристикой диссоциации полиэлектролита является величина интегральной электростатической составляющей свободной энергии при диссоциации макромолекулы от исходного состояния ($\alpha = 0$) до степени диссоциации α . Этот параметр обозначают как $\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0$ и его значение пропорционально заштрихованной площади ΔS_1 (рис. 1):

$$\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0 = 2,3RT\Delta S_1 P,$$

где P – степень полимеризации.

Профиль зависимости pK от α отражает конформационные перестройки макромолекулы полиэлектролита при увеличении ее заряда. В ряде случаев такой конформационный переход удается зафиксировать и определить его термодинамические характеристики.

Примером такой ситуации является процесс диссоциации поликислот, способных к образованию вторичных структур.

Под вторичной структурой понимают конформацию макромолекулы, отличную от статистического клубка и стабилизированную специфическими взаимодействиями между звеньями макроцепи.

Вторичной структурой в водном растворе обладает, например, полиметакриловая кислота. Гидрофобные взаимодействия боковых метильных групп приводят к сворачиванию полимерной цепи в компактный клубок. Гидрофобные метильные группы «спрятаны» внутри клубка, а гидрофильные карбоксильные группы расположены в наружном слое.

Другим примером поликислоты со вторичной структурой является полиглутаминовая кислота, макромолекулы которой образуют конформацию α -спирали, стабилизированную системой внутримолекулярных водородных связей между группами $-\text{NH}$ и $-\text{C}=\text{O}$. Каждое звено участвует в образовании двух водородных связей, что обеспечивает термодинамическую устойчивость изомера.

Вторичные структуры поликислот устойчивы только в неионизованном или слабоионизованном состоянии. Диссоциация приводит к разрушению вторичной структуры из-за возрастающего электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев и, как результат, к конформационному переходу макромолекулы в состояние статистического клубка.

Разрушение вторичных структур в полиэлектролитах всегда имеет кооперативный (скачкообразный) характер и протекает в узком интервале изменения pH , когда электростатическая энергия отталкивания одноименно заряженных групп превышает энергию стабилизации вторичной структуры.

Кооперативный конформационный переход проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов, для которых образование вторичных структур не наблюдается. Для более глубокого понимания природы этого явления сравним поведение полиметакриловой (ПМАК) и полиакриловой кислот (ПАК) (рис. 2).

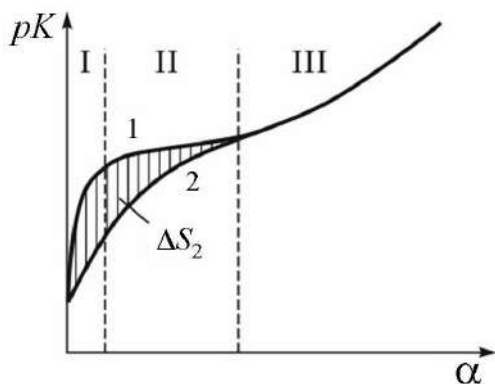


Рис. 2. Зависимость величины pK от степени диссоциации α для полиметакриловой кислоты, обладающей вторичной структурой (1), и полиакриловой кислоты, не обладающей таковой (2), в бессолевом водном растворе

На кривой титрования полиметакриловой кислоты (рис. 2, кривая 1) можно выделить три участка.

На участке I наблюдается резкое увеличение pK , что соответствует ионизации структурированной формы поликислоты. Участок II соответствует разрушению вторичной структуры и переходу ПМАК из компактной конформации в конформацию статистического клубка. Ход зависимости pK от α в этой области определяется тем, что возрастание pK с ростом заряда макромолекулы компенсируется ее разворачиванием и уменьшением линейной плотности заряда. Участок III умеренного подъема кривой отвечает ионизации макромолекул в неструктурированной форме и полностью соответствует таковому для полиакриловой кислоты (рис. 2, кривая 2).

Полное изменение энергии Гиббса, проходящееся на моль звеньев, структурированной ПМАК можно представить как сумму трех составляющих – ионизационной, электростатической и конформационной:

$$\Delta G_{\text{полн}}^0 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0 + \Delta G_{\text{конф}}^0,$$

а неструктурированной ПАК:

$$\Delta G_{\text{полн}}^0 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0.$$

Очевидно, что разность ΔS_2 между площадью под кривой 1 и площадью под кривой 2 (заштрихована на рис. 2) пропорциональна $\Delta G_{\text{конф}}^0$:

$$\Delta G_{\text{конф}}^0 = 2,3RT\Delta S_2.$$

Таким образом, при данной температуре сравнение кривых титрования структурированного и неструктурированного полиэлектролита (рис. 2) позволяет определить величину энергии Гиббса конформационного перехода структурированной формы полимера. Выполнив титрование при различных температурах и оценив для каждой температуры значение $\Delta G_{\text{конф}}^0$, находят изменения энтальпии и энтропии при данном конформационном переходе. Полученные результаты позволяют судить о природе сил, стабилизирующих вторичную структуру полиэлектролита.

3. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полиэлектролитов

Изучение закономерностей вязкого течения растворов полимеров весьма информативно с точки зрения количественных оценок молекулярно-массовых характеристик вещества и размера макромолекул (см. *Растворы полимеров, Вязкость*). Более того, основной гидродинамический параметр раствора – *вязкость* – чрезвычайно чувствителен к изменениям конформации макроцепей. В связи с этим вискозиметрия служит простым экспериментальным методом изучения конформационных перестроек макромолекул.

Согласно уравнению Флори–Фокса, приведенная вязкость разбавленных растворов полимеров пропорциональна отношению объема макромолекулы V_m к ее молекулярной массе M :

$$\eta_{\text{пр}} \sim \frac{kV_m}{M},$$

где k — числовой коэффициент, связанный с формой частиц.

Поскольку молекулярная масса при конформационных переходах не изменяется, можно записать

$$\eta_{\text{пр}} \sim kV_m.$$

Таким образом, изменения в конформационном состоянии макромолекул, приводящие к изменению их объема и формы, четко проявляются в изменении величины приведенной вязкости раствора полимера.

В отличие от неионогенных полимеров, конформационное поведение макромолекул полиэлектролитов более разнообразно, что связано с влиянием диссоциации на размеры и форму макромолекул. Помимо температуры, химической природы полимера и растворителя, на конформации макромолекул полиэлектролитов существенное влияние оказывают рН раствора, степень связывания макроионами противоионов, концентрация полиэлектролита, химическая природа и концентрация низкомолекулярной соли.

Так, например, для бессолевого водного раствора полиакриловой кислоты (ПАК) зависимость приведенной вязкости от рН проходит через максимум (рис. 3а), который имеет место при степени диссоциации $\alpha \sim 0,5$ – $0,8$.

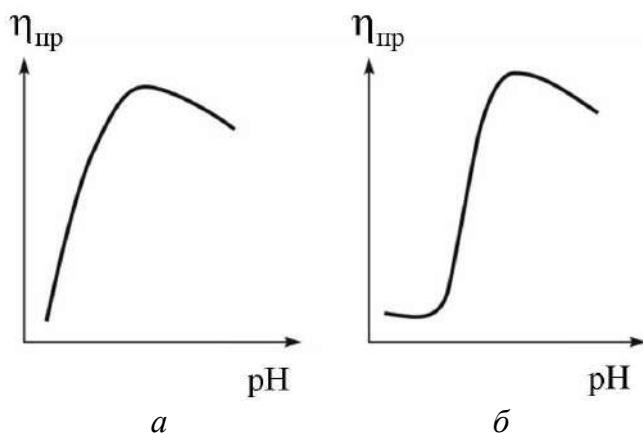


Рис. 3. Зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ от рН бессолевых водных растворов полиакриловой (а) и полиметакриловой кислот (б)

Подобный характер зависимости можно объяснить следующим образом. Макромолекула ПАК находится в растворе в конформации статистического клубка. При добавлении щелочи повышение рН определяет превращение *поликислоты* в *полисоль*, хорошо диссоциирующую в воде. По мере роста рН нейтральные карбоксильные группы замещаются на отрицательно заряженные карбоксилатные. Это закономерно приводит к полиэлектролитному набуханию (разворачиванию) макромолекулярных клубков за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. Очевидно, что рост размеров макромолекулы сопровождается увеличением приведенной вязкости.

Дальнейшее увеличение рН обуславливает рост степени ионизации макромолекул и количества противоионов в растворе. Именно увеличение числа противоионов (или в общем случае увеличение ионной силы раствора) приводит к экранированию зарядов на цепи, уменьшению эффективного заряда макромолекулы и ослаблению электростатического отталкивания внутри клубка. Эти факторы определяют компактизацию (сворачивание) макроцепи и, как результат, снижение приведенной вязкости раствора.

Зависимость $\eta_{пр}$ от рН для полиметакриловой кислоты (ПМАК) аналогична таковой для полиакриловой, но имеет начальный горизонтальный участок в области низких рН (рис. 3б). Этот участок соответствует участку I кривой титрования этой поликислоты (рис. 2, кривая 1) и обусловлен образованием в области низких значений рН компактной вторичной структуры ПМАК, описанной выше.

Еще более наглядной выглядит картина конформационных превращений полиглутаминовой кислоты, проявляющаяся в зависимости $\eta_{пр}$ от рН (рис. 4).

При низких значениях рН макромолекулы полиглутаминовой кислоты (ПГК) не диссоциированы и имеют выпрямленную конформацию α -спирали, что определяет высокую приведенную вязкость раствора. Появление заряда на макромолекуле по мере роста рН вызывает разрушение данной конформации и переход в конформацию статистического клубка, что закономерно приводит к падению вязкости раствора. Дальнейшее изменение $\eta_{пр}$ с увеличением рН раствора обусловлено набуханием заряжающихся макромолекулярных клубков ПГК. Этот участок зависимости приведенной вязкости от рН аналогичен таковым для ПАК и ПМАК (рис 3).

Заметим, что ярко выраженная зависимость приведенной вязкости от рН наблюдается также и для слабых полиоснований, макромолекулы которых заряжаются при понижении рН.

Для растворов сильных полиэлектролитов экстремальная зависимость $\eta_{пр}$ от рН не характерна, так как в этом случае макромолекулы максимально заряжены и имеют развернутую форму при любом значении рН.

В режиме солевого раствора ионы низкомолекулярного электролита распределяются в системе крайне неравномерно. Противоположно заряженные (по отношению к макромолекуле) ионы «втягиваются» внутрь клубка, а одноименно заряженные «выталкиваются» из микрообъема, занятого заряженным клубком.

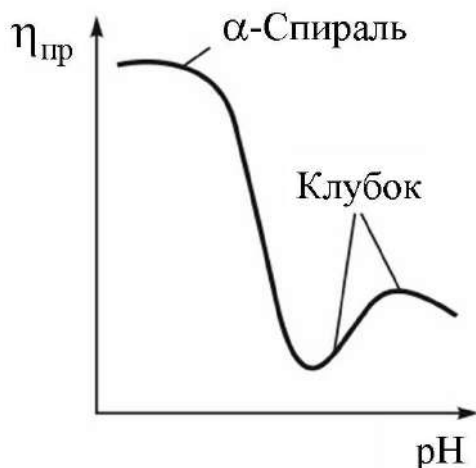


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от рН бессолевого водного раствора полиглутаминовой кислоты

Противоионы низкомолекулярной соли внутри клубка экранируют заряженные группы, уменьшая тем самым эффективный заряд макроиона. В результате клубок принимает более компактную конформацию, что выражается в понижении приведенной вязкости раствора. В случае избытка низкомолекулярной соли конформация клубка близка к его конформации в неионизированном состоянии.

Количественно влияние химической природы и концентрации соли на конформационную изомерию и, как результат, на гидродинамические свойства растворов полиэлектролитов описывают в терминах *ионной силы* раствора.

При постоянной рН увеличение ионной силы раствора полиэлектролита приводит к экранированию заряженных групп, снижению электростатических взаимодействий, компактизации макромолекулярных клубков и уменьшению приведенной вязкости раствора.

При этом ионная сила раствора варьируется:

- 1) изменением концентрации полиэлектролита (бессолевой водный раствор);
- 2) изменением концентрации низкомолекулярной соли (солевой раствор при постоянной концентрации полиэлектролита).

В первом случае (бессолевого водный раствор полиэлектролита) увеличение концентрации полимера сопровождается увеличением ионной силы раствора, в результате чего кривые зависимости приведенной вязкости от pH «сглаживаются» и характерные максимумы становятся менее выраженными (рис. 5).

Изменение собственной ионной силы при изменении концентрации бессолевого раствора полиэлектролита существенно влияет на характер концентрационной зависимости приведенной вязкости раствора. Напомним, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь к своему пределу – характеристической вязкости (см. *Вязкость характеристическая*).

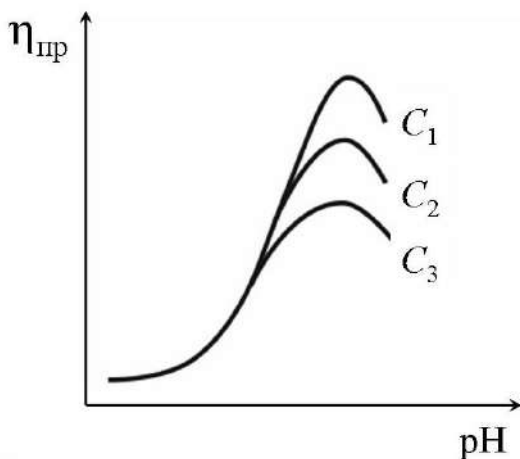
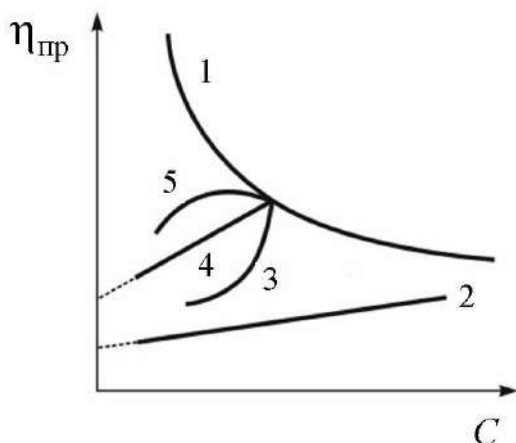


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от pH бессолевых водных растворов полиакриловой кислоты с концентрациями $C_1 < C_2 < C_3$

Бессолевые растворы полиэлектролитов демонстрируют аномальное поведение – их приведенная вязкость нелинейно растет с уменьшением концентрации полимера (рис. 6, кривая 1), что делает невозможным определение характеристической вязкости раствора.

Возрастание приведенной вязкости $\eta_{пр}$ бессолевого водного раствора полиэлектролита при разбавлении вызвано полиэлектролитным набуханием. При разбавлении концентрация несвязанных противоионов в растворе уменьшается. Согласно принципу Ле Шателье, это приводит к выходу части связанных противоионов из клубка в раствор. В результате уменьшается экранирование заряженных групп макроиона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания и набухание клубка. Следует принимать во внимание, что возрастает величина именно приведенной вязкости, которая, как и характеристическая, пропорциональна эффективному объему, занимаемому макроионом в растворе. Удельная вязкость раствора при разбавлении падает.

Полиэлектролитное набухание можно устранить либо добавляя большой избыток низкомолекулярной соли, либо используя неводный растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, в котором диссоциация практически полностью подавлена (например, абсолютный метанол для ПМАК или диоксан для ПАК). В этих случаях соответствующая зависимость (2) на рисунке 6 прямолинейна, что позволяет оценить характеристическую вязкость раствора и молекулярно-массовые параметры полиэлектролита.



**Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от концентрации C для бессолевого (1) и солевых водных растворов полиэлектролита (2–5).
Пояснения в тексте**

Рассмотрим разбавление бессолевого водного раствора полиэлектролита раствором низкомолекулярной соли определенной мольной концентрации. Если ионная сила раствора соли, взятого для разбавления, больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита (избыток низкомолекулярной соли), то зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от концентрации выражается вогнутой кривой (рис. 6, кривая 3). Если же ионная сила раствора соли меньше ионной силы исходного раствора полиэлектролита (недостаток низкомолекулярной соли), наблюдается выпуклая кривая разбавления (рис. 6, кривая 5).

Наиболее интересен режим *изоионного разбавления* при поддержании для каждой концентрации полиэлектролита постоянной ионной силы раствора. В этом случае концентрация компенсирующих противоионов в растворе и в молекулярных клубках при разбавлении не изменяется, размеры клубков остаются постоянными, а полиэлектролит ведет себя как незаряженный полимер – приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера (рис. 6, зависимость 4). Таким образом, в режиме изоионного разбавления метод вискозиметрии можно использовать для определения молекулярно-массовых характеристик полиэлектролита, как и для упомянутых выше систем, поведение которых описывается зависимостью (2) на рисунке 6.

Правило фаз Гиббса –

соотношение, связывающее число компонентов K термодинамически равновесной системы, фаз Φ и термодинамических степеней свободы C , т. е. число независимых термодинамических переменных (температура, концентрация, давление и пр.), которые можно произвольно изменять, не изменяя числа фаз в системе и не нарушая ее равновесия.

В случае конденсированных несжимаемых систем, когда влиянием давления можно пренебречь, правило фаз Гиббса записывают как $C = K - \Phi + 1$.

Для полимерного раствора, т. е. системы «полимер – растворитель», $K = 2$ и $\Phi = 1$. Следовательно, $C = 2$ и степенями свободы являются температура и концентрация.

Графическим выражением правила фаз Гиббса является диаграмма состояния или *фазовая диаграмма*, которая для двухкомпонентных систем «полимер – жидкость» представляет собой кривую растворимости или кривую взаимного смещения компонентов.

Предельная температура полимеризации –

температура, при которой в полимеризационной системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие (см. *Полимеризация*).

Различают верхнюю и нижнюю предельные температуры полимеризации ($T_{\text{пр}}^{\text{В}}$ и $T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$ соответственно).

Первая из них наблюдается для мономеров, при полимеризации которых $\Delta S < 0$ и $\Delta H < 0$. В этом случае полимеризация возможна лишь при $T < T_{\text{пр}}^{\text{В}}$, а при $T > T_{\text{пр}}^{\text{В}}$ выгодна деполимеризация.

Если при полимеризации $\Delta S > 0$ и $\Delta H > 0$, то система характеризуется нижней предельной температурой полимеризации $T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$ и полимеризация протекает при $T > T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$, а при $T < T_{\text{пр}}^{\text{Н}}$ идет деполимеризация.

Принцип квазистационарности –

в полимеризации положение, диктующее постоянство концентрации активных частиц или растущих цепей радикальной и ионной природы.

В кинетике полимеризации принцип квазистационарности используют для того, чтобы исключить из кинетических уравнений концентрацию активных частиц (макрорадикалы и макроионы), которая практически не поддается экспериментальной оценке.

Условием квазистационарности процесса является равенство скорости инициирования $V_{\text{ин}}$ (элементарная стадия полимеризации, на которой появляются активные частицы) и скорости обрыва V_o (элементарная стадия полимеризации, на которой активные частицы гибнут):

$$V_{\text{ин}} = V_o. \quad (1)$$

Для радикальной полимеризации выражение (1) расписывают как

$$2fk_{\text{ин}}[I] = k_o[\sim M_n^\bullet]^2,$$

где $k_{\text{ин}}$ и k_o — кинетические константы инициирования и обрыва соответственно; f — эффективность инициирования; $[I]$ и $[\sim M_n^\bullet]$ — концентрации инициатора и макрорадикалов соответственно.

Это позволяет выразить концентрацию макрорадикалов через экспериментально определяемые параметры:

$$[\sim M_n^\bullet] = \sqrt{\frac{2fk_{\text{ин}}[I]}{k_o}}.$$

Аналогично для катионной полимеризации

$$k_{\text{ин}}[I] = k_o[\sim M_n^+],$$

где $[\sim M_n^+]$ — концентрация макрокатионов.

и

$$[\sim M_n^+] = \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_o}.$$

Природные полимеры —

см. *Полимеры природные*.

Промышленный синтез полимеров —

совокупность научно-технологических принципов, направленных на получение полимеров методами полимеризации и поликонденсации.

1. Промышленные методы полимеризации

1.1. Полимеризация в массе (в блоке) или блочная полимеризация

Состав полимеризационной системы:

мономер, растворимый в мономере инициатор.

Преимущества метода:

- высокая чистота продукта, так как исходная полимеризационная система содержит только мономер и инициатор;
- высокий выход, близкий к 100%;
- прямой способ приготовления не просто материала, а конечного изделия требуемой формы без дополнительной переработки, так как реакция идет до полного исчерпания мономера, а полученный монолит имеет конфигурацию используемой полимеризационной формы;
- высокие молекулярные массы (до 10^6).

Недостатки метода:

- возрастающая по мере протекания реакции вязкость полимеризационной системы (гель-эффект, см. *Полимеризация радикальная*) вплоть до ее полного затвердевания на конечной стадии процесса затрудняет отвод выделяющегося тепла и требует эффективного теплосъема для избежания перегрева полимеризата;
- отмеченные осложнения с теплосъемом определяют ограничения по объему и толщине конечных изделий. Так, толщина листов полиметилметакрилата, полученных полимеризацией в массе, не превышает 50 мм;
- объемная усадка полимеризационной системы (до 25 об.%) требует в ряде случаев (например, при получении листовых изделий) постоянной «подгонки» полимеризационной формы под уменьшающийся объем полимеризата;
- полный технологический цикл включает несколько стадий, различающихся по температурным режимам.

Полимеризацию в массе в основном используют для производства изделий на основе поли(мет)акрилатов и полистирола.

1.2. Полимеризация в растворе

Состав полимеризационной системы:

раствор мономера (не более 20%) в дисперсионной среде (растворитель), инициатор.

Требования к растворителю: отсутствие химического взаимодействия с инициатором, низкие константы передачи.

Два варианта процесса: дисперсионная среда является растворителем и для мономера, и для образующегося полимера («лаковый способ») (1) либо растворяет лишь мономер, но не полимер (2). В последнем случае образующийся полимер выпадает в осадок и должен быть выделен фильтрованием.

Преимущества метода:

эффективный отвод выделяющегося тепла через дисперсионную среду (растворитель).

Недостатки метода:

- дополнительные стадии подготовки раствора, отделения и регенерации растворителя, промывки и сушки полученного полимера;
- низкие молекулярные массы полимера, так как концентрация мономера непрерывно уменьшается по мере протекания процесса и становится чрезвычайно малой на конечной стадии;
- низкий выход.

Полимеризацией в растворе по радикальному механизму получают поливинилацетат, полистирол, политетрафторэтилен и ряд поли(мет)акрилатов, включая полиметилметакрилат, полиакриловую кислоту, полиакриламид и полиакрилонитрил. Используя ионный и координационно-ионный механизмы, производят стереорегулярные образцы 1,4-цис-полиизопрена, полибутадиена и полипропилена, статистический и блок-сополимер бутадиена и стирола и т. д.

1.3. Полимеризация в суспензии (суспензионная полимеризация, бисерная полимеризация)**Состав полимеризационной системы:**

дисперсия мономера с инициатором (частицы размером 0,01–1 мм) в жидкой среде в большинстве случаев в воде. Соотношение мономер/вода обычно находятся в пределах 0,25–0,5.

Приготовленную суспензию стабилизируют добавками водорастворимых полимеров (поливиниловый спирт, желатин, полиакриловая кислота и т. д.), а также твердыми порошками талька, глины, $MgCO_3$, MgO , $Al(OH)_3$ и пр. В процессе полимеризации также применяют интенсивное перемешивание для предотвращения коалесценции частиц.

Преимущества метода:

полимеризацию в каждой частице или капле суспензии можно рассматривать как микроблочную полимеризацию. Малый размер частиц обеспечивает эффективный отвод выделяющегося тепла.

Недостатки метода:

- дополнительные стадии подготовки суспензии, отделения и регенерации дисперсионной среды и стабилизатора, промывки и сушки полученного полимера;
- низкие молекулярные массы полимера.

Конечный продукт получают в виде частиц, напоминающих бисер. Отсюда название «бисерная полимеризация». Размер частиц зависит от природы мономера и стабилизатора, а также от интенсивности перемешивания. Наиболее часто суспензионную полимеризацию используют для получения бисера полистирола.

1.4. Полимеризация в эмульсии (эмульсионная полимеризация)

Состав полимеризационной системы:

- 1) стабилизированные эмульгатором капли мономера размером 1–10 μm (10^{16} частиц в 1 м^3);
- 2) мицеллы эмульгатора размером $\sim 0,01\text{ }\mu\text{m}$ (10^{23} частиц в 1 м^3), содержащие мономер;
- 3) дисперсионная среда – водный насыщенный раствор эмульгатора, мономера и нерастворимого в мономере радикального инициатора.

Механизм эмульсионной полимеризации

Инициирование (обычно окислительно-восстановительного типа) и рост первичных макрорадикалов начинаются в дисперсионной водной среде. В мицеллах и каплях мономера инициирования невозможно, так как инициатор нерастворим в мономере.

По мере роста гидрофобность полимерных цепей увеличивается, что заставляет их диффундировать из дисперсионной водной среды в частицы, содержащие мономер, т. е. в капли и мицеллы. С учетом того, что размер мицелл на 2–3 порядка меньше размера капель мономера, а количество мицелл на 7 порядков больше, суммарная площадь поверхности мицелл превышает суммарную площадь капель мономера на несколько порядков величины. В результате практически все растущие цепи сосредоточены в мицеллах, поскольку вероятность встречи макрорадикала с мицеллой несравнимо выше, чем с каплей мономера.

Рост цепей в мицеллах происходит за счет миграции молекул мономера из дисперсионной среды внутрь мицелл. По мере протекания полимеризации мицеллы превращаются в латексные частицы коллоидного размера, окруженные слоем эмульгатора.

Обеднение дисперсионной среды молекулами мономера (снижение концентрации мономера ниже концентрации насыщенного раствора) вызывает постепенное растворение капель мономера. Таким образом, полимеризация идет путем последовательного транспорта молекул мономера из капель в мицеллы через дисперсионную среду. Иными словами, капли мономера служат своеобразным депо, дозированно поставляющим мономер в локальные зоны реакции – мицеллы.

Параллельно с этим в водной среде происходит инициирование новых макрорадикалов. В том случае, когда новая радикальная частица проникает в уже «занятую» мицеллу, происходит обрыв цепи.

Данный механизм полимеризации делает невозможным обрыв «изолированных» макрорадикалов из разных латексных частиц, что приводит к значительному росту концентрации макрорадикалов по сравнению с другими процессами при прочих равных условиях. Это позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой при скоростях, значительно превышающих скорости полимеризации в блоке и растворе.

Кинетические особенности процесса

Концентрации как мономера, так и инициатора не влияют на скорость полимеризации, которая зависит в основном от количества мицелл или, в свою очередь, от концентрации эмульгатора.

Степень полимеризации (молекулярная масса) определяются средним временем роста макроцепи в мицелле, т. е. средним временем ожидания обрыва, который практически мгновенно происходит при проникновении в мицеллу первичного радикала из дисперсионной среды. Следовательно, степень полимеризации обратно пропорциональна скорости инициирования полимеризации или концентрации инициатора в дисперсионной среде:

$$\bar{P}_n \approx 1/[I],$$

где $[I]$ — концентрация инициатора.

Конечный продукт — латекс с размерами частиц от 0,05 до 0,15 μm .

Преимущества метода:

- легкость отвода выделяющегося тепла;
- непрерывная схема процесса;
- высокие скорости процесса;
- высокие молекулярные массы;
- латексы как конечные продукты процесса находят широкое применение без переработки.

Недостатки метода:

- выделение и очистка полимера, когда латекс не является конечным продуктом;
- загрязнение полимера эмульгатором и другими ингредиентами.

Полимеризацией в эмульсии по радикальному механизму получают поливинилацетат, полистирол, ряд поли(мет)акрилатов, а также их сополимеры с бутадиеном.

Для получения гидрофильных полимеров применяют инверсионную полимеризацию в эмульсии, когда в качестве дисперсионной среды используют растворы эмульгатора и инициатора в углеводородах.

2. Промышленные методы поликонденсации

2.1. Поликонденсация в расплаве — способ проведения процесса, когда образующийся полимер находится в расплавленном состоянии. Температура реакции на 10–20°C превышает температуру плавления или размягчения полимера. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся в реакции низкомолекулярных соединений. Основным промышленный метод линейной поликонденсации.

Преимущества метода:

- сравнительно простая технологическая схема;
- высокий выход полимера;
- высокая чистота продукта;
- возможно непрерывное использование полученного расплава полимера для переработки методами экструзии, литья, формования и т. д.

Недостатки метода:

- круг исходных веществ ограничен только термически устойчивыми мономерами;
- большая длительность и высокие температуры процесса.

2.2. Поликонденсация в растворе

Состав реакционной системы:

мономеры и растворитель.

Варианты реакционных систем включают следующие случаи:

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

Преимущества метода:

- относительно мягкие условия проведения процесса;
- растворитель частично выполняет функцию катализатора реакции;
- значительно облегчен вывод из сферы реакции побочного продукта;
- эффективный отвод выделяющегося тепла;
- возможность непрерывного использования полученных в конечном итоге растворов полимера для изготовления волокон и пленок.

Недостатки метода:

в ряде случаев растворитель может способствовать протеканию нежелательных химических процессов – обменных реакций, дезактивирования и блокирования функциональных групп, внутримолекулярной циклизации.

Наиболее широко этот метод используют для случаев необратимой поликонденсации.

2.3. Поликонденсация на границе раздела фаз – разновидность поликонденсации в растворе, при которой полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз (1) или жидкости и газа (2). Гетерогенный необратимый процесс, скорость которого ограничена скоростью диффузии реагентов. Поликонденсацию на границе раздела фаз совмещают с непрерывным получением волокон и пленок. К недостаткам метода относятся невысокая чистота и неоднородность полученных полимеров.

2.3.1. Поликонденсация на границе раздела двух жидких фаз

В этом варианте обычно используют мономеры с высокой реакционной способностью, так как время контакта реагентов мало, а температура процесса невысока. На выход полимера и его молекулярную массу оказывает существенное влияние последовательность введения реагентов в сферу реакции. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов. При этом молярные концентрации реагентов в зоне реакции должны быть одинаковы. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем выше масса образующегося полимера. Скорость процесса определяется скоростью обновления поверхности раздела фаз. Тип органического растворителя, который обычно подбирают опытным путем, определяет распределение реагентов между фазами, а также скорости основной и побочных реакций.

2.3.2. Поликонденсация на границе раздела «жидкость – газ»

В этом случае один из мономеров растворяют в воде, а другой в смеси с газом-носителем (азот, воздух, пары органических растворителей) пропускают через этот раствор.

Прочность полимеров –

критическая величина напряжения, при которой происходит разрушение материала. Наряду с модулем упругости важнейшая эксплуатационная характеристика материала.

В условиях деформирования, эксплуатации или нагружения разрушение изделия или конструкции происходит при достижении критической величины напряжения. Это критическое напряжение разрушения σ_r соответствует прочности материала, а величина деформации, при которой наблюдается разрушение, называется деформацией разрушения ϵ_r .

Различают хрупкие материалы, разрушающиеся при небольших значениях деформации ϵ_r (несколько процентов), и пластичные, разрушение которых наблюдается на стадии пластической деформации при высоких (десятки-сотни процентов) значениях ϵ_r .

Для полимеров наблюдаются оба типа разрушения. Переход от хрупкого разрушения к пластичному или, иными словами, переход «хрупкость – пластичность» определяется комбинацией факторов, таких как:

- химическая структура полимера;
- *пластификация*;
- *ориентация* материала;
- параметры кристаллической структуры (степень кристалличности, распределение кристаллитов по размерам и дефектности);

- соотношение температуры испытания и *температур хрупкости и стеклования*;
- температурно-скоростные режимы нагружения и т. д.

Учет всех указанных факторов является чрезвычайно сложной, многопараметрической задачей, поэтому рассмотрим лишь наиболее общие особенности разрушения материалов.

Прочность материала определяется энергией взаимодействия между атомами, атомными группами или молекулами, составляющими данное физическое тело. Умножение энергии единичной физической или химической связи на количество связей в поперечном сечении образца даёт величину теоретической прочности материала $\sigma_{\text{теор}}$. Значения теоретической прочности значительно (до порядка величины) превышают практически достигнутые, экспериментальные величины σ_p (табл. 1).

Таблица 1

Теоретическая прочность и прочность промышленных образцов различных материалов

Материал	Теоретическая прочность, ГПа	Прочность промышленных образцов, ГПа
Сталь	46	2,0–4,0
NaCl (кристалл)	2	5×10^{-3}
Графит	122–138	101–117
Полиэтилен	26–27	4,0–6,5
Полипропилен	11–13	2,0–3,5
Поливинилхлорид	14–17	2,7–4,0
Полиамид-6	23–27	4,0–7,0
Целлюлоза	16–26	2,7–7,0

Для объяснения столь заметной разницы величин теоретической и реальной прочности Гриффит рассмотрел роль дефектов (поверхностных и объемных микротрещин) в разрушении материала. Как поверхностная, так и объемная микротрещина имеет две поверхности, в результате чего возникает нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия.

В результате при приложении внешнего напряжения σ в устье дефекта или микротрещины происходит концентрация напряжения, и локализованное в этой зоне напряжение σ^* может превышать приложенное в несколько раз. Схематически этот эффект представлен на рисунке 1 для клинообразного поверхностного дефекта. Аналогично проявляют себя и эллипсоидальные объемные микротрещины.

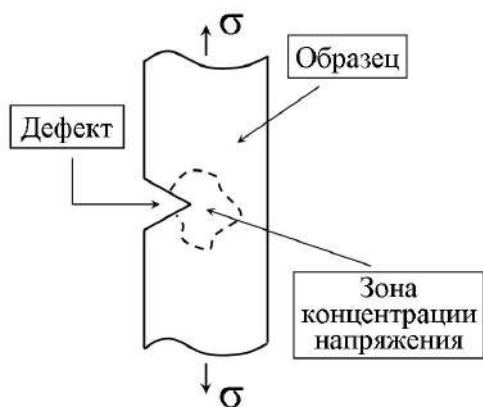


Рис. 1. Схематическое представление концентрации напряжения в устье клинообразного поверхностного дефекта

Величина перенапряжения σ^* определяется геометрией дефекта. Для эллипсоидального объемного дефекта этот параметр выражают следующим образом:

$$\sigma^* = \sigma \left(1 + 2 \frac{a}{b} \right),$$

где a и b – большая и малая оси эллипса соответственно.

Очевидно, что чем больше коэффициент сжатия эллипса a/b , т. е. чем острее устье эллипсоидального дефекта, тем больше локализованное напряжение в прилегающей области.

Локализованное перенапряжение σ^* накапливается в материале как избыточная упругая энергия, «сброс» которой возможен двумя путями:

- за счет образования новой поверхности;
- за счет диссипации в виде тепла.

Первый случай лежит в основе теории хрупкого разрушения (теория Гриффита), в рамках которой локализованное напряжение вызывает диссоциацию физических и химических связей и инициирует образование магистральной трещины. Прорастание трещины через образец приводит в конце концов к макроскопическому разрушению материала.

Тогда выражение для макроскопического разрушающего напряжения σ_p , т. е. прочности, записывают следующим образом:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi l_0}},$$

где α – поверхностная энергия; E – модуль упругости; l_0 – длина исходного дефекта.

Теория Гриффита адекватно описывает разрушение хрупких полимеров, например полиметилметакрилата, поливинилхлорида и полистирола, особенно при пониженных температурах. Принципиальным результатом этой теории является количественная корреляция наблюдаемой на практике взаимосвязи между размером дефекта и прочностью материала.

Для пластичных аморфных и кристаллических полимеров превалирует второй путь «сброса» избыточной упругой энергии. Концентрация напряжения в устье дефекта приводит к развитию в этой зоне пластических деформаций, связанных с перемещением сегментов, элементов кристаллической структуры и т. п. Подобные перегруппировки кинетических единиц сопровождаются внутренним трением и диссипацией избыточной механической энергии в виде тепла, что эффективно предотвращает развитие трещины. Этим объясняется, в частности, высокая ударная прочность полимерных материалов по сравнению с металлами и керамикой.

Отметим, что эксплуатационные и инженерные понятия «прочность» и «прочностные характеристики» имеют несколько другой смысл, для выяснения которого рассмотрим режим деформирования материала с постоянной скоростью ($d\varepsilon/dt = \text{const}$).

Графически результаты данного механического испытания выражают в виде деформационной кривой – зависимости напряжения σ от деформации ε (рис. 2).

Хрупкие материалы разрушаются в области линейного (или близкого к линейному) участка деформационной кривой (рис. 2, кривая 1). В данном случае параметрами разрушения, обозначенного полым кружком, являются отмеченная выше прочность σ_p и соответствующая ей величина деформации ε_p . Для пластичных тел деформационная картина имеет более сложный характер (рис. 2, кривые 2–4).

Макроскопическая пластичность материала проявляется в точке a деформационной кривой при достижении характерных величин напряжения σ_a и деформации ε_a . При $\varepsilon > \varepsilon_a$ деформационное поведение пластичных материалов описывается либо кривой с перегибом (рис. 2, кривая 2), либо кривыми с выходом на стадию стационарного развития деформации, когда деформация протекает при постоянном значении напряжения (рис. 2, кривые 3 и 4). При этом переход к стационарному развитию деформации может сопровождаться появлением пика перенапряжения (кривая 4). Дальнейшее увеличение деформации приводит к ориентационному упрочнению материала, обуславливающему заметный рост σ по мере роста ε (рис. 2, кривые 3 и 4), за которым следует разрушение (кривые 2–4, полые кружки).

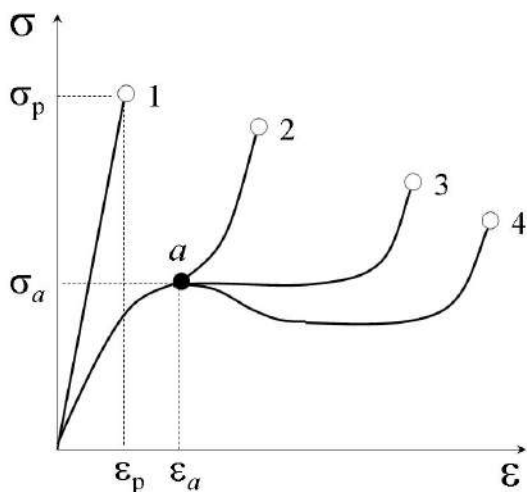


Рис. 2. Типичные деформационные кривые хрупкого (1) и пластичных материалов (2–4)

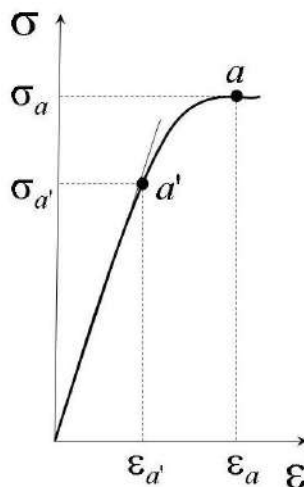


Рис. 3. Типичная деформационная кривая пластичного материала при $\varepsilon < \varepsilon_a$

Пластическая деформация твердых тел определяется механически активированными поступательными перемещениями или механически активированным «течением» определенных кинетических единиц. В связи с этим в физической механике низкомолекулярных материалов точку a на деформационной кривой (рис. 2) обозначают как предел текучести материала. В механике полимеров приняты термины «предел вынужденной эластичности» (для аморфных полимерных стекол) и «предел рекристаллизации» (для полукристаллических полимеров).

Как для низкомолекулярных, так и для полимерных пластичных тел при $\varepsilon \sim \varepsilon_a$ деформация образца сопровождается появлением макроскопической, визуально наблюдаемой «шейки» или макроскопических полос сдвига. На стадии стационарного развития (при $\varepsilon > \varepsilon_a$) деформация локализована в указанных структурных образованиях. С эксплуатационной точки зрения появление и эволюция макроскопических зон локализованной пластической деформации означает потерю стабильности свойств и устойчивости формы изделия, что делает невозможным его дальнейшее использование.

Иными словами, «рабочий» интервал изотропного пластичного тела ограничен парой механических параметров σ_a и ε_a (рис. 2). С этих позиций в инженерной практике точку a на деформационной кривой трактуют как предел прочности материала, несмотря на то, что макроскопического разрушения при этом не происходит. Рассмотрим более подробно деформационное поведение пластичного материала в указанной области напряжений и деформаций.

На рисунке 3 показан фрагмент деформационной кривой при $\varepsilon < \varepsilon_a$. На начальном участке диаграммы, ограниченном пределом пропорциональности (упругости) a' с координатами $\sigma_{a'}$ и $\varepsilon_{a'}$, наблюдается линейная зависимость напряжения от деформации, тангенс угла которой определяет модуль Юнга материала. При увеличении деформации выше $\varepsilon_{a'}$ происходит отклонение от линейности. Наблюдаемое поведение обусловлено появлением в материале микроскопических пластически деформированных, сдвиговых зон, развитие и накопление которых приводит в точке a к образованию макроскопических полос сдвига и «шейки». На основании этого в инженерной терминологии точку a' называют пределом текучести материала.

Таким образом, на практике предельными прочностными параметрами материала являются координаты точки a (рис. 2). При выходе за пределы данного интервала изделие или элемент конструкции теряют устойчивость формы и стабильность эксплуатационных свойств при сохранении целостности образца.

Надежное и безопасное использование изделия возможно лишь при напряжениях и деформациях, не превышающих значения $\sigma_{a'}$ и $\varepsilon_{a'}$ соответственно. Эта область соответствует псевдоупругому поведению, когда в материале развиваются лишь обратимые деформации, которые способны практически мгновенно релаксировать при снятии нагрузки. Иными словами, при эксплуатации в данной области изделие сохраняет как устойчивость формы, так и стабильность механических характеристик.

В интервале напряжений и деформаций между точками a' и a в образце появляются и накапливаются микроскопические необратимые, сдвиговые дефекты, полная релаксация которых при разгрузке не происходит. В этом случае изделие сохраняет устойчивость формы, но не стабильность свойств.

Очевидно, что напряжение и деформации, соответствующие точкам a' и a , зависят от температурно-временного режима эксплуатации. Эти параметры растут при уменьшении температуры деформации или при увеличении скорости деформирования.

Унифицированный анализ деформационного поведения полимерных стекол позволил установить следующие универсальные корреляции указанных параметров³:

$$\frac{\varepsilon_{a'}}{\varepsilon_a} = 0,5 \pm 0,05$$

и

³ Аржаков М. С. Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов / М. С. Аржаков [и др.] – Montreal : Accent Graphics Communications, 2017. – 87 с.

$$\frac{\sigma_{a'}}{\sigma_a} = 0,8 \pm 0,05$$

Аналогичные соотношения выполняются также при деформировании низкомолекулярных пластичных тел (металлы, сплавы и металлические стекла), не претерпевающих в процессе деформирования структурных, фазовых и физических превращений.

* * *

Теория Гриффита предсказывает разрушение материала при достижении критической величины напряжения σ_p . Иными словами, согласно Гриффиту, при более низких напряжениях $\sigma < \sigma_p$ разрушение не произойдет ни при каких условиях. Это противоречит реально наблюдаемому поведению, когда с течением времени тело разрушается под действием нагрузок, гораздо меньших, чем предсказаны теорией хрупкого разрушения. Это явление носит название «усталость материала» и описывается термокинетической теорией разрушения Журкова.

Основополагающим понятием теории Журкова является *долговечность* – время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала. Природа такого поведения заключается в следующем.

Пусть при данной температуре T к телу приложено напряжение σ , намного меньшее, чем прочность материала. Очевидно, что в этих условиях мгновенного разрушения не происходит, но, однако, тело может разрушиться через определенный промежуток времени. Прогнозирование времени эксплуатации материалов и конструкций на их основе в заданных температурно-силовых условиях, т. е. их долговечности, является одной из насущных задач материаловедения.

Единичная физическая или химическая связь находится под действием двух полей – механического $\gamma\sigma$ и теплового kT . Разрушения связи не наблюдается, если сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи E_d , т. е. $\gamma\sigma + kT < E_d$. Однако распределение тепловой энергии в физическом теле неоднородно, а носит флуктуационный характер. Это, в свою очередь, означает, что тепловая энергия может концентрироваться в локальном микрообъеме тела. В результате в данном микрообъеме указанная сумма механической и тепловой энергии может превысить энергию диссоциации связи, вызвать ее разрыв и образование дефекта. С течением времени подобные дефекты накапливаются в материале, что в конце концов приводит к макроскопическому разрушению материала.

Очевидно, что чем выше напряжение, тем выше вероятность разрыва связей при данной температуре и наоборот. С этой точки зрения, долговечность материала τ записывают как

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma \sigma}{RT}},$$

где U — энергия активации разрыва данной связи при $\sigma \rightarrow 0$.

Теория Журкова корректно описывает поведение материалов в определенном интервале приложенных напряжений. Сверху этот интервал ограничен критическим напряжением, предсказанным теорией Гриффита, а снизу — так называемым безопасным напряжением, которое не вызывает разрушения в течение бесконечно большого промежутка времени.

* * *

Цепная химическая структура полимеров определяет ряд специфических особенностей их разрушения. В полимерах существуют два типа связей — ковалентные связи основной цепи и физические межцепные связи. Следовательно, разрушение полимеров может протекать за счет разрыва межмолекулярных физических взаимодействий и проскальзывания макроцепей относительно друг друга и/или разрыва макромолекул. Увеличение энергии внутримолекулярного взаимодействия за счет введения в макромолекулу ароматических и циклических атомных групп, а также кратных связей приводит к заметному увеличению прочности материала. К этому же ведет и увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при наличии в макромолекуле атомных групп, способных образовывать межцепные водородные связи, например амидных, кислотных и спиртовых.

Прочность полимерного материала заметно растет при формировании надмолекулярных структур за счет *кристаллизации* и *ориентации* материала.

Со структурных позиций ориентация заключается в параллельной укладке надмолекулярных образований (фибрилл), отдельных участков макромолекулы или вытянутых макроцепей в направлении действующей нагрузки. Ориентация облегчает кристаллизацию полимера, что вносит дополнительный вклад в увеличение прочности конечного материала.

Радикальная полимеризация –

см. *Полимеризация радикальная.*

Разветвленные полимеры –

см. *Полимеры разветвленные.*

Раствор идеальный –

модельная двухкомпонентная система «растворенное вещество – растворитель», удовлетворяющая следующим условиям:

- теплота при растворении не выделяется и не поглощается (атермическое смешение компонентов);
- объем раствора равен сумме объемов компонентов;
- энтропия смешения представляет собой комбинаторную величину и определяется только перестановками молекул растворителя и растворенного вещества;
- размеры молекул растворителя и растворенного вещества одинаковы;
- свойства раствора складываются аддитивно из свойств компонентов.

Основные законы, описывающие поведение идеального раствора, – это *закон Рауля* и *закон Вант-Гоффа*. Для реальных растворов полимеров характерно положительное и отрицательное отклонения от идеальности, количественно описываемые, например, вторым вириальным коэффициентом в *уравнении состояния полимерного раствора*. В Θ -условиях реальный раствор полимера формально подчиняется упомянутым выше законам, выведенным для идеального случая.

Растворение полимеров –

самопроизвольный процесс смешения полимера с низкомолекулярным растворителем, условием для которого является уменьшение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{см}} = G_{\text{р-ра}} - \Sigma G_{\text{комп}} < 0,$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – изменение энергии Гиббса при смешении (растворении); $G_{\text{р-ра}}$ – энергия Гиббса раствора; $\Sigma G_{\text{комп}}$ – сумма энергий Гиббса компонентов до растворения.

Учитывая связь энергии Гиббса с изменением энтальпии и энтропии смешения $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} < 0$, рассмотрим следующие варианты самопроизвольного растворения полимера.

Экзотермическое растворение ($\Delta H_{\text{см}} < 0$) может сопровождаться как возрастанием ($\Delta S_{\text{см}} > 0$), так и уменьшением энтропии ($\Delta S_{\text{см}} < 0$) при условии $|\Delta H_{\text{см}}| > |T\Delta S_{\text{см}}|$. В первом случае энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными, и растворение наблюдается во всем доступном температурном интервале. Второй случай характерен для растворов полярных полимеров в полярных растворителях. Уменьшение энтропии обусловлено иммобилизацией молекул растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макроцепей. При повышении температуры такие системы расслаиваются, т. е. обладают *нижней критической температурой растворения*.

Эндотермическое растворение ($\Delta H_{\text{см}} > 0$) происходит лишь в случае возрастания энтропии ($\Delta S_{\text{см}} > 0$), причем $|\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|$. Это наблюдается для неполярных систем, которые расслаиваются при понижении температуры, т. е. обладают *верхней критической температурой растворения*.

Атермическое растворение ($\Delta H_{\text{см}} = 0$) возможно только при возрастании энтропии ($\Delta S_{\text{см}} > 0$) и наблюдается при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере, например полиизобутилена в изооктане и поливинилацетата в этилацетате. Отсутствие теплового эффекта означает, что и энергия взаимодействия, и средняя плотность упаковки молекул при растворении практически не меняются по сравнению с исходными компонентами.

Растворы полимеров –

жидкие гомогенные системы, состоящие как минимум из двух компонентов, один из которых представляет собой полимер, а другой – низкомолекулярный растворитель.

Высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии, вследствие чего информацию о размерах макромолекул и молекулярно-массовых характеристиках вещества получают, исследуя растворы полимеров. Данные исследования имеют и самостоятельное значение, так как синтез и переработку полимеров зачастую ведут с использованием растворов. При этом эксплуатационные параметры конечного продукта в значительной степени определяются физико-химическими особенностями промежуточного растворенного состояния. Широко используемые в быту и технике гели, студни, пластифицированные полимеры и тому подобные представляют собой комбинацию полимера с низкомолекулярной жидкостью, и их поведение контролируется закономерностями взаимодействий «полимер – растворитель». Эти же закономерности отвечают и за стабильность свойств полимерных материалов при эксплуатации в контакте с агрессивными средами.

Таким образом, понятие «раствор» для высокомолекулярных соединений гораздо шире, чем для низкомолекулярных веществ, и включает практически весь спектр физико-химических взаимодействий «полимер – жидкость».

Растворы полимеров в низкомолекулярных растворителях представляют собой истинные растворы, критериями которых являются:

- 1) самопроизвольность образования;
- 2) молекулярная дисперсность;
- 3) термодинамическая и агрегативная устойчивость;
- 4) постоянство концентрации во времени;
- 5) обратимость;
- 6) отсутствие поверхности раздела;
- 7) однофазность и гомогенность.

Очевидной особенностью полимерных растворов является огромная разница в размерах между макромолекулами растворенного полимера и растворителя. Это придает им ряд специфических свойств, таких как высокая вязкость, способность к гелеобразованию, высокие значения интенсивности рассеяния видимого света, низкие значения коэффициентов диффузии и др.

Растворение полимеров характеризуется замедленной кинетикой, так как этот процесс представляет собой взаимодиффузию макромолекул и молекул растворителя, а скорость диффузии макромолекул чрезвычайно мала. Другой отличительной чертой процесса растворения полимеров является наличие специфической стадии набухания.

Набухание – односторонний процесс поглощения полимером жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объема образца без нарушения его целостности. Набухший образец являет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. *Сшитые* или *сетчатые полимеры* могут только ограниченно набухать с образованием гомогенных эластичных систем (студней или гелей), включающих полимер и низкомолекулярную жидкость. Способность полимеров к набуханию характеризуют степенью набухания β , которую определяют как относительную величину прироста массы или объема полимера вследствие набухания:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где m_0 , V_0 – масса и объем исходного «сухого» полимера; m , V – масса и объем набухшего полимера.

Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя, сродством между ними и густотой трехмерной, пространственной сетки. Для полимеров линейного строения при данных условиях (изменение температуры и концентрации) ограниченное набухание может перейти в неограниченное набухание или полное растворение, обусловленное диффузией макромолекул в фазу растворителя до

образования гомогенного раствора.

Для полимерных растворов выделяют два принципиально различных концентрационных состояния: область до перекрывания клубков (режим разбавленных растворов) и область после перекрывания клубков (режимы полуразбавленных и концентрированных растворов).

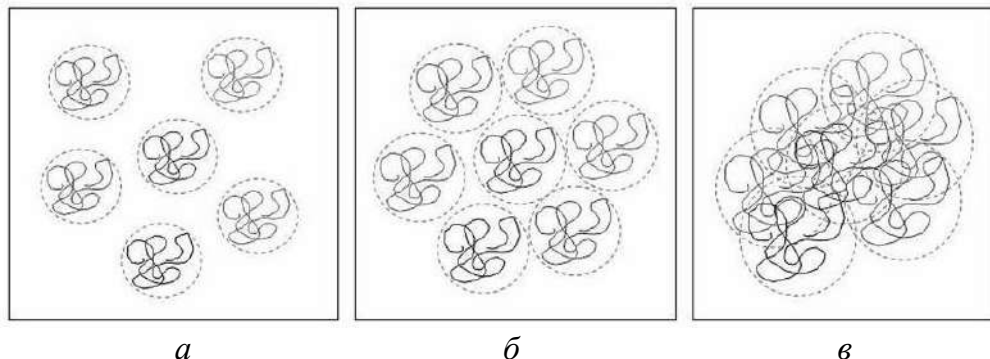


Рис. 1. Концентрационные режимы полимерных растворов: разбавленные растворы при $c < c^*$ (а); область перекрывания клубков при концентрации кроссовера $c \sim c^*$ (б); полуразбавленные и концентрированные растворы при $c > c^*$ (в)

Разбавленный раствор – раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстоянии, значительно превышающем их собственные размеры (рис. 1а). В этом случае макромолекулярные клубки практически не взаимодействуют друг с другом, т. е. ведут себя как изолированные. Этот режим используют для изучения свойств и характеристик индивидуальных макромолекул. Для разбавленных растворов характерно неравномерное распределением сегментов по объему – в области, занятой клубками, средняя концентрация сегментов составляет 0,02–0,05 объемных долей, а в области, не занятой макромолекулами, средняя концентрация сегментов равна нулю.

При увеличении концентрации раствора полимерные клубки начинают сближаться. При некоторой концентрации c^* расстояния между клубками становятся сравнимы с их размерами (рис. 1б). Клубки начинают касаться друг друга и заполняют весь доступный объем раствора. Эта концентрация называется концентрацией кроссовера.

В точке кроссовера средняя концентрация сегментов в растворе сравнивается с их средней концентрацией внутри единичного клубка. Значение концентрации кроссовера зависит от молекулярной массы полимера, уменьшаясь с ее ростом, конформации макромолекул и степени сродства «полимер – растворитель».

При концентрациях выше кроссовера наблюдается переплетение и взаимопроникновение макромолекулярных клубков (рис. 16). В результате, макромолекулы теряют свою «индивидуальность», так как любой произвольно выбранный объем раствора содержит сегменты различных цепей. В этой области выделяют режимы полуразбавленных и концентрированных растворов.

В режиме полуразбавленных растворов (объемная доля полимера не превышает, как правило, величины 0,2) макромолекулы эффективно взаимопроникают друг в друга с формированием флуктуационной сетки зацеплений. Это является специфической чертой полимерных растворов и следствием цепного строения растворенного вещества. В концентрированных растворах макромолекулы переплетены настолько, что эти полимерные системы приобретают некоторые свойства твердых тел, например эластичность и вязкоупругость.

Физико-химическое поведение растворов полимеров описывают обычно в терминах *правила фаз Гиббса и уравнения состояния раствора*.

Релаксационные переходы в полимерах – переходы, связанные с изменением характера и типа колебательных и поступательных движений кинетических единиц.

Комплекс эксплуатационных свойств полимерных материалов в значительной мере определяется подвижностью *кинетических единиц*, составляющих данное тело. Реализация подвижности той или иной кинетической единицы в заданном температурно-временном режиме испытания определяет протекание того или иного релаксационного процесса, что сопровождается изменением отклика материала на внешнее воздействие. Очевидно, что понимание природы и закономерностей данных релаксационных переходов необходимо для прогнозирования поведения материала в условиях эксплуатации и разработки научно-технологических принципов создания материалов с требуемым комплексом свойств.

Круг экспериментальных методик для исследования релаксационных переходов чрезвычайно разнообразен и включает *термомеханический анализ*, диэлектрические и акустические измерения, дифференциальную сканирующую калориметрию, радиотермолюминесценцию, ядерный магнитный резонанс, различные варианты зондовых методов и т. д. Выделим основные черты релаксационного поведения различных классов полимеров.

Отметим, что релаксационные переходы делят на две группы:

переходы аррениусовского типа, которые описывают в терминах *уравнения Аррениуса (см. Аррениусовские релаксационные переходы)*:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1a)$$

или

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1б)$$

или

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\text{р.п.}}}\right), \quad (1в)$$

где E_a — энергия активации; ν — частота перехода кинетической единицы из одного положения в другое; τ — время данного перехода или время релаксации ($\nu = 1/\tau$); ω — частота внешнего воздействия; $T_{\text{р.п.}}$ — температура данного перехода; ν_0 , τ_0 и ω_0 — предэкспоненты.

переходы неаррениусовского типа, поведение которых не подчиняется уравнению Аррениуса и выражениям (1а)–(1в).

Ниже рассмотрены основные релаксационные переходы для аморфных и полукристаллических полимеров.

1. Релаксационные переходы в аморфных полимерах

Аморфные полимеры (см. *Полимеры аморфные*) существуют в трех физических состояниях (стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем), разделенных температурой стеклования T_c и температурой текучести T_t . Специфика поведения полимера в данных состояниях, равно как и переходы из одного состояния в другое, определяются соотношением времен релаксации сегментов и макромолекулярных клубков, с одной стороны, и времени воздействия — с другой. В связи с этим данные физические состояния интерпретируют как релаксационные состояния, придавая переходам из состояния в состояние смысл релаксационных переходов.

Многообразие релаксационных спектров аморфных полимеров диктуется химической структурой конкретного образца, его предисторией, условиями переработки, приготовления и т. д. Выделим общие и характерные закономерности их релаксационного поведения.

На рисунке 1 показан типичный спектр внутреннего трения (зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры) для аморфного полимера (см. *Термомеханика полимеров*).

Основной релаксационный α -переход относится к кооперативным переходам, к которым неприменимо *уравнение Аррениуса*. При температурах ниже T_α аморфный полимер находится в стеклообразном состоянии, характеризующемся набором вторичных аррениусовских, релаксационных β -, γ - и δ -переходов (см. *Аррениусовские релаксационные переходы*). Природу вторичных релаксационных γ - и δ -переходов интерпретируют с точки зрения «размораживания» подвижности боковых групп или их фрагментов, а также

участков макроцепи с размером, меньшим сегмента. Природа и механизм релаксационного β -перехода рассмотрены ниже.

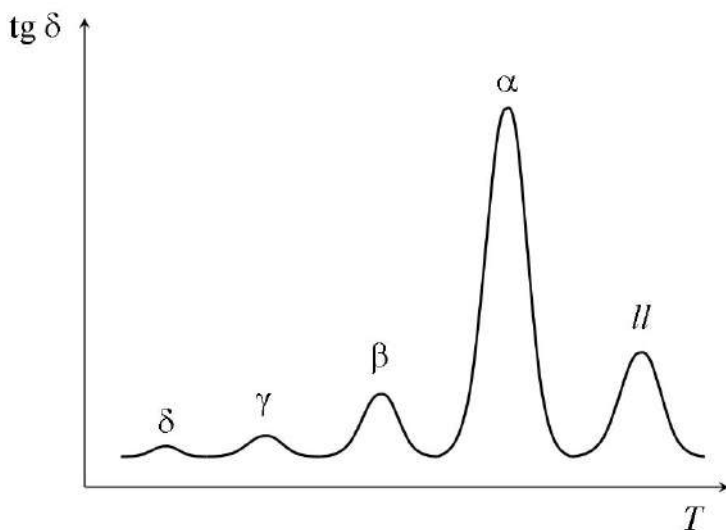


Рис. 1. Схематическое представление спектра внутреннего трения для аморфного полимера

Выше T_{α} в высокоэластическом состоянии аморфного полимера наблюдают II -переход или переход «жидкость – жидкость» (англ. «liquid – liquid»), который, как и α -переход, не может быть описан в терминах уравнения Аррениуса. В этом же интервале температур, т. е. при $T > T_{\alpha}$, выявляют также множество вторичных μ -, π - и λ -переходов аррениусовского типа, которые связывают с разрушением узлов флуктуационной сетки (см. *Структура полимеров*). Ниже внимание сконцентрировано на описании трех основных релаксационных переходов (β -, α - и II -), имеющих наиболее заметное влияние на формирование физико-механических и эксплуатационных свойств аморфных полимеров.

1.1. Релаксационный β -переход

Ближайший к α -переходу низкотемпературный релаксационный β -переход (рис. 1) относится к переходам аррениусовского типа.

Для одного и того же полимера данный переход разрешается в виде либо отдельного пика, либо плеча на низкотемпературном крыле α -пика в зависимости от выбранного метода и режима испытания (скорость изменения температуры и частота воздействия). При переходе от одного полимера к другому, а также в зависимости от предыстории образцов релаксационные спектры и интенсивности β -перехода могут сильно различаться. Сказанное

наблюдается при частотах воздействия, не превышающих 10^6 – 10^7 Гц. При увеличении частот выше 10^7 – 10^8 Гц β -переходы сливаются в единый пик.

Проявление β -релаксации неспецифично для полимеров и является характерной чертой неупорядоченных веществ и материалов. Рассмотрим некоторые закономерности релаксационного поведения низкомолекулярных аморфных тел, которые при $T < T_\alpha$ находятся в твердом стеклообразном состоянии, а при $T > T_\alpha$ – в жидком, вязкотекучем состоянии.

Для широкого круга низкомолекулярных стекол установлена корреляция между энергией активации релаксационного β -перехода E_a^β и энергией когезии E_k материала:

$$E_a^\beta \approx (0,4 \pm 0,1)E_k. \quad (2)$$

При этом взаимосвязь между энергией активации вязкого течения простых жидкостей E_a^η и их энергией когезии определяется соотношением Эйринга:

$$E_a^\eta \approx (0,3 \pm 0,05)E_k. \quad (3)$$

Сопоставление выражений (2) и (3) свидетельствует, что активационные параметры твердотельной β -релаксации низкомолекулярных стекол при $T < T_\alpha$ и вязкого течения $T > T_\alpha$ сопоставимы и составляют примерно треть от полной энергии межмолекулярных взаимодействий. Это позволяет заключить, что элементарные акты этих процессов имеют сходную природу и связаны с поступательными перемещениями молекул. Разница заключается только в том, что, согласно современным воззрениям, при T_β молекулярная подвижность «размораживается» в локальных структурных областях с пониженной плотностью упаковки, а при T_α – во всем объеме образца.

Для полимеров отмечена следующая корреляция между рассмотренными выше энергетическими параметрами:

$$E_a^\beta \approx (0,3 \pm 0,05)E_k + B. \quad (4)$$

По сравнению с выражением (2) в выражении (4) величины E_a^β и E_k отнесены к 1 молю сегмента, а дополнительное слагаемое $B \approx 10 \pm 5$ кДж/моль отвечает барьеру внутреннего вращения в гибкоцепных полимерах, т. е. учитывает специфический, полимерный вклад конформационных перестроек в элементарный акт β -релаксации (см. *Конформация макромолекул*).

Следовательно, как в случае низкомолекулярных тел, так и в случае полимеров величина активационного барьера релаксационного β -перехода определяется энергией межмолекулярного взаимодействия.

Закономерен вопрос о природе кинетической единицы, отвечающей за элементарный акт β -релаксации в полимерах, для выяснения которой приведем следующие результаты:

- 1) для полимергомологических рядов⁴ зависимость энергии активации вязкого течения и β -релаксации от степени полимеризации выходит на насыщение, когда достигается длина реологического и статистического сегмента соответственно;
- 2) для гибкоцепных полимеров энергия активации вязкого течения расплава с точностью $\pm 10\%$ соответствует энергии активации β -процесса.

Совокупность полученных корреляций свидетельствует о сегментальной природе элементарного акта релаксационного β -перехода.

Таким образом, рассмотренные данные позволяют сформулировать единую концепцию механизма релаксационного β -процесса для гибкоцепных полимеров. Этот механизм включает поворотно-поступательные перемещения сегментов с преодолением межмолекулярных активационных барьеров. Подобный акт аналогичен элементарному акту вязкого течения за счет сегментальной подвижности и реализуется в твердом полимере в локальных, жидкоподобных структурных областях с пониженной плотностью и избытком свободного объема.

1.2. Релаксационный α -переход

Релаксационный α -переход неаррениусовского типа является основным релаксационным переходом для аморфных полимеров (рис. 1) или в общем случае для неупорядоченных тел. В этом интервале температур наблюдается резкое изменение физических, теплофизических и физико-механических свойств материала (рис. 2).

Очевидно, что α -релаксация связана с «размораживанием» подвижности определенного типа кинетических единиц. Для низкомолекулярных стеклующихся жидкостей такой единицей является молекула. Термическая активация молекулярной подвижности при T_α обуславливает переход образца из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

Для линейных гибкоцепных полимеров такой кинетической единицей является сегмент, термическая активация которого при T_α определяет переход аморфного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Развитие вязкого течения и переход в вязкотекучее состояние требует «размораживания» подвижности макромолекулярных клубков, что происходит при температуре текучести T_T , которая для полимеров намного превышает T_α .

⁴ Полимергомологический ряд – ряд химических соединений цепного строения и одинаковой химической природы с постепенно увеличивающейся степенью полимеризации или молекулярной массой.

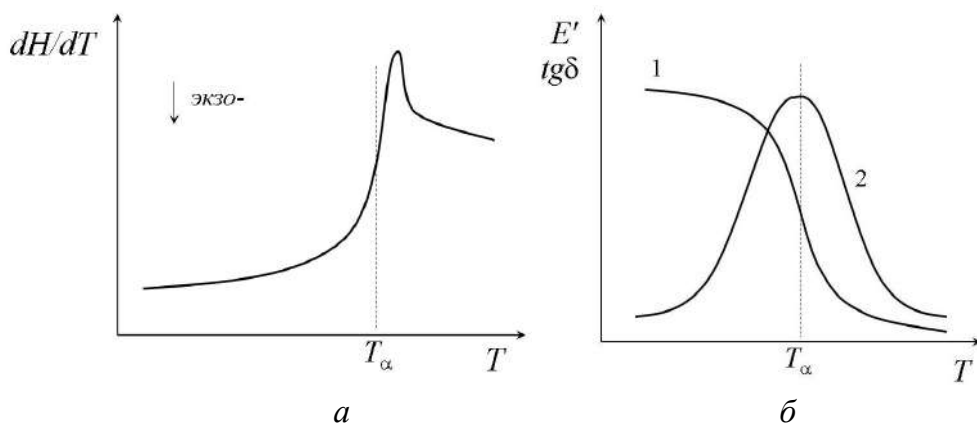


Рис. 2. Типичная кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и типичные температурные зависимости модуля упругости E' (1) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (2) (б) аморфного полимера

Сегментальная подвижность при $T \geq T_\alpha$ имеет межцепную кооперативную природу, связанную с коррелированными перемещениями контактирующих сегментов соседних цепей. В пользу этого свидетельствуют экспериментальные результаты, которые позволяют заключить, что размер кинетической единицы, отвечающей за протекание α -релаксации, сопоставим с размером статистического сегмента, определяющего β -переход.

Таким образом, за релаксационный α -переход отвечают кооперативные моды сегментальной подвижности, которые в β -переходе реализуются как квазинезависимые движения, локализованные в структурных областях с пониженной плотностью упаковки.

Взаимосвязь α - и β -переходов для неупорядоченных тел как полимерной, так и неполимерной природы четко прослеживается в корреляции их энергий активации:

$$\left(E_a^\alpha / E_a^\beta \approx 4 \pm 1 \right) \quad (5a)$$

и соотношении Бойера:

$$\left(T_\beta / T_\alpha \approx 0,75 \pm 0,1 \right). \quad (5б)$$

Дополнительным свидетельством их единства служит отмеченное выше слияние этих двух переходов в общий $\alpha\beta$ -переход при высоких частотах воздействия, а также экспериментально фиксируемые взаимные $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения. И в том и в другом случае наблюдаемые эффекты определяются проявлением или вырождением кооперативного сегментального движения.

Релаксационный α -переход обычно отождествляют со *стеклованием* аморфного полимера. На самом деле стеклование представляет собой более сложное явление. Изложенная молекулярно-кинетическая картина трактует α -релаксацию лишь с точки зрения термической активации кооперативной межцепной сегментальной подвижности без апелляции к изменению структурного состояния образца. Стеклование же включает как молекулярно-кинетический, так и структурный аспект, связанный с эволюцией свободного объема материала (см. *Стеклование полимеров*).

1.3. Релаксационный переход «жидкость – жидкость» (Π -переход)

Релаксационный переход «жидкость – жидкость» или Π -переход неаррениусовского типа наблюдается при температурах выше α -перехода (рис. 1) и обусловлен превращением жидкости с фиксированной структурой в бесструктурную «истинную» жидкость.

Для широкого круга гибкоцепных полимеров известно соотношение между температурами α -перехода T_α и Π -перехода T_Π :

$$T_\Pi / T_\alpha \approx 1,2 \pm 0,05. \quad (6)$$

При T_Π в полимерах происходит:

- резкое возрастание межцепного расстояния, что свидетельствует о снижении межмолекулярной упорядоченности;
- заметное уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия;
- двукратное снижение энергии активации молекулярной подвижности по сравнению с α -переходом:

$$E_a^\alpha / E_a^\Pi \approx 2 \pm 0,05; \quad (7)$$

- скачкообразное изменение скорости ультразвука.

Совокупность приведенных данных интерпретируют в терминах ассоциации сегментов, что обуславливает формирование надсегментальных флуктуационных или диссипативных структур (см. *Структура полимеров*). Образующиеся ассоциаты (кластеры, надсегментальные λ -структуры) характеризуются распределением по количеству сегментов, входящих в ассоциат, плотности упаковки, времени жизни и т. д., и играют роль узлов физической флуктуационной сетки.

При охлаждении полимерной жидкости появление кинетически стабильных⁵ кластеров или λ -структур наблюдается при температуре T_Π . Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению количества кластеров, а также к повышению их дефектности и снижению плотности. Эти эффекты следует связать с тем, что уже возникшие кластеры (узлы физической сетки) ограничивают подвижность межкластерных, проходных цепей и препятствуют укладке сегментов в постоянно формирующиеся λ -структуры.

⁵ Кинетически стабильными являются структурные элементы, время жизни которых намного превышает время эксперимента.

При T_α подвижность сегментов прекращается и в полимере «замораживается» флуктуационная, диссипативная структура, которая представляет собой кооперативную систему, включающую области ближнего порядка (кластеры или λ -структуры) и более рыхлые межкластерные прослойки.

Нагрев же аморфного полимера от T_α до T_{II} сопровождается распадом все более и более совершенных и долгоживущих кластеров, и при T_{II} наблюдается переход к «истинной» жидкости с полностью разрушенной диссипативной структурой.

Для реальных полимерных систем λ -процессы, связанные с разрушением узлов физической сетки (λ -структур) и отвечающие за II -переход, имеют более сложный характер. На спектрах внутреннего трения аморфных полимеров четко различаются мультиплетные λ -переходы в интервалах температур:

- (1,3–1,5) T_α – полиметилметакрилат;
- (1,15–1,4) T_α – полистирол;
- (1,3–1,6) T_α – полидиметилсилоксан;
- (1,4–1,6) T_α – полибутадиен;
- (1,1–1,4) T_α – бутадиен-акрилонитрильный эластомер СКН-40;
- (1,4–1,8) T_α – бутадиен-метилстирольный эластомер СКМС-10.

Интервалы проявления релаксационных λ -процессов достаточно хорошо коррелируют с соотношением (6), а мультиплетность λ -переходов связана, очевидно, с отмеченным выше распределением кластеров или λ -структур по размерам, дефектности, плотности упаковки и т. д.

1.4. О взаимосвязи β -, α - и II -переходов

Приведем следующие корреляции и экспериментальные результаты.

- Сопоставление выражений (5б) и (6) свидетельствует о количественной взаимосвязи температур всех трех переходов:

$$T_\beta \approx 0,75T_\alpha \approx 0,62T_{II}.$$

- Энергии активации β -перехода (E_a^β) , вязкого течения (E_a^η) , α -перехода (E_a^α) и II -перехода (E_a^{II}) находятся в следующем соотношении (см. выражения (2)–(4), (5а) и (7)):

$$E_a^\beta \approx E_a^\eta \approx E_a^\alpha / 4 \approx E_a^{II} / 2.$$

Схематически эта ситуация изображена на рисунке 3.

- Для полимергомологических рядов зависимости температур указанных переходов от степени полимеризации P_n имеют тенденцию к выходу на постоянное значение при достижении определенной критической величины

P_n^* (рис. 4). Это означает, что проявление всех трех переходов связано с термической активацией одной и той же кинетической единицы, сопоставимой по масштабу с сегментом.

- Для всех трех переходов показано уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия и рост межцепного расстояния, что означает снижение межмолекулярной упорядоченности.

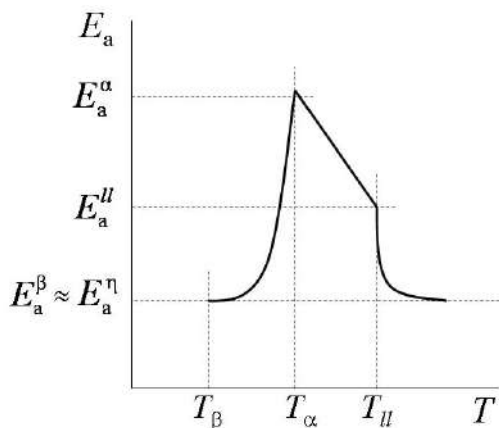


Рис. 3. Температурная зависимость эффективной энергии активации молекулярной подвижности в аморфном полимере

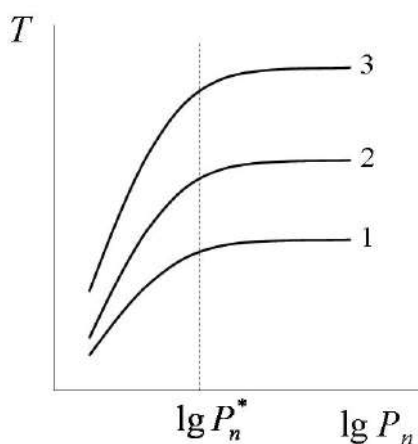


Рис. 4. Типичные зависимости T_β (1), T_α (2) и T_{II} (3) для полимергомологических рядов

Полученные данные позволяют заключить, что кинетической единицей, определяющей релаксационное поведение гибкоцепного аморфного полимера в температурном интервале от T_β до $T > T_{II}$, является сегмент макромолекулы. Различия же молекулярной динамики в стеклообразном (при $T = T_\beta \div T_\alpha$), высокоэластическом (при $T = T_\alpha \div T_{II}$) и вязкотекучем (при $T > T_{II}$) состояниях обусловлено лишь соотношением кинетически независимых и кооперативных (коррелированных) актов сегментальной подвижности.

При $T \sim T_\beta$ и $T > T_{II}$ преобладают кинетически независимые β -процессы аррениусовского типа, энергия активации которых сопоставима с таковой для вязкого течения (рис. 3). При снижении температуры от T_{II} до T_α возрастает вклад кооперативных α -процессов, который достигает максимума при T_α . Дальнейшее охлаждение полимера постепенно «замораживает» кооперативную сегментальную подвижность, и при T_β независимые перемещения сегментов локализованы в жидкоподобных структурных областях с избытком свободного объема и пониженной плотностью упаковки.

2. Релаксационные переходы в полукристаллических полимерах

Специфической особенностью полукристаллических полимеров является сосуществование кристаллической и аморфной фаз. При кристаллизации одна и та же макромолекула участвует в формировании нескольких кристаллических областей (кристаллитов). Межкристаллитные отрезки цепей (проходные цепи) образуют аморфные прослойки (см. *Структура полимеров*).

Таким образом, в отличие от поликристаллических низкомолекулярных тел, например металлов, для полукристаллических полимеров характерна кооперативная взаимосвязь между кристаллической и аморфной фазами. Любое внешнее температурное и/или силовое возмущение аморфных областей затрагивает кристаллиты и наоборот. Это диктует ряд отличительных физико-механических и релаксационных свойств данного класса веществ и материалов, некоторые из которых приведены ниже.

Структура полукристаллических полимеров более сложна и регулярна по сравнению со структурой аморфных образцов и может быть количественно охарактеризована с использованием ряда экспериментальных методик, в первую очередь рентгеноструктурного анализа. Казалось бы, ограничение различных форм молекулярной подвижности в результате кристаллизации должно сопровождаться обеднением релаксационного спектра полимера. На практике, однако, картина в подавляющем большинстве случаев прямо противоположна – число релаксационных переходов в полукристаллических полимерах по данным, например динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, намного больше, чем для аморфных полимерных стекол.

Наблюдаемое поведение связывают с широким набором релаксирующих кинетических единиц, включающим структурные элементы:

- внутри кристаллитов;
- в межкристаллитных аморфных областях;
- в межфазном слое на поверхности кристаллитов.

Рассмотрим эту картину на примере ламелярной структуры полиэтилена (ПЭ), в которой выделяют следующие структурные кинетические единицы (рис. 5):

- 1) между кристаллическими сердечниками ламелей;
- 2) регулярные складки с подавленной подвижностью;
- 3) нерегулярные петли;
- 4) свернутые проходные цепи;
- 5) свободные концы макромолекул, выходящие из ламелей;
- 6) слабоизогнутые проходные цепи;
- 7) складки, подвижность которых значительно ограничена кристаллитами;
- 8) полностью выпрямленные проходные цепи, концы которых фиксированы соседними ламелями.

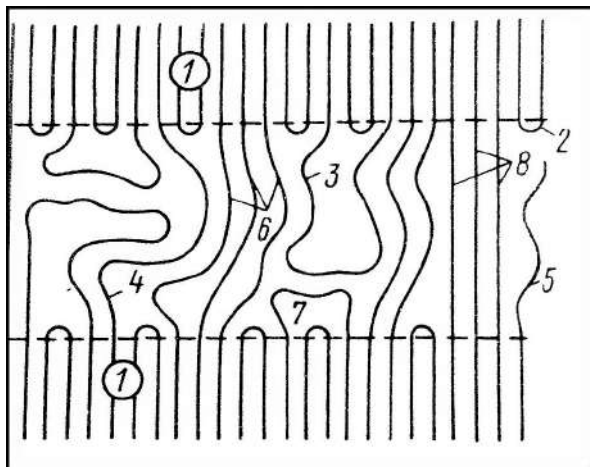


Рис. 5. Схематическое изображение тонкой структуры ламелярного полиэтилена⁶. Пояснения в тексте

Полуколичественной оценкой подвижности указанных кинетических единиц может служить их степень свернутости $c = l/h$, где h – расстояние между концами данного элемента; l – его контурная длина. Очевидно, что чем больше c данной структурной единицы, тем при более низкой температуре размораживается ее подвижность.

Отметим, что для конкретных образцов вид полученных релаксационных спектров зависит от химической природы полимера, условий кристаллизации, температурно-временной предыстории и т. п., так как эти факторы определяют степень кристалличности, морфологию и тонкую структуру кристаллических и аморфных областей конечного материала. Иными словами, релаксационный спектр специфичен не только для данного полимера, но и для конкретного образца данного полимера. Здесь же на примере ПЭ рассмотрим общую картину релаксационного поведения полукристаллического полимера, которая типична и для других представителей этого класса материалов.

Исследования релаксационных явлений в ПЭ с использованием различных экспериментальных методик (дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, ядерный магнитный резонанс и пр.) позволяют выделить в полимере следующие типы релаксационных процессов:

⁶ Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л. : Химия, 1977. – 238 с.

- релаксация I в температурном интервале 140–170K;
- релаксация II (240–270K);
- релаксация III (300–370K);
- релаксация IV (385–400K), предшествующая плавлению и наблюдающаяся на 10–15° ниже температуры плавления.

Соотнесем указанные типы релаксации с определенными элементами структуры полукристаллического полимера (рис. 5).

Прежде всего, оговоримся, что удаление аморфной компоненты полукристаллического полимера, например путем травления образцов, приводит к полному исчезновению пиков, соответствующих релаксации I–III типов. Это позволяет приписать проявление данных релаксационных явлений подвижности структурных единиц в аморфных, межкристаллитных областях, т. е. элементам 3–7 (рис. 5), среди которых выделяют следующие группы релаксирующих кинетических единиц:

- **группа 1**, в состав которой входят относительно выпрямленные цепи, для которых величина степени свернутости s не превышает 1,4;
- **группа 2**, включающая набор структурных единиц с разбросом s в пределах от 1,5 до 4,0.

Для межламелярных, аморфных областей неориентированного ПЭ доля кинетических единиц группы 1 закономерно возрастает с увеличением степени кристалличности полимера.

Контурные длины элементов группы 2, в первую очередь нерегулярных петель (3), свернутых проходных цепей (4) и достаточно длинных свободных концов макромолекул (5) (рис. 5), могут превышать толщину аморфной прослойки в 1,5–2,0 раза. Иными словами, линейный размер таких структурных образований сопоставим с длиной гауссовой субцепи и включает несколько десятков мономерных звеньев. В связи с этим с точки зрения молекулярной динамики они имеют широкий набор конформаций, сопоставимый практически с конформационным набором статистического клубка.

Ввиду этого подвижность элементов группы 2 мало зависит от наличия кристаллитов и проявляется при довольно низких температурах в области релаксации I и II. Природу и механизм этих переходов полагают аналогичными таковым для β - и α -релаксации аморфных полимеров. Напомним, что в качестве элементарной кинетической единицы, ответственной за данные переходы, рассматривают сегмент макромолекулы, причем β -релаксация (релаксация I) реализуется за счет квазинезависимых, локализованных перемещений сегментов, а при α -релаксации (релаксация II) данные квазинезависимые моды приобретают кооперативный, согласованный характер. В пользу этого вывода свидетельствуют количественные оценки активационных параметров этих переходов, а также тот факт, что релаксация I относится к аррениусовским процессам, а релаксация II – к неаррениусовским.

Релаксация II отчетливо наблюдается только у образцов с относительно низкой степенью кристалличности (25–30%). Увеличение этого параметра до 50% и выше полностью подавляет данный переход, практически не влияя на релаксацию I.

Релаксацию III связывают с размораживанием сегментов в элементах группы 1 – слабоизогнутые проходные цепи (6) и складки, динамика которых заметно ограничена кристаллитами (7) (рис. 5). Температуры этих переходов и их активационные параметры увеличиваются по мере возрастания степени кристалличности и толщины ламелей. Очевидно, что увеличение доли кристаллической фазы сопровождается уменьшением степени свернутости указанных субцепей и, как результат, ограничением их подвижности, что и определяет наблюдаемые эффекты.

Релаксацию IV относят к появлению сегментальной подвижности в предельно выпрямленных проходных цепях (8) (рис. 5). Неоднозначность интерпретации данного перехода связана с тем, что, с одной стороны, «пучок» предельно выпрямленных, параллельно уложенных участков макромолекул является зародышем кристаллизации. В связи с этим размораживание подвижности этих элементов приводит к спонтанной кристаллизации такой структурной заготовки, что, естественно, искажает релаксационный спектр. С другой стороны, термическая активация сегментальной подвижности в проходных цепях (8) во многом определяется фазовым состоянием ламелей, в которых зажаты концы этих структурных элементов. С этой точки зрения молекулярная подвижность отрезка цепи может реализоваться только с началом плавления ламелей.

* * *

Таким образом, специфика проявления релаксационных переходов в полукристаллических полимерах обусловлена широким распределением кинетических элементов, отвечающих за эти процессы, по длине, что, в свою очередь, определяет широкий спектр их конформационных состояний. Как результат, в неупорядоченных областях полимеров данного класса реализуются как β - и α -переходы той же природы, что и в аморфных полимерах, так и высокотемпературные переходы, природа и параметры которых определяются присутствием кристаллической фазы.

Представленная картина применима к обсуждению релаксационного поведения полукристаллических полимеров со стабильной структурой, так как не учитывает структурную релаксацию материала в ходе испытания (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Релаксация —

в физике процесс установления термодинамического (статистического) равновесия в системе, состоящей из большого количества частиц. Классическая релаксационная теория наиболее полно развита для газов с учетом как поступательных, так и внутренних степеней свободы данного класса веществ.

В приложении к различным аспектам науки о полимерах определение релаксации имеет более широкий смысл и приобретает ряд специфических черт и особенностей по сравнению с вышеприведенным.

В физике и физической химии полимеров под релаксацией понимают изменения структурно-физического состояния полимерного тела и комплекса его свойств, протекающие во времени и обусловленные установлением в системе статистического равновесия, нарушенного внешним воздействием – температурным, механическим, электрическим, магнитным, акустическим и т. п.

Релаксационные явления обусловлены взаимными перемещениями *кинетических единиц* с преодолением потенциального барьера. Для полимеров набор подобных кинетических единиц чрезвычайно широк и включает:

- боковые группы макромолекулы;
- отрезки цепи, меньше сегмента;
- сегменты;
- макромолекулы;
- надсегментальные и надмолекулярные структурные образования.

Указанные перемещения кинетических единиц могут сопровождаться конформационными переходами, например переходом от скрученной конформации к выпрямленной и наоборот, а также структурными перестройками с разрушением исходного и формированием нового типа кристаллической структуры, докристаллизацией и рекристаллизацией, а также вторичными фазовыми переходами, полиморфными превращениями и т. п.

Скорость релаксационного процесса зависит от времени, необходимого для отмеченных выше перегруппировок кинетических единиц, или времени релаксации той или иной кинетической единицы. Набор различающихся по масштабу кинетических единиц диктует характерный для полимеров широкий спектр времен релаксации в интервале от пикосекунд до десятилетий.

Перемещение крупномасштабных (начиная с сегмента) кинетических единиц, помимо тепловой энергии kT , необходимой для перехода из одного состояния в другое с преодолением потенциального барьера, требует наличия по соседству пустот, т. е. определенной доли свободного объема.

Экспериментально для изучения релаксации тестовый образец «выводят» из состояния равновесия резким внешним воздействием. В условиях «возмущения» материал стремится перейти в равновесное состояние, и этот процесс отслеживают по временной зависимости какого-либо физического параметра. Рассмотрим методологию этого подхода, используя в качестве примера эксперимент по релаксации напряжения каучука.

Данная экспериментальная процедура включает «возмущение» образца путем мгновенного деформирования до заданной величины деформации ϵ , которую сохраняют постоянной в течение всего эксперимента. В начальный момент времени в результате мгновенной деформации в образце возникает начальное напряжение σ_0 . С течением времени для линейного несшитого

каучука напряжение σ понижается до нуля (рис. 1), отражая тем самым структурно-физическую картину релаксации.

Количественно скорость релаксационного процесса описывают временем релаксации τ . С физической точки зрения это время, требуемое для полной релаксации системы, т. е. обнуления напряжения в случае, показанном на рисунке 1. На практике этот подход не вполне удобен, так как релаксация материала может протекать в течение многих дней, недель и месяцев.

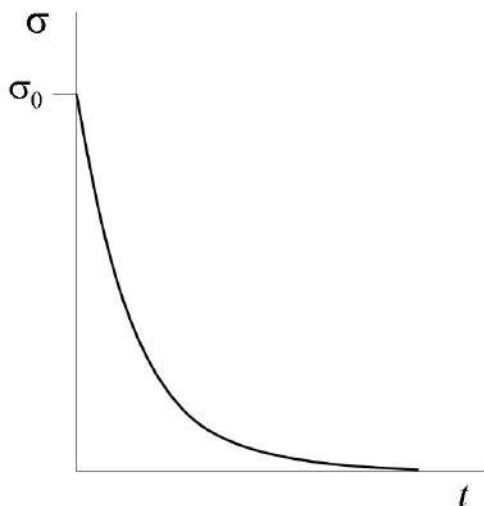


Рис. 1. Типичная кривая релаксации напряжения для линейного несшитого каучука

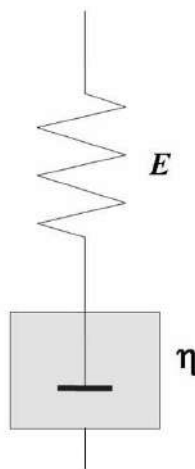


Рис. 2. Механическая модель Максвелла вязкоупругого тела

Временную зависимость текущего напряжения σ_t записывают в виде

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что при $t = \tau$ текущее напряжение понижается по сравнению с начальным в e раз: $\sigma_t = \sigma_0 / e$. Иными словами, с математической точки зрения время релаксации – это время, в течение которого макроскопический релаксирующий параметр уменьшается в e раз.

Выражение (1) следует из анализа поведения механической модели вязкоупругого тела (модель Максвелла), представляющей собой последовательно соединенные пружину (упругий элемент с модулем упругости E) и поршень в жидкости (вязкостный элемент с вязкостью η) (рис. 2).

При растяжении общая деформация модели Максвелла складывается из упругой деформации пружины $\varepsilon_{\text{упр}}$ и деформации ε_{η} , обусловленной движением поршня в вязкой среде:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}.$$

После дифференцирования и соответствующей подстановки с учетом законов Гука и Ньютона получим

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E}.$$

В условиях эксперимента по релаксации напряжения $\varepsilon = \text{const}$ и $d\varepsilon/dt = 0$.

Отсюда

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\eta/E}$$

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = -\frac{t}{\eta/E}$$

или

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\eta/E}},$$

где σ_0 и σ_t – начальное и текущее напряжение соответственно.

Полученное выражение диктует экспоненциальное уменьшение напряжения за счет упругого отклика пружины, заторможенного перемещением поршня в вязкой среде.

Для модели Максвелла отношение η/E в показателе степени является константой, контролирующей скорость релаксации. Это отношение имеет размерность времени и было названо временем релаксации модели τ . С учетом этого приходим к выражению (1).

Влияние температуры на время релаксации описывается уравнением Аррениуса в виде

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

где E_a – энергия активации релаксации; τ_0 – предэкспонента.

Очевидно, что при увеличении температуры время релаксации понижается.

Макроскопическая релаксация, экспериментально фиксируемая по уменьшению напряжения в образце каучука, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц, к которым относятся сегменты и макромолекулярные клубки. В условиях эксперимента каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок стремятся «отрелаксировать», т. е. перейти в наиболее равновесное состояние. Элементарные переходы

сегментов и клубков протекают в вязкой среде себе подобных и требуют определенного времени, которое следует рассматривать как время релаксации данных кинетических единиц.

В реальном материале каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок имеют разное окружение, что определяет наличие спектра времен релаксации сегментов и спектра времен релаксации клубков. В связи с этим экспериментальная зависимость напряжения от времени (рис. 1) описывается не моноэкспонентой типа выражения (1), а непрерывным набором экспонент, каждая из которых соответствует релаксации той или иной кинетической единицы.

Релаксация деформированных полимеров – термостимулированные релаксационные явления в полимерах, подвергнутых тем или иным механическим воздействиям.

Изучение природы, механизмов и закономерностей релаксационного поведения деформированных полимеров направлено в первую очередь на решение ряда практически значимых задач и фундаментальных проблем современного полимерного материаловедения.

Переработка полимеров путем ориентационной вытяжки, штамповки, прессования, литья и т. д. включает механическое (в том числе и пластическое) воздействие на вещество. В результате в конечном сформованном изделии накапливаются остаточные деформации и внутренние напряжения, способные релаксировать с течением времени при данных «рабочих» температурах.

С другой стороны, изучение релаксационных процессов, протекающих в деформированном материале, служит основой для развития структурно-механических моделей поведения материалов и теоретических механизмов их деформации.

Прежде всего, отметим принципиальное различие влияния температуры на поведение деформированных образцов полукристаллических полимеров и полимерных стекол.

Пластически деформированные полукристаллические полимеры при прогреве до температуры плавления $T_{пл}$ (верхняя температура эксплуатации данного класса материалов) переходят в жидкое вязкотекучее состояние и полностью теряют форму.

Пластически деформированные аморфные полимерные стекла при прогреве до температуры стеклования T_c (верхняя температура эксплуатации данного класса материалов) принимают исходную форму и размеры. В этом случае происходит не потеря материала или изделия, а его возврат в исходное недеформированное состояние.

1. Термостимулированная релаксация деформированных полукристаллических полимеров

В случае деформированных или ориентированных полукристаллических полимеров протекание термостимулированных релаксационных процессов удобно отслеживать по температурным зависимостям остаточной деформации:

$$\varepsilon_{\text{ост}} = \frac{l_0 - l_T}{l_0 - l},$$

где l_0 — начальная длина образца; l — длина деформированного образца; l_T — длина деформированного образца при температуре T .

В качестве примера такая зависимость приведена на рисунке 1 (кривая 1) для одноосно ориентированной пленки полиамида-6.

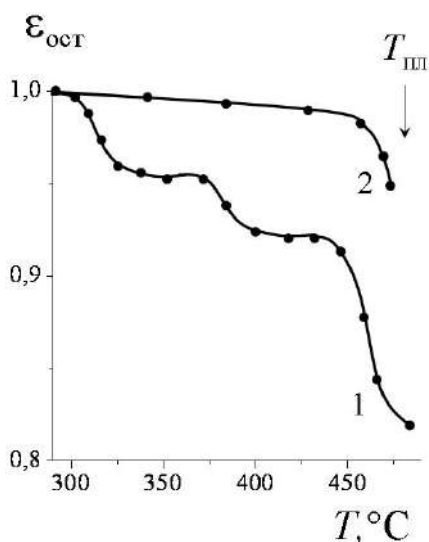


Рис. 1. Температурные зависимости остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ для одноосно ориентированной пленки полиамида-6 (1) и одноосно ориентированной пленки полиамида-6, подвергнутой высокотемпературному отжигу в напряженном состоянии (2)⁷

Сложный характер термостимулированной релаксации («усадки») ориентированного полимера при $T < T_{\text{пл}}$ (рис. 1, кривая 1) обусловлен релаксационными процессами в аморфной фазе полимера, а также частичным плавлением кристаллитов.

⁷ Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers; eds. M. S. Arzhakov, S. A. Arzhakov, and G. E. Zaikov. — Commack ; NY : Nova Science Publishers, Inc., 1997. — 275 p.

Для полукристаллических полимеров наблюдаемую релаксацию удается эффективно предотвратить, отжигая деформированный или ориентированный образец в напряженном состоянии при температурах, близких к температуре плавления $T_{пл}$. Подвергнутый продобной процедуре материал в значительной степени сохраняет заданную деформацию до температур, близких к $T_{пл}$ (рис. 1, кривая 2). В связи данный прием широко используют в промышленности для производства термостабильных ориентированных пленок и волокон (см. *Релаксация структурная*).

2. Термостимулированная релаксация деформированных полимерных стекол

Как было отмечено выше, уникальной особенностью пластически деформированных стеклообразных полимеров является их возврат в исходное недеформированное состояние при прогреве до температуры стеклования T_c материала.

Природа такого поведения заключается в том, что при пластической деформации стеклообразного полимера не происходит необратимого перемещения макромолекул как целого (см. *Вынужденная эластичность*). Пластическая деформация полимерного стекла обусловлена разворачиванием макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, которая активирована воздействием температуры и приложенного механического напряжения. При разгрузке образца микроскопическая деформация клубков фиксируется в полимере, определяя тем самым макроскопическую остаточную деформацию образца.

Повышение температуры до T_c активует сегментальную подвижность, обеспечивая возврат деформированных полимерных клубков в исходное состояние, характеризующееся максимумом энтропии. Макроскопически это выражается в полном восстановлении исходных размеров и формы образца.

При температурах ниже T_c деформированные образцы полимерных стекол характеризуются:

- запасенной латентной или скрытой энергией;
- остаточной деформацией $\epsilon_{ост}$.

При подъеме температуры происходит релаксация как энергетического, так и деформационного параметра. Основные закономерности этих процессов рассмотрены ниже.

2.1. Релаксация латентной энергии деформированных полимерных стекол

Помимо очевидного изменения размеров и формы образца, пластическая деформация полимерного стекла сопровождается повышением энтальпии ΔH материала, равным, предполагая постоянство объема ($p\Delta V \approx 0$), росту

внутренней энергии. Количественно эти эффекты хорошо разрешаются с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии⁸.

На рисунке 2 приведены типичные кривые ДСК для исходного полимерного стекла (кривая 1) и пластически деформированного образца (кривая 2). Площадь между указанными кривыми позволяет оценить величину избыточной энтальпии ΔH для деформированного образца. Как сказано выше, этот прирост энтальпии, вызванный деформированием полимера, трактуют как запасенную или латентную энергию.

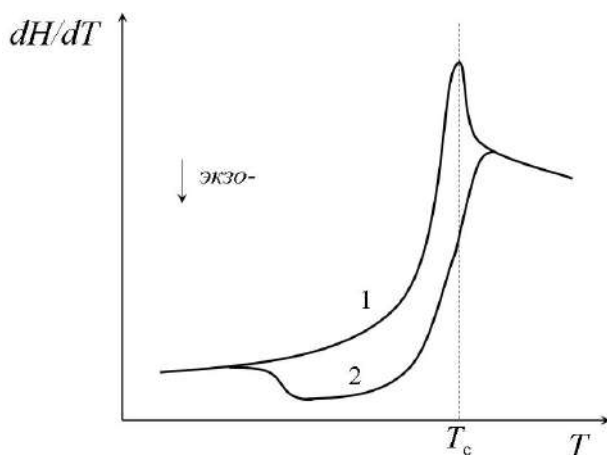


Рис. 2. Типичные кривые ДСК для исходного стеклообразного полимера (1) и для пластически деформированного образца (2)

Изменение энергетического состояния связывают с:

- изменением внутримолекулярной энергии за счет конформационных *транс-гош* переходов;
- изменением энергии межмолекулярных взаимодействий;
- искажением валентных углов и связей;
- накоплением внутренних напряжений;
- развитием новой поверхности в результате образования микротрещин и крейзов, а также фибриллизации материала;
- появлением и эволюцией высокоэнергетических сдвиговых трансформаций.

Не детализируя механизм накопления и последующей релаксации латентной энергии, отметим, что при прогреве деформированного образца до температур, лежащих в окрестности T_g , запасенная энергия полностью исчезает ($\Delta H \rightarrow 0$) и полимер возвращается в исходное энергетическое состояние.

⁸ Берштейн В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Л. : Химия, 1990. – 255 с.

Однако заметная часть ΔH релаксирует при температурах гораздо ниже температуры стеклования (рис. 3).

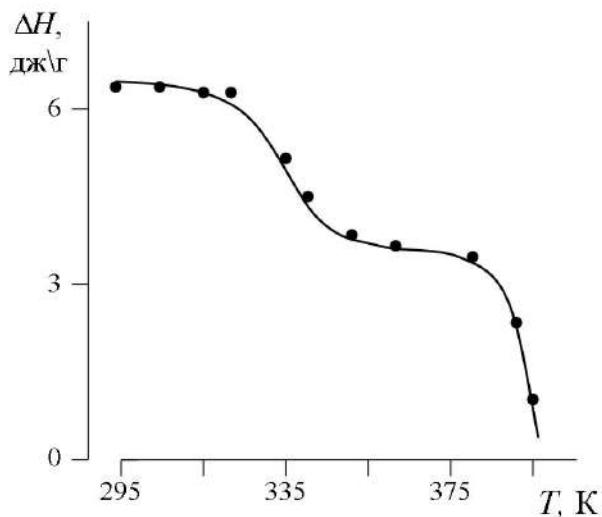


Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии ΔH или латентной энергии для сополимера стирола с 16 мол. % метакриловой кислоты, деформированного в режиме одноосного сжатия на 30% при 20°C⁹

2.2. Релаксация размеров деформированных полимерных стекол

На рисунке 4 изображена типичная кривая термостимулированной релаксации размеров деформированного полимерного стекла.

Аналогично термостимулированной релаксации латентной энергии (рис. 3) при прогреве пластически деформированного образца заметная часть деформации восстанавливается при температурах значительно ниже температуры стеклования полимера, но для полного восстановления размера требуется прогрев до T_c . Иными словами, релаксация размеров пластически деформированных полимерных стекол включает в себя низкотемпературную составляющую при температурах много ниже T_c (ϵ_{HT}) и высокотемпературную составляющую (ϵ_{BT}), развивающуюся в интервале стеклования полимера, а общая деформация образца ϵ является суммой данных составляющих – $\epsilon = \epsilon_{HT} + \epsilon_{BT}$.

⁹ Берштейн В. А. Указ. соч.

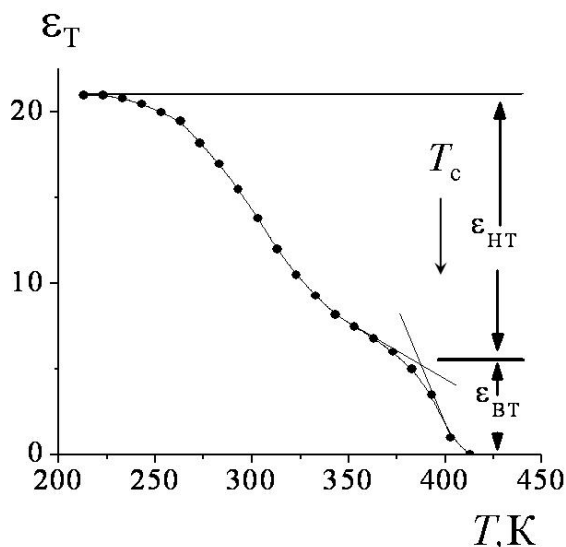


Рис. 4. Типичная кривая термостимулированной релаксации деформированного полимерного стекла (полиметилметакрилат, одноосное сжатие до 21% при 20°C со скоростью $1,7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$)

Соотношение между данными составляющими релаксации определяется величиной предварительной деформации полимера ε . На рисунке 5 приведены σ - ε диаграмма деформации образца (кривая 1) и зависимости ε_{HT} и ε_{BT} от величины деформации. Хорошо видно, что при заданной деформации ε , не превышающей деформацию предела вынужденной эластичности материала $\varepsilon_{в.э.}$ ($\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э.}$), деформированный полимер полностью восстанавливает свои размеры при температурах ниже T_c за счет низкотемпературной компоненты ε_{HT} . При увеличении деформации выше $\varepsilon_{в.э.}$ появляется и начинает расти высокотемпературная составляющая релаксации ε_{BT} при постоянной величине низкотемпературной компоненты.

* * *

В конструкционном плане изотропный полимерный материал может быть использован только при деформациях, не превышающих деформацию предела вынужденной эластичности $\varepsilon_{в.э.}$ (рис. 5, кривая 1). При $\varepsilon > \varepsilon_{в.э.}$ пластическая деформация развивается по ориентационному механизму, причем ориентированный полимер локализован в макроскопической «шейке» или полосах сдвига. С эксплуатационных позиций локализация деформации в гетерогенных областях означает потерю стабильности свойств полимера, а предел вынужденной эластичности рассматривают как предел прочности

материала. В связи с этим акцентируем внимание на закономерностях термостимулированной релаксации полимерного стекла, деформированного до величин $\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э.}$.

Характер низкотемпературной релаксации определяет совокупность следующих экспериментальных факторов:

- величина предварительной деформации ε ;
- температура деформации $T_{\text{деф}}$;
- скорость деформирования V .

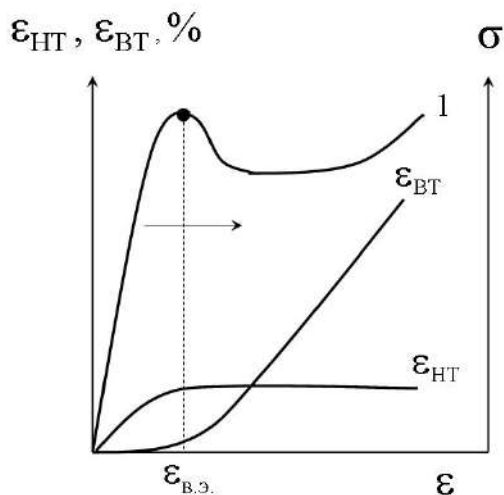


Рис. 5. Динамометрическая кривая деформации полимерного стекла (I) и зависимости $\varepsilon_{\text{НТ}}$ и $\varepsilon_{\text{ВТ}}$ от величины деформации

При фиксированных $T_{\text{деф}}$ и V увеличение ε сопровождается сдвигом релаксационных кривых в область более высоких температур и ростом температуры полной релаксации деформированного образца, т. е. температуры, при которой $\varepsilon_T \rightarrow 0$ (рис. 6).

При фиксированной ε увеличение температуры деформации $T_{\text{деф}}$ приводит к аналогичному эффекту (рис. 7). В соответствии с принципом *температурно-временной суперпозиции* влияние скорости деформирования V на вид релаксационных кривых антибатно влиянию $T_{\text{деф}}$.

Полученные результаты позволяют заключить, что эволюция кривых термостимулированной релаксации, приведенных на рисунках 6 и 7, может быть описана в терминах соотношения величины деформации ε и деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности $\varepsilon_{в.э.}$:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{в.э.}}.$$

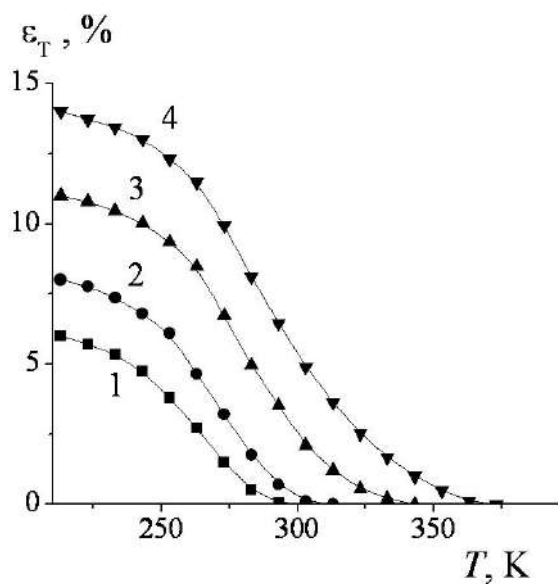


Рис. 6. Кривые релаксации образцов полиметилметакрилата, одноосно сжатых при 20°C в режиме одноосного сжатия до величин деформации $\varepsilon = 6\%$ (1), $\varepsilon = 8\%$ (2), $\varepsilon = 11\%$ (3) и $\varepsilon = \varepsilon_{Б.Э.} = 14\%$ (4). Скорость деформации – $1,7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

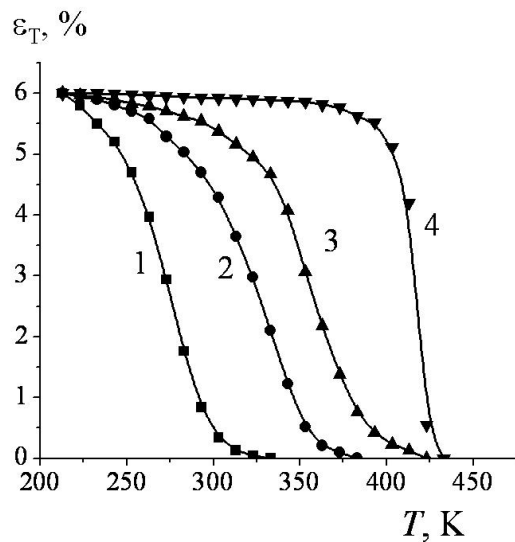


Рис. 7. Кривые релаксации для полиметилметакрилата, одноосно сжатого до 6% при 20 (1), 60 (2), 80 (3) и 110°C (4)

В основе приведенной корреляции лежит тот факт, что при заданном температурно-скоростном режиме предварительного деформирования, когда $T_{\text{деф}}$ и V постоянны, зависящая от них величина $\epsilon_{\text{в.э.}}$ также постоянна и соотношение $\frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{в.э.}}}$ растет за счет увеличения заданной деформации ϵ . Это и проявляется в сдвиге релаксационных кривых в область более высоких температур (рис. 6). При заданном значении деформации ϵ повышение температуры деформации или уменьшение скорости деформирования приводит к снижению величины $\epsilon_{\text{в.э.}}$ и соотношение $\frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{в.э.}}}$ растет за счет уменьшения знаменателя. Достигнутый при этом результат аналогичен предыдущему (рис. 7).

* * *

Приведенные экспериментальные корреляции позволяют унифицировать кривые термостимулированной релаксации деформированных полимерных

стекол в координатах $\frac{\epsilon - \epsilon_T}{\epsilon_{\text{в.э.}}} = f\left(\frac{T - T_c}{T_c - T_{\text{деф}}}\right)$ (рис. 8).

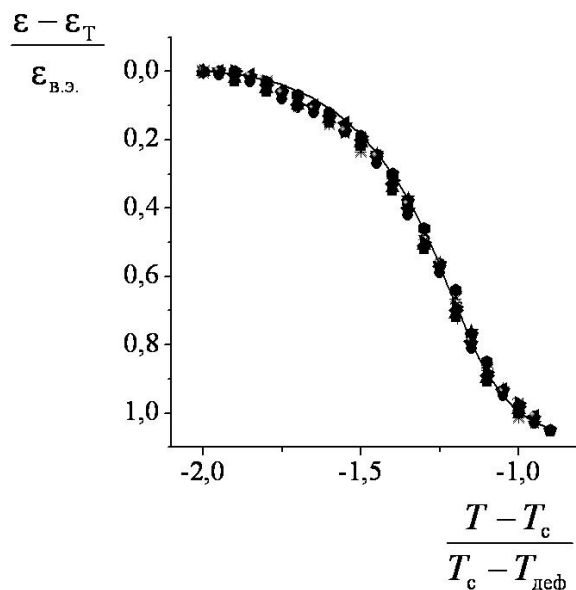


Рис. 8. Унифицированная релаксационная кривая полимерных стекол винилового и метакрилового рядов¹⁰

¹⁰ Аржаков М. С. Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов.

Унифицированная кривая (рис. 8) включает результаты исследований термостимулированной релаксации для:

- исходного и пластифицированного полиметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида;
- сополимеров стирола с акрилонитрилом;
- сополимеров метилметакрилата с бутил-, октил- и лаурилметакрилатом, а также с метакриловой кислотой,

деформированных при температурах от -150 до 110°C в интервале скоростей деформирования от 10^{-5} до 10^{-1} c^{-1} .

Релаксация образцов гетероцепного поликарбоната, деформированного при различных температурах и скоростях, также описывается аналогичной (но отличающейся от таковой для карбоцепных полимеров) унифицированной зависимостью.

Таким образом, для того или иного класса полимерных стекол профиль унифицированной релаксационной кривой является характеристической функцией.

2.3. Физическое старение деформированных полимерных стекол

Физическое старение деформированных стеклообразных полимеров выражается в нестабильности их свойств – изменением того или иного показателя с течением времени при постоянной температуре. Температурный интервал, в пределах которого проявляются процессы физического старения, совпадает с температурным интервалом между температурами релаксационных β - и α -переходов ($T_{\beta} - T_{\alpha}$) (см. *Альфа-переход релаксационный, Бета-переход релаксационный*). Это позволяет заключить, что природа физического старения связана как с квазинезависимыми (β -переход), так и кооперативными (α -переход) модами сегментальной подвижности.

Как отмечено в разделах 2.1 и 2.2, деформированные стеклообразные полимеры характеризуются:

- запасенной (латентной) энергией или избыточной энтальпией ΔH ;
- остаточной деформацией $\epsilon_{\text{ост}}$.

В связи с этим исследования закономерностей физического старения подобных полимерных систем удобно проводить по временным зависимостям указанных параметров в условиях изотермического отжига.

Изучение кинетики релаксации энтальпии деформированных образцов полистирола показало, что отжиг образцов с $\epsilon_{\text{ост}} = 5, 12, 22, 40\%$ при 70°C (т. е. при температуре на $10\text{--}15^{\circ}$ ниже T_c) сопровождается полной релаксацией избыточной энтальпии ($\Delta H \rightarrow 0$), причем в координатах $\Delta H = f(\ln t)$ этот процесс описывается зависимостью, близкой к линейной¹¹.

¹¹ Берштейн В. А. Указ. соч.

Результаты изотермической релаксации остаточной деформации полимерных стекол приведены на рисунке 9.

При температурах ниже T_c ($\sim 120^\circ\text{C}$) релаксация деформированных образцов протекает в две стадии (рис. 9, кривые 1–5). В начальный момент времени релаксационный процесс идет с высокой скоростью, после чего наблюдается сравнительно медленный выход величин остаточной деформации на квазистационарное значение, характерное для каждой температуры испытания. При температурах, близких к T_c (рис. 9, кривые 6 и 7), наблюдается полное восстановление размера деформированного образца. Наблюдаемое поведение характерно для широкого круга стеклообразных полимеров независимо от их химической природы и величины деформации.

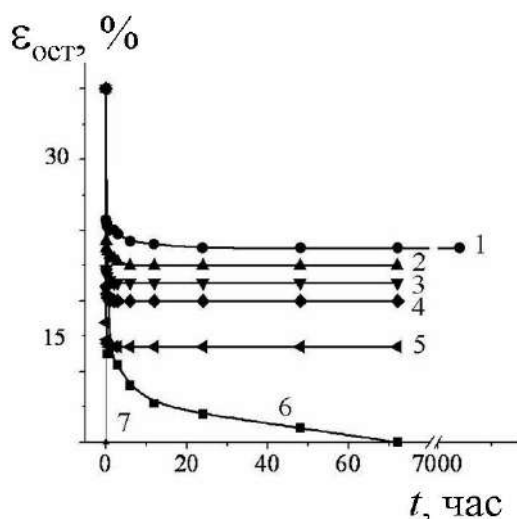


Рис. 9. Кинетические кривые релаксации остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ образцов ПММА, одноосно сжатых до 30% при 20°C .

Температуры отжига: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 110 (6) и 120°C (7)¹²

Таким образом, низкотемпературная (при $T < T_c$) релаксация остаточной деформации для полимерных стекол имеет квазиравновесный характер.

С эксплуатационных позиций этот результат позволяет прогнозировать формустойчивость полимерных материалов, подвергнутых пластической деформации в процессе переработки или физической модификации.

¹² Аржаков М. С. Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов.

С точки зрения фундаментальной структурно-деформационной картины поведения полимерных стекол квазиравновесный характер изотермической релаксации является свидетельством однозначного соответствия изменения величины деформации $\Delta\varepsilon$ при увеличении температуры на ΔT .

Это, в свою очередь, означает существование функции распределения $\rho_\varepsilon(T) = \Delta\varepsilon / \Delta T$, которая характеризует температурный коэффициент релаксации деформированного полимера при $T < T_c$ и является устойчивой характеристикой материала. Предел отношения $\Delta\varepsilon / \Delta T$ при $\Delta T \rightarrow 0$, т. е.

$\rho_\varepsilon(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta\varepsilon / \Delta T$, представляет собой парциальную деформацию или деформационную моду, релаксирующую при температуре T . Сама же функция $\rho_\varepsilon(T)$ представляет собой спектр деформационных мод, распределённый по температуре отжига T .

Данные изотермического отжига деформированного полимерного стекла (рис. 9) вносят концептуально существенное уточнение в современные представления о природе стеклообразного состояния, согласно которым стекло является термодинамически неравновесным, но кинетически устойчивым твердым агрегатным состоянием. Полученные результаты позволяют утверждать, что деформированное полимерное стекло в широком диапазоне температур ниже температуры стеклования кинетически устойчиво лишь частично. При данной температуре только часть объема деформированного стекла сохраняет устойчивость, в то время как остальная часть релаксирует.

Иными словами, при любой температуре ниже температуры стеклования, в деформированном стекле сосуществуют жесткая (кинетически устойчивая) и мягкая (релаксирующая) компоненты. По мере повышения температуры соотношение между указанными компонентами изменяется, что выражается в уменьшении остаточной деформации.

Деформация является макроскопической величиной, относящейся ко всему объему в целом и, следовательно, ее изменение возможно лишь в том случае, если в объеме отсутствуют структурные препятствия для ее изменения. Очевидно, что это возможно лишь в том случае, когда мягкая компонента представляет собой односвязную перколированную область, по отношению к которой жесткая часть выступает как «наполнитель».

При повышении температуры на ΔT происходит потеря кинетической устойчивости части объема ΔV , что определяет релаксацию части деформации $\Delta\varepsilon$. Это означает, что в объеме ΔV прошло расстекловывание материала и

$$\Delta\varepsilon(\Delta T) = \zeta(\Delta T) \times \Delta V(\Delta T),$$

где $\zeta(\Delta T)$ — коэффициент пропорциональности, который можно определить как деформируемость объема ΔV .

Переходя к производным по температуре, получим

$$\rho_{\varepsilon}(T) = \zeta(T) \rho_V(T),$$

где спектр деформационных мод $\rho_{\varepsilon}(T)$ связан со спектром объемных долей структуры полимера $\rho_V(T)$, расстекловывающихся при температуре T .

Релаксация структурная –

процессы структурной реорганизации, протекающие в полимерном теле при данном температурно-силовом воздействии.

Структурная релаксация наиболее характерна для полукристаллических полимеров.

Наиболее совершенную, крупнокристаллическую структуру удается достичь лишь при длительной кристаллизации полимера из разбавленных растворов. В промышленности для производства кристаллических полимеров используют кристаллизацию из полуразбавленных и концентрированных растворов, а также из расплава. В этих случаях конечный материал характеризуется наличием большого количества метастабильных кристаллитов с широким распределением по размерам и дефектности.

Для совершенствования кристаллической структуры образцы подвергают отжигу при повышенных температурах, приближающихся к интервалу плавления. Разновидностью отжига является термофиксация ориентированных материалов в нагруженном состоянии. Эти температурные и температурно-силовые воздействия определяют структурную реорганизацию материала за счет различных процессов, среди которых в первую очередь отметим:

- докристаллизацию аморфной составляющей полукристаллического полимера;
- рекристаллизацию, которая основана на частичном или полном плавлении нестабильных исходных кристаллитов с дальнейшим образованием более крупных и совершенных кристаллических образований;
- полиморфные превращения, в результате которых формируются более стабильные кристаллографические модификации;
- вторичные фазовые переходы, предшествующие плавлению.

Очевидно, что указанные варианты структурной релаксации обусловлены массопереносом тех или иных кинетических единиц. Развитие этих процессов требует определенного времени τ , а возможность их протекания определяется соотношением времени τ и времени теплового воздействия t .

Рассмотрим закономерности такого поведения, используя результаты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1).

В данной методике время теплового воздействия t задается скоростью нагрева образца. Если скорость нагрева много больше скорости структурной релаксации ($t \ll \tau$), в ходе испытания реорганизация кристаллической структуры пройти не успевает. В результате кривая ДСК характеризуется единственным эндотермическим пиком, отвечающим плавлению исходной метастабильной структуры (кривая 1, рис. 1).

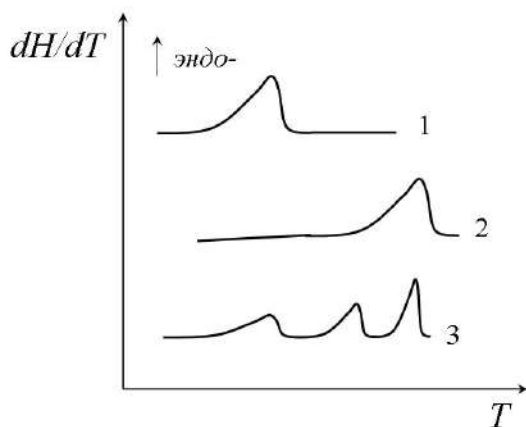


Рис. 1. Эндотермические пики плавления полукристаллического полимера при различных скоростях нагревания¹³.

Пояснения в тексте

При малых скоростях нагрева выполняется условие $t \gg \tau$, что обеспечивает полную структурную релаксацию исходной структуры. В данном случае на кривой ДСК также наблюдается один эндотермический пик, соответствующий плавлению более совершенных и крупных кристаллитов, возникших в процессе прогрева (кривая 2, рис. 1). Очевидно, что температура плавления подобной «отрелаксировавшей» структуры выше таковой для исходной.

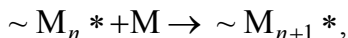
Когда скорость нагрева сопоставима со скоростью структурной релаксации ($t \sim \tau$), на кривых ДСК появляются мультиплетные эндотермы плавления (кривая 3, рис. 1). Этот экспериментальный результат отражает последовательность актов частичного или полного плавления первичных кристаллитов, их реорганизацию в более стабильные образования, плавление возникающей кристаллической структуры и т. д. Отметим, что в ряде случаев удается зафиксировать экзотермические пики кристаллизации между эндотермами плавления.

¹³ Берштейн В. А. Указ. соч.

Рост цепи –

элементарная стадия полимеризации, связанная с последовательным (цепным) присоединением молекул мономера к концу растущей цепи (см. Полимеризация, Полимеризация радикальная, Полимеризация катионная, Полимеризация анионная).

В общем случае стадию роста цепи записывают как



где $\sim M_n^*$ и $\sim M_{n+1}^*$ – растущие макромолекулярные цепи со степенями полимеризации n и $n+1$ соответственно; $(^*)$ – активный центр радикальной или ионной природы, локализованный на конце цепи; M – молекула мономера.

Если мономер полностью расходуется на полимеризацию, скорость роста V_p тождественна общей скорости полимеризации, т. е. скорости исчерпания мономера. С учетом допущения о том, что реакционная способность активных частиц не зависит от их степени полимеризации, получаем

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p [M] [\sim M_n^*], \quad (1)$$

где $[M]$ и $[\sim M_n^*]$ – концентрация мономера и растущих цепей; k_p – эффективная кинетическая константа роста цепи.

Для практического применения выражение (1) непригодно, так как оно содержит член $[\sim M_n^*]$, который невозможно определить экспериментально.

Для того чтобы исключить этот параметр из кинетического уравнения, применяют принцип квазистационарности, согласно которому в процессе полимеризации концентрация активных растущих цепей постоянна. Это достигается, когда скорость инициирования полимеризации равна скорости обрыва цепей. В результате соответствующих подстановок кинетическое уравнение для скорости радикальной полимеризации записывают в виде

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}[I]}{k_o}} [M],$$

а для скорости катионной полимеризации – в виде

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = \frac{k_{ин}k_p}{k_o} [M][I],$$

где $[I]$ – концентрация инициатора; $k_{ин}$ и k_o – кинетические константы инициирования и обрыва цепи соответственно.

Полученные выражения содержат лишь экспериментально фиксируемые величины, и в связи с этим могут быть использованы для описания кинетики полимеризационных процессов.

Свободный объем —

разность объема V физического тела и занятого объема V_3 , т. е. суммарного объема молекул, составляющих данное тело:

$$V_{\text{св}} = V - V_3.$$

Концепцию свободного объема широко используют для описания процессов массопереноса в полимерах, определяющих деформационное, реологическое и физико-механическое поведение материалов, диффузию, газо- и паропроницаемость и т. п.

Экспериментально свободный объем в полимерах определяют, применяя зондовые методы как с переменным размером зонда (сорбция, проницаемость и диффузия газов и паров, спиновые, фотохромные, электрохромные и конформационные зонды), так и с постоянным размером (аннигиляция позитронов).

Сегмент кинетический (механический) —

минимальный отрезок полимерной цепи, обладающий поступательной степенью свободы при данном температурно-силовом воздействии.

Понятие «кинетический сегмент» используют для описания комплекса физико-механических свойств полимеров в жидком (расплавы) и твердом состояниях — вязкоупругость, высокоэластичность, пластичность, упругость, вязкое течение и т. д.

Сегмент статистический (сегмент Куна) —

минимальный отрезок полимерной цепи, на протяжении которого теряется корреляция между положением начального и конечного звена (связи).

Понятие «статистический сегмент» позволяет в значительной степени упростить расчет средних размеров макромолекул. В реальной цепи, разбитой на N сегментов длиной A (сегментированная цепь), тепловое движение сегментов квазинезависимо. Поэтому сегментированная цепь может быть описана в рамках модели свободно сочлененной цепи, и расстояние между ее концами выражено как $\sqrt{h^2} = \sqrt{NA}$ (см. *Модели полимерной цепи*). Данное выражение позволяет просто и корректно оценить размеры реальной макромолекулы, если известна величина сегмента A .

Экспериментальное определение размера сегмента основано на следующей процедуре, разработанной швейцарским физикохимиком В. Куном при описании поведения цепных конструкций.

Независимо от *конформации* контурная длина макромолекулы (длина контура цепи) L_k всегда является произведением длины ковалентных связей на их количество. В простейшем случае для цепи, состоящей из n связей длиной l , контурная длина $L_k = nl = NA$. Отсюда $\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{L_k A}$ или $A = \overline{h^2} / L_k$.

Расстояние между концами цепи $\overline{h^2}$ определяют экспериментально, например методами вискозиметрии или светорассеяния. Контурную длину легко рассчитать, зная молекулярную массу полимера, его химическую структуру и длины связей. В результате получаем величину статистического сегмента A .

Длина статистического сегмента является мерой гибкости макроцепи: чем больше гибкость, тем меньше A , и наоборот.

Понятие о статистическом сегменте применяют для описания гибкости и конформационной изомерии изолированных макромолекулярных клубков в разбавленных растворах полимеров.

Сетчатые полимеры —

см. *Полимеры шитые*.

Синтез полимеров —

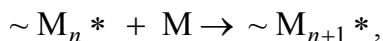
раздел химии высокомолекулярных соединений, касающийся реакций, механизмов и процессов получения полимеров из исходных веществ — мономеров.

Цели и задачи синтеза полимеров значительно шире, чем для синтеза низкомолекулярных химических соединений. Помимо очевидной проблемы получения *макромолекулы* с заданной химической структурой (1), при синтезе полимера необходимо контролировать конфигурационный состав цепи (2), молекулярно-массовые параметры (3) и степень разветвленности конечного продукта (4).

Различают два основных класса процессов синтеза полимеров — **цепная полимеризация** и **ступенчатый синтез**.

Цепная полимеризация — процесс, при котором рост цепи происходит в результате последовательного (цепного) присоединения молекул мономера к активному центру, локализованному на ее конце.

Схематически элементарный акт цепной полимеризации представляют как

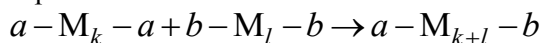


где $\sim M_n^*$ и $\sim M_{n+1}^*$ – растущие цепи со степенями полимеризации n и $n+1$ соответственно; $(^*)$ – активный центр на конце цепи; M – молекула мономера.

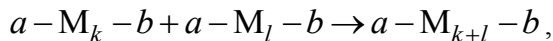
В зависимости от природы активного центра на конце растущей цепи полимеризацию делят на *радикальную* и ионную, которая, в свою очередь, включает *катионную* и *анионную полимеризацию*. Особняком стоит координационно-ионная полимеризация, при которой элементарному акту процесса предшествует образование координационного комплекса между активным центром и молекулой мономера (см. *Стереоспецифическая полимеризация*)

Ступенчатый синтез – процесс, при котором рост цепи происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп мономеров и промежуточных продуктов реакции – n -меров.

Схематически ступенчатый синтез может быть описан следующим образом:



или



где a и b – функциональные группы n -меров, способные взаимодействовать друг с другом.

Реакции ступенчатого синтеза, которые сопровождаются выделением низкомолекулярного побочного продукта, обозначают как *поликонденсацию*. Реакции, протекающие за счет переноса атомов и атомных групп, без выделения низкомолекулярных продуктов, относят к *полиприсоединению*.

В промышленности синтез полимеров проводят путем полимеризации в массе (блоке), в растворе, в суспензии и в эмульсии, а также путем поликонденсации в расплаве, в растворе и на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация) (см. *Промышленный синтез полимеров*).

Синтетические полимеры –

см. *Полимеры синтетические*.

Смеси полимеров –

многокомпонентные системы на основе двух или более полимеров.

Физико-механическое поведение полимерных смесей в значительной мере определяется термодинамической совместимостью компонентов. В общем

случае взаимная растворимость полимеров очень мала и не превышает нескольких процентов. Причина этого заключается в том, что при смешении большинства полимеров изменение энтальпии мало и положительно. При этом энтропия системы практически не меняется или происходит ее незначительное снижение. Эта ситуация коренным образом отличается от случая смешения низкомолекулярных веществ, когда энтропия заметно возрастает. В связи с этим полимеры, как правило, термодинамически несовместимы, что при смешении приводит к образованию гетерофазной системы, т. е. дисперсии одного полимера в матрице другого. Размер частиц дисперсной фазы лежит в пределах от 0,1 до 10 мкм и зависит от химической природы полимерных компонентов, условий и режимов смешения.

При увеличении содержания полимера, образующего дисперсные частицы, происходит инверсия фаз – полимер, играющий роль матрицы, становится дисперсным наполнителем. В общем случае подобное обращение фаз наблюдается при концентрациях 30–70%. В этом интервале возможно формирование структуры типа «сетка в сетке», для которой характерна непрерывность фаз обоих полимерных компонентов.

На границе между дисперсной фазой и матрицей наблюдается взаимодиффузия сегментов макромолекул и возникает дефектный межфазный слой. При механическом воздействии именно в пределах межфазного слоя наблюдается концентрация напряжений, что приводит к росту микротрещин и в конечном счете к разрушению материала (см. *Прочность полимеров*). Для увеличения стабильности межфазного слоя в смеси вводят специальные компатибилизаторы, например привитые и блок-сополимеры, увеличивающие прочность сцепления между фазами.

В промышленности смеси полимеров получают смешением расплавов или растворов полимеров. Более сложный вариант включает растворение или набухание какого-либо полимера в подходящем мономере и последующую полимеризацию данного мономера. Для пояснения достоинств этого технологического приема рассмотрим в качестве примера производство ударопрочного полистирола.

Полистирол характеризуется высокими величинами модуля упругости и прочности, но низкой *ударной прочностью*. *Температура хрупкости* полистирола близка к *температуре стеклования*, что определяет хрупкий характер его разрушения при обычных температурах эксплуатации и полное отсутствие пластичности. Поэтому насущной задачей является придание материалу требуемой ударной прочности и пластичности при сохранении присущих полимеру высоких значений модуля упругости и прочности.

Для получения ударопрочного полистирола измельченный бутадиен-стирольный каучук растворяют в стироле до концентрации 4–15%. Затем проводят полимеризацию стирола, которая сопровождается его прививкой на каучук. При степени превращения порядка 2–3% полимеризационная система расслаивается на стирольную фазу (раствор полистирола в стироле) и каучуковую (раствор каучука и привитого сополимера в стироле). При этом образование привитого сополимера протекает на границе раздела фаз. После

завершения процесса получают материал, непрерывная фаза или матрица которого образована полистиролом, а дискретная – частицами каучука овальной формы с размерами 2–5 мкм. Привитой сополимер, сосредоточенный на поверхности каучуковых частиц, обеспечивает хорошую адгезию между фазами.

Деформационно-механические свойства ударопрочного полистирола, его теплостойкость, диэлектрические, реологические и другие характеристики контролирует полистирольная матрица. По этим показателям ударопрочный полистирол мало отличается от обычного полистирола. Высокую ударную прочность материала (от 35 до 70 кДж/м²) обеспечивают частицы каучука, которые эффективно «гасят» развитие трещин, возникающих в полистирольной матрице при ударных воздействиях. Ударопрочный полистирол применяют при изготовлении корпусов приборов и аппаратов, бамперов автомашин, различных емкостей и т. п.

Сополимеризация –

совместная полимеризация двух или более мономеров, в результате которой получают сополимеры.

1. Радикальная сополимеризация

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и *радикальную полимеризацию*. Механизмы элементарных стадий процесса, такие как инициирование, обрыв и передача цепи, аналогичны таковым для гомополимеризации.

Для понимания специфического характера стадии роста цепи рассмотрим сополимеризацию двух мономеров M_1 и M_2 , применив модель «концевого звена» Майо–Льюиса. В рамках этого подхода активность макрорадикалов роста определяется только типом мономерного звена на конце растущей цепи.

В этом случае рассматривают четыре элементарные реакции роста, протекающие с соответствующими скоростями V :



где в общем случае M_i – мономер i -го типа; $\sim M_i^\bullet$ – макрорадикал, оканчивающийся звеном M_i ; k_{ij} – кинетическая константа скорости присоединения мономера M_j к макрорадикалу $\sim M_i^\bullet$.

Кинетическая обработка приведенной схемы позволяет установить взаимосвязь между составом сополимеров и составом исходной мономерной смеси.

Допущения, необходимые для вывода уравнения состава сополимера, сводятся к следующим:

- 1) степень полимеризации много больше единицы ($\bar{P}_n \gg 1$);
- 2) реакционная способность макрорадикалов не зависит от \bar{P}_n ;
- 3) сополимеризация носит квазистационарный характер, т. е. концентрации макрорадикалов $[\sim M_1^\bullet]$ и $[\sim M_2^\bullet]$ постоянны, что возможно при равенстве скоростей перекрестного роста:

$$k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1].$$

При сополимеризации скорости исчерпания мономеров описываются уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = V_{11} + V_{21} = k_{11}[\sim M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1]$$

и

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = V_{22} + V_{12} = k_{22}[\sim M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2].$$

Для отношения скоростей этих реакций запишем

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[\sim M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[\sim M_2^\bullet][M_1]}{k_{22}[\sim M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[\sim M_1^\bullet][M_2]}.$$

Исключая из этого уравнения концентрации макрорадикалов $[\sim M_1^\bullet]$ и $[\sim M_2^\bullet]$ с учетом квазистационарности процесса (допущение 3) и считая на начальных стадиях превращения концентрации мономеров постоянными, приходим к искомому уравнению состояния сополимера:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (1)$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ — концентрации мономерных звеньев в сополимере, а $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и

$r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константы сополимеризации, значения которых зависят от химической природы реагирующих мономеров.

Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через F_1 и F_2 мольные доли сомономеров в смеси, а через f_1 и f_2 – мольные доли мономерных звеньев в сополимере:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad f_1 = 1 - f_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]}.$$

Комбинируя эти выражения с уравнением (1), получаем:

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{r_1 F_1^2 + F_1 F_2}{r_1 F_1^2 + 2 F_1 F_2 + r_2 F_2^2} \\ f_2 &= \frac{r_2 F_2^2 + F_1 F_2}{r_1 F_1^2 + 2 F_1 F_2 + r_2 F_2^2} \end{aligned} \quad (2)$$



Рис. 1. Типичная диаграмма состава сополимера

Графически уравнение состояния сополимера выражают диаграммой состава (рис. 1). При $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ сополимер обогащен звеньями M_1 (кривая 1). При $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$ сополимер обогащен звеньями M_2 (кривая 2). Если $r_1 = r_2 = 1$, то состав сополимера равен составу исходной смеси (прямая 3).

Если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, то при малых содержаниях M_1 в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями M_1 , а при больших – звеньями M_2 (кривая 4), причем наблюдаемая тенденция к чередованию звеньев тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2 . Если $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, то имеет место тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси (кривая 5). Если кривая состава пересекает диагональ диаграммы, то в точке пересечения (точка азеотропа) состав сополимера равен составу сомономерной смеси.

Экспериментально определенные величины констант сополимеризации позволяют прогнозировать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Их значения и, следовательно, состав сополимера слабо зависят от природы растворителя и мало меняются с температурой.

В теории идеальной радикальной реакционной способности $r_1 r_2 = 1$, т. е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Для ряда систем это условие хорошо реализуется на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайным образом. Чаше $r_1 r_2 < 1$, что связано с полярными и стерическими эффектами, которые определяют тенденцию к чередованию мономерных звеньев.

Для характеристики реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации используют схему, предложенную в 1947 г. американскими химиками Т. Алфреем и К. Прайсом (схема $Q - e$). В рамках данного подхода кинетические константы присоединения мономера к радикалу записывают в виде

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j),$$

где P и Q — параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере и радикале, а величины e_i и e_j учитывают поляризацию реагирующих мономеров.

Тогда

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \exp[-e_1(e_1 - e_2)];$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \exp[-e_2(e_2 - e_1)].$$

Используя эту схему, удастся оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров.

2. Ионная сополимеризация

Реакционная способность мономеров в ионной сополимеризации определяется механизмом роста цепи, природой мономера, растворителя и противоиона. Активность мономеров в катионной сополимеризации возрастает с усилением электронодонорных свойств заместителя, а в анионной — с усилением его электроноакцепторных свойств. Отметим, что в ионных процессах константы сополимеризации зависят от природы среды и инициатора не меньше, чем от строения мономера, что позволяет получать сополимеры любого состава в рамках одного механизма.

В **катионной сополимеризации** в неполярных растворителях ионная пара избирательно сольватирована более полярным мономером, в результате чего увеличивается скорость его взаимодействия с катионом. Полярные растворители вытесняют мономеры из сольватной оболочки, и относительная активность мономеров определяется особенностями их химического строения. Влияние противоиона в катионной полимеризации более характерно для неполярных растворителей, а в полярных растворителях в ряде случаев не проявляется вообще, что связано с тем, что в полярных растворителях ионные пары разделены, а сольватная оболочка не содержит мономеров.

В **анионной сополимеризации** мономеры, включающие атомные группы с электроноакцепторным эффектом, не сополимеризуются с углеводородными мономерами. Причина подобного поведения заключается в том, что активные центры полярных мономеров сильно стабилизированы и не присоединяются к углеводородным мономерам. В результате после исчерпания полярного мономера сополимеризация прекращается. В качестве примера рассмотрим анионную сополимеризацию стирола и изопрена в различных растворителях при инициировании процесса соединениями натрия и лития.

Увеличение полярности растворителя приводит к сольватации растущего иона растворителем, и сополимер обогащен более активным мономером (стиролом). При инициировании соединениями лития в неполярных растворителях изопрен образует комплексы с ионом Li^+ и сополимер обогащен изопреном (неактивным мономером). Ион Na^+ обладает гораздо меньшей комплексообразующей активностью, и сополимер обогащен стиролом (активным мономером).

Таким образом, природа растворителя и инициатора существенно влияют на значения констант сополимеризации. В большинстве случаев анионная сополимеризация, как и *анионная полимеризация*, протекает в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи. При этом изменение состава мономерной смеси в ходе сополимеризации приводит не к образованию макромолекул разного состава, а к изменению состава вдоль цепи макромолекулы, т. е. к образованию градиентного сополимера.

Сополимеры –

высокомолекулярные продукты сополимеризации или химических превращений полимеров, цепи которых построены из мономерных звеньев или блоков различной химической структуры.

В зависимости от характера распределения мономерных звеньев в макромолекуле различают:

- **статистические сополимеры**, для которых распределение мономерных звеньев, например, M_1 и M_2 описывается известным законом статистики $\sim \text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2 \sim$;

сегментальной подвижности при охлаждении полимера (см. *Альфа-переход релаксационный*). Термическая активация подвижности сегментов означает реализацию поступательных степеней свободы для данных кинетических единиц. Это возможно только при наличии в полимере определенной доли «пустот» или *свободного объема*, т. е. части макроскопического объема, не занятого макромолекулами.

Иными словами, стеклование имеет ярко выраженную дуалистическую природу.

При охлаждении данный переход реализуется в результате одновременного протекания двух процессов:

- 1) «замораживание» кооперативного (коррелированного) движения сегментов (молекулярно-кинетический аспект, трактуемый в терминах α -релаксации);
- 2) «замораживание» строго определенной (0,025–0,03) доли свободного объема (структурный аспект).

При «расстекловывании» в результате нагрева полимера одновременно требуется:

- 1) термическая активация («размораживание») кооперативной сегментальной подвижности;
- 2) появление в полимере адекватной доли свободного объема $V_{\text{св}} > 0,025-0,03$.

* * *

При описании тех или иных физических, физико-химических или химических процессов понятие «стеклование» приобретает более широкий и зачастую специфичный смысл.

Например, в условиях динамического механического анализа при постоянной температуре увеличение частоты механического воздействия сопровождается так называемым механическим стеклованием аморфного тела (рис. 1). Природа этого явления может быть представлена следующим образом.

Постоянство температуры испытания означает постоянство времени релаксации τ кинетической единицы, подвижность которой определяет проявление данного перехода. Для аморфных полимеров подобной кинетической единицей является сегмент макромолекулы. Переменным параметром в этом случае является время механического воздействия t , обратно пропорциональное частоте ω : $t \sim 1/\omega$.

При малых частотах значение t велико и значительно превышает τ : $\tau \ll t$. В этих условиях сегменты успевают перегруппироваться и аморфный полимер демонстрирует жидкоподобный, высокоэластический отклик на приложенное механическое воздействие.

По мере увеличения частоты величина t уменьшается, и при высоких частотах реализуется соотношение $\tau \gg t$, которое определяет твердотельный отклик, характерный для стеклообразного тела. В результате модуль упругости E' возрастает на 2–3 порядка (кривая 1, рис. 1).

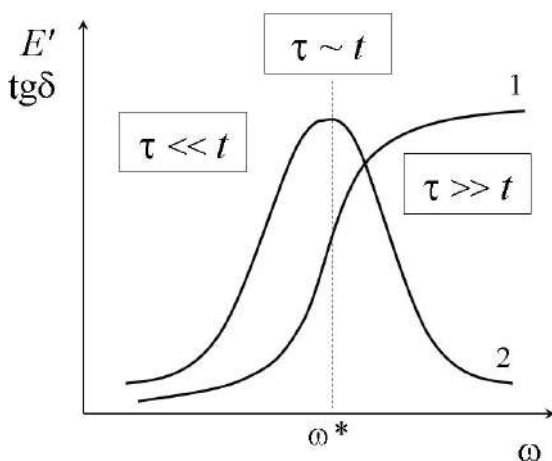


Рис. 1. Типичные частотные зависимости модуля упругости E' (1) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (2) аморфного полимера

Граничным условием изотермического, механически стимулированного стеклования служит соотношение $\tau \sim t$, характерное для критической частоты ω^* .

Стеклование также является неотъемлемой чертой синтеза полимера из жидкого мономера. Например, в простейшем варианте блочной радикальной полимеризации при фиксированной температуре рост макромолекул обуславливает увеличение вязкости жидкой полимеризационной системы и закономерное увеличение температуры стеклования полимеризата. При определенной конверсии температура стеклования полимеризата достигает температуры полимеризации и полимеризационная система стеклует. Стеклование системы означает кинетический запрет на протекание полимеризации вследствие того, что в стекле трансляционная подвижность молекул мономера «заморожена». Для дальнейшей полимеризации требуется подъем температуры.

Аналогичная ситуация наблюдается при сшивании линейных полимеров химическими и радиационными методами. Например, вулканизацию 1,4-*цис*-полиизопрена (каучук с температурой стеклования $T_c = -72^\circ\text{C}$) используют для получения эбонита (стеклообразная смола с $T_c = 80^\circ\text{C}$). Очевидно, что данный процесс сопровождается стеклованием продукта вследствие формирования сложной топологической структуры, а именно трехмерной химической сетки.

Приведенные примеры свидетельствуют, что синтез и модификация полимеров представляют собой варианты изотермического стеклования, обусловленного химическими реакциями между компонентами системы.

Стеклообразное состояние —

физическое состояние аморфных полимеров, наблюдающееся при температурах ниже температуры стеклования T_c .

С молекулярно-кинетической точки зрения в стеклообразном состоянии при $T < T_c$ сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». Наблюдающиеся при этом большие (до сотни процентов) вынужденно-эластические или в общем случае пластические деформации активированы адекватной суммой тепловой и механической энергий: $kT + \gamma\sigma$ (см. *Вынужденная эластичность*).

При данной температуре (т. е. при данном вкладе kT) для реализации вынужденно-эластической деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, обозначаемое как предел вынужденной эластичности. При уменьшении температуры (т. е. вклада kT) развитие вынужденной эластичности требует все более и более высоких величин внешнего напряжения. При температурах ниже *температуры хрупкости* $T_{хр}$ предел вынужденной эластичности превышает прочность полимера, в результате чего наблюдается переход от вынужденной эластичности к хрупкому разрушению.

Таким образом, температурная область стеклообразного состояния включает два температурных интервала: ниже $T_{хр}$ (1) и между $T_{хр}$ и T_c (2), в пределах которых механическое поведение стеклообразных полимеров резко различается. С практической точки зрения стеклообразные полимеры представляют интерес лишь при температурах выше температуры хрупкости, когда комбинация их высокой прочности и пластичности обеспечивает уникальную характеристику данного класса материалов, а именно высокую *ударную прочность*.

Степень кристалличности —

количественный параметр полукристаллического полимера, для которого характерно сосуществование взаимосвязанных кристаллической и аморфной фаз.

Степень кристалличности определяют как массовую или объемную долю кристаллической фазы:

$$\chi = \frac{m_{кр}}{m} = \frac{\rho_{кр}V_{кр}}{\rho V},$$

где m и $m_{кр}$ — масса образца и его кристаллической фазы; ρ и $\rho_{кр}$ — плотность образца и его кристаллической фазы; V и $V_{кр}$ — объем образца и его кристаллической фазы.

Экспериментально степень кристалличности измеряют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и т. д.

Степень переохлаждения –

разность между температурами плавления $T_{\text{пл}}$ и кристаллизации $T_{\text{кр}}$ –
 $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$.

При $\Delta T \rightarrow 0$ степень кристалличности и размер кристаллитов (например, толщина ламелей и длина складки) увеличиваются, а дефектность снижается. На практике для получения наиболее совершенных кристаллов изотермическую кристаллизацию проводят при температурах, максимально близких к *температуре плавления*.

Для полиэтилена длительная (несколько десятков часов) изотермическая кристаллизация под давлением при малой ($1-3^{\circ}\text{C}$) степени переохлаждения приводит к формированию кристаллов с выпрямленными цепями, толщина которых сопоставима с длиной макромолекулы. По сравнению с кристаллами со складчатыми цепями такие кристаллические образования характеризуются повышенной температурой плавления, прочности и модуля упругости.

Степень полимеризации –

количество мономерных звеньев в макромолекуле. Равна отношению молекулярной массы полимера и молекулярной массы мономерного звена.

Степень свернутости –

отношение расстояния между концами распрямленной (развернутой) цепи и среднеквадратичным расстоянием между концами свернутой цепи, т. е. цепи в конформации макромолекулярного клубка.

В свободном состоянии вследствие теплового движения *сегментов* полимерная цепь сворачивается, принимая равновесную конформацию макромолекулярного клубка. Приложение однонаправленного поля, например механического, переводит цепь в неравновесную конформацию стержня. При снятии поля цепь самопроизвольно возвращается в исходное свернутое состояние. Степень свернутости количественно характеризует амплитуду обратимого конформационного перехода «стержень – клубок».

Величина степени свернутости зависит от того, в рамках какой модели производят расчет этого параметра (см. *Модели полимерной цепи*).

Для модели свободно сочлененной цепи степень свернутости равна

$$\alpha = \frac{L}{\sqrt{h^2}} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n},$$

где n — количество звеньев в цепи; l — длина звена.

Для модели цепи с фиксированными валентными углами

$$\alpha \approx 0,6\sqrt{n}.$$

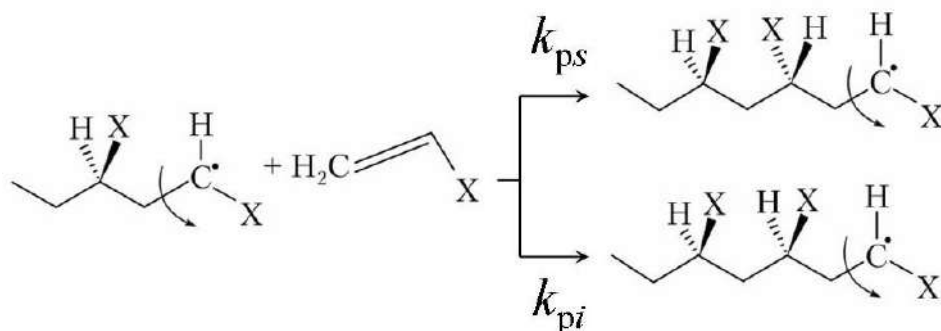
Стереоспецифическая полимеризация — механизмы синтеза стереорегулярных полимеров со строго определенной конфигурацией макромолекул.

Механизм роста цепи определяет стереохимию и конфигурационный состав *макромолекул*, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на многие макроскопические свойства конечного материала.

Мономерные звенья в цепи могут иметь различные пространственные *конфигурации*. Конфигурация мономерного звена, входящего в растущую цепь, фиксируется либо сразу же при присоединении, либо после присоединения последующего мономерного звена.

Задача стереоспецифической полимеризации заключается в синтезе стереорегулярных полимеров, цепи которых состоят либо из одного типа конфигурационных изомеров, либо из нескольких чередующихся по определенному закону. Для достижения этого результата требуется, чтобы в момент элементарного акта присоединения молекулы мономера к концу растущей цепи эта молекула располагалась бы строго определенным образом относительно концевой активной группы.

При **радикальной полимеризации** концевой углеродный атом, несущий неспаренный электрон, не имеет определенной конфигурации вследствие свободы вращения вокруг концевой С—С связи. Фиксация *изо-* или *синдиотактического* изомера происходит лишь после присоединения последующей молекулы мономера, как показано на схеме ниже.



Стереорегулярность получаемого полимера зависит от соотношения кинетических констант скоростей синдио- и изо-присоединений – $\frac{k_{ps}}{k_{pi}}$, которое определяется разностью энергий активаций Гиббса синдио- и изо-присоединения:

$$\frac{k_{ps}}{k_{pi}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right).$$

Образование синдиотактических последовательностей характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с соответствующими значениями для изо-присоединения. Поэтому при полимеризации (мет)акриловых и виниловых мономеров снижение температуры способствует образованию синдиотактических изомеров. Так, например, в полиметилметакрилате, полученном при 80°C, доля синдио-последовательностей составляет ~ 0,74. При снижении температуры до –70°C эта величина возрастет практически до единицы.

Обычно разность в энергиях активации изо- и синдио-присоединений невелика, стереоспецифические эффекты незначительны и изменение конфигурационного состава за счет изменения температуры радикальной полимеризации не имеет практического значения. При радикальной полимеризации образуются атактические полимеры с тенденцией к большему содержанию синдиотактических последовательностей для виниловых мономеров и 1,4-*транс* последовательностей для диенов.

Ионная полимеризация более стереоспецифична, что определяется природой активного комплекса на конце растущей цепи. Даже в простейшем случае, когда активным центром является ионная пара, противоион может оказывать влияние на фиксацию той или иной пространственной конфигурации концевой группы растущей цепи.

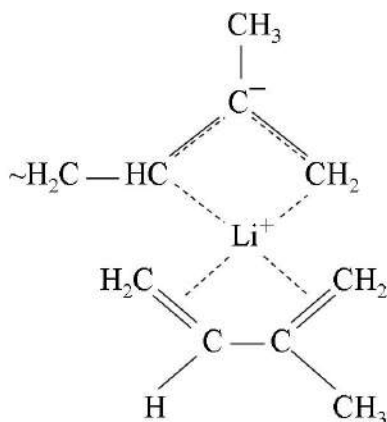
В **катионной полимеризации** это влияние сводится к чисто стерическим эффектам. Увеличение объема противоиона в значительной мере усиливает стереоспецифический эффект при росте цепи. Так, например, полимеризация винилизобутилового эфира при –70°C с использованием катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (противоион $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$) приводит к получению атактического полимера. Использование в качестве катализатора системы $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (противоион $[\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]^-$) позволяет получить изотактический полимер.

Для проведения контролируемой стереоспецифической полимеризации используют специальные каталитические системы, принцип работы которых заключается в следующем – присоединению мономерного звена к растущей цепи предшествует образование комплекса между реакционноспособной концевой группой и молекулой мономера с участием активного противоиона. Координация в комплексе обеспечивает строго определенную ориентацию

молекулы мономера относительно конечного звена растущей цепи и стереоспецифическое раскрытие кратной связи. Это способствует отбору строго определенной конфигурации для каждого последующего мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи. Этот механизм носит название **координационно-ионная полимеризация**.

Одним из вариантов таких процессов служит стереоспецифическая полимеризация диенов с использованием в качестве катализаторов чистого Li или его соединений, например бутиллития в неполярных растворителях, например в углеводородах.

Координация концевой активной мономерной звена и молекулы мономера с участием лития (см. схему ниже), во-первых, фиксирует конфигурацию концевой звена, а во-вторых, фиксирует *цис*-конформацию молекулы изопрена относительно концевой звена.



После этого раскрытие двойной связи в молекуле мономера обеспечивает формирование 1,4-*цис*-изомера.

Отметим, что рассмотренный стереоспецифический эффект, во-первых, характерен только для соединений Li и не проявляется для других щелочных металлов. Этот результат объясняют чрезвычайно высокой координационной способностью ионов лития по сравнению с таковой для ионов Na, K и Rb. Во-вторых, стереоспецифический эффект наблюдается только в неполярных растворителях, инертных по отношению к комплексообразованию, а в растворителях, способных конкурентно формировать комплексы с литием, например в тетрагидрофуране, стереоспецифический характер полимеризации полностью подавлена.

Для осуществления стереоспецифической полимеризации α -олефинов наиболее эффективно использование катализаторов Циглера–Натта, а именно комплексов металлоорганических соединений на основе металлов I–III групп Периодической системы с соединениями переходных металлов IV–VIII групп, преимущественно галогенидами. Наиболее распространенная каталитическая система – это смесь TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Варьирование компонентов и состава

катализатора позволяет создавать каталитические системы, избирательные по отношению к соответствующим мономерам, контролировать их активность и стереоспецифический эффект. Эти свойства катализатора не универсальны, т. е. для данного мономера существует наиболее подходящий катализатор, выбор которого осуществляется эмпирически. Открытие и последующее применение металлоорганических катализаторов позволило получить высокомолекулярные стереорегулярные кристаллические поли- α -олефины и полидиены, например изотактические полипропилен, поли- α -бутен, а также 1,4-полидиены, в частности, 1,4-*цис*-полиизопрен, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полибутадиены и др.

Структура полимеров —

совокупность представлений о химическом строении макромолекулы и взаимном расположении составных звеньев (молекулярная структура), а также о геометрических формах или морфологии трехмерных областей полимерного тела, размер которых на несколько порядков величины превышает размер мономерного звена или сегмента (надмолекулярная структура).

Химическая структура полимера задается строением исходных веществ (*мономеров*), полимеризация или поликонденсация которых приводит к образованию макромолекулы (см. *Синтез полимеров*), и может быть изменена путем *химических превращений* синтезированного полимера.

Химическую структуру макромолекулы описывают как n повторений *составных звеньев* — (составное звено) $_n$. Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение полимера, называется *повторяющимся* звеном. Наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера (исходного соединения) при полимеризации, называется *мономерным* звеном.

Взаимное расположение мономерных звеньев описывают в терминах *конфигурации* и *конформации* макромолекулы. При этом конфигурация закладывается на стадии синтеза полимера и не может быть изменена без разрыва химических связей основной цепи. Конформация макромолекулы легко изменяется за счет *внутреннего вращения* вокруг одинарных связей основной цепи в результате теплового движения, механического воздействия и т. п.

Таким образом, **молекулярная структура полимеров** характеризуется химической структурой и конфигурацией, которые закладываются на стадии синтеза, а также большим числом конформеров.

Современные представления о **надмолекулярной структуре полимеров** в аморфном и кристаллическом фазовых состояниях приведены ниже.

1. Структура аморфных полимеров

Вопрос о физической структуре *аморфных полимеров*, равно как и о структуре аморфных тел, до сих пор остается предметом теоретических и экспериментальных исследований. Устоявшиеся положения этой проблемы сводятся к следующему.

Во-первых, для аморфных полимеров характерен ближний порядок в расположении фрагментов макромолекул. Размер областей ближнего порядка сопоставим с размером сегментов гибкоцепных полимеров и лежит в пределах десятка нанометров.

Во-вторых, физическую структуру аморфных полимеров трактуют с позиций **флуктуационной физической сетки** (рис. 1).

Узлами физической сетки являются зацепления макромолекул (рис. 1б), а также упорядоченные кластеры (λ -структуры), которые построены из сегментов макроцепей в складчатой (рис. 1в), выпрямленной (рис. 1г) или глобулярной конформации (рис. 1д).

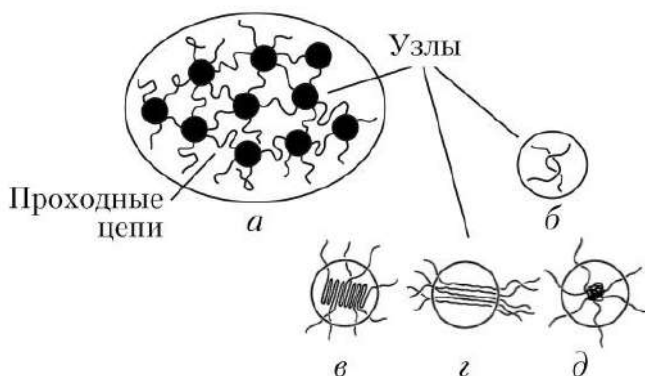


Рис. 1. Схематическое изображение структуры аморфного полимера

Флуктуационная природа физической сетки зацеплений (рис. 1б) обусловлена тем, что при температурно-силовых воздействиях макроцепи «проползают» между узлами зацеплений с соседними макромолекулами (рептационный механизм течения). Это сопровождается распутыванием или разрушением отдельных узлов зацеплений и одновременным образованием новых узлов сетки.

Если узлами физической сетки служат λ -структуры (рис. 1 в–д), то в аналогичных условиях происходит их непрерывное образование и диссипация.

Таким образом, флуктуационная сетка является кинетически, а не термодинамически стабильной системой.

2. Структура кристаллических полимеров

Кристаллическое фазовое состояние твердого тела характеризуется трехмерным дальним порядком, заданным кристаллической решеткой. Повторяющийся элемент кристаллической решетки называется элементарной ячейкой, строение которой описывают тремя некопланарными векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ и тремя углами между ними α, β, γ . В зависимости от соотношения данных векторов и углов различают семь типов кристаллической решетки:

- 1) кубическая;
- 2) тетрагональная;
- 3) гексагональная;
- 4) ромбическая (орторомбическая);
- 5) ромбоэдрическая (тригональная);
- 6) моноклинная;
- 7) триклинная.

Полимеры кристаллизуются с формированием шести последних типов. Кубическая кристаллическая решетка для полимерных кристаллов неизвестна.

Специфической особенностью полимерных кристаллов является то, что длина макромолекулы намного превосходит размеры элементарной ячейки. Поэтому индивидуальная макромолекула принимает участие в формировании большого числа элементарных ячеек. Эта ситуация хорошо прослеживается на примере кристаллической структуры полиэтилена (рис. 2).

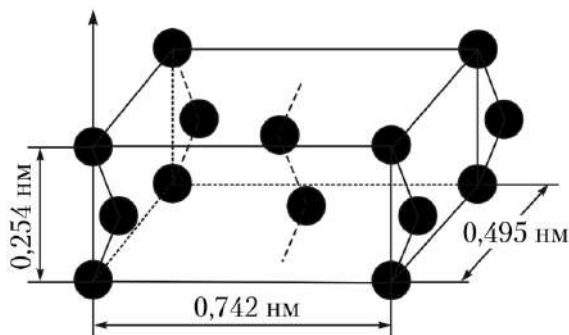


Рис. 2. Схематическое изображение элементарной ячейки полиэтилена:
черные кружки – группы $-\text{CH}_2-$ полимера;
↑ – направление оси макромолекулы

Макромолекулы полиэтилена, имеющие низкоэнергетическую *транс*-конформацию, кристаллизуются с формированием ромбической элементарной ячейки с размером $0,742 \times 0,495 \times 0,254 \text{ нм}^3$, узлы которой формируют $-\text{CH}_2-$ группы полимера. Ось макромолекулы совпадает с вектором \vec{c} , а атомы водорода лежат в плоскостях, параллельных плоскости ab . Такая элементарная ячейка построена с участием пяти макромолекул: четыре из них образуют углы

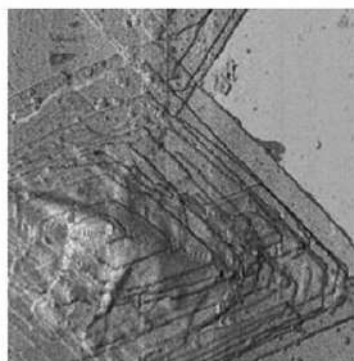
ячейки, а пятая находится в центре. Эти цепи образуют последовательный набор элементарных ячеек, формируя тем самым кристаллическую структуру полимера.

Для кристаллических полимеров коэффициенты молекулярной упаковки (отношение собственного объема звеньев макромолекулы, входящих в элементарную ячейку, к полному объему элементарной ячейки) лежат в интервале $0,62 \div 0,67$ и близки к коэффициентам упаковки кристаллов низкомолекулярных органических веществ.

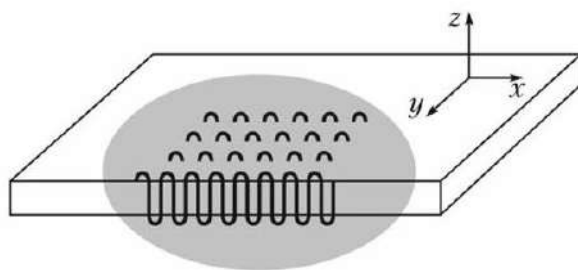
Как и для низкомолекулярных кристаллических тел, для кристаллических полимеров характерен полиморфизм – одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от условий кристаллизации и внешнего воздействия. Так, при температуре ниже 19°C политетрафторэтилен кристаллизуется в тригональной модификации, а при повышенных температурах – в ромбической. Деформация полиэтилена с орторомбической структурой сопровождается ее переходом в моноклинную.

Для полимера с данным типом кристаллической решетки возможно образование большого количества различных надмолекулярных структур.

Образование монокристаллов характерно лишь для ограниченного круга полимеров, например для полиэтилена, закристаллизованного из разбавленного раствора. Микрофотография такого монокристалла показана на рисунке 3а.



а



б

Рис. 3. Микрофотография монокристалла полиэтилена (а) и схематическое изображение структуры ламели (б)

Такие пластинчатые кристаллы с размерами от единиц до десятков микрон и толщиной порядка десятка нанометров называются **ламелями**. Длина индивидуальной макромолекулы превышает толщину ламели в десятки-сотни раз. Упаковка макромолекул в ламель осуществляется за счет их

складывания. Схематически строение ламели показано на рисунке 3б (выделенная область). Вдоль оси z направлена ось макроцепей в складчатой конформации, а на плоскости xy располагаются складки всех цепей, образующих ламель. Толщина ламели и соответственно длина складки зависят от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Например, для полиэтилена увеличение температуры кристаллизации от 50 до 90°C сопровождается ростом толщины ламели от 9 до 15 нм.

Повышение концентрации раствора и скорости кристаллизации приводит к формированию более сложных террасоподобных надмолекулярных структур, построенных путем наслоения множества ламелей друг на друга.

При увеличении скорости испарения растворителя формируются фибриллярные кристаллы с высоким отношением длины к толщине. Эти кристаллы рассматривают как вырожденные ламели, когда кристаллизация идет не в плоскости, а в одном направлении. В переохлажденных растворах кристаллизация приводит к образованию дендритных кристаллов.

Общей особенностью кристаллизации полимеров является тот факт, что отдельная макромолекула принимает участие в формировании нескольких индивидуальных кристаллов, которые носят название «кристаллиты», и межкристаллитных аморфных областей. Фрагменты макроцепей, образующих аморфные прослойки между кристаллитами, называются проходными цепями. Следовательно, за исключением монокристаллов, надмолекулярная структура полимеров характеризуется сосуществованием взаимосвязанных аморфных и кристаллических фаз. В связи с этим, кристаллические полимеры правильнее обозначать как полукристаллические. Для кристаллитов ламелярного типа вариант подобной структуры схематически представлен на рисунке 4.

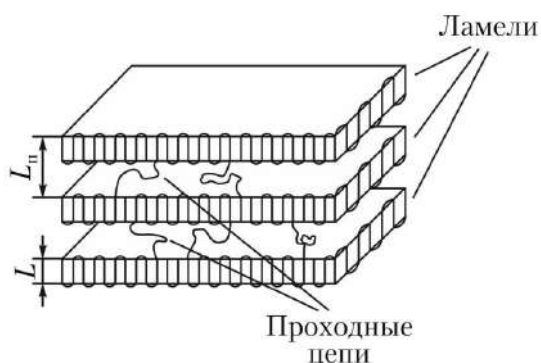


Рис. 4. Схематическое представление структуры полукристаллического полимера

Количественно параметры структуры полукристаллического полимера описывают размером кристаллита или для случая, показанного на рисунке 4,

толщиной ламели (длиной складки) L , а также величиной большого периода L_n , который включает ламель и прилегающую аморфную прослойку.

В процессе кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов наиболее часто образуются сферолиты (рис. 5а).

Размер сферолитов достигает тысяч микрон, и они хорошо различимы при использовании оптической микроскопии. Сферолиты построены из набора ламелярных кристаллитов, растущих из единого центра кристаллизации и образующих радиус сферолита (рис. 5б). Ламели, составляющие радиус сферолита, разделены аморфными областями с участием проходных цепей. В радиальных сферолитах радиусы образованы планарными ламелями. В ряде случаев при кристаллизации происходит закручивание ламелей с образованием спиралеобразных структур. Сферолиты со спиральными радиусами называются кольцевыми.



а



б

Рис. 5. Микрофотография сферолита полипропилена (а) и схематическое изображение структуры сферолита (б)

Для количественной оценки сосуществования кристаллической и аморфной фаз в полукристаллическом полимере используют *степень кристалличности*, которая представляет собой массовую или объемную долю кристаллической фазы:

$$\chi = \frac{m_{\text{кр}}}{m} = \frac{\rho_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{\rho V},$$

где m и $m_{\text{кр}}$ — масса образца и его кристаллической фазы; ρ и $\rho_{\text{кр}}$ — плотность образца и его кристаллической фазы; V и $V_{\text{кр}}$ — объем образца и его кристаллической фазы.

Степень кристалличности определяют, используя дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгеноструктурный анализ, инфракрасную спектроскопию и т. д.

Сшивание —

межмакромолекулярные реакции, в результате которых образуются химические связи между макромолекулами с формированием трехмерной полимерной сетки, неспособной к растворению и течению.

Сшитые полимеры —

см. *Полимеры сшитые*.

Температура плавления полимеров –

один из наиболее важных эксплуатационных параметров для материалов на основе полукристаллических полимеров, определяющий их верхнюю температурную границу эксплуатации.

Специфика плавления полимеров заключается, во-первых, в том, что этот фазовый переход первого рода наблюдается в достаточно широком (до полутора-двух десятков градусов) интервале температур. Температуру плавления обычно оценивают как температуру, соответствующую середине интервала плавления. Очевидно, что для полимеров экспериментально измеренная температура плавления не является строгой характеристикой, как для низкомолекулярных кристаллических тел.

Во-вторых, кристаллизация и плавление полимеров имеют ярко выраженный релаксационный характер, и для одного и того же образца экспериментальное значение температуры плавления зависит от методов и режимов ее определения. Например, результаты, полученные методами дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, довольно сильно различаться между собой. При использовании какого-либо конкретного метода величина экспериментальной температуры плавления определяется условиями проведения испытания, в первую очередь скоростью нагрева (см. *Фазовые превращения полимеров*).

В связи с этим табулированные величины температур плавления полимеров (табл. 1) определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

Таблица 1

Температуры плавления $T_{пл}$ различных полимеров

Полимер	$T_{пл}, K$
Полиэтилен низкой плотности	390
Полиэтилен высокой плотности	400
Полиэтиленоксид	355
Полипропилен	445
Поливинилхлорид (изотактический)	485
Полиэтилентерефталат	540
Полибутилентерефталат	515
Поливинилиденфторид	440
Полиамид-6	500
Полиамид-66	540
1,4-транс-полиизопрен	340
Поли-пара-ксилилен	475

Ниже рассмотрены основные факторы, влияющие на экспериментальную температуру плавления полимера.

1. Влияние химической структуры на температуру плавления полимеров

Влияние химической структуры на температуру плавления полимеров аналогично ее влиянию на *температуру стеклования*.

Хорошо известна корреляция: $\frac{T_c}{T_{пл}} \approx \frac{2}{3}$ (правило «двух третей»). Это

эмпирическое соотношение показывает, что температура стеклования T_c и температура плавления $T_{пл}$ изменяются параллельно при любых изменениях химической структуры гомополимера.

Обе температуры определяются, во-первых, гибкостью макромолекул – чем выше гибкость, тем ниже температуры стеклования и плавления.

Во-вторых, объемные боковые группы или разветвления приводят к понижению $T_{пл}$ из-за разрыхления кристаллической структуры. Например, для полиэтилена высокой плотности степень разветвленности составляет 1–5 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи, и его температура плавления достигает 405 К. Для полиэтилена низкой плотности характерна более высокая степень разветвленности (15–30 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи), и, как результат, его температура плавления не превышает 390 К.

В-третьих, наличие полярных групп в основной цепи приводит к росту межмолекулярного взаимодействия и повышению температуры плавления. Например, в ряду полиамидов ПА-3 – ПА-4 – ПА-6 уменьшение содержания амидных групп сопровождается понижением температуры плавления материала.

В-четвертых, температура плавления чувствительна к конфигурационной изомерии макромолекул – *транс*-изомеры характеризуются более высокой температурой плавления, чем *цис*-изомеры.

Сополимеризация оказывает значительное влияние на характер кристаллизации материала и его температуру плавления. В привитых и блок-сополимерах соответствующие блоки кристаллизуются отдельно и каждый блок характеризуется собственной температурой плавления. Иными словами, подобные полимерные материалы обладают несколькими температурами плавления, число которых соответствует количеству блоков различной химической природы.

Статистическая сополимеризация нарушает регулярность строения полимерных цепей и полностью подавляет кристаллизацию. Например, полиэтилен и стереорегулярный полипропилен легко кристаллизуются, в то время как статистический сополимер этилена и пропилена не кристаллизуется ни при каких условиях.

2. Дефектность кристаллов и температура плавления полимеров

Влияние дефектов или в общем случае посторонних включений на $T_{\text{пл}}$ полимерного кристалла описывается как

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} n, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}^{\infty}$ — равновесная температура плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия плавления на моль повторяющегося звена; n — мольная доля включений; R — универсальная газовая постоянная.

Очевидно, что при уменьшении дефектности кристаллической фазы, когда $n \rightarrow 0$, экспериментальная $T_{\text{пл}}$ повышается и стремится к равновесной температуре плавления $T_{\text{пл}}^{\infty}$.

3. Влияние молекулярно-массовых характеристик полимера на его температуру плавления

Специфической чертой синтетических кристаллизующихся полимеров является их полидисперсность — полимеры представляют собой смесь полимергомологов. Распределение макромолекул по молекулярным массам затрудняет их кристаллизацию и увеличивает дефектность кристаллических структур. С этих позиций сужение молекулярно-массового распределения способствует образованию более совершенных кристаллитов, увеличению их размеров и приводит к росту температуры плавления полимера.

Влияние молекулярной массы на $T_{\text{пл}}$ может быть объяснено следующим образом. В формировании кристаллов со складчатыми цепями, например ламелей, принимает участие множество макромолекул (см. *Структура полимеров*). При этом естественными дефектами кристаллической структуры являются «стыки» концов цепей (рис. 1).

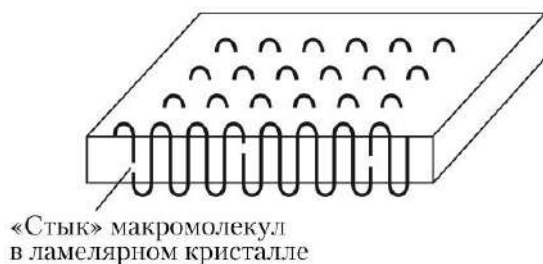


Рис. 1. Схематическое изображение строения ламелярного кристалла

Принимая во внимание тот факт, что каждая макромолекула имеет два концевых звена, молярная доля дефектов, обусловленных «стыками» макромолекул, составляет $\frac{2}{\bar{P}_n}$, где \bar{P}_n – степень полимеризации.

Таким образом, выражение (1) может быть записано как

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{2}{\bar{P}_n}.$$

Следовательно, экспериментальная $T_{\text{пл}}$ стремится к $T_{\text{пл}}^{\infty}$, когда $\bar{P}_n \rightarrow \infty$.

4. Влияние условий кристаллизации на температуру плавления полимеров

Влияние условий кристаллизации на температуру плавления полимера сводится к следующему.

При кристаллизации из расплава изменение температурно-временных режимов позволяет в достаточно широком интервале варьировать *степень кристалличности* полимера, а также размер и дефектность кристаллитов. Так, при изотермической кристаллизации уменьшение *степени переохлаждения* и увеличение времени кристаллизации сопровождаются увеличением степени кристалличности полимера, размера кристаллитов, уменьшением дефектности кристаллической структуры и, как следствие, ростом температуры плавления конечного материала. Для режима кристаллизации с постоянной скоростью охлаждения аналогичного результата достигают путем понижения dT/dt (см. *Фазовые превращения полимеров*).

Для ряда полимеров, в первую очередь для полиэтилена, длительная (десять часов) кристаллизация вблизи температуры плавления под давлением приводит к образованию кристаллитов с выпрямленными цепями, толщина которых соизмерима с длиной макромолекулы. По своему состоянию кристаллы с выпрямленными цепями приближаются к термодинамически равновесным. Формирование такой структуры сопровождается заметным повышением температуры плавления конечного материала, а также ростом механических характеристик. Например, для лучших образцов полиэтилена, построенных из кристаллитов со складчатыми цепями, температура плавления не превышает ~ 400 К, тогда как для полиэтилена, структура которого характеризуется кристаллитами с выпрямленными цепями, температура плавления достигает 420–430 К. Прочность и модуль упругости материала при этом увеличиваются практически на порядок величины.

Кроме температуры и времени, важным параметром при кристаллизации из раствора является его концентрация. Так, кристаллизация полиэтилена из разбавленного раствора, например из 0,01%-ного раствора в ксилоле, при 80°C позволяет получить полимерные монокристаллы, т. е. наиболее совершенный морфологический тип кристаллической структуры.

Совершенствованию кристаллической структуры полимера способствует его последующий отжиг. Для осуществления этой процедуры готовый образец полукристаллического полимера выдерживают в течение длительного времени (как правило, несколько часов) при температурах, близких к температуре плавления материала. В этих условиях происходит «частичное плавление» полимера, т. е. плавление кристаллитов, характеризующихся наибольшими значениями избыточной поверхностной энергии, наименьшими размерами и, следовательно, низкими локальными температурами плавления. Одновременно с «частичным плавлением» происходит рекристаллизация с образованием более крупных и совершенных кристаллитов, в результате чего температура плавления и механические параметры конечного отожженного полимера увеличиваются (см. *Релаксация структурная*).

* * *

При анализе теплофизики плавления полукристаллических полимеров рассматривают:

- экспериментальную температуру плавления $T_{\text{пл}}$, полученную тем или иным методом при данной скорости нагрева;
- истинную или физическую температуру плавления $T_{\text{пл}}^*$ для конкретной кристаллической структуры данного образца с определенной предысторией;
- равновесную температуру плавления совершенного кристалла бесконечно большого размера $T_{\text{пл}}^{\infty}$.

Из них фундаментальной характеристикой является лишь $T_{\text{пл}}^{\infty}$, которая определяется только энергией когезии и, следовательно, химической природой полимера и не зависит от условий кристаллизации и режимов испытания.

Плавление пластинчатых кристаллитов конечной толщины l наблюдается при $T_{\text{пл}}^* < T_{\text{пл}}^{\infty}$. Соотношение этих двух температур задано уравнением Томсона–Гиббса:

$$T_{\text{пл}}^* = T_{\text{пл}}^{\infty} \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} \rho l} \right), \quad (2)$$

где σ — свободная поверхностная энергия торцевых граней; ρ — плотность кристалла.

Для серии кристаллических полимеров с различными значениями l , определенными независимыми рентгеноструктурными методами, выражение (2) позволяет оценить величины $T_{\text{пл}}^{\infty}$ путем линейной экстраполяции зависимости $T_{\text{пл}}^* = f\left(\frac{1}{l}\right)_{\text{к}} \frac{1}{l} = 0$.

Как отмечено выше, экспериментальная температура плавления $T_{\text{пл}}$ в значительной степени определяется скоростью нагрева образца dT/dt , причем данная зависимость имеет сложный характер (рис. 2).

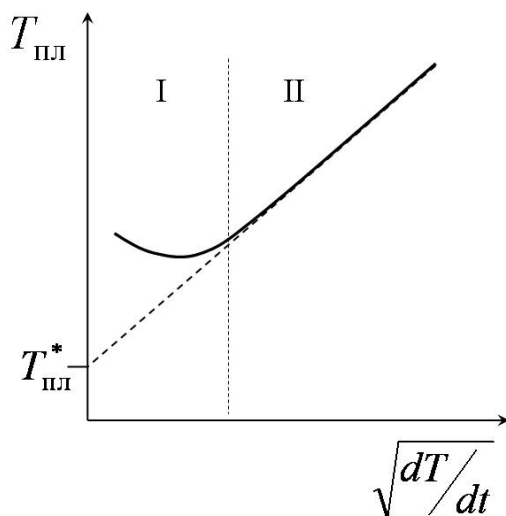


Рис. 2. Типичная зависимость экспериментальной температуры плавления $T_{\text{пл}}$ полукристаллического полимера от скорости нагрева dT/dt ¹⁴

В области II, соответствующей скоростям нагрева от 5 до 50 град/мин, функция $T_{\text{пл}} = f\left(\sqrt{dT/dt}\right)$ линейна. В общем случае экспериментальная $T_{\text{пл}}$ может возрасти на 15–20°C при увеличении скорости нагрева на порядок.

С точки зрения молекулярно-кинетических представлений рост $T_{\text{пл}}$ при повышении скорости нагрева объясняют тем, что сегменты, т. е. кинетические единицы, ответственные за плавление полимера, не успевают перейти из кристаллической фазы в расплав и, как результат, плавление материала «запаздывает» или «отстает» от подъема температуры. Чем выше скорость нагрева, тем сильнее «запаздывание», и плавление полимера экспериментально фиксируется при все более высокой температуре. Для низкомолекулярных кристаллов времена элементарных актов плавления на порядки меньше, чем для полимеров, поэтому изменение скорости нагрева не влияет на величину температуры плавления.

¹⁴ Берштейн В. А. Указ. соч.

Наличие линейного участка на зависимости $T_{\text{пл}} = f\left(\sqrt{dT/dt}\right)$ (область

II, рис. 2) позволяет оценить $T_{\text{пл}}^*$ конкретной кристаллической структуры экстраполяцией экспериментальных величин к $\sqrt{dT/dt} = 0$, исключив тем самым влияние скорости нагрева на указанную характеристику. Отметим, что изменение молекулярной массы полимера в пределах от 10^4 до 10^6 не оказывает заметного влияния на величину $T_{\text{пл}}^*$, которая определяется только термической предисторией образцов и условиями кристаллизации.

В области I (рис. 2) при малых скоростях нагрева, т. е. при больших временах теплового воздействия, в образце успевает пройти *структурная релаксация*, связанная с совершенствованием метастабильных кристаллических образований, рекристаллизацией, увеличением размера кристаллитов, снижением их дефектности и т. п. Эти процессы приводят к увеличению температуры плавления кристаллитов, и экспериментально фиксируемая $T_{\text{пл}}$ является характеристикой уже не исходного, а видоизмененного в ходе испытания образца.

Температура стеклования полимеров –

температура, соответствующая середине температурного интервала стеклования – перехода из высокоэластического физического состояния в стеклообразное и обратно.

Стеклование наблюдается при одновременной термической активации сегментальной подвижности (молекулярно-кинетический аспект) и появлении в полимере достаточной доли свободного объема (структурный аспект) (см. *Стеклование*). Дуалистическая природа этого перехода обуславливает сложный характер влияния химической структуры полимера на его температуру стеклования.

С молекулярно-кинетической точки зрения температура стеклования полимера определяется гибкостью макромолекулы – чем выше гибкость, тем ниже температура стеклования. Природа данной корреляции связана с тем, что гибкость макроцепи контролируется потенциалами *внутреннего вращения* химических групп вокруг химических связей, а значит, энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Низкие значения T_c для полиэтилена, полибутадиена и полиэтиленоксида (табл. 1) объясняются высокой гибкостью макроцепей из-за незатрудненного вращения вокруг одинарных $-C-C-$ и $-C-O-$ связей. Введение химических групп, тормозящих вращение (например, бензольных колец), ведет к уменьшению гибкости и росту T_c , как это наблюдается для поли-*пара*-ксилилена и полиэтилентерефталата.

Температуры стеклования T_c различных полимеров

Полимер	T_c , К	Полимер	T_c , К
Полиэтилен	150–200	Полипропилен	250
Полибутадиен	200	Полистирол	373
Полиэтиленоксид	206	Поливинилхлорид	354
Поли- <i>пара</i> -ксилилен	353	Поливиниловый спирт	358
Полиэтилентерефталат	350	Полиакрилонитрил	370
Полиамид-3	383	Полиметилметакрилат	378
Полиамид-6	343	Полиэтилметакрилат	338
Полиамид-11	315	Полибутилметакрилат	298

Одновременное влияние как внутри-, так и межмолекулярных эффектов на T_c прослеживается на примере алифатических полиамидов. В основной цепи этих полимеров имеются два типа химических связей: $-C-C-$ связи, вокруг которых вращение не затруднено, и $-C-N-$ связи амидных групп, вращение вокруг которых не происходит вследствие сопряжения – связь $-C-N-$ основной цепи является частично кратной.

Таким образом, гибкость полиамидных макромолекул определяется соотношением «гибких» и «жестких» участков цепи, и с увеличением содержания амидных групп гибкость макромолекулы понижается. Увеличение содержания амидных групп в макромолекуле полиамида сопровождается также резким увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, так как эти группы образуют межмолекулярные водородные связи. В связи с чем T_c полимера заметно повышается при переходе от полиамида-11 к полиамиду-3 (табл. 1).

Влияние химической природы боковых групп на T_c определяется их объемом и полярностью. Увеличение объема боковых групп затрудняет вращение вокруг химических связей и сопровождается заметным ростом T_c , как это наблюдается для полистирола. Для поливинилхлорида, поливинилового спирта и полиакрилонитрила наличие полярных боковых групп увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий, уменьшает гибкость цепи и, как результат, приводит к росту T_c (табл. 1).

Однако при переходе от полиметилметакрилата к полиэтилметакрилату и к полибутилметакрилату увеличение объема боковых групп приводит к противоположному эффекту. Наблюдаемое в этом случае понижение T_c связано с тем, что увеличение объема боковых групп приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул и, как результат, к увеличению доли свободного объема (табл. 1).

Температура стеклования сополимеров зависит от типа распределения мономерных звеньев. Блок-сополимеры обладают несколькими T_c , которые соответствуют T_c каждого блока. Для статистических сополимеров имеется

лишь одна температура стеклования, промежуточная между температурами стеклования соответствующих гомополимеров.

Стеклование полимеров имеет ярко выраженный релаксационный характер, и для одного и того же образца экспериментальное значение T_g зависит от методов и режимов ее определения. Например, данные дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии могут довольно сильно различаться. При использовании какого-либо одного метода экспериментальная температура стеклования зависит от условий проведения теста, в первую очередь от скорости нагрева. В связи с этим табличные величины температур стеклования полимеров определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

Температура текучести полимеров –

температура перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние, возрастающая по мере увеличения молекулярной массы полимера (см. *Вязкотекучее состояние полимеров*).

Температура хрупкости полимеров –

температура перехода от пластичности к хрупкости или от пластической деформации к хрупкому разрушению (см. *Вынужденная эластичность*).

При данной скорости деформации температуру хрупкости оценивают по пересечению температурных зависимостей напряжения хрупкого разрушения и предела вынужденной эластичности (для полимерных стекол) или предела рекристаллизации (для полукристаллических полимеров).

Температурно-временная суперпозиция –

принцип эквивалентности влияния температуры и времени (частоты или скорости) воздействия на механическое поведение материала.

В основе принципа лежит критерий или число Деборы $De = \tau/t$, согласно которому механический отклик тела определяется соотношением двух временных характеристик:

- 1) времени t , частоты $\omega \sim \frac{1}{t}$ или скорости $V \sim \frac{1}{t}$ механического воздействия;
- 2) времени элементарного акта деформации τ , т. е. времени перехода кинетической единицы, ответственной за развитие деформации, из одного состояния в другое. Это время, интерпретируемое как время релаксации кинетической единицы, обратно пропорционально температуре:

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

где E_a — энергия активации процесса; τ_0 — предэкспонента.

Следовательно, одного и того же механического отклика материала можно добиться:

- либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т. е. при постоянном времени релаксации;
- либо изменением времени релаксации за счет изменения температуры при постоянном времени воздействия.

Принцип температурно-временной суперпозиции широко используют для прогнозирования механического поведения материала при частотах воздействия, недоступных для прямого изучения, так как современные динамометры позволяют проводить динамические механические испытания в достаточно ограниченном интервале частот ω , составляющем 4–5 порядков величины. Поясним схематически эту процедуру на примере частотных зависимостей модуля упругости каучука, полученных при различных температурах (рис. 1).

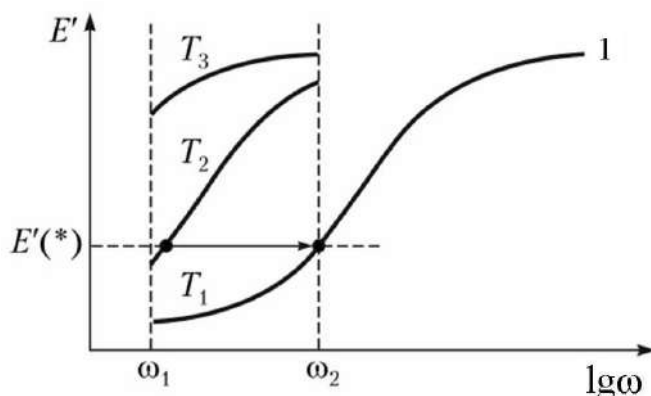


Рис. 1. Экспериментальные частотные зависимости модуля упругости E' в интервале частот ω_1 – ω_2 при температурах $T_1 > T_2 > T_3$ и обобщенная частотная зависимость (кривая I)

На частотной зависимости, полученной при выбранной температуре (температуре приведения $T_{пр}$), например T_1 (рис. 1), выбирают определенную частоту воздействия (частоту приведения $\omega_{пр}$), например ω_2 . При данной выбранной паре параметров испытания механический отклик материала характеризуется строго определенной величиной модуля упругости $E'(*)$. Для

другой температуры испытания, например для T_2 , находят частоту ω , при которой наблюдается то же самое значение модуля упругости. Наложение или суперпозиция указанных зависимостей осуществляется путем параллельного переноса кривой, полученной при T_2 , вправо на величину $(\lg \omega_{\text{пр}} - \lg \omega)$.

Величина параллельного переноса определяется фактором сдвига a_T :

$$\lg a_T = \lg \omega_{\text{пр}} - \lg \omega = \lg \left(\frac{\omega_{\text{пр}}}{\omega} \right).$$

Повторение этой процедуры для последующей пары кривых, полученных в нашем случае при T_2 и T_3 , приводит к построению обобщенной частотной зависимости при температуре приведения (рис. 1, кривая 1) в интервале частот, недостижимом для прямых экспериментальных исследований.

В общем случае фактор сдвига зависит от температуры приведения. Для описания данной зависимости используют *уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри*

$$\lg a_T = \frac{-C_1(T - T_{\text{пр}})}{C_2 + (T - T_{\text{пр}})},$$

где C_1 и C_2 – константы, а T – текущая температура.

Теплофизические свойства полимеров –

комплекс свойств, который характеризует внутренний (теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность) и внешний (тепловое расширение) отклик полимера на тепловое воздействие. Измеряют, используя различные методы термического анализа (см. *Термический анализ полимеров*).

Теплоемкость – фундаментальная термодинамическая характеристика вещества, определяемая как количество теплоты, которое в данном процессе необходимо подвести к физическому телу, чтобы его температура увеличилась

на 1 К: $C = dQ/dT$ (Дж/К).

Различают теплоемкость при постоянном давлении $C_p = \left(dH/dT \right)_p$ и теплоемкость при постоянном объеме $C_v = \left(dU/dT \right)_v$.

Теплоемкость, нормированную на единицу массы вещества, называют удельной теплоемкостью и выражают в Дж/(кг·К), а теплоемкость, нормированную на моль вещества, – мольной теплоемкостью (Дж/(моль·К)). Для ряда полимеров и других химических веществ и материалов величины удельной теплоемкости при постоянном давлении приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения удельной теплоемкости C_p для некоторых полимеров и ряда других веществ и материалов (25°C)

Полимер	C_p , кДж/(кг·К)	Вещество, материал	C_p , кДж/(кг·К)
Полиэтилен	1,55	Вода	4,20
Полистирол	1,11	Дерево	2,30–2,50
Полиметилметакрилат	1,27	Кирпич	0,88
Полиамид-6 (капрон)	1,31	Стекло минеральное	0,83–0,85
Полиэтилентерефталат	1,03	Графит	0,75
Поливинилхлорид	0,88	Золото	0,13
Поликарбонат	1,10	Ртуть	0,14
Эпоксидная смола	1,11	Медь	0,40
Каучуки	1,60–1,80	Сталь	0,49–0,51

Для полимеров типичная зависимость теплоемкости от температуры приведена на рисунке 1. В области температуры стеклования T_c , т. е. при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, теплоемкость полимера заметно возрастает. Для кристаллизующихся полимеров при $T > T_c$ имеет место кристаллизация, сопровождающаяся экстремальным снижением теплоемкости с минимумом при температуре, которую обозначают как температуру кристаллизации $T_{кр}$. Последующий нагрев закристаллизованного полимера сопровождается его плавлением, что проявляется в виде увеличения теплоемкости с максимумом при температуре плавления $T_{пл}$.

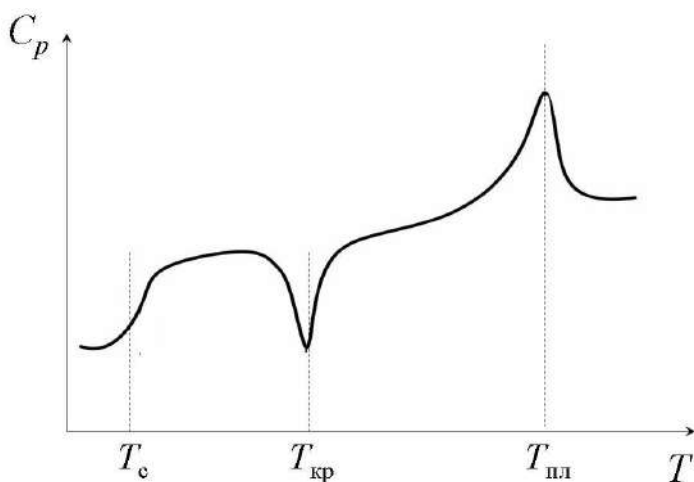


Рис. 1. Типичная зависимость теплоемкости полимера C_p от температуры

Теплопроводность – способность физических тел к переносу тепловой энергии (теплообмену) от более нагретых частей тела к менее нагретым. Количественно характеризуется коэффициентом теплопроводности λ , который равен количеству теплоты, проходящей через однородный образец единичной длины за единицу времени через единицу площади поверхности, которая перпендикулярна к направлению потока, при единичном перепаде температур.

Размерностью коэффициента теплопроводности является кДж/(м·с·К) или в системе СИ – Вт/(м·К).

Для ряда полимеров и других химических веществ и материалов величины теплопроводности приведены в таблице 2.

Для большинства твердых полимеров отмечают слабовыраженное увеличение теплопроводности при росте температуры.

Таблица 2

Значения теплопроводности λ для некоторых полимеров и ряда других веществ и материалов (0–25°C)

Полимер	λ , Вт/(м·К)	Вещество, материал	λ , Вт/(м·К)
Полиэтилен	0,32–0,34	Воздух	0,023
Полипропилен	0,19–0,21	Дерево	0,18–0,21
Полистирол	0,09–0,14	Кирпич	0,65–1,15
Полиметилметакрилат	0,17–0,19	Стекло минеральное	0,85–0,15
Поликарбонаты	0,18–0,22	Фаянс	0,90–1,30
Полиуретаны	0,27–0,32	Золото	315,0
Политетрафторэтилен	0,10–0,15	Ртуть	8,0
Полиарилаты	0,20–0,30	Медь	392,0
Полиимиды	0,18–0,29	Сталь	40,0–60,0

Температуропроводность – характеристика скорости выравнивания температуры физического тела в неравновесных тепловых процессах.

Коэффициент температуропроводности $a = \frac{\lambda}{C_p \rho}$ (где ρ – плотность) измеряют в м²/с.

Для ряда полимеров и других химических веществ и материалов величины температуропроводности приведены в таблице 3.

При нагреве аморфного полимера температуропроводность резко падает в температурном интервале стеклования. При плавлении температурная зависимость температуропроводности проходит через минимум (рис. 2).

Значения температуропроводности a для некоторых полимеров и ряда других веществ и материалов (20–25°C)

Полимер	a , м ² /с	Вещество, материал	a , м ² /с
Полиэтилен	$(1,0-1,3) \cdot 10^{-7}$	Воздух	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Полипропилен	$9,6 \cdot 10^{-8}$	Вода	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Поликарбонат	$1,4 \cdot 10^{-7}$	Кирпич	$(5,0-5,2) \cdot 10^{-7}$
Поливинилхлорид	$8,0 \cdot 10^{-8}$	Дерево	$(7,9-8,2) \cdot 10^{-8}$
Политетрафторэтилен	$1,2 \cdot 10^{-7}$	Кварц	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Полиамид-6 (капрон)	$9,0 \cdot 10^{-8}$	Медь	$1,1 \cdot 10^{-4}$

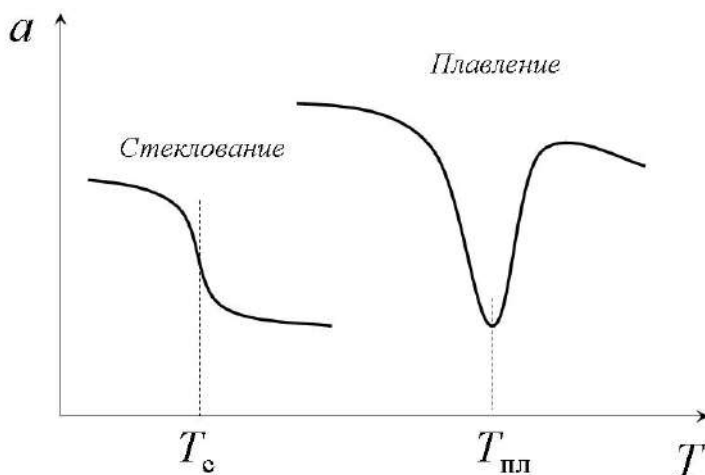


Рис. 2. Типичные зависимости температуропроводности a от температуры в области стеклования и плавления полимера

Тепловое (термическое) расширение – способность физических тел изменять размеры при изменении температуры.

Количественным параметром этого свойства является коэффициент теплового расширения, т. е. изменение относительного размера тела при увеличении температуры на 1°C, имеющий размерность обратной температуры (K⁻¹).

Различают коэффициент линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{l - l_0}{l_0} \frac{1}{\Delta T} = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T},$$

где l_0 и l – начальный и конечный линейный размер образца; ΔT – изменение температуры,

и коэффициент объемного теплового расширения:

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{1}{\Delta T} = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T},$$

где V_0 и V – начальный и конечный объем образца.

Для большинства стеклообразных и полукристаллических полимеров коэффициенты теплового расширения имеют величины порядка 10^{-4} – 10^{-5} K⁻¹. Переход материала в высокоэластическое состояние при нагреве выше температуры стеклования или в вязкотекучее состояние при плавлении сопровождается увеличением α и β в несколько раз.

Рассмотренные теплофизические параметры зависят от химической структуры, конфигурационной изомерии и молекулярной массы полимера, степени кристалличности образца, ориентации, содержания пластификаторов, наполнителей и т. д.

Кроме рассмотренных выше фундаментальных теплофизических свойств полимеров, используют также следующие инженерные характеристики.

Теплостойкость – характеризует способность полимера не размягчаться при повышении температуры. Количественно теплостойкость оценивают как температуру, при которой в условиях действия постоянной заданной нагрузки деформация образца не превышает заданное значение (методы Мартенса и Вика) (табл. 4).

Теплостойкость полимеров может быть повышена за счет:

- увеличения энергии меж- и внутримолекулярных взаимодействий;
- кристаллизации;
- химического сшивания;
- введения активных наполнителей.

Морозостойкость – характеризует способность полимера сохранять свои свойства при низких температурах. Одним из критериев морозостойкости является *температура хрупкости* полимера. В инженерной практике для оценки морозостойкости образцы полимеров охлаждают до заданной температуры, выдерживают при этой температуре в течение определенного времени и подвергают деформации изгиба или сжатия. Морозостойкость выражают как температуру, при которой в этих условиях половина тестовых образцов не испытывает хрупкого разрушения (табл. 4). В более сложных вариантах материал подвергают многократным циклам «охлаждение – нагрев».

Термостойкость – характеризует способность полимера сохранять неизменным химическое строение при повышении температуры. Для оценки термостойкости применяют методы термогравиметрии и дифференциального термического анализа (см. *Термический анализ полимеров*). В условиях термогравиметрического анализа термостойкость оценивают как температуру, при которой потеря массы образца составляет определенную долю, как правило, половину от исходной массы (табл. 4).

Теплофизические характеристики для некоторых полимеров

Полимер	Тепло- стойкость, °С	Морозо- стойкость, °С	Термо- стойкость, °С
Полиэтилен	—	–(120÷40)	405
Полипропилен	—	–(50÷5)	380
Поливинилхлорид	—	–(20÷10)	270
Полиметилметакрилат	60÷80	—	—
Полистирол	80	–40	365
Полиамид-6 (капрон)	50÷55	—	—

Жаростойкость – характеризует способность полимера выдерживать нагрев без возгорания и обугливания.

* * *

Информация о теплофизическом поведении полимеров чрезвычайно необходима уже на стадиях их *промышленного синтеза и переработки* для проектирования соответствующих технологических линий, расчетов теплового баланса реакторов, машин и оборудования, температурно-временных режимов теплового воздействия и т. п.

Исследование температурно-временных зависимостей теплофизических характеристик лежит в основе многочисленных методов *термического анализа*, например дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии, и дифференциального термического анализа. В сертификационной практике температурные зависимости теплоемкости и температуропроводности часто используют для определения температур и тепловых эффектов физических и фазовых переходов – стеклования, кристаллизации и плавления (рис. 1 и 2).

На направленном варьировании теплофизических параметров, в первую очередь теплопроводности, основано производство новых функциональных теплоизолирующих и теплопроводящих полимерных материалов и композитов.

Вообще-то, величины теплопроводности различных полимеров близки между собой и лежат в пределах от 0,1 до 0,4 Вт/(м·К). В целом же разброс этого показателя у известных химических веществ и соединений достаточно широк – от 0,023 Вт/(м·К) для воздуха до десятков-сотен единиц для металлов (табл. 2).

Вспенивание полимеров позволяет в значительной мере уменьшить теплопроводность материала. Так, например, пенополиуретаны с плотностью от 30 до 60 кг/м³ характеризуются теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью воздуха.

Для повышения теплопроводности в полимер вводят специальные наполнители – металлические порошки, технический углерод, каолин и т. д. Максимальный эффект достигается при использовании графита – введение до 50 масс. % графита в полипропилен определяет пяти-семикратное увеличение теплопроводности материала до величин, сопоставимых с теплопроводностью

фаянса и минерального стекла. Теплопроводность графитопластов с содержанием графита более 50–70 масс. % достигает величин 15–20 Вт/(м·К).

Выше рассмотрен отклик полимеров и других материалов на тепловое воздействие в стационарных или близких к стационарным режимам нагрева. Однако на практике материалы могут быть подвержены термическому удару, т. е. резкому кратковременному нагреву до температур, намного превышающих допустимые нормы эксплуатации. Для обеспечения стабильности изделия в этих условиях разработаны специальные теплозащитные и термостойкие композиты, включающие дискретную фазу твердых, кристаллических наполнителей. Принцип работы таких материалов основан на том, что при нагреве температура наполнителя не поднимается выше его температуры плавления, пока вещество полностью не расплавится. В качестве таких теплопоглощающих наполнителей используют химические соединения с низкой температурой плавления $T_{пл}$ и высокой теплотой плавления Q – парафин ($T_{пл} = 57^{\circ}\text{C}$, $Q = 194$ кДж/кг), стеариновая кислота ($T_{пл} = 69^{\circ}\text{C}$, $Q = 200$ кДж/кг) и воск ($T_{пл} = 75\text{--}86^{\circ}\text{C}$, $Q = 190$ кДж/кг). Степень наполнения полимера данными соединениями не должна превышать определенного значения, чтобы при их плавлении не образовывалась непрерывная фаза, способная вытекать из матрицы.

Термический анализ полимеров – совокупность методов, изучающих изменение свойств материалов при изменении температуры.

В таблице 1 приведены основные методы термического анализа, различающиеся по тому, какой параметр измеряют в ходе проведения испытания.

Методология термического анализа основана на регистрации отклика полимера на тепловое воздействие. Режимы подобных воздействий весьма разнообразны и включают непрерывный нагрев или охлаждение образца при постоянной скорости изменения температуры, ступенчатые изотермические измерения и сложные температурные профили, например, осциллирующую скорость изменения температуры в виде синусоидальных или прямоугольных колебаний (термический анализ с модулированной температурой). Наиболее сложным и информативным является режим, контролируемый образцом, когда скорость изменения температуры автоматически меняется в ответ на изменение свойств материала. В ряде случаев требуется учет среды или атмосферы, в которой проводят измерения (воздух, инертный газ, химически или физически активная газовая среда и жидкость).

Основные методы термического анализа

Метод	Измеряемый параметр
Дифференциальный термический анализ (ДТА)	температура
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	теплота, теплоемкость
Термомеханический анализ (ТМА)	линейный размер, деформация
Дилатометрия	объем
Динамический механический анализ (ДМА)	упругость, коэффициент механических потерь
Диэлектрический термический анализ (ДЭТА)	диэлектрическая проницаемость, коэффициент диэлектрических потерь
Термогравиметрический анализ (ТГА)	масса
Анализ выделяемых газов	газообразные продукты разложения
Термооптический анализ (ТОА)	оптические свойства

Одним из наиболее перспективных направлений развития методологии термического анализа является синхронный термический анализ, который представляет собой комбинацию указанных методов, например ДСК, ТГА, и анализа выделяемых газов для одного и того же образца.

В лабораторной практике термический анализ широко используют для изучения физико-механического поведения материалов; влияния различных добавок на их свойства; фазовых, полиморфных, структурных и химических превращений; определения температур фазовых и релаксационных переходов и т. п.

В промышленности стандартизованные методики термического анализа служат для прогнозирования эксплуатационной стабильности изделий, а также для сертификации и идентификации продукции.

Термомеханика полимеров —

раздел механики полимеров, предметом которого является изучение механического поведения материала в условиях заданного скоростного, временного или частотного режимов температурно-силового воздействия в области линейной вязкоупругости и неразрушающих деформаций.

Исследования термомеханического поведения полимеров с применением различных вариантов термомеханического анализа служат фундаментальной базой для развития основ физической и структурной механики данного класса соединений.

Эта методология наглядно выявляет роль макромолекулярной, цепной природы в формировании высокоэластического состояния, специфичного для полимеров, а также структурно-механические аспекты и релаксационный характер стеклования, кристаллизации и плавления полимеров, молекулярно-кинетическую картину их вязкоупругости и т. д.

В лабораторной практике термомеханический анализ широко используют для исследования кинетики кристаллизации и полимеризации, определения температур фазовых и релаксационных переходов, влияния химической и физико-химической модификации на эксплуатационные свойства материала. Эти методики также находят применение для идентификации и сертификации полимерных веществ и материалов, контроля качества изделий и т. п.

Совокупность указанных научно-технических направлений позволяет рассматривать термомеханический анализ как один из наиболее важных и информативных методов для решения насущных проблем современного полимерного материаловедения, включающих принципы создания новых материалов и прогнозирования их поведения в условиях эксплуатации.

Ниже описаны основные методики термомеханических исследований и приведены наиболее общие представления о термомеханике аморфных и полукристаллических полимеров, а также реакционноспособных полимерных систем.

1. Принципы термомеханического анализа

Термомеханический анализ (ТМА) представляет собой совокупность методов исследования физико-механического поведения материалов при совместном воздействии силового и термического полей. Данные методы делят на две группы, различающиеся по характеру приложения механической нагрузки к изучаемому образцу – статический и динамический режимы. Ниже рассмотрены базовые принципы указанных вариантов.

1.1. Статический термомеханический анализ

В основе этого варианта термомеханического анализа лежит следующая процедура.

При температуре T_1 на образец воздействуют постоянным механическим напряжением σ в течение определенного времени t , фиксируя развивающуюся в образце деформацию ε . После этого снимают напряжение и повторяют эксперимент при температуре T_2 и при том же напряжении и времени воздействия. Условия термостатирования, величину и время силового воздействия, а также разницу температур между соседними испытаниями ($\Delta T = T_2 - T_1$) сохраняют постоянными в течение всего эксперимента. При этом требуется, чтобы действующая механическая нагрузка не вызывала структурных изменений в образце и не приводила к накоплению необратимых деформаций.

В другом варианте статический термомеханический анализ включает постоянно действующее механическое напряжение.

Результатом эксперимента является термомеханическая кривая, т. е. зависимость деформации от температуры $\epsilon = f(T)$.

Как вариант статического механического анализа рассматривают дилатометрию – метод, основанный на измерении линейного размера образца l или его объема V при изменении температуры без внешней механической нагрузки ($\sigma = 0$). Экспериментальным результатом данной процедуры является дилатометрическая кривая в координатах $l = f(T)$ (линейная дилатометрия) и $V = f(T)$ (объемная дилатометрия).

Обсчет дилатометрических кривых позволяет определить коэффициент линейного теплового (термического) расширения:

$$\alpha = \frac{dl}{l} \frac{1}{dT}$$

и коэффициент объемного теплового (термического) расширения:

$$\beta = \frac{dV}{V} \frac{1}{dT} \text{ (см. Теплофизические свойства полимеров).}$$

1.2. Динамический термомеханический анализ

В данном варианте термомеханического анализа образец подвергают циклическому воздействию в режимах:

- 1) нагрузка до заданной величины напряжения σ и разгрузка до $\sigma = 0$;
- 2) растяжение до заданной величины деформации ϵ и сокращение до $\epsilon = 0$.

Непрерывным условием испытания является полный возврат образца в исходное состояние, т. е. обнуление и напряжения, и деформации.

В результате получают динамометрическую диаграмму в координатах $\sigma = f(\epsilon)$, приведенную на рисунке 1.

Обработка полученных диаграмм сводится к оценке следующих параметров:

- площадь под кривой растяжения S , которая представляет собой работу деформации на единицу объема образца:

$$S = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon,$$

$$\text{причем } \sigma d\epsilon = \frac{f}{S_{\text{п.с.}}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_d}{V},$$

где f – сила; $S_{\text{п.с.}}$ – площадь поперечного сечения образца; V – начальный объем образца; A_d – работа деформации;

- площадь под кривой сокращения, характеризующая часть затраченной работы $A_{\text{упр}}$, которую физическое тело обратимо (упруго) возвращает при разгрузке;
- площадь петли гистерезиса, определяющая часть затраченной работы, которая необратимо «потеряна» при циклическом испытании ($A_{\text{п}}$);
- коэффициент механических потерь $\chi = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{д}}}$.

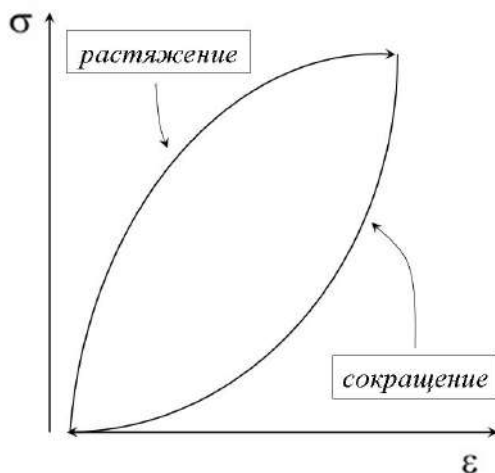


Рис. 1. Типичная диаграмма циклического испытания в режиме «растяжение – сокращение»

В инструментальной практике динамический механический анализ предполагает приложение к образцу синусоидально меняющихся деформации ϵ или напряжения σ .

Если синусоидально меняющаяся деформация

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$$

приложена к идеально упругому телу, то по Гука результирующее напряжение выражается как

$$\sigma = E\epsilon = E\epsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t.$$

Это означает отсутствие сдвига фаз между приложенной деформацией и результирующим напряжением. Иными словами, упругое тело мгновенно реагирует на внешнее воздействие.

Если синусоидально меняющееся напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

приложено к идеальной жидкости, то по закону Ньютона результирующая деформация выражается как

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta}.$$

После интегрирования получаем

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right),$$

где $\varepsilon_0 = \sigma_0 / (\eta \omega)$.

Следовательно, для идеальной ньютоновской жидкости результирующая деформация отстает от приложенного напряжения на угол сдвига фаз, равный $\pi / 2$.

Физико-механическое поведение аморфного вязкоупругого тела является комбинацией упругого и вязкого откликов (см. *Вязкоупругость*). Разумно предположить, что при приложении синусоидально меняющейся деформации

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

результирующее напряжение будет отставать на угол сдвига $0 < \delta < \pi / 2$:

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\omega t - \delta).$$

Схематически эта ситуация представлена на рисунке 2.

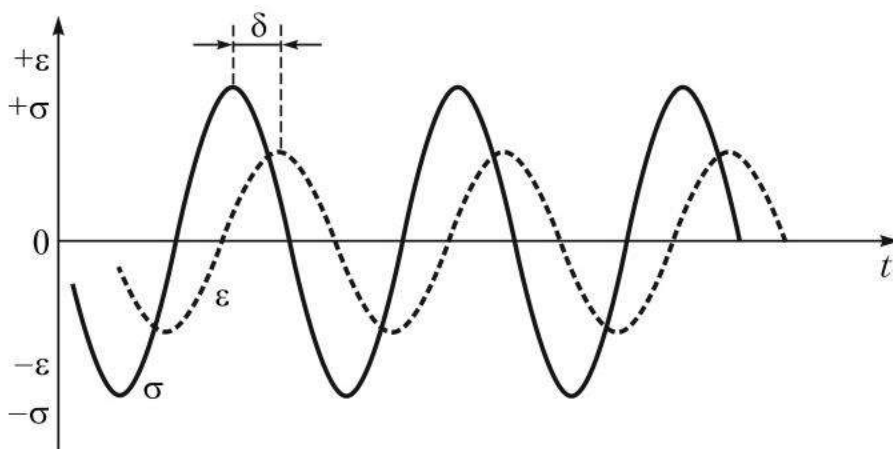


Рис. 2. Синусоиды напряжения σ и деформации ε для аморфного вязкоупругого тела при циклических испытаниях

В декартовых координатах синусоидально меняющуюся деформацию ε можно представить как вращение вектора деформации вокруг нуля с угловой частотой ω (рис. 3). В этом случае сдвиг между приложенной деформацией и результирующим напряжением σ выражается как угол δ между векторами деформации и напряжения.

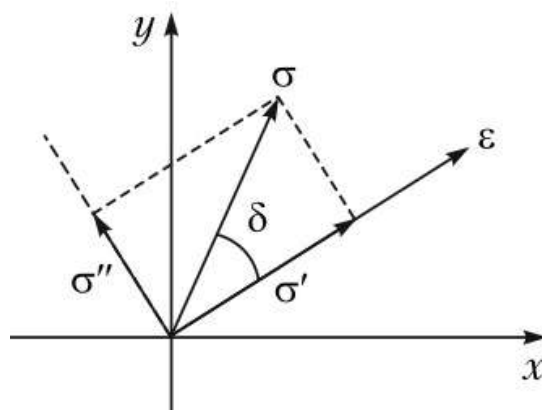


Рис. 3. Синусоидальное изменение приложенной деформации ε и результирующего напряжения σ в декартовых координатах

Разобьем вектор результирующего напряжения σ на две составляющие: σ' , которая находится в фазе с деформацией, и σ'' , нормальной к деформации (рис. 3). Тогда, напряжение может быть представлено как сумма действительной и мнимой компонент: $\sigma^* = \sigma' + \sigma''i$. Нормируя напряжение на величину деформации, получаем

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + \frac{\sigma''}{\varepsilon}i \Rightarrow E^* = E' + E''i,$$

где E^* — комплексный модуль, E' — модуль упругости или модуль накопления, E'' — модуль потерь.

Модуль упругости или модуль накопления E' характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке. Модуль потерь E'' описывает часть механической работы, которая необратимо рассеивается в каждом цикле в виде тепла. Отношение данных модулей носит название тангенса угла механических потерь $\tan \delta = \sigma'' / \sigma' = E'' / E'$.

Результаты динамического термомеханического анализа представляют в виде температурных и частотных зависимостей модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь.

2. Термомеханика аморфных полимеров

Термомеханическое поведение аморфных полимеров коренным образом отличается от такового для низкомолекулярных аморфных тел. В условиях статического термомеханического анализа, т. е. при механическом воздействии заданной нагрузки, прогрев образца низкомолекулярного аморфного материала сопровождается резким перегибом на термомеханической кривой (рис. 4а). Феноменологически этот экспериментальный результат обсуждают с двояких

позиций – либо с точки зрения перехода физического тела из твердого агрегатного состояния в жидкое агрегатное состояние при температуре текучести T_t , либо с точки зрения перехода из стеклообразного состояния в вязкотекучее при температуре стеклования T_c . Очевидно, что при этом данные температуры совпадают и $T_c = T_t$. Природа этого явления связана с тем, что при температуре $T = T_c = T_t$ происходит термическая активация поступательных перемещений кинетических единиц (молекул) данного тела. Иными словами, при $T < T_c = T_t$ молекулярная подвижность заморожена и образец демонстрирует твердотельный отклик на силовое воздействие. При $T > T_c = T_t$ молекулярная подвижность разморожена и материал начинает проявлять способность к жидкоподобному вязкому течению.

У аморфного полимера температуры стеклования и текучести не совпадают, и в интервале между ними реализуется высокоэластическое или каучукоподобное физическое состояние (рис. 4б) (см. *Высокоэластическое состояние и Высокоэластичность*).

Эволюция термомеханических кривых при переходе от аморфного низкомолекулярного соединения к полимеру показана на рисунке 5 для полимергомологического ряда, представляющего собой последовательность соединений цепной природы и одинакового химического строения с постепенно увеличивающейся длиной цепи и молекулярной массой.

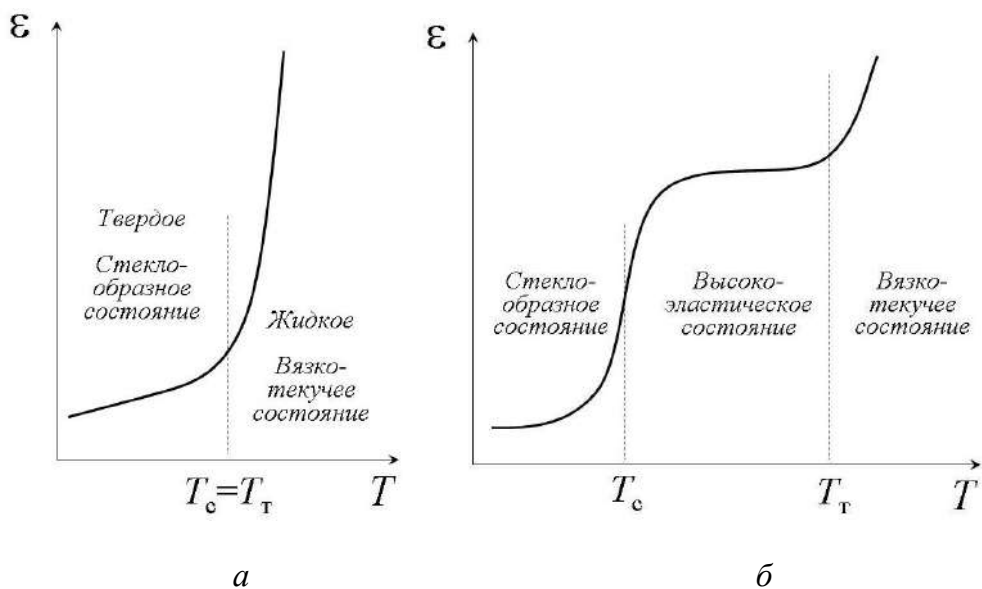


Рис. 4. Типичные термомеханические кривые для низкомолекулярного аморфного тела (а) и аморфного полимера (б)

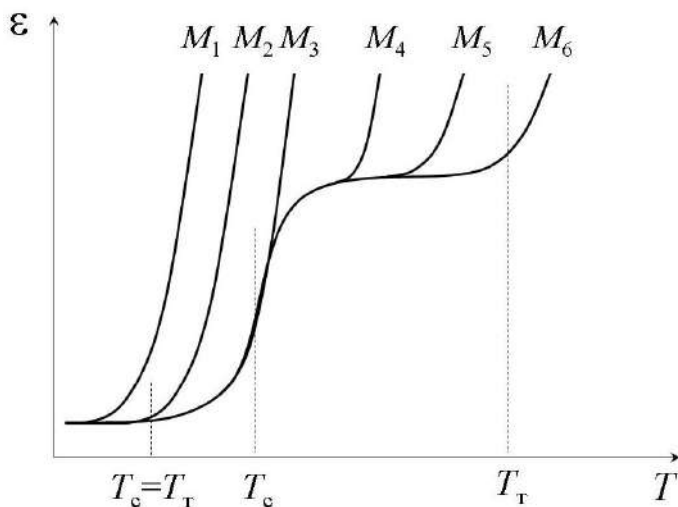


Рис. 5. Термомеханические кривые аморфных полимергомологов с молекулярными массами $M_1 < M_2 < \dots < M_6$

В случае полимергомологов с молекулярной массой от M_1 до M_3 термомеханические кривые (рис. 5) аналогичны зависимостям, характерным для низкомолекулярных соединений (рис. 4а). Увеличение молекулярной массы приводит к росту совпадающих температур стеклования и текучести, разделяющих области стеклообразного и вязкотекучего состояния вещества. Дальнейшее повышение молекулярной массы до M_6 сопровождается ростом только T_T при постоянном значении T_c . Как результат, для этих представителей полимергомологического ряда появляется и начинает уширяться интервал высокоэластического состояния. В общем виде влияние молекулярной массы на T_c и T_T обобщено на рисунке 6.

Таким образом, термомеханическое поведение аморфных полимеров принципиально отличается от такового для низкомолекулярных аморфных тел. Природу этого различия связывают с тем, что, в отличие от олигомеров и низкомолекулярных веществ, в высокомолекулярных соединениях имеются два типа *кинетических единиц* – сегмент и макромолекулярный клубок.

При $T < T_c$ заморожена подвижность обоих типов кинетических единиц и материал проявляет твердотельный отклик, характерный для стекол. При T_c происходит термическая активация подвижности сегментов, т. е. способности сегментов к поступательным перемещениям внутри клубка. Иными словами, в интервале высокоэластического состояния при $T_c < T < T_T$ отклик полимера на температурно-силовое воздействие обусловлен сегментальной подвижностью при строго фиксированном положении макромолекулярных клубков (см. *Высокоэластичность*). Термическая активация подвижности самих клубков возможна лишь при $T = T_T$. В результате наблюдается переход в вязкотекучее

состояние, в пределах которого термомеханическое поведение аморфного полимера контролируется перемещениями клубков относительно друг друга, т. е. деформацией течения.

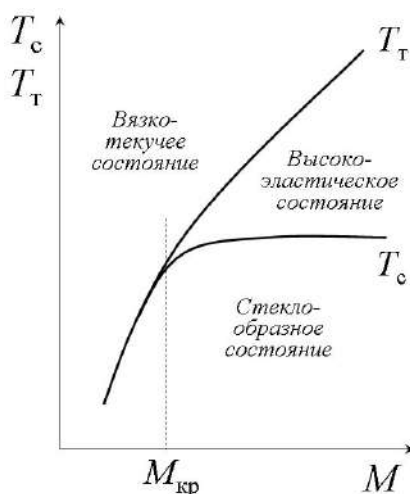


Рис. 6. Зависимости температуры стеклования T_c и температуры текучести T_T от молекулярной массы полимера

Согласно этим молекулярно-кинетическим воззрениям критическая молекулярная масса $M_{кр}$ (рис. 6) и соответственно критическая длина цепи, начиная с которых проявляется высокоэластическое состояние, сопоставимы с молекулярной массой или длиной сегмента. Дальнейший рост молекулярной массы или длины цепи приводит только к увеличению количества сегментов в макромолекуле, не влияя на активационные параметры отдельного сегмента. Это и определяет постоянство T_c при $M > M_{кр}$.

Увеличение длины цепи сопровождается заметным возрастанием размера клубка. В результате активационный барьер, отвечающий за поступательные перемещения клубков, закономерно повышается, развитие деформации течения наблюдается при более высоких температурах, и температура текучести растет.

Корректность приведенной молекулярно-кинетической интерпретации легко проверить, проведя сшивание аморфного полимера с образованием химических связей между макромолекулярными клубками. Количественно глубину сшивания оценивают как молекулярную массу цепи между узлами сшивков M_c .

Редкая сшивка, в случае которой M_c намного превышает молекулярную массу сегмента $M_{сегм}$ ($M_c \gg M_{сегм}$), полностью исключает взаимные перемещения макромолекулярных клубков, не влияя на сегментальную подвижность. В результате для таких образцов переход в вязкотекучее

состояние не наблюдается и высокоэластическое состояние сохраняется вплоть до температуры термического разложения $T_{т.р.}$ (рис. 7, кривая 2).

Для густосшитого полимера ($M_c < M_{сегм}$) сегментальная подвижность подавлена полностью, что исключает переход материала в высокоэластическое состояние. В итоге во всем допустимом интервале температур эксплуатации подобные образцы могут существовать только в стеклообразном состоянии (рис. 7, кривая 3).

Таким образом, результаты статического термомеханического анализа свидетельствуют, что, в отличие от низкомолекулярных аморфных тел, аморфные полимеры могут существовать в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, которые разделены температурами стеклования и текучести. Соотношение данных температур и температуры эксплуатации $T_{экс}$ определяет целевое использование полимера и его принадлежность определенному классу материалов – полимерным стеклам или пластикам при $T_{экс} < T_c$, каучукам при $T_c < T_{экс} < T_t$ и полимерным жидкостям при $T_c > T_t$.

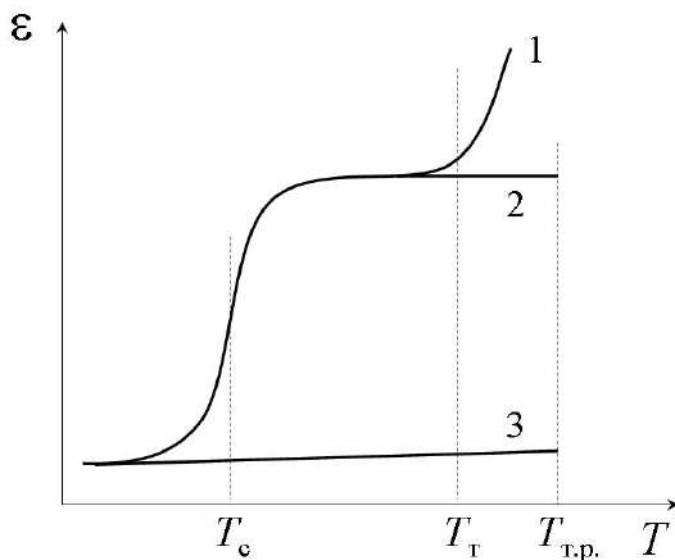


Рис. 7. Термомеханические кривые линейного (1), редко- (2) и густосшитого аморфного полимера (3)

* * *

Более детальная информация о термомеханике аморфных полимеров может быть получена с использованием динамического термомеханического анализа.

Полная картина отклика полимера на температурно-силовое воздействие описывается спектром *релаксационных переходов*, хорошо проявляющихся в виде пиков на температурных зависимостях тангенса угла механических потерь

$\text{tg } \delta$ (рис. 8, кривая 1). К основным релаксационным переходам в аморфных полимерах относят переходы δ -, γ -, β -, α - и II -типов.

Природа мелкомасштабных δ - и γ -переходов связана с размораживанием подвижности боковых групп макромолекул, а также участков макроцепи с размером, меньшим сегмента. Проявление релаксационного α -перехода обусловлено активацией кооперативных мод сегментальной подвижности, которая в β -переходе реализуется в виде квазинезависимых перемещений, локализованных в межкластерных, рыхлоупакованных структурных областях аморфного полимера. Релаксационные процессы, связанные с разрушением узлов физической сетки (кластеров или λ -структур), определяют протекание II -перехода (см. *Релаксационные переходы в полимерах*).

Наиболее заметные изменения механических характеристик материала, в первую очередь модуля упругости, происходят в интервале релаксационного α -процесса, отождествляемого со стеклованием аморфного полимера, т. е. его переходом из высокоэластического в стеклообразное состояние (рис. 8, кривая 2) (см. *Альфа-переход релаксационный, Стеклование*).

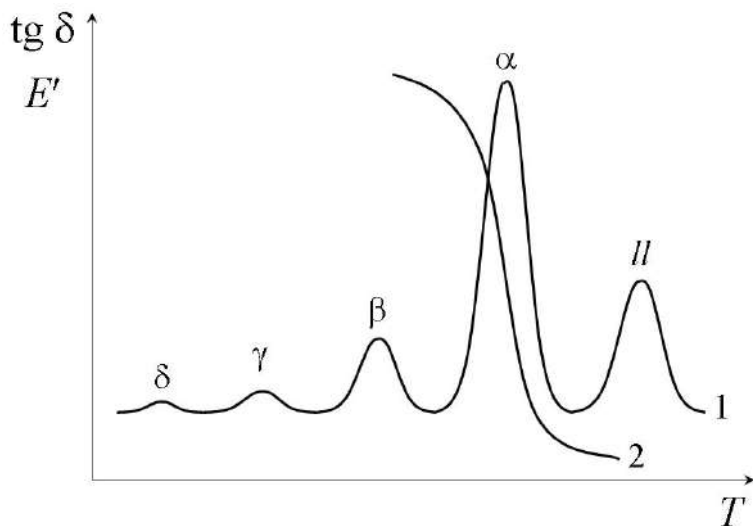


Рис. 8. Типичные температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (1) и модуля упругости E' аморфного полимера (2)

Структурно-механические аспекты стеклования выявляют, используя дилатометрический метод исследования. В окрестности температуры стеклования температурная зависимость удельного объема¹⁵ аморфного полимера $V_{\text{уд}}$ демонстрирует четко выраженный перегиб, связанный с резким

¹⁵ Удельный объем — объем единицы массы вещества ($\text{см}^3/\text{г}$). Величина, обратная плотности.

(в 3–4 раза) увеличением коэффициента объемного теплового расширения

$$\beta = \frac{dV}{V} \frac{1}{dT} \quad (\text{рис. 9, кривая 1}).$$

При этом суммарный объем составляющих данное тело макромолекул или занятый объем V_3 линейно растет (рис. 9, кривая 2). Разность этих двух величин интерпретируют как *свободный объем* $V_{\text{св}} = V_{\text{уд}} - V_3$.

Из данных рисунка 9 следует, что резкое увеличение удельного объема при $T > T_c$ связано с ростом доли свободного объема в полимере. Отмеченная эволюция свободного объема $V_{\text{св}}$ имеет релаксационный характер – при увеличении скорости нагрева dT/dt аморфного полимера дилатометрические кривые и, следовательно, фиксируемые величины T_c сдвигаются в область более высоких температур (рис. 10).

Совокупность результатов динамического механического анализа и дилатометрии позволяют сделать вывод о дуалистической природе стеклования полимеров. Данный переход требует одновременной термической активации сегментальной подвижности и появления в материале достаточной доли свободного объема (см. *Стеклование*).

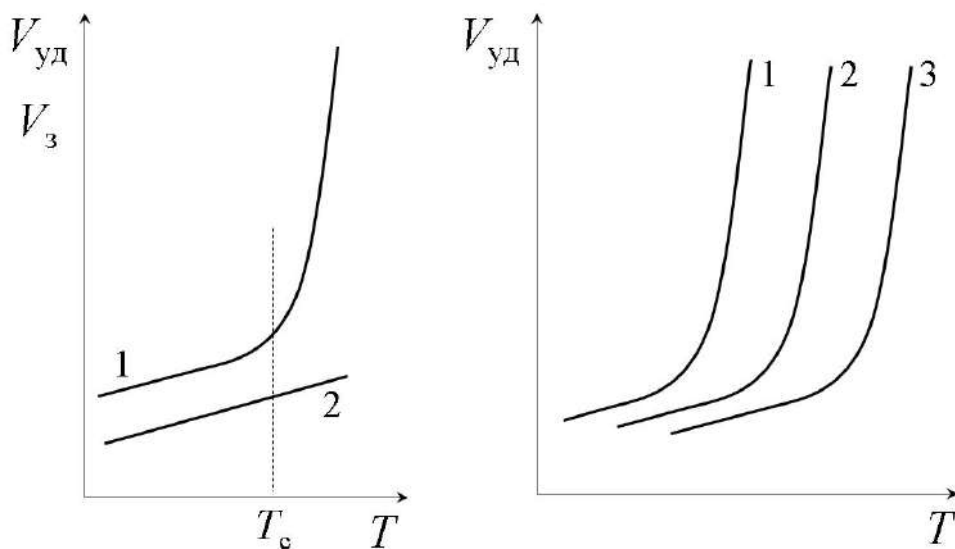


Рис. 9. Температурные зависимости удельного объема аморфного полимера $V_{\text{уд}}$ (1) и занятого объема V_3 (2)

Рис. 10. Температурные зависимости удельного объема аморфного полимера $V_{\text{уд}}$ при скоростях нагрева

$$dT/dt(1) < dT/dt(2) < dT/dt(3)$$

В общем случае приведенная концепция стеклования, основанная на взаимодополняющих молекулярно-кинетических и структурных воззрениях, хорошо описывает структурно-механическую картину поведения аморфных полимеров в целом. Для более глубокого понимания этого поведения рассмотрим изменение удельного объема полимера в условиях всестороннего (компрессионного) сжатия при совместном действии на образец температуры и давления¹⁶.

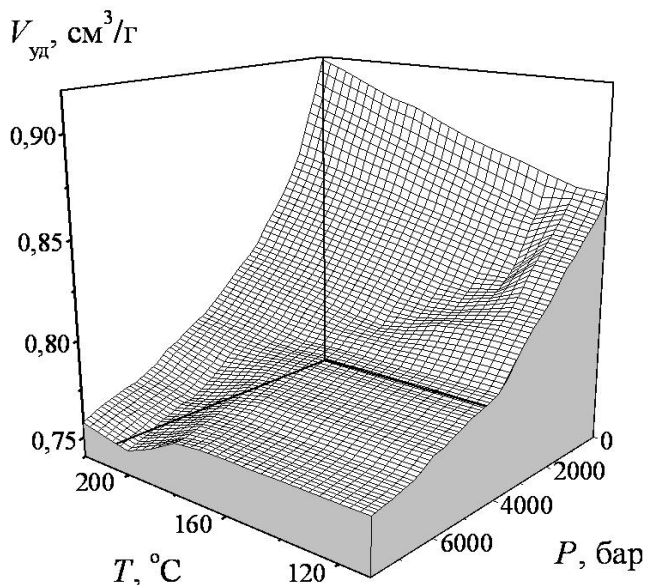


Рис. 11. P – V – T диаграмма компрессионного сжатия полиметилметакрилата

На рисунке 11 приведена зависимость $V_{уд} = f(P, T)$ (P – V – T диаграмма) для компрессионного сжатия полиметилметакрилата, вид которой типичен и для других изученных полимерных стекол. Для детализации наблюдаемого поведения полимера обратимся к двумерной картине, а именно к температурным зависимостям удельного объема полимера, полученным при различных давлениях (рис. 12).

Анализ типичной температурной зависимости удельного объема при данном давлении (рис. 13) свидетельствует, что при повышении температуры в полимере наблюдается переход, фиксируемый по скачку удельного объема $\Delta V_{уд}$ в интервале температур $\Delta T_{пер}$. Температуру перехода $T_{пер}$ определяли по середине интервала $\Delta T_{пер}$.

¹⁶ Аржаков, М. С. Универсальный характер физико-механического поведения полимерных стекол в условиях компрессионного деформирования / М. С. Аржаков, А. Е. Жирнов, Г. М. Луковкин, С. А. Аржаков // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 12. – С. 12-17.

Барическая зависимость $T_{\text{пер}}$ (рис. 14) позволяет выделить три характеристические области давлений:

- 1–1000 бар, где $T_{\text{пер}}$ не зависит от давления и соответствует температуре стеклования полиметилметакрилата ($\sim 120^\circ\text{C}$) при атмосферном давлении;
- 1200–4200 бар, в которой $dT_{\text{пер}}/dP = 0,02$ град/бар, что соответствует известной барической зависимости температуры стеклования полимера;
- свыше 5000 бар, в которой $dT_{\text{пер}}/dP = 0,003$ град/бар.

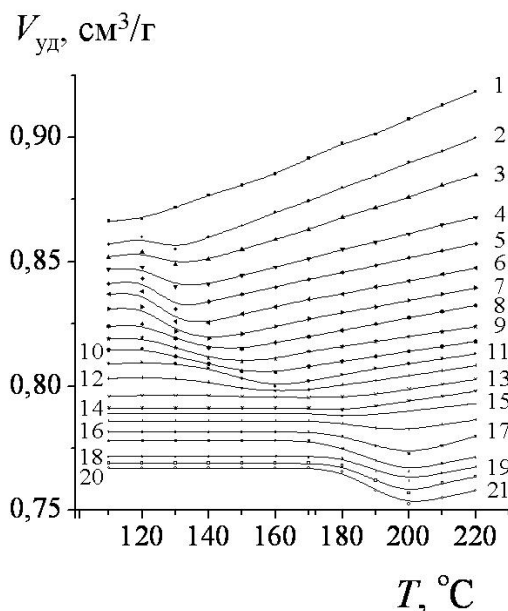


Рис. 12. Температурные зависимости удельного объема полиметилметакрилата при давлениях 1 (1), 300 (2), 600 (3), 900 (4), 1200 (5), 1500 (6), 1800 (7), 2100 (8), 2400 (9), 2700 (10), 3000 (11), 3300 (12), 3600 (13), 3900 (14), 4200 (15), 4800 (16), 5400 (17), 6000 (18), 6600 (19), 7200 (20) и 7800 (21) бар

Для интерпретации наблюдаемого структурно-механического поведения привлечем кластерную модель, согласно которой структура аморфного полимера представляют собой сосуществование спектра плотноупакованных кластеров (λ -структур) и межкластерных областей с пониженной плотностью упаковки и избытком свободного объема.

Сжатие полимерного тела в интервале давлений 1–1000 бар протекает за счет деформирования рыхлоупакованных межкластерных прослоек и сопровождается заметным уменьшением в них свободного объема. Это, однако, не влияет на $T_{\text{пер}}$, ассоциируемую с температурой стеклования T_c полимера (рис. 14). При увеличении давления до ~ 4000 бар в деформацию

последовательно вовлекается спектр λ -структур, уменьшение свободного объема в которых приводит к резкому росту $T_{\text{пер}}$, т. е. T_c . При давлениях выше 5000 бар сжатие образца обусловлено деформацией уплотненного материала и влияние давления на $T_{\text{пер}}$ выражено гораздо слабее.

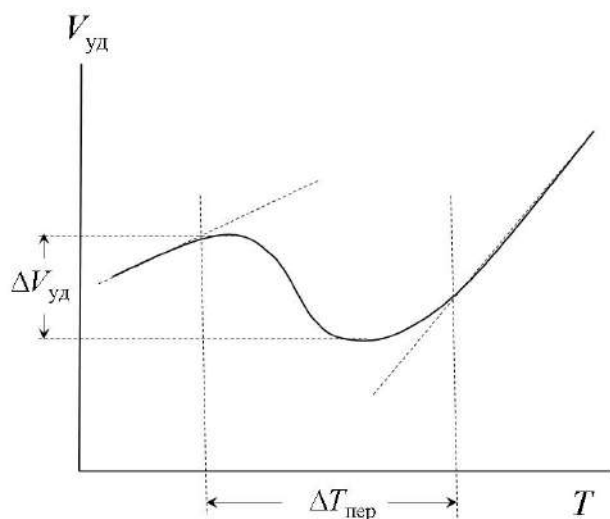


Рис. 13. Типичный вид скачкообразной температурной зависимости удельного объема. Пояснения в тексте

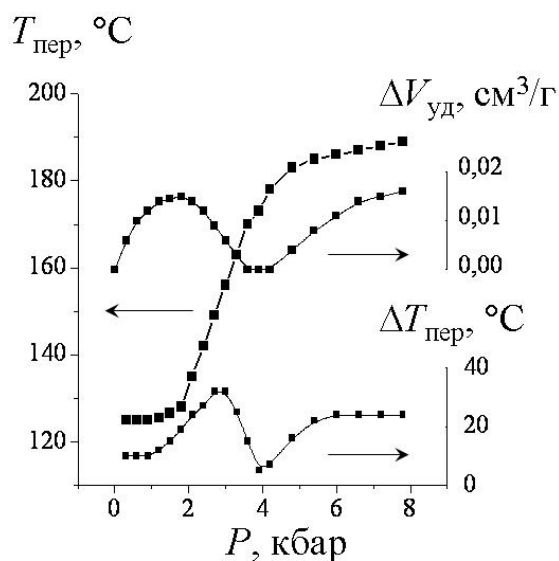


Рис. 14. Барические зависимости температуры перехода $T_{\text{пер}}$, ширины перехода $\Delta T_{\text{пер}}$ и скачка удельного объема при переходе $\Delta V_{\text{уд}}$

Экстремальный характер барических зависимостей $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$ (рис. 14) может быть объяснен следующим образом. При заданных значениях давления и температуры макроскопическое сжатие полимера определяется деформацией определенных структурных микрообластей (микроуровней). При постоянном давлении рост температуры обуславливает термомеханическую активацию все более и более плотноупакованных структурных уровней, обеспечивая их вовлечение в деформирование. С этих позиций величина $\Delta V_{\text{уд}}$ характеризует деформацию образца, которая развивается под действием данного давления при увеличении температуры в пределах $\Delta T_{\text{пер}}$, и содержит информацию о спектре структурных уровней, которые могут быть активированы (вовлечены в деформацию) при данных условиях нагружения.

В интервале давлений до 2000–3000 бар увеличение $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$ при увеличении давления свидетельствует о вовлечении в деформирование более плотно упакованных структурных уровней. По мере исчерпания данных структурных уровней наблюдается уменьшение $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$ с ростом давления. При достижении давления ~ 3200 бар свободный объем в них в значительной мере исчерпан и полимер уплотнен до состояния наиболее плотноупакованных кластеров.

При давлениях 3300–3900 бар внешней нагрузки недостаточно для активации данных плотноупакованных структур и $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$ стремятся к нулю (рис. 14). Дальнейшая деформация такой уплотненной структуры наблюдается лишь при давлениях выше 4000 бар, что проявляется в росте $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$. При давлениях выше 5000 бар уплотнение материала приближается к предельному значению и влияние давления на $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$ заметно снижается. Переход, наблюдаемый в этой области давлений, видимо, не связан со стеклованием полимера, а является переходом типа «стекло – стекло».

3. Термомеханика полукристаллических полимеров

Термомеханическое поведение данного класса полимеров определяется сосуществованием аморфной и кристаллической фаз, составляющих эти материалы (см. *Структура полимеров*). Кристаллическая фаза характеризуется температурой плавления $T_{\text{пл}}$, а аморфная – температурами стеклования $T_{\text{с}}$ и текучести $T_{\text{т}}$. Температура стеклования всегда меньше температуры плавления. Соотношение температур плавления и текучести зависит от молекулярной массы полимера.

Для полимеров с умеренными молекулярными массами температура текучести не превышает температуру плавления – $T_{\text{т}} < T_{\text{пл}}$. Для таких образцов термомеханическая кривая приведена на рисунке 15а. При температурах стеклования и текучести для аморфной фазы полимера реализуются переходы из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние. Макроскопический механический отклик материала при этом практически не

меняется, так как кристаллиты, выполняющие роль физических узлов, препятствуют реализации сегментальной и молекулярной подвижности проходных цепей. Следовательно, в этом интервале температур поведение полукристаллического полимера целиком определяется кристаллической фазой независимо от состояния аморфной.

При $T_{пл}$ происходит плавление кристаллической фазы и переход образца в аморфное вязкотекучее состояние.

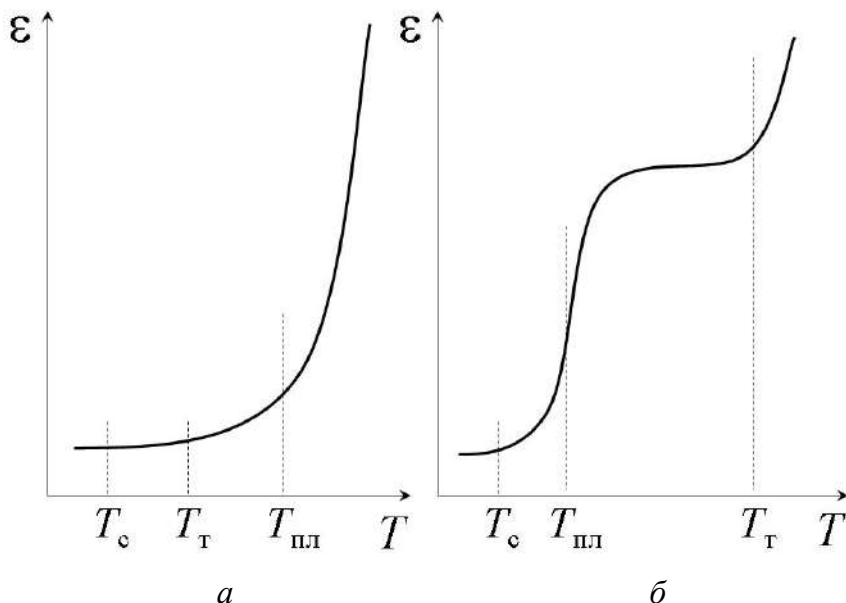


Рис. 15. Термомеханические кривые полукристаллического полимера при $T_g < T_{пл}$ (а) и $T_g > T_{пл}$ (б)

Для полимеров с высокой молекулярной массой температура текучести может быть значительно выше температуры плавления – $T_g > T_{пл}$ (рис. 15б). В этом случае плавление полимера происходит в интервале температур между T_c и T_g . При $T_{пл}$ полимер переходит в высокоэластическое состояние, а затем при T_g – в вязкотекучее.

Особо рассмотрим термомеханику аморфизованных полимеров, которые получены закалкой расплава при практически мгновенном охлаждении до температур ниже температуры стеклования. В ходе закалки кристаллизация кинетически подавлена и кристаллизующийся полимер получают в аморфном, стеклообразном состоянии.

В условиях статического термомеханического анализа при приближении к температуре стеклования T_g в аморфизованном полимере активируется сегментальная подвижность, образец стремится перейти в высокоэластическое состояние, в результате чего деформация ϵ резко возрастает (рис. 16, кривая 1).

Однако выше T_c непосредственно в ходе эксперимента полимер начинает кристаллизоваться и деформация понижается, так как жесткость образующейся кристаллической фазы намного выше жесткости аморфной. Макроскопически это выражается в появлении характерного пика на термомеханической кривой. Кристаллизация полимера заканчивается при температуре, которую условно обозначают как температуру кристаллизации $T_{кр}$.

При $T > T_{кр}$ термомеханическая кривая аморфизованного полимера (рис. 16, кривая 1) полностью совпадает с кривой для полукристаллического полимера (рис. 16, кривая 2).

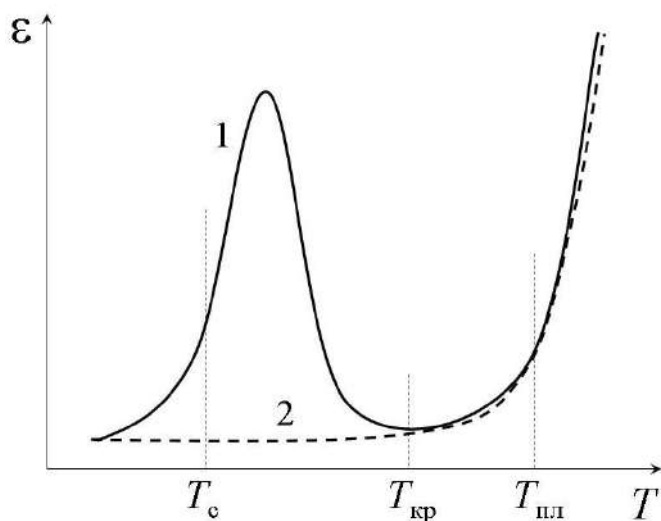


Рис. 16. Термомеханические кривые аморфизованного (1) и полукристаллического полимера (2)

В терминах релаксационной спектроскопии термомеханический отклик полукристаллических полимеров достаточно сложен и определяется не только химической структурой данного полимера, но и предысторией, степенью кристалличности, молекулярно-массовыми характеристиками, условиями и методами кристаллизации конкретного образца (см. *Релаксационные переходы в полимерах*).

Дилатометрию широко используют для оценки температуры плавления полимеров, изучения кинетики кристаллизации и релаксационных явлений, сопровождающих кристаллизацию и плавление (см. *Фазовые превращения полимеров*).

4. Термомеханика реакционноспособных полимерных систем

В первую очередь к реакционноспособным относят полимерные системы, в которых под действием температуры протекают химические процессы с участием макромолекул, например реакции отверждения и сшивания с образованием трехмерной химической сетки. Такое структурирование системы приводит к заметному изменению термомеханических свойств материала, что наглядно фиксируется методами термомеханического анализа. В качестве примера рассмотрим термомеханические кривые композиций, содержащих сшивающий агент (рис. 17).

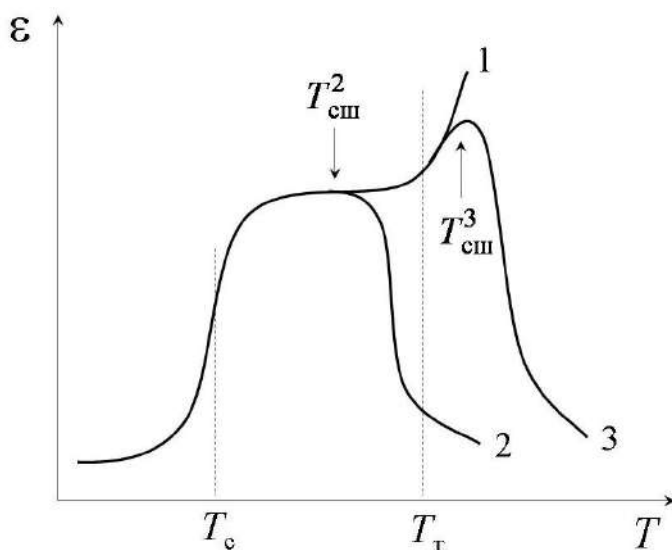


Рис. 17. Типичные термомеханические кривые для аморфного полимера (1) и полимеров, содержащих сшивающий агент (2 и 3).

$T_{сш}^2$ и $T_{сш}^3$ – температуры сшивания для кривых 2 и 3 соответственно

Как отмечено в разделе 2, линейный аморфный полимер характеризуется температурой стеклования T_c и температурой текучести T_t , разделяющими стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее физические состояния материала (рис. 17, кривая 1). Если полимерная композиция содержит компонент, вызывающий сшивку макромолекул при достижении определенной температуры сшивания $T_{сш}$, то ход термомеханической кривой определяется соотношением температур $T_{сш}$, T_c и T_t .

Когда $T_c < T_{сш} < T_t$, сшивание начинается и протекает с заметными скоростями в области высокоэластического состояния, что выражается в

резком уменьшении деформации ε по мере роста температуры (рис. 17, кривая 2). Если $T_{\text{сш}} > T_{\text{т}}$, данные процессы наблюдаются в вязкотекучем состоянии полимера (рис. 17, кривая 3). При содержании сшивающего агента, достаточном для формирования густосшитой сетки, и в том и в другом случае полимер демонстрирует тенденцию к переходу в стеклообразное состояние.

Другой класс реакционноспособных систем основан на полимер-мономерных композициях, содержащих инициатор. Мономер, оказывая пластифицирующее влияние на полимерный компонент системы, облегчает ее переработку методами экструзии, ориентации, прессования, формования и т. п. Последующая полимеризация мономера обеспечивает фиксацию изделия и стабилизацию структуры, сформированной в процессе переработки¹⁷. Более подробно термомеханическое поведение таких систем рассмотрим на примере композиции «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор».

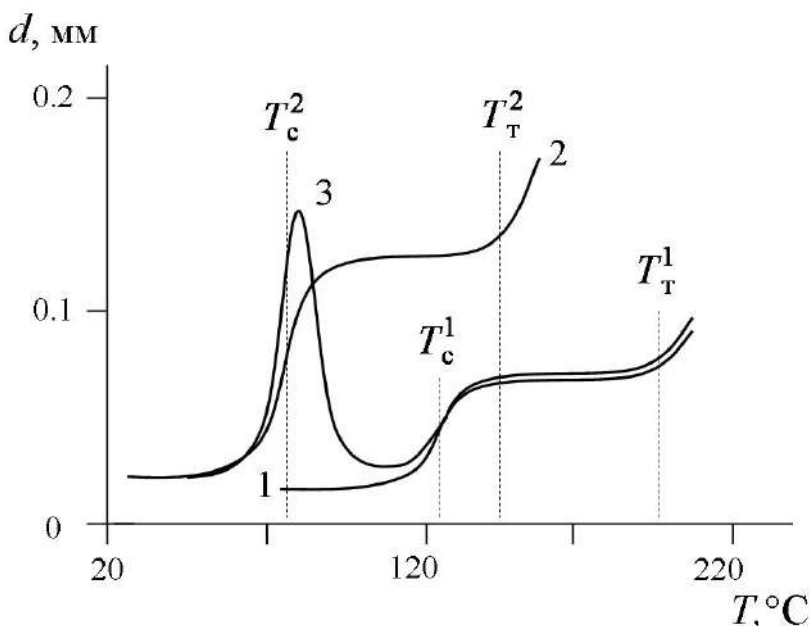


Рис. 18. Термомеханические кривые полиметилметакрилата (1), системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат» (2) и системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» (3)

Пластифицирующий эффект мономера четко проявляется при сравнении термомеханических кривых исходного полиметилметакрилата (рис. 18, кривая 1) и полиметилметакрилата, содержащего 10% метилметакрилата (рис. 18,

¹⁷ Аржаков М. С. Обобщенное описание механических и релаксационных свойств полимерного стекла: дис. д-ра хим. наук. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2004. – 48 с.

кривая 2), представленных в координатах $d = f(T)$, где d – глубина вдавливания индентора.

Введение метилметакрилата сопровождается снижением температуры стеклования ($T_c^1 \rightarrow T_c^2$) и температуры текучести полимеризата ($T_t^1 \rightarrow T_t^2$), практически параллельно сдвигая термомеханические кривые в область более низких температур. Если же в систему добавлен инициатор, профиль термомеханической кривой кардинально меняется.

При достижении T_c^2 деформация системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» резко увеличивается вследствие перехода полимеризата в высокоэластическое состояние (рис. 18, кривая 3). Однако в этой же температурной области начинается полимеризация мономера, т. е. стеклование композиции, что и определяет снижение деформируемости материала до уровня исходного блочного полимера (кривая 1). Это означает полное завершение полимеризации, и при последующем прогреве кривые полимеризата и блочного полимера совпадают.

Тета-состояние (Θ -состояние) полимерного раствора –

состояние, в котором поведение реального раствора полимера формально подчиняется законам, выведенным для идеального раствора, например законам Рауля и Вант-Гоффа.

Тета-состояние полимерного раствора может быть достигнуто двояким образом.

Для данной пары «полимер – растворитель» оно реализуется при Θ -температуре.

При данной температуре T для конкретного полимера можно подобрать Θ -растворитель.

И в том и в другом случае свойства реальной системы, например осмотическое давление и давление паров растворителя над раствором, неотличимы от таковых для *идеального раствора*.

Количественным критерием Θ -состояния можно считать обнуление второго вириального коэффициента A_2 в *уравнении состояния раствора полимера*.

Размеры макромолекулярных клубков в Θ -состоянии обозначают как *невозмущенные размеры*.

Тета-температура (Θ -температура) – температура, при которой поведение реального раствора полимера формально подчиняется законам, выведенным для идеального раствора.

С позиций термодинамики природу Θ -температуры реального раствора можно пояснить следующим образом.

Изменение свободной энергии Гиббса при смешении компонентов реального раствора можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_{\text{ид}} + \Delta G_{\text{см.изб}},$$

где $\Delta G_{\text{ид}}$ – изменение свободной энергии для идеального раствора и $\Delta G_{\text{см.изб}}$ – избыточное изменение свободной энергии, учитывающее отклонение от идеального поведения.

В свою очередь,

$$\Delta G_{\text{см.изб}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см.изб}}.$$

В строгом смысле для идеального раствора условие $\Delta G_{\text{см.изб}} = 0$ достигается за счет того, что $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см.изб}} = 0$.

В реальности обнуление $\Delta G_{\text{см.изб}}$ возможно путем взаимной компенсации энтальпийного и энтропийного слагаемых:

$$\Delta H_{\text{см}} = T\Delta S_{\text{см.изб}}.$$

Температуру, при которой наблюдается подобный эффект, обозначают как Θ -температуру:

$$\Theta = \Delta H_{\text{см}} / \Delta S_{\text{см.изб}}.$$

На фазовых диаграммах Θ -температура лежит в области истинного раствора выше *верхней критической температуры растворения* (ВКТР) и ниже *нижней критической температуры растворения* (НКТР) (см. *Фазовые диаграммы растворов полимеров*).

Взаимосвязь критических температур растворения $T_{\text{кр}}$ и Θ -температуры диктуется выражением

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \frac{1}{\sqrt{P}}.$$

где ψ_1 – параметр, характеризующий взаимодействие «полимер – растворитель»; P – степень полимеризации.

Отсюда следует, что Θ -температура – это **критическая температура растворения полимера с бесконечно большой степенью полимеризации ($P \rightarrow \infty$), т. е. с бесконечно большой молекулярной массой.**

На этом тезисе основана экспериментальная процедура определения Θ -температуры, которая включает следующие шаги:

- 1) построение фазовых диаграмм для фракций полимера с разными молекулярными массами;
- 2) оценку ВКТР или НКТР для каждой фракции;

- 3) построение прямолинейной зависимости в координатах $\frac{1}{T_{\text{кр}}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P}}\right)$.

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, обратно пропорционален Θ -температуре.

Ударная прочность (ударная вязкость) —

способность тела поглощать и/или рассеивать механическую энергию при ударных, практически мгновенных механических воздействиях. Ударную прочность оценивают как работу разрушения материала, отнесенную к площади сечения в месте приложения нагрузки, и выражают в кДж/м².

Величины ударной прочности, характеризующие хрупкость различных керамических, металлических и полимерных материалов, меняются в чрезвычайно широких пределах (табл. 1).

Таблица 1

Ударная прочность материалов (20°C)

Материал	Ударная прочность, кДж/м ²
Фарфор	1,5–2,5
Мрамор	~ 1,0
Силикатное стекло	1,0–1,5
Бетон	1,5–2,0
Медь	900–1400
Сталь	до 1800
Полимеры:	
Полистирол	до 15,0
Ударопрочный полистирол	до 55,0
Эпоксиды	до 15,0
Полиметилметакрилат	до 50,0
Полиимиды	до 85,0
Полиэтилентерефталат	до 110,0
Полибутилентерефталат	до 145,0
Поликарбонаты	до 120,0

Для полимерных материалов ударная прочность определяется рядом факторов, в первую очередь химическим строением полимера, его физическим состоянием, параметрами кристаллической структуры и степенью ориентации. Эффективным способом повышения ударной прочности является смешение стеклообразного полимера, например полистирола, с каучуками (ударопрочный полистирол).

Наибольший интерес представляют полимерные стекла, например полиметилметакрилат и поликарбонаты, сочетающие высокие значения ударной прочности с высокой прозрачностью (до 90–92%) (см. *Оптические свойства полимеров*), что делает их незаменимыми для изготовления антивандалных экранов, остекления автомобильного, железнодорожного и авиатранспорта.

Экспериментально ударную прочность полимеров измеряют, используя маятниковые копры. Наиболее распространенные испытательные методики, различающиеся по способу приложения ударной нагрузки, включают:

- 1) двухопорный ударный изгиб (метод Шарпи);
- 2) ударный изгиб консольно закрепленного образца (метод Изода);
- 3) метод падающего груза.

В первом варианте используют образцы как с надрезом, так и без надреза, причем отношение величины ударной прочности для образца с надрезом к аналогичной величине, полученной для образца без надреза, обозначают как **коэффициент ослабления**, описывающего чувствительность материала к концентрации напряжения (см. *Прочность*). Во втором методе используют образцы со стандартным V-образным надрезом.

Упругость –

механическое поведение, описываемое законом Гука $\sigma = E\varepsilon$ (σ – напряжение, ε – деформация, E – модуль упругости или модуль Юнга) и характеризующееся как геометрической обратимостью (полный возврат к исходным размерам и форме после разгрузки деформированного образца), так и термодинамической обратимостью (прямой и обратный процессы в цикле «нагрузка – разгрузка» проходят через одни и те же промежуточные состояния).

Для упругого тела сочетание геометрической и термодинамической обратимости процесса наиболее четко прослеживается в режиме циклического испытания «нагрузка – разгрузка» (рис. 1).

Термодинамическая обратимость упругой деформации означает:

- полный возврат затраченной работы после разгрузки образца;
- отсутствие гистерезиса при циклических испытаниях;
- недиссипативный характер процесса (см. *Вязкоупругость*).

Молекулярно-кинетическая интерпретация такого поведения может быть представлена следующим образом.

Рассмотрим две *кинетические единицы*, находящиеся в соседних потенциальных ямах на расстоянии l_0 друг от друга (рис. 2). Отметим, что величина l_0 определяется балансом сил притяжения и отталкивания между частицами и соответствует минимуму потенциала Леннарда–Джонса $U(l)$, где l – расстояние между частицами (рис. 3).

Если тепловая энергия kT меньше величины потенциального барьера E_a ($kT < E_a$), частицы способны лишь совершать колебания около положения равновесия. При приложении внешнего, например растягивающего усилия σ (рис. 2), происходит взаимное смещение кинетических единиц в пределах потенциальных ям до расстояния l между ними. Величину деформации в этом

случае запишем как $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$. Очевидно, что при снятии нагрузки частицы возвращаются в потенциальные ямы.

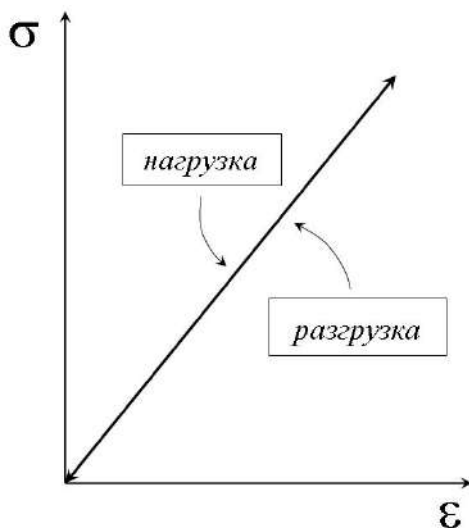


Рис. 1. Цикл «нагрузка – разгрузка» для упругого тела, характеризующегося как геометрической, так и термодинамической обратимостью деформации

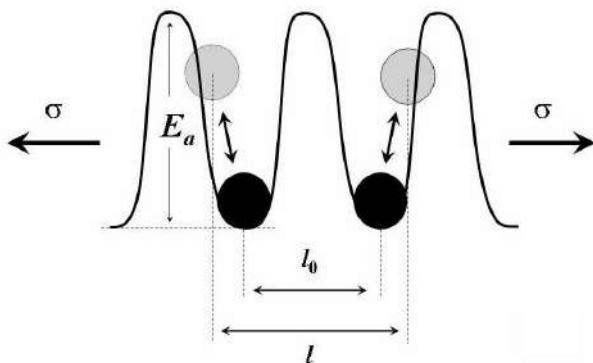


Рис. 2. Молекулярный механизм упругой деформации. Пояснения в тексте

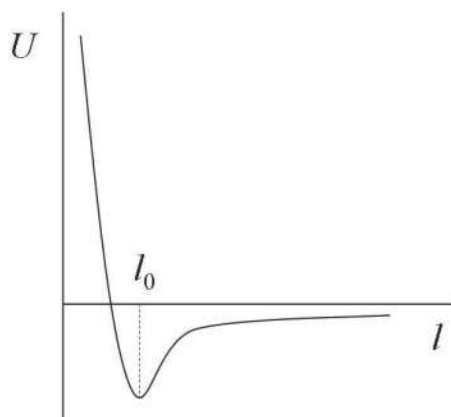


Рис. 3. Типичный вид потенциала Леннарда–Джонса

Следовательно, упругость имеет ярко выраженный энергетический характер – при деформировании механическая работа тратится на преодоление сил притяжения (при растяжении) или отталкивания (при сжатии) между частицами, а обратимость процесса при разгрузке обусловлена стремлением системы принять исходные энергетически выгодные положения. Отметим, что при упругой деформации изменение энтропии пренебрежимо мало по сравнению с изменением внутренней энергии тела.

Отмеченная энергетическая природа упругости обуславливает характер влияния температуры на модуль упругости E материала. При повышении температуры частота и амплитуда колебаний частиц около положений равновесия увеличивается, силы взаимодействия между ними ослабевают, и модуль упругости снижается, т. е. наблюдается обратная пропорциональность между модулем упругости и температурой ($E \sim 1/T$).

С эксплуатационных позиций модуль упругости или модуль Юнга является, наряду с прочностью, наиболее важной характеристикой материала, определяющей его упругое сопротивление внешнему механическому воздействию. Этот параметр оценивают как тангенс угла наклона $d\sigma/d\varepsilon$ начального линейного участка σ - ε диаграммы (см. *Механические свойства полимеров*). Типичные величины модуля упругости различных материалов приведены в таблице 1.

Основные классы полимерных материалов покрывают весь мыслимый диапазон значений модуля упругости, достигнутых для современных веществ и материалов. Модуль упругости каучука сопоставим с модулем упругости газов, в то время как упругие параметры полимерных волокон достигают характеристик, полученных для лучших сортов стали.

**Типичные величины модуля упругости
различных материалов**

Материал	Модуль упругости, ГПа
Сталь	200÷250
Алюминий	≈ 70
Кварц	80÷100
Минеральное стекло	50÷60
Бетон	14÷23
Древесина	8÷12
Кость	27÷32
Газ	10 ⁻⁴
Полимеры: <i>каучуки</i> <i>пластики</i> <i>волокна</i>	(2÷3) × 10 ⁻⁴ ≤ 25 ≤ 200

Уравнение Аррениуса –

в химический кинетике уравнение, устанавливающее зависимость константы скорости химической реакции k от температуры:

$$k = A \exp\left(-E_a/RT\right),$$

где E_a – энергия активации; A – предэкспонента, характеризующая частоту столкновения реагирующих молекул и слабо зависящая от температуры.

В физике полимеров для описания *релаксационных переходов* уравнение Аррениуса используют в следующем виде:

$$v = v_0 \exp\left(-E_a/RT\right) \quad (1)$$

или

$$\tau = \tau_0 \exp\left(E_a/RT\right), \quad (2)$$

где v – частота перехода *кинетической единицы* из одного положения в другое, τ – время данного перехода или время *релаксации* ($v = 1/\tau$).

Релаксационные переходы, удовлетворяющие выражениям (1) и (2), т. е. переходы, для которых функция $\lg v(\lg \tau) = f(1/T)$ линейна, носят название

аррениусовских релаксационных переходов (некооперативные δ -, γ - и β -переходы).

Уравнение Аррениуса:

$$V = V_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),$$

где V – скорость деформации,

служит основой для молекулярно-кинетической интерпретации физико-механического поведения полимеров.

Уравнение Больцмана –

взаимосвязь энтропии системы S и ее термодинамической вероятности, т. е. количества перестановок кинетических единиц W :

$S = k \ln W$, где k – константа Больцмана.

В статистической физике полимеров уравнение Больцмана используют для описания поведения изолированного макромолекулярного клубка. В этом случае термодинамическая вероятность представляет собой количество разрешенных конформаций при заданных внешних условиях. Это позволяет связать энтропию клубка с его размерами, которые обычно оценивают как среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\sqrt{h^2}$.

В равновесных условиях макромолекулярный клубок стремится к состоянию, отвечающему максимуму энтропии, а значит, максимальной термодинамической вероятности, что соответствует наибольшему количеству разрешенных конформаций. Эти факторы диктуют наиболее вероятный размер цепной конструкции – $\sqrt{h_0^2}$.

Любое возмущение макромолекулярного клубка, связанное с отклонением его размера от $\sqrt{h_0^2}$, например деформация сжатия или растяжения до размера $\sqrt{h^2} < \sqrt{h_0^2}$, приводит к уменьшению термодинамической вероятности подобной конструкции за счет обеднения конформационного набора. Такое воздействие закономерно снижает энтропию клубка, но в процессе деформирования убыль энтропии компенсируется приложенной механической энергией. При снятии нагрузки система стремится вернуться в исходное, наиболее выгодное состояние с размером $\sqrt{h_0^2}$, что обуславливает обратимый характер деформации макромолекулярного клубка.

Уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ) – температурная зависимость фактора сдвига a_T :

$$\lg a_T = \lg \left(\frac{\tau_T}{\tau_{T_{\text{пр}}}} \right) = \lg \left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_{\text{пр}}}} \right) = \frac{-c_1(T - T_{\text{пр}})}{c_2 + T - T_{\text{пр}}},$$

где τ_T и η_T – время релаксации и вязкость при температуре T ; $\tau_{T_{\text{пр}}}$ и $\eta_{T_{\text{пр}}}$ – время релаксации и вязкость при температуре приведения $T_{\text{пр}}$; c_1 и c_2 – коэффициенты, соответствующие температуре приведения (см. Температурно-временная суперпозиция).

Уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри широко используют для описания вязкоупругого поведения аморфных тел. При выборе температуры стеклования T_c в качестве температуры приведения это уравнение записывают следующим образом:

$$\lg a_T = \frac{-c_1^c(T - T_c)}{c_2^c + T - T_c}, \quad (1)$$

где c_1^c и c_2^c – коэффициенты, соответствующие температуре стеклования,

или

$$\lg a_T = \frac{-c_1^c(T - T_c)}{c_2^c + T - T_c} = -c_1^c \frac{T - T_c}{T - T_0}, \quad (2)$$

где $c_2^c = T_c - T_0$.

При этом в уравнении (2) температуре T_0 придают смысл квазитермодинамического предела, при котором наблюдается полное исчерпание флуктуационного свободного объема и конформационная энтропия стремится к нулю ($\Delta S_{\text{конф}} \rightarrow 0$). С позиций молекулярной динамики это означает полное замораживание сегментальной подвижности вследствие прекращения конформационных перестроек.

Графически уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри (1) выражают в виде зависимости $\lg a_T$ от разности текущей температуры и температуры стеклования материала $T - T_c$. На рисунке 1 указанные зависимости приведены для широкого круга полимерных систем и низкомолекулярных аморфных веществ и материалов.

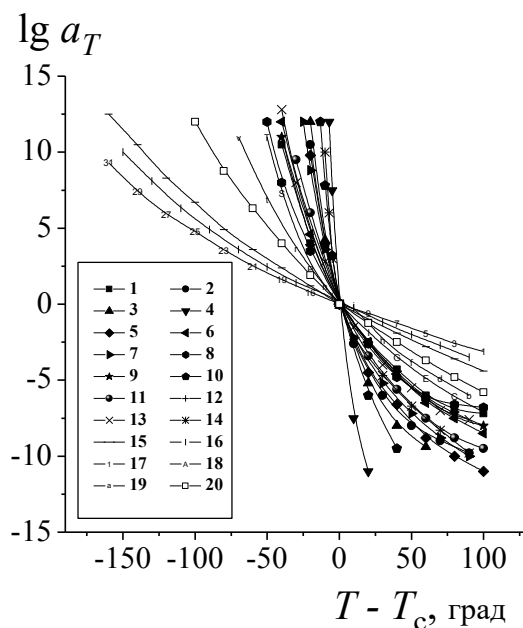


Рис. 1. Зависимости функции a_T от разности текущей температуры и температуры стеклования $T - T_c$ для ряда аморфных материалов: полиизобутилен (1), поливинилацетат (2), полиметилакрилат (3), полигексен-1 (4), натуральный каучук (5), полибутилметакрилат (6), полиэтилметакрилат (7), полигексилметакрилат (8), полиоктилметакрилат (9), полиуретан (10), полибутилметакрилат (50%) в диэтилфталате (11), полибутилметакрилат (60%) в диэтилфталате (12), глицерин (13), селен (14), Na_2O (36,2 мол. %) – SiO_2 (15), Na_2O (19,0 мол. %) – SiO_2 (16), Na-Ca-Si (17), K_2O (8,5 об. %) – B_2O_3 (18), K_2O (8,5 об. %) – B_2O_3 (19), Na_2O (5 мол. %) – GeO_2 (20)

Очевидно, что в выбранных координатах все кривые пересекаются при температуре стеклования ($T - T_c = 0$), расходясь веером при температурах выше и ниже T_c .

В последние десятилетия предприняты многочисленные попытки определить универсальный вид температурной зависимости функции a_T для различных систем с целью создания общей картины вязкоупругого поведения аморфных тел. Один из вариантов подобной унификации включает обработку температурных зависимостей в приведенных безразмерных координатах (рис. 2)¹⁸.

¹⁸ Аржаков М. С. Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов.

Полученная унифицированная кривая однозначно указывает на общность вязкоупругого поведения аморфных стеклующихся тел, а также природы и механизма стеклования данных веществ и материалов независимо от их индивидуального химического строения, что является свидетельством универсального характера уравнения Вильямса–Лэндела–Ферри и значительно расширяет его предсказательный характер.

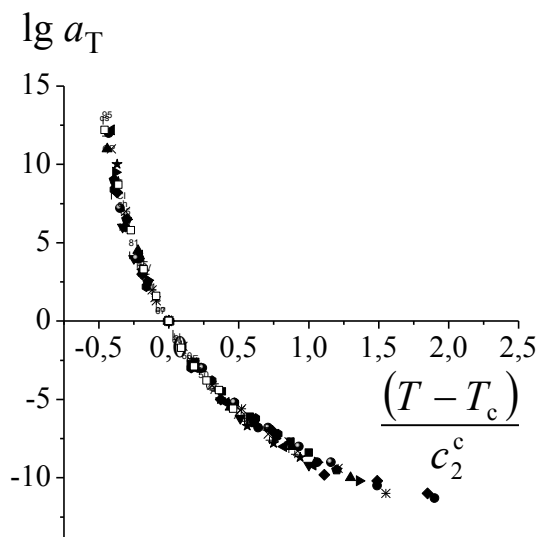


Рис. 2. Унифицированная температурная зависимость функции a_T для аморфных материалов. Обозначения те же, что и на рисунке 1

Уравнение Марка–Куна–Хаувинка –

взаимосвязь характеристической вязкости раствора $[\eta]$ и молекулярной массы растворенного полимера M :

$$[\eta] = KM^a,$$

где K – константа для данной пары «полимер – растворитель» при данной температуре, а величина показателя степени a определяется конформацией макромолекул.

В физической химии полимеров уравнение Марка–Куна–Хаувинка используют для определения молекулярной массы полимера методом вискозиметрии.

Процедура требует предварительного измерения параметров данного уравнения, т. е. величин K и a . Для их оценки измеряют характеристические вязкости серии растворов узких фракций полимера с известными, определенными независимыми методами молекулярными массами, после чего строят зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$.

Согласно уравнению Марка–Куна–Хаувинка, $\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$, т. е. тангенс угла наклона этой линейной зависимости равен a , а ее пересечение с осью ординат – $\lg K$. Полученные таким образом параметры используют в дальнейшем для определения средневязкостной молекулярной массы полимера в данном растворителе.

Уравнение состояния раствора полимера – уравнение, связывающее между собой термодинамические параметры (температура, давление, концентрация, объем, химический потенциал и др.) системы, находящейся в равновесии. В общем виде уравнения состояния записывают как $f(T, P, C, V, \Delta\mu, \dots) = 0$ и при необходимости решают относительно выбранного свойства, например давления: $P = f(T, C, V, \Delta\mu, \dots)$.

Для полимерных растворов уравнение состояния решают относительно осмотического давления раствора π , которое является экспериментально измеряемой величиной (1), явно зависит от макроскопических параметров раствора, в первую очередь от температуры и концентрации (2), отражает химическую природу полимера и растворителя (3) и может служить мерой термодинамического сродства между ними (4).

Для разбавленных и полуразбавленных растворов полимеров уравнение состояния записывают в форме вириального уравнения, пренебрегая слагаемыми со степенью выше двух:

$$\pi = RT(A_1 C + A_2 C^2),$$

или для приведенного осмотического давления:

$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2 C),$$

где первый вириальный коэффициент $A_1 = \frac{1}{M_2}$ имеет физический смысл обратной

молекулярной массы полимера; второй вириальный коэффициент $A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$

включает параметр взаимодействия «полимер – растворитель» (параметр Флори–Хаггинса) χ , т. е. содержит информацию о характере взаимодействий между компонентами раствора; ρ_1 и ρ_2 – плотности растворителя и полимера соответственно; M_1 – молекулярная масса растворителя.

Графически зависимость приведенного осмотического давления от концентрации (рис. 1) представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным RTA_2 , и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным RT/M_2 . При данной температуре для данной пары «полимер – растворитель» величины M_2 и A_2 определяют из экспериментальных линейных зависимостей π/C от C . Для полидисперсных полимеров экспериментально определенная молекулярная масса является среднечисловой.

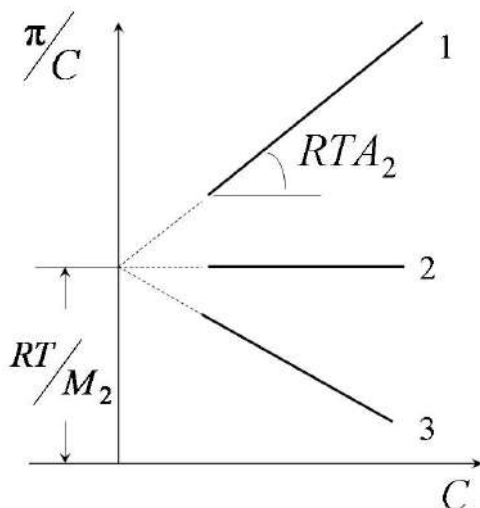


Рис. 1. Типичные зависимости приведенного осмотического давления π/C от концентрации раствора полимера C в хорошем (1), Θ - (2) и плохом растворителе (3)

Знак второго вириального коэффициента A_2 и величина параметра χ содержат информацию о сродстве между полимером и растворителем, т. е. о термодинамическом качестве растворителя по отношению к растворенному полимеру.

Если $A_2 = 0$ ($\chi = 1/2$), уравнение состояния соответствует закону Вант-

Гоффа, выведенному для идеального раствора: $\frac{\pi}{C} = RT$. При любой концентрации реальный полимерный раствор имеет то же осмотическое давление, что и идеальный: $\pi = \pi_{\text{ид}}$. При данной температуре такой растворитель для конкретного полимера называют тэта-растворителем (Θ -растворитель).

Если $A_2 > 0$ ($\chi < 1/2$), то при любой концентрации раствора его осмотическое давление выше идеального: $\pi > \pi_{\text{ид}}$. Это означает, что молекулы растворителя имеют существенное сродство к макромолекулам полимера. Такой растворитель называют хорошим растворителем для выбранного полимера.

Если $A_2 < 0$ ($\chi > 1/2$), то при любой концентрации $\pi < \pi_{\text{ид}}$. Для таких систем сродство полимера к растворителю мало. И молекулы полимера, и молекулы растворителя предпочитают взаимодействовать с себе подобными. Такой растворитель обозначают как плохой растворитель по отношению к выбранному полимеру.

Таким образом, при определенной температуре для выбранного полимера существуют хорошие, плохие и Θ -растворители, которые характеризуются различным термодинамическим сродством к растворенному веществу.

Для данной пары «полимер – растворитель» термодинамическое сродство между компонентами является функцией температуры. При изменении температуры качество растворителя меняется и он последовательно ведет себя как хороший, плохой и Θ -растворитель.

Уравнение Флори–Фокса –

взаимосвязь характеристической вязкости раствора $[\eta]$ и размера макромолекулярного клубка растворенного полимера.

В физической химии полимеров уравнение Флори–Фокса используют для оценки размеров макромолекулярных клубков методом вискозиметрии.

Для Θ -состояния раствора уравнение Флори–Фокса записывают как

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M}$$

где $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи в Θ -

условиях (невозмущенные размеры); $\Phi = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6} \right)^{3/2}$ – постоянная Флори, не зависящая от свойств полимера.

Для условий, отличных от Θ -состояния, требуется учет коэффициента набухания макромолекулы α :

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle h^2 \rangle_{\Theta}^{3/2}}{M}.$$

Уравнение Хаггинса –

зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ раствора от концентрации

полимера C : $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C$,

где K_h – безразмерная константа Хаггинса, а $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

На уравнении Хаггинса основано определение *характеристической вязкости* раствора путем экстраполяции линейной зависимости $\eta_{\text{пр}} = f(C)$ на нулевое значение концентрации – $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$ (рис. 1). Величина характеристической вязкости зависит от качества растворителя (см. *Уравнение Марка–Куна–Хаувинка*) и увеличивается при переходе от плохого к хорошему растворителю.

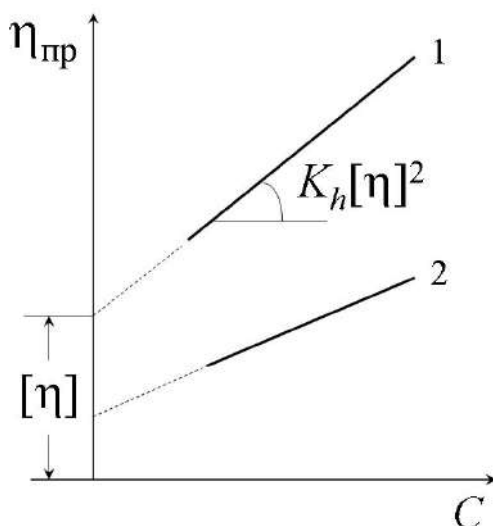


Рис. 1. Типичные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации раствора полимера C в хорошем (1) и плохом растворителе (2)

Тангенс угла наклона рассмотренной линейной зависимости описывается коэффициентом $\frac{[\eta]}{C}$ в уравнении $\eta_{уд} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C$. Сходящая в него константа Хаггинса K_h также определяется качеством растворителя, однако данная зависимость антибатна таковой для характеристической вязкости – при переходе от плохого к хорошему растворителю величина K_h уменьшается. Типичные значения этого параметра составляют 0,2–0,3 (хороший растворитель), 0,5 (Θ-растворитель) и более 0,5 (плохой растворитель). В подобном балансе между K_h и $[\eta]$ превалирует вклад характеристической вязкости, в результате чего величина $\eta_{уд} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C$ растёт по мере улучшения качества растворителя (рис. 1).

Уравнение Эйнштейна –

взаимосвязь удельной вязкости $\eta_{уд}$ и концентрации раствора (для дисперсий непротекаемых сплошных сфер):

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\varphi,$$

где φ – объёмная доля растворённого вещества; 2,5 – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

Для характеристической вязкости $[\eta]$ уравнение Эйнштейна может быть выражено следующим образом:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} = \frac{2,5}{\rho},$$

где ρ – плотность частицы.

Из данной записи уравнения Эйнштейна следует, что характеристическая вязкость раствора сплошных невзаимодействующих сфер определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Это уравнение справедливо также и в случае растворов частиц несферической формы, для которых численный коэффициент отличен от 2,5.

Фазовые диаграммы растворов полимеров — графическое выражение правила фаз Гиббса. Кривые растворимости полимера в данном растворителе или кривые взаимного смешения компонентов в координатах «температура – состав».

При построении фазовых диаграмм состав выражают обычно в весовых (w) или объемных (φ) долях полимера. Основными характеристиками фазовых диаграмм являются критические температуры растворения.

Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) — это минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается его расслоение. Концентрация раствора полимера, отвечающая ВКТР, называется критической концентрацией $\varphi_{кр}$ (рис. 1а).

Системы с ВКТР характерны для случая эндотермического растворения полимера (теплота поглощается). Типичными примерами систем с ВКТР являются растворы малополярных полимеров в малополярных растворителях — «полистирол — циклогексан», «полиизобутилен — бензол», «ацетилцеллюлоза — хлороформ» и др.

Нижняя критическая температура растворения (НКТР) — это максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается его расслоение (рис. 1б).

Системы с НКТР характерны для случая экзотермического растворения полимера (теплота выделяется). Это типично для растворения полярных полимеров в полярных растворителях, например полиэтиленоксида в воде, нитроцеллюлозы в этаноле и др.

Изменение энтальпии отрицательно за счет «сильных» энергетических эффектов, связанных с образованием водородных или донорно-акцепторных взаимодействий между звеньями полимера и молекулами растворителя. Энтропия при этом также уменьшается за счет иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул.

С физической точки зрения причины появления НКТР связаны, во-первых, с разрушением при нагревании упомянутых выше специфических взаимодействий между полимером и растворителем, что в значительной мере ухудшает совместимость компонентов. Во-вторых, появление НКТР объясняют разницей в коэффициентах объемного термического расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу.

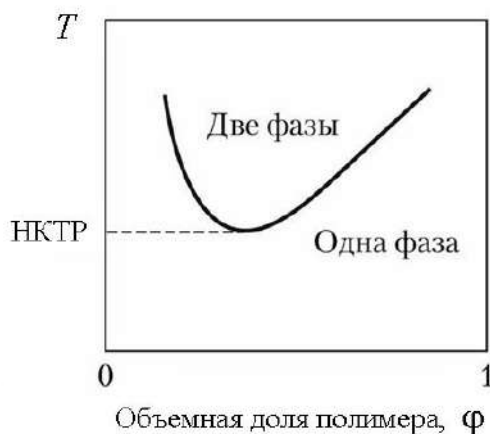
Когда энтальпия и энтропия смешения обращают знаки при изменении температуры (например, из-за реорганизации структуры раствора вследствие изменения характера взаимодействия молекул растворителя и сегментов полимера), наблюдается более сложное фазовое поведение. В этом случае

фазовые диаграммы являются комбинациями представленных выше диаграмм с ВКТР и НКТР.

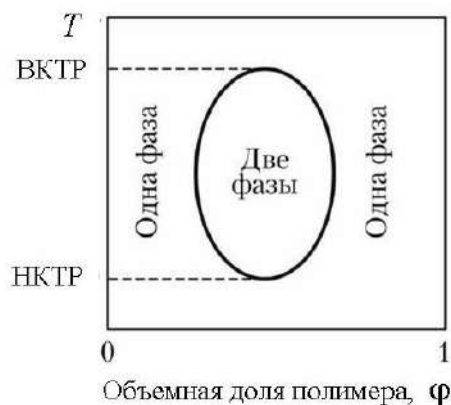
Фазовая диаграмма, имеющая вид замкнутого контура (ВКТР > НКТР), характерна для раствора полипропиленоксида в воде (рис. 1б). Фазовые диаграммы второго типа (ВКТР < НКТР) наблюдаются, например для систем «полистирол – циклогексан», «поливиниловый спирт – вода», «полиэтилен – алканы», «полиизобутилен – бензол», «поливинилацетат – метанол» (рис. 1з).



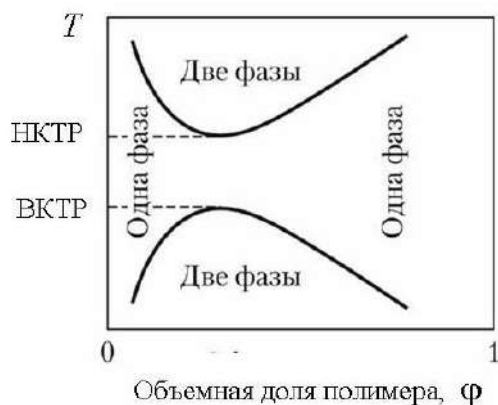
а



б



в



г

Рис. 1. Типичные фазовые диаграммы двухкомпонентных систем «полимер – растворитель» с ВКТР (а), НКТР (б), ВКТР > НКТР (в) и ВКТР < НКТР (г)

Разберем основные закономерности физико-химического поведения двухкомпонентных систем «полимер – растворитель» на примере раствора, для фазовой диаграммы которого характерна верхняя критическая температура растворения (рис. 1а).

Для фазовых диаграмм такого рода область выше кривой растворимости (линия $l-l'-l''$) соответствует истинному однофазному и гомогенному раствору. В терминах *правила фаз Гиббса* в любой точке указанной области, например в точках A_1 или A_2 , двухкомпонентная система имеет две степени свободы, а именно две независимые термодинамические переменные (температура и состав), которые можно произвольно менять, не изменяя числа фаз в системе и не нарушая ее равновесия. При этом точке A_1 отвечает истинный раствор полимера в растворителе, а точке A_2 – истинный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Область ниже кривой растворимости соответствует двухфазной системе. В любой точке, например в точке B , система расслаивается на две фазы с составами $\varphi(B_1)$ и $\varphi(B_2)$. Фаза B_1 обогащена низкомолекулярным компонентом (раствор полимера в растворителе), а фаза B_2 – полимерным компонентом (раствор низкомолекулярной жидкости в полимере). Линия B_1-B-B_2 , параллельная оси абсцисс и соединяющая сосуществующие в равновесии фазы, называется нодой, а кривая растворимости (линия $l-l'-l''$) – «бинодалью».

Соотношение объемов указанных двух фаз обратно пропорционально отношению величин отрезков между точками B_1 , B и B_2 (правило рычага):

$$\frac{V(B_1)}{V(B_2)} = \frac{|BB_2|}{|BB_1|}.$$

Внутри области, ограниченной линией бинодали, система имеет лишь одну степень свободы, т. е. только одна термодинамическая переменная (температура или концентрация фаз) полностью определяет состояние системы. Каждой температуре соответствует свой состав сосуществующих фаз и наоборот. При этом свойства системы в каждой точке фазовой диаграммы не зависят от пути достижения равновесия: разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания.

Если молекулы компонентов соизмеримы по размерам как в случае растворов низкомолекулярных веществ, то фазовая диаграмма симметрична относительно оси составов. Для систем «полимер – растворитель» кривые растворимости всегда резко асимметричны и заметно сдвинуты в сторону низких концентраций полимера.

Фазовые превращения полимеров –

совокупность фазовых переходов первого рода из кристаллического состояния в аморфное и обратно (плавление и кристаллизация), а также полиморфных переходов из одной кристаллохимической модификации в другую.

К фазовым превращениям полимеров относят в первую очередь фазовые переходы первого рода – кристаллизацию и плавление, при которых первые производные энергии Гиббса (энтальпия, энтропия и объем) изменяются скачкообразно.

Кристаллизация полимеров определяется встраиванием сегментов цепи в кристаллическую решетку с высокой плотностью упаковки. Возможность подобного процесса определяется химической структурой полимера, а также конфигурационной и конформационной изомерией.

Упорядоченные кристаллические структуры могут образовывать только полимеры регулярного строения с четко заданной конфигурацией, например изо- и синдиотактические изомеры. Атактические полимеры, как правило, не кристаллизуются ни при каких условиях.

Для встраивания в кристаллическую решетку фрагменты макромолекул должны принять определенную конформацию, обеспечивающую наибольшее упорядочение и реализацию максимально возможной плотности упаковки. Например, кристаллизация с образованием ламелей протекает за счет складывания макромолекул. Образование таких складок требует высокой гибкости цепи и широкого набора разрешенных конформаций.

Объемные боковые заместители затрудняют плотную упаковку цепей, препятствуя кристаллизации полимера. Напротив, наличие полярных атомных групп способствует кристаллизации вследствие образования межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих образующуюся кристаллическую фазу.

В соответствии с этими структурными критериями полимеры делят на кристаллизующиеся и некристаллизующиеся.

С точки зрения термодинамики при постоянном давлении фазовый переход самопроизвольно протекает с уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} - T\Delta S_{\text{ф.п.}} < 0, \quad (1)$$

причем при плавлении наблюдается возрастание как энтальпии, так и энтропии: $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, $\Delta S_{\text{пл}} > 0$, а при кристаллизации изменение данных термодинамических функций имеет обратный знак: $\Delta H_{\text{кр}} < 0$, $\Delta S_{\text{кр}} < 0$.

Запишем выражение (1) для процесса кристаллизации полимера:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T\Delta S_{\text{кр}} < 0. \quad (2)$$

При температуре плавления $\Delta G_{\text{кр}} = 0$.

Следовательно,

$$\Delta H_{\text{кр}} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{кр}} \text{ или } T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{\Delta S_{\text{кр}}} . \quad (3)$$

С учетом выражения (3) очевидно, что неравенство (2) выполняется при температурах ниже температуры плавления, т. е. кристаллизации имеет место при температурах ниже $T_{\text{пл}}$, или, иными словами, температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ всегда меньше $T_{\text{пл}}$.

Для практических нужд учитывают разность этих температур $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$, которую обозначают как степень переохлаждения. При $\Delta T \rightarrow 0$ степень кристалличности полимера (массовая или объемная доля кристаллической фазы) и размер кристаллитов возрастают, а дефектность кристаллической фазы понижается. Для получения наиболее совершенных кристаллических структур кристаллизацию полимера проводят при температурах, максимально близких к температуре плавления.

Отличительная особенность полимеров связана с их способностью кристаллизоваться при деформации. Эта тенденция наиболее ярко выражена в случае *каучуков*.

Пусть при некоторой температуре для изотропного каучука кристаллизация термодинамически запрещена, т. е.

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T \Delta S_{\text{кр}} > 0 .$$

Одноосное растяжение образца сопровождается распрямлением и ориентацией макромолекул, обеднением их конформационного набора и, как результат, уменьшением энтропии аморфной фазы $S_{\text{ам}}$. Это означает уменьшение абсолютной величины члена $\Delta S_{\text{кр}} = S_{\text{кр}} - S_{\text{ам}}$, где $S_{\text{кр}}$ – энтропия кристаллической фазы. В результате при определенном значении степени вытяжки ΔG становится отрицательной величиной, и полимер кристаллизуется при данной температуре. Разгрузка ориентированного полимера приводит к релаксации высокоэластической деформации, возврату к первоначальным размерам и плавлению образовавшихся кристаллитов.

В общем случае энергию Гиббса кристаллической фазы записывают как

$$G_{\text{кр}} = G_{\text{кр}}^{\infty} + \sigma S + \gamma , \quad (4)$$

где $G_{\text{кр}}^{\infty}$ – энергия Гиббса идеального кристалла; σ – поверхностная энергия; S – площадь поверхности; γ – дефектность кристалла (молярная доля дефектов).

Из выражения (4) следует, что при прочих равных условиях кристаллическая фаза термодинамически тем более выгодна, чем меньше удельная поверхность кристаллов, т. е. чем больше их размер. Идеальному варианту соответствует бесконечно большой бездефектный монокристалл.

Выразим изменение энергии Гиббса при плавлении реального кристалла:

$$\Delta G_{\text{пл}} = G_{\text{р}} - G_{\text{кр}} = G_{\text{р}} - G_{\text{кр}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = \Delta G_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = \Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - T \Delta S_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma,$$

где $G_{\text{р}}$ – энергия Гиббса расплава полимера; $\Delta G_{\text{пл}}^{\infty}$, $\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}$, $\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}$ – изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при плавлении идеального кристалла бесконечно больших размеров.

В точке плавления $\Delta G_{\text{пл}} = 0$, следовательно,

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = 0, \quad (5)$$

т. е.

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} = T_{\text{пл}}^{\infty} - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} = T_{\text{пл}}^{\infty} \left(1 - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}} \right), \quad (6)$$

где $T_{\text{пл}}^{\infty}$ – равновесная температура плавления, т. е. температура плавления идеального

бесконечно большого монокристалла: $T_{\text{пл}}^{\infty} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}}$.

Выражение (6) свидетельствует, что температура плавления реальных кристаллов ниже равновесной, зависящей лишь от энергии когезии и, следовательно, от химической структуры вещества. Наблюдаемая разница тем больше, чем больше удельная поверхность кристалла (удельная поверхностная энергия) и дефектность кристаллической фазы.

Низкомолекулярные вещества образуют, как правило, сравнительно крупные и совершенные кристаллы, для которых вклад поверхностных эффектов и объемной дефектности невелик. В связи с этим их плавление наблюдается практически в точке со скачкообразным изменением удельного объема при температуре, мало отличающейся от равновесной температуры плавления (рис. 1а).

Для полукристаллического полимера плавление наблюдается в интервале температур, середину которого рассматривают как температуру плавления (рис. 1б). Это не означает нарушения термодинамического требования скачкообразности фазового перехода первого рода. Плавление каждого отдельного кристаллита происходит скачком, однако полукристаллические полимеры характеризуются довольно широким распределением кристаллитов по размерам и дефектности, т. е. по локальным температурам плавления, что и обуславливает плавность перехода.

Причины отмеченной неоднородности кристаллитов связаны, во-первых, с неоднородным распределением температуры в кристаллизующемся расплаве. В разных микрообластях локальные степени переохлаждения различаются. Во-вторых, на формирование кристаллитов оказывают влияние перенапряжения, возникающие в системе при переходе вязкого расплава в кристаллическое твердое тело. В-третьих, рост кристаллитов, образовавшихся на более поздних

стадиях, ограничен соседними кристаллитами, в результате чего возникают стерические затруднения, искажения кристаллической решетки и т. п.

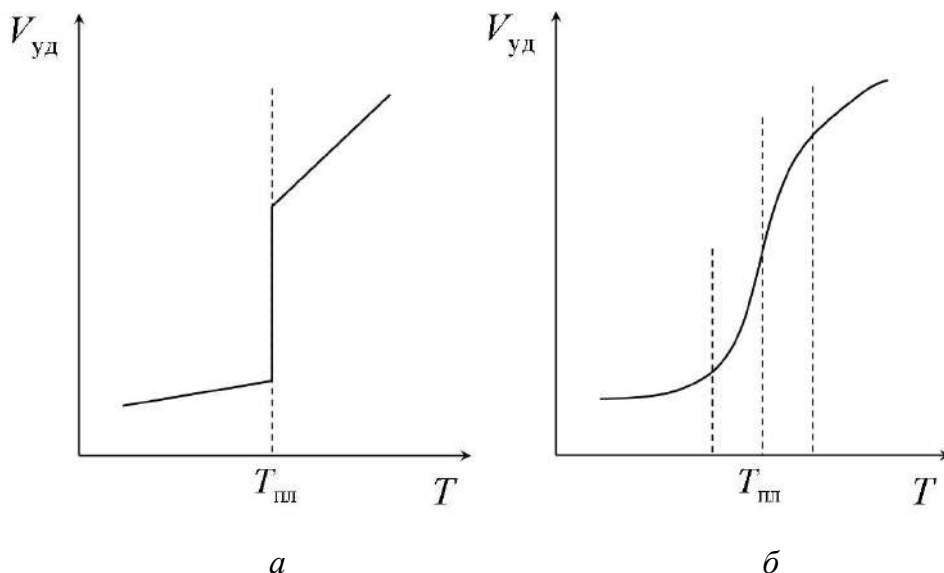


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема для низкомолекулярного кристалла (а) и полукристаллического полимера (б)

С точки зрения кинетики кристаллизация включает две стадии – зародышеобразование и рост кристаллов. При этом различают гомогенное и гетерогенное зародышеобразование.

В случае гомогенного зародышеобразования при охлаждении расплава ниже $T_{пл}$ происходит спонтанное образование флуктуационных зародышей кристаллической фазы. Свободная энергия зародыша зависит от его размера и проходит через максимум при некоторой критической величине этого параметра. Тенденция к росту характерна только для зародышей с размером, превышающим критический, так как в данном случае увеличение размера сопровождается уменьшением свободной энергии.

При гетерогенном зародышеобразовании кристаллизация идет на специально внесенных в систему частицах, на частицах посторонних примесей, стенках сосуда и т. д.

Температурные зависимости скорости зародышеобразования V_z и скорости роста кристаллов $V_{кр}$ приведены на рисунке 2. Данные зависимости проходят через максимум в интервале температур между температурами стеклования и плавления, причем температурная зависимость скорости зародышеобразования (рис. 2, кривая 1) сдвинута в область более низких температур по сравнению с температурной зависимостью скорости роста

кристаллов (рис. 2, кривая 2). При температурах, больших $T_{пл}$ и меньших T_c , скорости зародышеобразования и роста кристаллов стремятся к нулю.

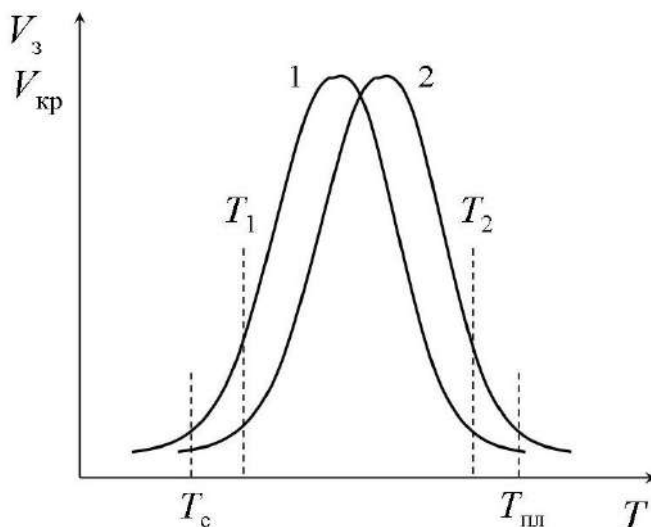


Рис. 2. Температурные зависимости скорости зародышеобразования (1) и роста кристаллов (2)

Появление максимума на температурных зависимостях скорости зародышеобразования и роста кристаллов объясняют следующими факторами. Термодинамически кристаллизация «разрешена» при температуре ниже $T_{пл}$. С понижением температуры кристаллизации термодинамическая движущая сила этого процесса увеличивается и скорость кристаллизации растет. Однако кристаллизация является диффузионно-контролируемым процессом, так как включает миграцию сегментов из расплава к поверхности растущего кристалла. Понижение температуры сопровождается ростом вязкости системы, диффузия сегментов затрудняется и скорость кристаллизации снижается. Конкуренцией указанных факторов и обусловлена экстремальная температурная зависимость зависимостей, оказанных на рисунке 2. При $T < T_c$ кристаллизация полностью подавлена кинетически.

Таким образом, кристаллизация полимера протекает в температурном интервале от температуры стеклования T_c до температуры плавления $T_{пл}$. Аналогичные тенденции характерны и для кристаллизации низкомолекулярных веществ.

Рассмотренные кинетические закономерности позволяют направленно формировать структурные параметры полукристаллического полимера и, как результат, комплекс эксплуатационных свойств конечного материала.

Методически кристаллизацию проводят с использованием двух режимов:

- 1) изотермическая кристаллизация при заданной температуре;
- 2) кристаллизация при охлаждении расплава с постоянной скоростью dT/dt .

При **изотермической кристаллизации** расплав полимера охлаждают до выбранной температуры и выдерживают при данной температуре определенное время. В этом случае параметры кристаллической структуры материала определяются температурой и временем кристаллизации.

При кристаллизации вблизи температуры стеклования (температура T_1 , рис. 2) скорость зародышеобразования выше, чем скорость роста кристаллов. Как результат, в системе появляется большое количество зародышей, скорость роста которых невелика. В этом случае получают мелкокристаллический образец, для которого характерны низкие величины модуля упругости и прочности, но высокие значения деформируемости и пластичности. При кристаллизации вблизи температуры плавления (температура T_2 , рис. 2) ситуация прямо противоположная. Скорость роста кристаллов выше скорости зародышеобразования, что приводит к образованию крупнокристаллического образца с высокими значениями модуля упругости и прочности, но низкой пластичностью.

При исследовании кинетики изотермической кристаллизации строят изотермы кристаллизации – зависимости *степени кристалличности* χ от времени. Увеличение степени кристалличности оценивают по изменению какого-либо экспериментально измеряемого параметра, например, по уменьшению объема, используя метод дилатометрии.

Типичные изотермы кристаллизации полимера приведены на рисунке 3. Их вид определяется типом зародышеобразования. В случае гетерогенного зародышеобразования рост кристаллов начинается практически мгновенно (рис. 3, кривая 1). Для гомогенного зародышеобразования наблюдается индукционный период, в течение которого образуются зародыши критического размера, способные вызвать кристаллизацию полимера (рис. 3, кривая 2).

Обработка экспериментальных изотерм кристаллизации основана на уравнении Колмогорова–Авраами, выведенном для низкомолекулярных веществ. Для полукристаллических полимеров данное уравнение записывают в виде

$$\chi = \chi_{\infty} \left(1 - e^{-kt^n}\right), \quad (7)$$

где χ и χ_{∞} – текущая и предельно достижимая при данной температуре степень кристалличности; k – эффективная константа скорости кристаллизации; n – параметр, зависящий от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов.

Показатель степени n в уравнении (7) содержит информацию о механизме зародышеобразования и мерности роста кристаллов (табл. 1). Величины n , близкие к целочисленным, характерны для гомогенного зародышеобразования. Чаще получают дробные значения, что свидетельствует о преобладающей роли гетерогенного зародышеобразования.

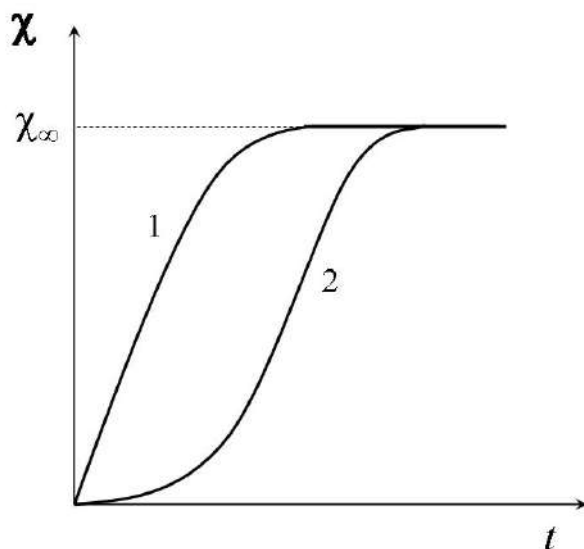


Рис. 3. Изотермы кристаллизации в случае гетерогенного (1) и гомогенного (2) зародышеобразования

Таблица 1

Значения параметра n уравнения Колмогорова – Авраами

Характер роста кристаллов	Механизм зародышеобразования	
	гомогенный	гетерогенный
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$n = 1-2$
Двумерный (диски, пластины)	$n = 3$	$n = 2-3$
Трёхмерный (сферы)	$n = 4$	$n = 3-4$

Следует учитывать, что уравнение Колмогорова–Авраами выведено без учета специфики кристаллизации полимерных макромолекул. Поэтому экспериментально определяемые параметры k и n обычно рассматривают как полуэмпирические характеристики изотерм кристаллизации полимеров. Для более корректного описания механизма зародышеобразования, характера кристаллизации и формы растущих кристаллов необходимы независимые структурные исследования.

Отметим также, что отличительной чертой кинетики кристаллизации полимеров является высокая чувствительность скорости кристаллизации к изменению температуры. Это особенно проявляется при малых степенях переохлаждения, т. е. при кристаллизации вблизи температуры плавления. При повышении температуры кристаллизации на несколько градусов скорость кристаллизации уменьшается на несколько порядков.

При кристаллизации в режиме **охлаждения расплава с постоянной скоростью** $dT/dt = \text{const}$ кристаллизация начинается при температуре ниже температуры плавления полимера и заканчивается при температуре, близкой к температуре стеклования. Очевидно, что с увеличением скорости охлаждения степень кристалличности и размер кристаллитов уменьшаются, а дефектность кристаллической фазы растет.

* * *

Рассмотренные выше термодинамические и кинетические аспекты фазовых превращений полимеров свидетельствуют о том, что количественные параметры их кристаллической структуры (степень кристалличности, размер кристаллитов, распределение кристаллитов по размерам и дефектности), а также температуры плавления материала в значительной мере зависят от температурно-временных режимов кристаллизации и плавления. Для полимеров эти процессы имеют ярко выраженный релаксационный, т. е. зависящий от времени, характер.

Кинетической единицей, отвечающей за кристаллизацию и плавление полимера, является сегмент макроцепи, а элементарным актом кристаллизации и плавления служит переход сегмента из расплава в кристалл и наоборот. Для полимеров скорость подобных переходов невелика и, как правило, соизмерима со скоростью изменения температуры. Возникающие при этом релаксационные эффекты можно продемонстрировать следующим образом.

На рисунке 4 показаны dilatометрические кривые полукристаллического полимера, полученные при различной скорости нагревания dT/dt .

Увеличение скорости нагрева сопровождается сдвигом кривых в область более высоких температур и ростом температуры плавления, экспериментально определяемой по перегибу приведенных зависимостей. Аналогичное поведение характерно и для других методов определения температуры плавления полимеров в режиме нагревания с постоянной скоростью. Например, для дифференциальной сканирующей калориметрии, когда экспериментальные величины температур плавления фиксируют по абсциссе эндотермических пиков плавления (рис. 5).

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных кристаллов, для полукристаллических полимеров экспериментально определяемая температура плавления не является строгой характеристикой, так как этот параметр зависит от метода и режима измерения, в первую очередь от скорости нагрева (см.

Температура плавления полимеров). Так, при увеличении dT/dt на порядок экспериментальная температура плавления может возрастать на 15–20°C.

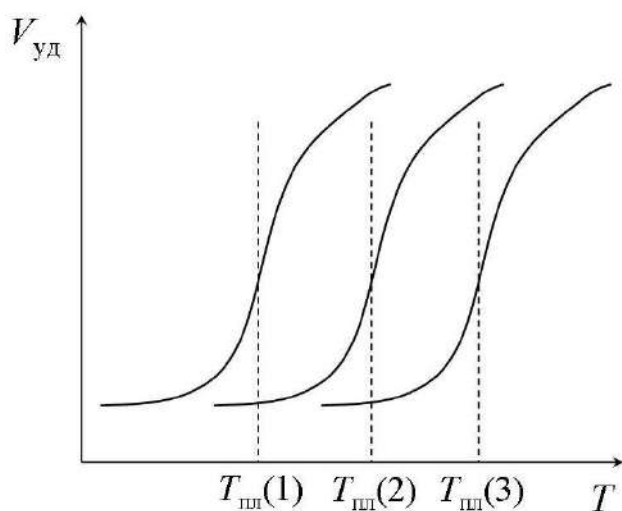


Рис. 4. Температурные зависимости удельного объема полукристаллического полимера, полученные при различных скоростях нагрева

$$\frac{dT}{dt} (1) < \frac{dT}{dt} (2) < \frac{dT}{dt} (3)$$

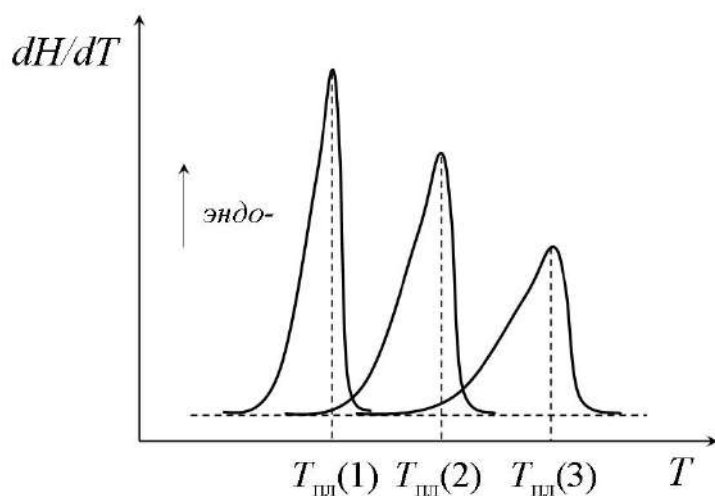


Рис. 5. Типичные кривые ДСК плавления полукристаллического полимера, полученные при различных скоростях нагрева

$$\frac{dT}{dt} (1) < \frac{dT}{dt} (2) < \frac{dT}{dt} (3)$$

Релаксационный характер фазовых переходов в полимерах проявляется также в несовпадении температур плавления и кристаллизации при нагревании и охлаждении образца (рис. 6).

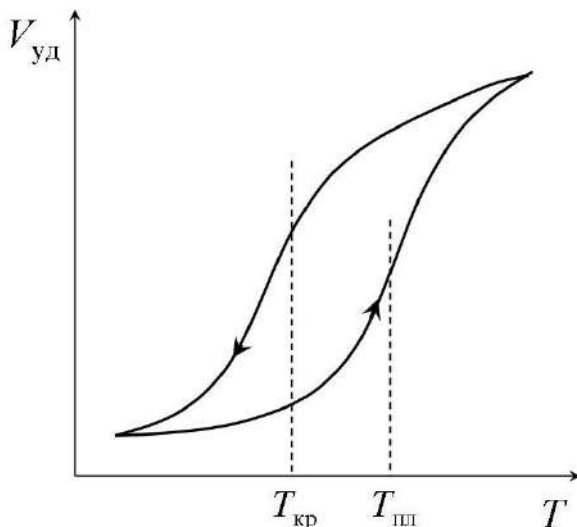


Рис. 6. Температурные зависимости удельного объема полукристаллического полимера при нагреве и охлаждении

При нагревании с постоянной скоростью плавление «отстает» от подъема температуры и эффективная температура плавления сдвинута вправо по температурной шкале. При охлаждении кристаллизация также «запаздывает» и температура кристаллизации смещается в область более низких температур. В результате, наблюдается четко выраженный гистерезис.

Для низкомолекулярных соединений прямой (плавление) и обратный (кристаллизация) процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния, в результате чего эти фазовые превращения скачкообразно протекают при одной и той же температуре.

* * *

Учет релаксационной природы фазовых превращений полимеров позволяет в широких пределах контролировать параметры кристаллической структуры материала, его температуру плавления и, как результат, конечные эксплуатационные характеристики путем закалки и отжига.

Закалка включает мгновенное охлаждение расплава полимера до $T < T_c$. По кинетическим причинам полимер не успевает образовать кристаллическую структуру и стеклется, т. е. переходит в аморфное стеклообразное состояние. Верхней температурой эксплуатации подобных аморфизованных материалов является их температура стеклования. Выше T_c в полимере появляется сегментальная подвижность, что сопровождается спонтанной кристаллизацией образца (см. *Полимеры аморфизованные, Термомеханика полимеров*).

При **отжиге** образец кристаллического полимера выдерживают в течение длительного времени (как правило, несколько часов) при температурах, близких к температуре плавления. Данную процедуру наиболее часто используют для образцов, полученных кристаллизацией из расплава. Такие материалы характеризуются наличием большого количества метастабильных кристаллитов с широким распределением по размерам и дефектности. Термическая обработка при повышенных температурах, приближающихся к интервалу плавления, сопровождается структурной реорганизацией материала за счет:

- докристаллизации аморфной составляющей полимера;
- рекристаллизации, которая включает частичное или полное плавление нестабильных кристаллитов с дальнейшим образованием более крупных и совершенных кристаллических образований;
- полиморфных превращений, которые обеспечивают формирование более стабильных кристаллографических модификаций;
- вторичных фазовых переходов, предшествующих плавлению.

Таким образом, с практической точки зрения релаксационный характер фазовых превращений полимеров обуславливает возможность направленной структурной модификации кристаллизующихся полимеров от полностью аморфизованного состояния до формирования крупнокристаллических, стабильных структур путем подбора специальных температурно-временных режимов кристаллизации. Данный научно-технологический подход определяет возможности получения широкого спектра материалов с заданным комплексом физико-механических и функциональных свойств на основе ограниченного круга крупнотоннажных полимеров.

Характеристическая вязкость —

см. *Вязкость характеристическая.*

Химические превращения полимеров —

химические реакции макромолекул, направленно используемые для модификации уже синтезированных полимеров и получения полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров, а также химические процессы с участием макромолекул, спонтанно протекающие при эксплуатации материалов под действием тепла, света, кислорода воздуха, механических напряжений и т. п.

Различают

реакции, протекающие без изменения степени полимеризации:

- *полимераналогичные превращения*, при которых изменяется химическая структура боковых групп макромолекулы без изменения строения скелетной цепи;
- *внутримолекулярные реакции*, при которых изменяется строение скелетной цепи;

реакции, протекающие с увеличением степени полимеризации:

- *вулканизация, отверждение и дубление;*
- *синтез блок- и привитых сополимеров;*

реакции, протекающие с уменьшением степени полимеризации:

- *деструкция и деполимеризация*

Высокомолекулярные соединения вступают в большинство известных в органической химии реакций. При этом элементарные акты химических реакций полимеров по природе и механизмам практически не отличаются от таковых, характерных для низкомолекулярных соединений. Однако цепное строение макромолекул привносит в химические реакции полимеров ряд особенностей.

Например, при этерификации низкомолекулярного спирта на каждой промежуточной стадии в реакционной системе сосуществуют спирт, кислота, сложный эфир и вода, которые могут быть легко отделены друг от друга. При этерификации высокомолекулярного поливинилового спирта промежуточный продукт представляет собой сополимер, содержащий непрореагировавшие мономерные звенья со спиртовыми боковыми группами и прореагировавшие мономерные звенья со сложноэфирными боковыми группами, разделение которых невозможно. Отметим, что при любой промежуточной конверсии реакции различные макромолекулы имеют разный состав, что определяет как называемую композиционную неоднородность продукта. Кроме этого, цепная

природа макромолекул может оказывать существенное влияние на вероятность, механизм, скорость и направление реакции той или иной конкретной группы.

Помимо упомянутых выше известных реакций для высокомолекулярных соединений, характерны специфические реакции, не имеющие аналогов в химии низкомолекулярных соединений. К ним относятся внутримолекулярная полициклизация, образование системы полисопряженных связей, сшивание, деполимеризация и т. д.

Отмеченную специфику химических превращений полимеров обсуждают в терминах *эффекта цепи*, основные проявления которого приведены ниже.

Эффект «соседа» характерен для полимераналогичных превращений и проявляется в изменении реакционной способности функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей соседней группы.

Выделим в полимерной цепи триаду мономерных звеньев, содержащих боковые реакционноспособные группы А, способные превращаться в группы В по схеме:



В этом случае различают три типа групп А:

1. группа А в центре триады ААА (их концентрация N_0 , а кинетическая константа превращения в группу В – k_0);
2. группа А в центре триады ААВ (их концентрация N_1 , а кинетическая константа превращения в группу В – k_1);
3. группа А в центре триады ВАВ (их концентрация N_2 , а кинетическая константа превращения в группу В – k_2).

Суммарная скорость превращения группы А в группу В равна:

$$-\frac{dN_A}{dt} = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2,$$

где $N_A = N_0 + N_1 + N_2$ – общая концентрация групп А.

Кинетика процесса и строение продукта реакции существенно зависят от соотношения кинетических констант, для которого возможны три случая.

$k_0 = k_1 = k_2$ – эффект «соседа» отсутствует и уравнение скорости реакции имеет вид

$$-\frac{dN_A}{dt} = k(N_0 + N_1 + N_2) = kN_A.$$

Кинетическая кривая такой реакции спрямляется в полулогарифмических координатах (рис. 1, кривая 1).

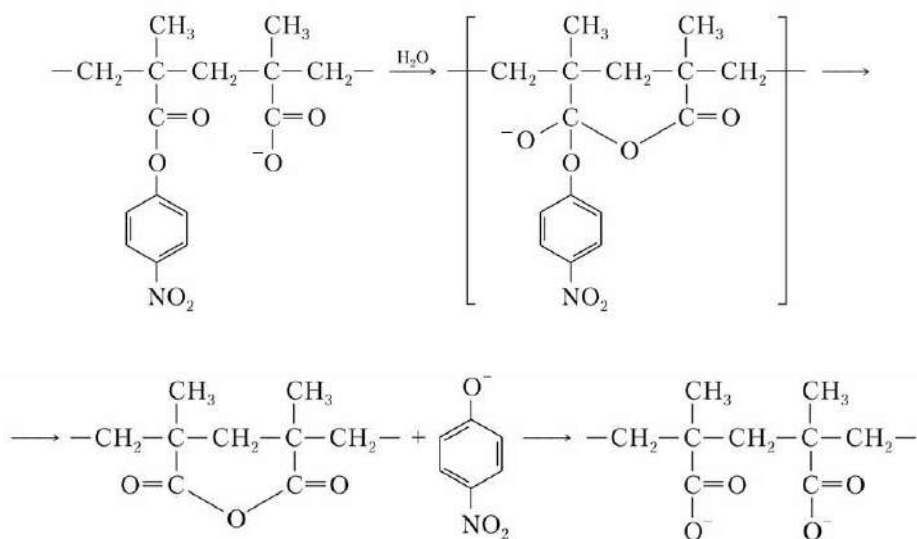
Примером реакции, протекающей без эффекта «соседа», может служить гидролиз полидифенилметилметакрилата в кислой и щелочной средах до полиметакриловой кислоты.

При отсутствии эффекта «соседа» распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев в промежуточных продуктах реакции носит статистический характер –

~AAABAABABABBAABAAB~.

$k_0 \leq k_1 \leq k_2$ – ускоряющий эффект «соседа», графически выражающийся кривой 2 на рисунке 1.

Примером реакции, протекающей с ускорением, служит гидролиз поли-*n*-нитрофенилметакрилата, скорость которого в 10^4 раз превышает скорость гидролиза аналогичного низкомолекулярного продукта – *n*-нитрофенилового эфира изомасляной кислоты. В этом случае эффект цепи проявляется в изменении механизма реакции – в полимере гидролиз эфирных групп протекает не под действием «внешних» ионов HO^- , а под влиянием соседних ионизированных карбоксильных групп:



При ускоряющем эффекте «соседа» распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев в промежуточных продуктах реакции носит блочный характер:

~AAAAABBBBBBBAAAAA~.

$k_0 \geq k_1 \geq k_2$ – замедляющий эффект «соседа», графически выражающийся кривой 3 на рисунке 1.

С замедлением протекают реакции гидролиза полиметилметакрилата и полиметакриламида, хлорирование полиэтилена и др. В этом случае прореагировавшие и непрореагировавшие звенья в промежуточных продуктах реакции имеют тенденцию к чередованию:
~ABABABABABABABA~.

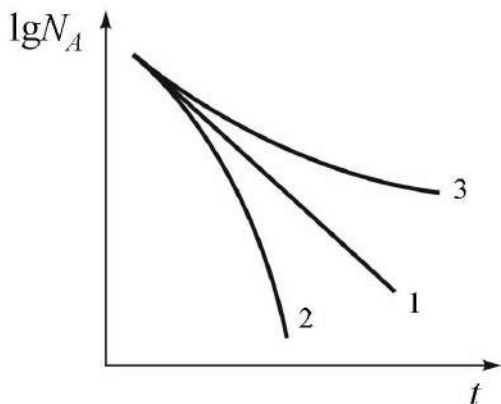
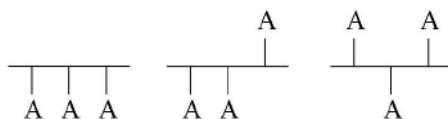


Рис. 1. Кинетические кривые реакций с отсутствием эффекта «соседа» (1), ускоряющим (2) и замедляющим эффектом «соседа» (3)

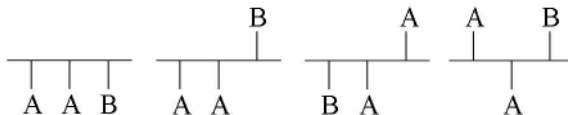
Кроме эффекта «соседа», для полимераналогичных превращений типичен **конфигурационный эффект**, учитывающий влияние стереоизомерии цепи на величины кинетических констант реакции.

В общем случае реакционная способность группы А зависит не только от природы соседней группы, но и от того, в центре какой триады – изо-, синдио- или атактической – эта группа находится. С учетом обоих факторов – эффекта «соседа» и конфигурационного эффекта – приходим к следующим десяти возможным вариантам.

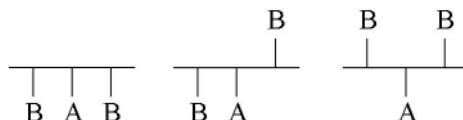
Для триады AAA:



Для триады AAB:

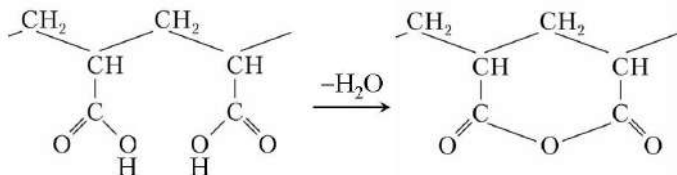


Для триады BAB:



Количественная оценка реакционной способности группы А является сложной задачей, для решения которой следует учитывать десять кинетических констант превращения группы А в группу В.

Конфигурационный состав полимера играет заметную роль в реакциях внутримолекулярной циклизации. Например, ангидридизация полиакриловой кислоты наблюдаются только для изотактических полимеров:



Конформационные эффекты, которые определяют специфические черты протекания химических реакций с участием макромолекул, обсуждают с двух позиций.

Во-первых, *конформация* цепи определяет вероятность сближения двух участвующих в реакции звеньев. Если для осуществления какой-либо внутримакромолекулярной реакции необходимо сближение функциональных групп, разделенных большим числом звеньев, то вероятность реакции будет зависеть от вероятности конформации, обеспечивающей такое сближение, и от времени ее жизни.

Во-вторых, в процессе химического превращения меняется химическое строение цепи и, следовательно, энергия внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры внутреннего вращения и пр., что оказывает существенное влияние на конформацию цепи. Сворачивание или разворачивание полимерной цепи в ходе реакции уменьшает или увеличивает доступность функциональных групп полимера, определяя тем самым замедление или ускорение реакции.

Концентрационные эффекты связаны с повышением локальной концентрации реагентов в окрестности макромолекулы по сравнению со средней концентрацией в объеме. В этом случае макромолекула играет роль своеобразной микрофазы, концентрируя вокруг себя низкомолекулярный реагент, что приводит к увеличению скорости реакции.

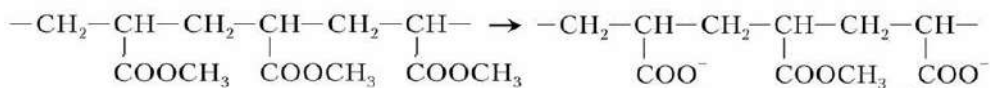
Надмолекулярные эффекты играют заметную роль в условиях, когда наблюдается ассоциация и агрегация макромолекул в растворе, а также в случае реакций, протекающих в твердой фазе. Наличие надмолекулярных образований приводит в первую очередь к уменьшению скорости диффузии низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера.

Примером могут служить многочисленные реакции функциональных групп целлюлозы, скорость и полнота прохождения которых зависят от характера предварительной обработки (активации) целлюлозы. Так, например, гидрообработка способствует росту максимальной глубины превращения в реакции ацетилирования. Данный эффект связан с тем, что вода вызывает набухание целлюлозы, повышая доступность гидроксильных групп.

Другим примером является хлорирование полиэтилена в разбавленном растворе хлорбензола. В этом случае при температуре ниже 130°C образуются неоднородные по составу продукты. Наблюдаемый результат объясняется существованием ассоциатов полиэтилена в растворе. При этом макромолекулы на поверхности ассоциатов хлорируются до глубоких конверсий, а внутри ассоциатов – до низких конверсий. Нагрев реакционной системы выше 130°C приводит к разрушению ассоциатов и получению более однородного по составу продукта.

Надмолекулярные эффекты особенно ярко проявляются при химической модификации полимеров в твердом состоянии. С увеличением степени упорядоченности надмолекулярных структур затрудняется доступ внешнего реагента к функциональным группам макромолекул, что приводит к уменьшению скорости реакции. Например, при хлорировании полиэтилена аморфные участки хлорируются гораздо быстрее, чем кристаллические. Ориентация же цепей способствует протеканию внутримолекулярной реакции. Например, глубина дегидратации поливинилового спирта увеличивается при повышении степени вытяжки полимера.

Электростатические эффекты проявляются в химических реакциях с участием заряженных макромолекул. Например, щелочной гидролиз поли(мет)акрилатов протекает с замедлением, причина которого связана с тем, что карбоксилат-анионы COO^- , образующиеся в ходе реакции, препятствует подходу гидроксил-анионов HO^- , катализирующих гидролиз, вследствие электростатического отталкивания:



Следует отметить, что все перечисленные эффекты цепи редко проявляются по отдельности в чистом виде. Обычно макромолекулярная реакция характеризуется наложением одновременно нескольких эффектов, что в значительной мере осложняет изучение механизма и кинетики химических превращений полимеров.

Хрупкость –

механическое поведение, характерное для полимеров при температурах ниже температуры хрупкости и отличающееся хрупким разрушением на начальном участке деформационной кривой до предела вынужденной эластичности (для полимерных стекол) или предела рекристаллизации (для полукристаллических полимеров) (см. *Вынужденная эластичность, Механика полимеров, Механические свойства полимеров*).

Цепь кинетическая –

в полимеризации – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся активный центр радикальной или ионной природы до его гибели при обрыве цепи.

Длину кинетической цепи ν считают равной отношению скоростей роста V_p и обрыва цепи V_o :

$$\nu = \frac{V_p}{V_o}.$$

Цепь материальная –

в полимеризации – число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся активный центр радикальной или ионной природы до его гибели при обрыве и передаче цепи.

Длина материальной цепи идентична *степени полимеризации* полимера \bar{P}_n и представляет собой отношение скорости роста цепи V_p к сумме скоростей обрыва V_o и передачи цепи $V_{\text{пер}}$:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + \sum V_{\text{пер}}},$$

где $\sum V_{\text{пер}}$ – суммарная скорость передачи на мономер, растворитель и полимер.

Эластичность –

см. *Упругость*.

Эластомеры –

см. *Каучуки*.

Электропроводящие полимерные материалы – класс современных полимерных материалов, сочетающих высокую электропроводность, малый удельный вес, пластичность, прочность, способность к формовке и т. п.

Стратегия развития электропроводящих полимерных материалов включает следующие направления:

- 1) разработка композитов, в которых традиционные электропроводящие соединения (графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) помещены в пластичную полимерную матрицу на основе термо- и реактопластов или каучуков;
- 2) синтез полисопряженных полимеров, таких как полифениленвинилен, полиацетилен, полианилин, полипирролы, политиофены и пр.

Путем соответствующей модификации (в первую очередь допирования донорами или акцепторами электронов) электропроводность полисопряженных полимеров варьируют в пределах от электропроводности полупроводников до уровня электропроводности металлов. Более того, некоторые сопряженные полимеры проявляют электролюминесцентные свойства – они светятся при прохождении электрического тока и, наоборот, поглощение света создает в них электрический заряд. Последнее, по сути дела, отражает принцип работы солнечных батарей. Так, полимерные листы из допированного полиацетилена преобразуют солнечную энергию в электрическую с коэффициентом полезного действия, сопоставимым с таковым для кремниевых солнечных батарей.

Замена неорганических полупроводников и металлов полимерными материалами определила развитие новой области техники – молекулярной электроники. В рамках этого направления удастся достичь высокой скорости действий в электронике и компьютерной технике, а также обеспечить возможность контроля электрических и оптических характеристик устройств и аппаратов.

Одним из основных недостатков полисопряженных полимеров является *хрупкость*. Для придания конечному изделию необходимых механических свойств электропроводящие полисопряженные полимеры сочетают с пластиками, получая электропроводящие полимер-полимерные композиты.

В простейшем варианте тонкие пленки хрупкого электропроводящего полимера наносят на пластичные полимерные носители из полиэтилена, (мет)акрилатов и т. д. Более сложные конструкции включают формирование перколированных электропроводящих слоев или каналов в объеме пластичных полимерных матриц.

Перспективы развития электропроводящих полимеров и композитов связаны с их использованием в конденсаторах, элементах памяти компьютеров, фотопреобразователях, аккумуляторах, упомянутых выше солнечных батареях и т. д.

Элементоорганические полимеры –

см. Полимеры элементоорганические.

Эффект цепи –

совокупность специфических особенностей протекания химических реакций с участием макромолекул, обусловленных их цепным строением (см. Химические превращения полимеров).

К эффектам цепи относятся конфигурационный, конформационный, концентрационный, электростатический и надмолекулярный эффекты, а также эффект «соседа».

Все перечисленные эффекты редко проявляются по отдельности в чистом виде. В большинстве случаев реакции с участием макромолекулярных цепей характеризуется наложением нескольких эффектов, что значительно осложняет изучение, описание и прогнозирование химических превращений полимеров.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Типовая программа курса «Высокомолекулярные соединения»

Введение

Основные понятия и определения: мономер, олигомер, полимер, составное, повторяющееся и мономерное звено, макромолекула, степень полимеризации, контурная длина цепи.

Полимерное состояние вещества. Важнейшие свойства и характеристики полимерных веществ и материалов, обусловленные их цепным строением. Роль полимеров в живой природе и их значение в современном материаловедении. История науки о полимерах.

Общие представления о полимерах

Классификация полимеров:

- по происхождению – природные, искусственные и синтетические полимеры;
- по химическому строению макромолекул – органические, неорганические и элементоорганические полимеры;
- по строению основной цепи – гомо- и гетероцепные полимеры;
- по топологии макромолекул – линейные, разветвленные и сетчатые (сшитые) полимеры;
- по химическому составу – гомополимеры и сополимеры.

Биополимеры. Основные биологические функции белков и нуклеиновых кислот.

Краткая характеристика важнейших представителей различных классов синтетических полимеров. Области их применения

Конфигурация макромолекулы. Локальная конфигурационная изомерия, стереоизомерия, *цис*- и *транс*-изомерия. Влияние конфигурационной изомерии на свойства полимеров и материалов на их основе.

Конформация макромолекулы. Природа конформационной изомерии полимеров. Внутреннее вращение. Механизмы гибкости макромолекулярной цепи. Характеристики гибкости цепи – среднее квадратичное расстояние между концами цепи, среднее квадратичный радиус инерции, статистический сегмент, персистентная длина. Модели полимерной цепи. Связь гибкости с химическим строением полимерной цепи.

Полидисперсность синтетических полимеров. Средние молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.

Растворы полимеров

Основные понятия физической химии растворов полимеров.

Особенности физико-химического поведения полимерных растворов по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений.

Ограниченное и неограниченное набухание.

Концентрационные режимы растворов полимеров. Концентрация кроссовера. Разбавленные, полуразбавленные и концентрированные растворы.

Фазовые диаграммы систем «полимер – растворитель». Правило фаз Гиббса. Критические температуры растворения.

Термодинамика растворов полимеров. Идеальный раствор. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения.

Уравнение состояния полимера в растворе. Термодинамическое качество растворителя. Понятие о Θ -условиях – Θ -растворителе и Θ -температуре. Методы определения Θ -температуры. Невозмущенные размеры макромолекул.

Гидродинамика разбавленных растворов полимеров. Закон Ньютона. Вязкость. Причины повышенной вязкости растворов полимеров.

Характеристическая вязкость и ее корреляции с размерами макромолекул и молекулярной массой. Уравнения Эйнштейна, Флори–Фокса и Марка–Куна–Хаувинка.

Ионогенные полимеры (полиэлектролиты) и их поведение в растворе. Классификация полиэлектролитов – поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты. Ионообменные смолы.

Термодинамика растворов полиэлектролитов. Эффект Доннана.

Уравнение состояния полиэлектролита в водном солевом растворе.

Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитов.

Гидродинамическое поведение растворов полиэлектролитов. Изоионное разбавление.

Полиамфолиты. Изоионная и изоэлектрическая точки. Белки как пример природных полиамфолитов.

Кооперативный характер реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами. Интерполиэлектролитные комплексы.

Методы определения молекулярно-массовых характеристик и размеров полимеров. Осмометрия, вискозиметрия, светорассеяние, фракционирование, гелепроникающая хроматография.

Структура и механические свойства полимеров

Основные понятия и определения физической механики – напряжение и деформация, упругость и течение, законы Гука и Ньютона, вязкоупругость, релаксация, модели вязкоупругого тела.

Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров.

Аморфные и кристаллические полимеры.

Структура аморфных полимеров.

Кристаллизация полимеров. Структурные критерии, термодинамика и кинетика кристаллизации.

Основные характеристики полукристаллических полимеров – степень кристалличности, распределение кристаллитов по размерам, температура плавления. Элементарная кристаллическая ячейка. Надмолекулярная структура полукристаллических полимеров.

Термомеханический анализ аморфных полимеров. Физические состояния аморфных полимеров. Температуры стеклования и текучести. Их зависимости от молекулярной массы полимера.

Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Молекулярный механизм, термодинамика и природа высокоэластической деформации.

Вязкоупругость и ее молекулярный механизм.

Механические модели вязкоупругих тел. Время релаксации. Понятие о спектре времен релаксации. Линейная вязкоупругость.

Релаксация напряжения и ползучесть каучуков. Динамометрия каучуков. Гистерезисные явления при циклических испытаниях каучуков. Динамический механический анализ. Принцип температурно-временной суперпозиции.

Стеклование полимеров. Дуалистическая природа стеклования. Влияние химической структуры полимера на его температуру стеклования.

Стеклообразное состояние полимеров. Динамометрия стеклообразных полимеров. Вынужденная эластичность. Механизм вынужденно-эластической деформации. Температура хрупкости.

Вязкотекучее состояние полимеров. Вязкость. Аномалия вязкости.

Корреляции вязкости и энергии активации течения с молекулярной массой полимера.

Пластификация полимеров. Правила объемных и мольных долей.

Термомеханика полукристаллических и аморфизованных полимеров.

Динамометрия полукристаллических полимеров.

Структурно-механическая картина деформации. Фибриллярная структура ориентированного полимера. Рекристаллизация. Температура хрупкости.

Прочность и разрушение полимеров. Теоретическая и экспериментальная прочность. Теория хрупкого разрушения Гриффита. Термокинетическая теория разрушения Журкова. Долговечность материала.

Синтез полимеров

Классификация основных методов синтеза полимеров.

Полимеризация. Термодинамика полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Предельные температуры полимеризации.

Классификация полимеризационных процессов.

Радикальная полимеризация. Мономеры, вступающие в радикальную полимеризацию.

Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов.

Рост, обрыв и передача цепи при радикальной полимеризации.

Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Допущения, необходимые и достаточные для вывода кинетического выражения радикальной полимеризации и выражения для расчета степени полимеризации.

Кинетическая и материальная цепи. Влияние температуры на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу полимера.

Катионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в катионную полимеризацию.

Инициирование катионной полимеризации. Типы инициаторов.

Рост цепи при катионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепи.

Кинетика катионной полимеризации. Влияние температуры и среды на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера.

Анионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в анионную полимеризацию.

Инициирование анионной полимеризации. Типы инициаторов.

Рост цепи при анионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепи. «Живые» цепи. Кинетика анионной полимеризации.

Координационно-ионная полимеризация.

Сополимеризация. Радикальная сополимеризация. Кинетика радикальной сополимеризации.

Уравнение состава сополимеров. Константы сополимеризации. Схема $Q-e$. Ионная сополимеризация.

Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации.

Термодинамика поликонденсации. Поликонденсационное равновесие.

Кинетика поликонденсации.

Методы промышленного синтеза полимеров. Полимеризация в массе, растворе, эмульсии и суспензии. Полимеризация газообразных мономеров. Поликонденсация в расплаве и в растворе. Межфазная и трехмерная поликонденсация.

Химические превращения полимеров

Реакции, не приводящие к изменению степени полимеризации.

Полимераналогичные реакции. Эффект соседа. Внутримолекулярные превращения.

Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации.

Химическая и физическая деструкция полимеров.

Цепная деполимеризация. Принципы стабилизации полимеров.

Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации. Сшивание и отверждение. Синтез привитых и блок-сополимеров.

Полимерные материалы

Тенденции и направления современного полимерного материаловедения.

Конструкционные полимерные материалы. Каучуки, волокна, пластики, пленки, покрытия. Смеси полимеров и композиционные материалы.

Функциональные полимерные материалы и полимеры специального назначения. Оптически прозрачные полимерные стекла, электропроводящие полимеры, жидкокристаллические полимеры, полимерные гели.

«Умные» полимерные материалы.

Полимеры для нанотехнологии и индустрии наноматериалов.

Библиографический список

1. Высокомолекулярные соединения : учебник / под ред. А. Б. Зезина. – М. : Юрайт, 2016. – 340 с.
2. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения : учебник / В. В. Киреев. – М. : Юрайт, 2013. – 602 с.
3. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник / Ю. Д. Семчиков. – М. : Академия, 2005. – 612 с.
4. Аскадский А. А. Введение в физикохимию полимеров : учебник / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М. : Научный мир, 2009. – 547 с.
5. Кулезнев В. Н. Химия и физика полимеров : учебник / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – М. : КолосС, 2014. – 368 с.
6. Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров : учебник / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М. : Наука, 2002. – 696 с.
7. Иржак В. И. Архитектура полимеров : моногр. / В. И. Иржак. – М. : Наука, 2012. – 368 с.
8. Сергеев Г. Б. Нанохимия : моногр. / Г. Б. Сергеев. – М. : Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
9. Кулезнев В. Н. Химия и физика полимеров : учебник / В. Н. Кулезнев. – М. : КолосС, 2014. – 368 с.
10. Власов С. В. Основы технологии переработки пластмасс : учеб. пособие / С. В. Власов, В. Н. Кулезнев. – М. : Мир, 2006. – 600 с.
11. Гуль В. Е. Структура и механические свойства полимеров : учебник / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М. : Лабиринт, 1994. – 367 с.
12. Сутягин В. М. Общая химическая технология полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – СПб. : Лань, 2018. – 204 с.
13. Крыжановский В. К. Прикладная физика полимерных материалов : учеб. пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов. – СПб. : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2001. – 261 с.
14. Крыжановский В. К. Технические свойства полимерных материалов : учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская. – СПб. : Профессия, 2003. – 240 с.
15. Сутягин В. М. Физико-химические методы исследования полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – 131 с.
16. Штаркман Б. П. Основы разработки термопластичных полимерных материалов : моногр. / Б. П. Штаркман. – Н. Новгород : Изд-во Нижегород. гуманит. центра, 2004. – 328 с.
17. Козлов Н. А. Физика полимеров : учеб. пособие / Н. А. Козлов, А. Д. Митрофанов. – Владимир : Изд-во ВГУ, 2001. – 332 с.
18. Sperling L. H. Introduction in Physical Polymer Science / L. H. Sperling. – NY : Wiley, 2006. – 866 p.
19. Teraoke I. Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties / I. Teraoke. – NY : Wiley, 2002. – 360 p.

20. Odian G. Principles of Polymerization / G. Odian. – NY : City University of New York, 2004. – 812 p.
21. Stevens M. P. Polymer Chemistry. An Introduction / M. P. Stevens. – Oxford : Oxford University Press, 1999. – 551 p.
22. Young R. J. Introduction to Polymers / R. J. Young, P. A. Lovell. – Boca Raton : CRC Press, 2011. – 688 p.
23. Cowie J. M. G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials / J. M. G. Cowie, V. Arrighi. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 520 p.
24. Ward I. M. An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers / I. M. Ward, J. Sweeney. – Chichester : Wiley, 2004. – 382 p.
25. Bower D. I. An Introduction to Polymer Physics / D. I. Bower. – Cambridge : Cambridge University Press, 2002. – 444 p.

Максим Сергеевич АРЖАКОВ
ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ
КРАТКИЙ СЛОВАРЬ
Учебное пособие

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб
Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 10.10.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 27,95. Тираж 100 экз.
Заказ № 710-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.