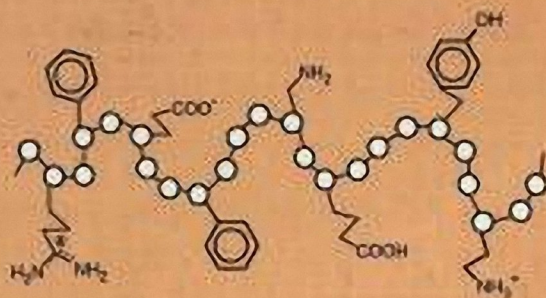


И.Б. Блиничева
Л.Н. Мизеровский
Л.В. Шарнина

ФИЗИКА И ХИМИЯ волоконобразующих ПОЛИМЕРОВ



**Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет**

И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина

Физика и химия волокнуобразующих полимеров

Учебное пособие

**Под редакцией доктора технических наук,
профессора Б.Н. Мельникова**

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области технологии и проектирования текстильных изделий в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 280700 «Химическая технология и оборудование отделочного производства»

Иваново 2005

УДК 541.6(7)

Блиничева И.Б., Мизеровский Л.Н., Шарнина Л.В. Физика и химия волокнообразующих полимеров: Учеб. пособие /Под ред. проф. Б.Н. Мельникова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Иваново, 2005. 376 с. IBSN 5-9616 -0069-6

Изложены основы физикохимии полимеров. Описаны химические и технологические способы синтеза, рассмотрены важнейшие химические свойства полимеров, специфика строения полимерного тела и взаимосвязь между строением и физико-механическими свойствами материала. На примере волокнообразующих полимеров рассмотрено влияние химического и физического строения на потребительские и технологические свойства текстильных материалов. Приведены приемы химической и структурной модификации, стабилизации полимерных материалов. Большое внимание уделено теории растворов полимеров, особенностям течения полимерных систем.

Издание предназначается в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей.

Табл.31. Ил.90. Библиогр.: 54 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра химической технологии волокнистых материалов Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна; доктор технических наук Сафонов В.В (Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

IBSN 5-9616-0069-6

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наука о полимерах — одна из самых молодых химических наук. Огромная потребность в самых разнообразных полимерных материалах привела к бурному развитию химии и физикохимии полимеров, что вполне закономерно. Разработка химико-технологических процессов получения новых полимерных веществ и материалов с заданными свойствами возможна только на основе строго научного подхода к решению многих проблем. Во-первых, это химически грамотный синтез самих полимеров, во-вторых — технически и экономически выгодный способ получения полимерного материала, т.е. материала, который кроме полимера содержит добавки различных вспомогательных веществ (стабилизаторов, пластификаторов, красителей и пр.) и, наконец, — рациональный метод переработки полимерного материала в изделие (пленка, волокно, пластическая масса и т.д.).

Химия и физикохимия полимеров базируются на строго научных данных, накопленных в органической, неорганической, коллоидной и физической химии, химии высокомолекулярных соединений. Их основу составляют научные методы синтеза органических и неорганических мономеров и полимеров; экспериментально обоснованные зависимости между химической природой исходных веществ (мономеров) и строением и свойствами получаемого полимера; технологические способы осуществления процессов синтеза и переработки полимеров в нужном направлении и в оптимальной степени; разработанные приемы и методы целенаправленного изменения свойств полимерных материалов, используемых в качестве заменителей природного сырья.

Интенсивное развитие производства высококачественных полимеров с заданными техническими характеристиками, включая армированные и наполненные пластмассы, синтетические каучуки и синтетические волокна, относится к числу основных задач экономического и социального развития нашей страны на долгосрочный период.

Бурное развитие производства синтетических полимерных материалов обусловлено относительной дешевизной исходного сырья, меньшими затратами материальных, трудовых и энергетических ресурсов, чем на производство того же количества природных материалов, несложной технологией их производства.

Одним из наиболее важных классов полимерных материалов являются волокнообразующие полимеры природного и химического происхождения, входящие в группу органических полимеров. Научное и техническое значение волокнообразующих полимеров чрезвычайно широко, так как они отличаются большим разнообразием способов получения, физических и химических свойств, областей применения в технике, народном хозяйстве и в быту.

Объемы производства текстильных волокон на основе природного и химического сырья значительно превышают выпуск многих технически ценных видов полимерных материалов. Природные, искусственные и синтетические волокна являются основой для создания текстильных материалов и изделий бытового и технического назначения.

Производство волокон в мире на рубеже 2-го/3-го тысячелетий составило в 2001 году более 60 млн тонн (включая все виды лубяных волокон — джут, лен, пеньку и др.; полипропиленовые фибриллированные нити и нетканые материалы прямого формования). Динамика роста производства основных видов текстильных волокон приведена в таблице.

Виды волокон и нитей	Годы							
	1900	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2001
	Выпуск, млн тонн							
Искусственные (целлюлозные)	0,001	1,7	2,6	3,6	3,6	3,1	2,8	2,8
Синтетические	0	0,07	0,7	4,8	10,6	15,4	30,3	30,1
Хлопок	3,2	6,6	10,1	12,0	13,8	19,0	18,9	21,2
Шерсть	0,7	1,1	1,5	1,6	1,6	1,9	1,4	1,3
Всего	3,9	9,4	14,9	22,0	29,6	39,4	53,4	55,4

Из произведенных в 2001 году 33 млн тонн химических волокон выпуск полиэфирных и полипропиленовых волокон составил, соответственно, почти 60 % и 18 %. Это обусловлено особенностями их функциональных свойств, доступностью сырья, современными технологиями, экономикой и экологией производства.

На каждого жителя планеты приходится по 8,5–9 кг в год производимых волокон.

Выпуск химических волокон и нитей в странах СНГ в 2001 году составил 430 тыс. тонн, в том числе в России 162 тыс. тонн. Однако начал намечаться рост производства, появились инвестиции в теку-

щую деятельность, развитие, реконструкцию действующих предприятий и создание новых.

Роль достижений науки и технологии производства полимерных материалов в ускорении научно-технического прогресса в текстильной промышленности трудно переоценить:

- волокнообразующие полимеры природного и химического происхождения составляют основу ее сырьевой базы;

- с помощью химически активных синтетических полимерных материалов разрабатываются новые способы модификации структуры и свойств природных волокон и изделий на их основе;

- благодаря использованию самых разнообразных полимерно-пленочных композиций, клеев, загущающих веществ и применению нетрадиционных методов закрепления красителей и отделочных препаратов на волокнистом материале совершенствуется технология изготовления и отделки текстильных материалов.

Основными задачами курса “Физикохимия полимеров”, изучаемого студентами специальности 28.07.00 и 28.02.00, являются:

- освоение теоретических основ физикохимии волокнообразующих полимеров и ознакомление с современными методами исследования их структуры и свойств; выявление причинно-следственных зависимостей между химическим строением, физической структурой волокнообразующих полимеров и их поведением в процессах химического облагораживания текстильных материалов;

- формирование правильного научно-обоснованного подхода к решению задач в химической технологии волокнистых материалов на основе целостных представлений о взаимосвязи условий синтеза, химической природы и первичной структуры макромолекул, фазового и физического состояния полимеров со свойствами полимерных материалов (волокон, пленок, загусток, эмульсий, растворов предконденсатов термореактивных смол и т.д.);

- выработка навыков проведения эксперимента при работе с полимерами и системами на их основе;

- расширение общего кругозора будущего специалиста благодаря усвоению важнейших научных положений смежных областей знаний.

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ И ФИЗИКУ ПОЛИМЕРОВ

1.1. История становления химии и физики полимеров как науки

Сегодня ясно, что окружающий нас растительный и животный мир, да и мы сами, — это форма существования веществ, состоящих из длинных цепных молекул (макромолекул) самого различного строения, а области науки, именуемые химией и физикой полимеров или химией и физикой макромолекул, во многом определяют технический прогресс материального производства и уровень нашего понимания процессов, происходящих в биосфере.

Не следует думать, что идея получить искусственное полимерное вещество впервые посетила ученых лишь на рубеже XIX–XX в. Более трехсот лет назад в 1655 г. выдающийся английский физик Роберт Гук, законы которого положили начало науке о сопротивлении материалов, опубликовал трактат, в котором было такое заявление: *“Возможно, по-видимому, найти пути искусственно получать клейкую массу, аналогично тому, как она образуется у шелковичного червя, или даже еще лучше. Если такая масса будет найдена, то, по-видимому, более легкой задачей будет найти путь вытягивания этой массы в тонкие нити. Я не буду указывать на пользу этого изобретения — она совершенно очевидна...”*. Но только в самом конце XIX столетия ученым и промышленникам удалось получить искусственные волокна, запатентовать процесс их изготовления и приступить к промышленному производству.

Путь к осознанию фундаментальных особенностей строения полимерного вещества также был весьма долгим. Достаточно сказать, что от момента введения Джоном Далтоном (1766–1844), Йенсом Якобом Берцелиусом (1779–1848) и Германом Ивановичем Гессом (1802–1850) понятия *полимерия*, обозначавшего явление различия в молекулярной массе соединений одного среднего элементного состава, до появления классических работ Германа Штаудингера (1881–1966), В. Куна и Валентина Алексеевича Каргина (1907–1969), доказавших цепочечное (макромолекулярное) строение полимеров, наличие у макромолекул гибкости и истинность растворов полимеров в низкомолекулярных жидкостях, прошло целое столетие.

Это столетие скрытого (инкубационного) развития химии полимеров в рамках синтетической органической и коллоидной химии заполнено крупными и частыми открытиями ученых многих стран, которые, накапливаясь, привели в 30-е годы прошлого века к качественному скачку, выразившемуся в установлении существования совершенно особого — макромолекулярного — состояния вещества, появлении и бурном последующем развитии теоретической и экспериментальной химии и физики полимеров.

Работы, появившиеся в период между 1830 и 1930 гг. и в той или иной степени касавшиеся, как нам сегодня представляется, химии полимеров, можно условно разделить на несколько направлений.

Первое, приведшее в конечном итоге к разработке современной теории цепной полимеризации и основанных на ней технологических процессов синтеза многих карбоцепных полимеров, берет начало с установления Анри Виктором Реньо (1810–1878) в 1833 г. факта превращения винилхлорида в смолообразный продукт под действием света.

Принципиальное значение для развития этого направления имели проводившиеся в 1873–1882 гг. Александром Михайловичем Бутлеровым (1828–1886) систематические работы по изучению процесса полимеризации или, по терминологии А.М. Бутлерова, *уплотнения* неопределенных углеводов. В частности, им была подробно исследована реакция полимеризации изобутилена, предложен механизм этой реакции и ряд катализаторов для ее проведения.

Последняя четверть XIX века для синтетической органической химии во многом связана с поиском путей синтеза аналогов натурального каучука. Поскольку работами Майкла Фарадея (1791–1867) и Густава Бушарда (1842–1918) было установлено, что продуктом деструкции натурального каучука является изопрен, в качестве объектов исследования в указанных поисках исследовались изопрен, бутадиев, диметилбутадиев.

Так, английский химик Уильям Огастес Тильден (1842–1926) заподлицеризовал в 1882 г. изопрен, выделенный им при термическом разложении скипидара. Он же предложил формулу этого соединения.

В 1899 г. ученик А.М. Бутлерова Иван Лаврентьевич Кондаков (1857–1931) разработал способ получения диметилбутадиев и доказал его способность превращаться в каучукоподобное вещество под действием металлического натрия. Чрез год он провел полимериза-

цию этого соединения под действием едкого калия при 150 °С.

Другой ученик А.М. Бутлерова Михаил Григорьевич Кучеров (1865–1911) наблюдал полимеризацию изопрена под действием металлического натрия в 1908 г.

В 1906 г. начинает свои систематические исследования ненасыщенных углеводородов Сергей Владимирович Лебедев (1874–1934) и уже в 1909 г. на заседании Русского химического общества, делая доклад о полимеризации (уплотнении) двуэтиленовых углеводородов, демонстрирует кусочек синтетического каучука, полученного из бутадиена (дивинила). В дальнейшем он занимается полимеризацией ацетиленовых и этиленовых углеводородов, в частности изобутилена, и разработкой технологии промышленного получения дивинила и каучука на его основе. Такие технологии были созданы к 1928 г. и благодаря им в СССР в 1932 г. было начато серийное производство полибутадиена и достаточно высококачественных резин на его основе.

Шестнадцатью годами раньше попытка организации промышленного выпуска синтетического каучука была предпринята в Германии Фрицем Гофманом (1866–1956), который, используя фактически способ полимеризации 2,3-диметил-1,3-бутадиена в присутствии металлического натрия, предложенный Н.И. Кондаковым, в 1909 г. осуществил синтез метилкаучука и в 1916 г. организовал его производство, выпустив 2000 т эластомера. Однако после окончания первой мировой войны выпуск его был прекращен из-за очень низкого качества получившихся на его основе резин.

Существенному прогрессу в развитии химии полимеризации ненасыщенных (этиленовых и диэтиленовых) соединений способствовали работы немецкого химика Макса Боденштейна (1871–1942), который, изучая фотохимические реакции в газовой фазе, в 1913 г. выдвинул принцип стационарности концентрации промежуточных продуктов газовых реакций, согласно которому концентрация активных частиц в ходе реакции приобретает постоянное значение вследствие равенства скоростей их генерирования и расходования (принцип Боденштейна–Семенова). В этом же году он открыл фотохимические реакции с большим квантовым выходом и на этой основе сформулировал представления о ценных процессах.

Дальнейшее развитие химии ценных свободнорадикальных процессов тесно связано с именем акад. Николая Николаевича Семенова

(1896–1986), который в 1927 г. открыл новый тип процессов — разветвленные цепные реакции. В 1930–1934 гг. им была впервые сформулирована теория этих процессов. В работах Н.Н. Семенова доказаны экспериментально и обоснованы теоретически все наиболее важные представления теории цепных реакций: о реакционной способности свободных атомов и радикалов, малой энергии активации этих реакций, сохраняемости свободной валентности при взаимодействии радикала с молекулами, о лавинообразном наращивании числа свободных валентностей, об обрыве цепи на стенках и в объеме сосудов, о возможности вырожденных разветвлений и др.

Представления М. Боденштейна и Н.Н. Семенова о цепных свободнорадикальных реакциях, сформулированные в результате исследования газовых реакций, акад. Сергеем Сергеевичем Медведевым (1891–1970) были перенесены на реакции полимеризации ненасыщенных соединений в растворах. Доказав, что полимеризация — цепной процесс, он заложил основы теории полимеризации и способствовал разработке методов синтеза многих полимеров. В частности, именно работами С.С. Медведева была доказана свободнорадикальная природа активных центров реакций при иницировании полимеризации перекисями и сформулировано понятие “*передача цепи*”.

1939 год принес химии полимеризационных процессов важное открытие: акад. Борисом Александровичем Долгоплюсом обнаружено явление окислительно–восстановительного иницирования радикальных процессов. На этой основе им были созданы системы, способные иницировать свободнорадикальную полимеризацию при -50°C , и разработана технология синтеза каучуков методом эмульсионной полимеризации.

Эпохальное событие в рассматриваемом направлении развития синтетической полимерной химии произошло в 1953 году. Немецкий химик Карл Цеглер (1898–1973) открыл титан–алюминиевый катализатор и получил при низком давлении очень высокомолекулярный полиэтилен с регулярной структурой.

Используя эти катализаторы, итальянский химик Джулио Натта (1903–1979) в 1954 году открыл каталитическую стереоспецифическую полимеризацию ненасыщенных углеводородов, установил типы стереорегулярности полимеров — синдиотактический и изотактический и осуществил синтез всех возможных структурных модификаций полипропилена. В 1957 году благодаря его исследованиям впервые

получен в промышленном масштабе изотактический полипропилен.

Начиная с 60-х годов 20 столетия каталитическая стереоспецифическая полимеризация становится одним из основных методов получения высококачественных карбоцепных полимеров самого различного назначения.

Первая отечественная технология синтеза стереорегулярного полимера (полибутADIЕНА) разработана под руководством акад. Б.А. Долгопоска в 1957 году.

Второе направление, берущее свое начало с открытия Адольфом Байером (1835–1917) в 1872 году реакции конденсации альдегидов с фенолами, связано с развитием химии поликонденсационных процессов, являющихся основой синтеза обширного класса гетероцепных полимеров.

Прямым следствием открытия А. Байера было создание первых синтетических пластмасс: в США — Лео Хендриком Бакелондом (1863–1944) в 1909 году; в России Григорием Семеновичем Петровым (1886–1957) в 1912 году. Пластмасса, разработанная Л.Х. Бакелондом, получила название *бакелит*, а разработанная Г.С. Петровым — *карболит*.

Фундаментальное значение для развития теории и технологии поликонденсации имели работы американского химика Уоллеса Хьюма Кароверса (1896–1937). Им разработан в 1929–1936 году метод получения найлона–66, дано обоснование равновесной поликонденсации, введены понятия функциональности мономера, линейной и трехмерной поликонденсации, исследованы реакции равновесной поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями и диаминами.

В 1937 году методом поликонденсации алкил- и арилзамещенных эфиров ортокремниевой кислоты акад. Кузьмой Андриановичем Андриановым (1904–1978) синтезирован первый элементорганический полимер — полиорганосилоксан.

С начала сороковых годов центр исследования поликонденсационных процессов переместился из США в СССР. Здесь в институте элементорганических соединений (г. Москва) под руководством Василия Владимировича Коршака (1909–1988) был выполнен чрезвычайно широкий круг исследований реакций поликонденсации, установлены основные ее закономерности, открыты неравновесные процессы поликонденсации и полициклоконденсации. Под руководством акад. В.В. Коршака разработаны технологии производства волокон

анид (советский вариант нейлона-66) и *лавсан*.

В настоящее время исследования поликонденсационных процессов ведутся во многих странах мира и направлены главным образом на синтез жидкокристаллических полимеров, необходимых для формирования сверхвысокопрочных и сверхвысокомодульных волокон.

Важное значение для формирования современных представлений о макромолекулярном строении веществ, составляющих основу растительных и животных клеток, имели работы третьего направления, связанного с выяснением строения белков и целлюлозы и синтезом различных производных последней.

Классические работы в этом направлении выполнены немецким химиком Эмилем Германом Фишем (1852–1919) в 1884–1907 гг. Занимаясь синтезом сахаров (им синтезированы манноза, фруктоза, глюкоза), он предложил (1890 г.) простую и используемую до сих пор номенклатуру углеводов и разработал их формулы и классификацию. Однако вершиной творческих достижений Э.Г. Фишера являются начатые им в 1899 году исследования в области химии и синтеза аминокислот и пептидов.

Высказав предположение, что аминокислоты, образующиеся при гидролизе белков, являются самым простым “строительным материалом” для белков, ученый экспериментально доказал (1902 г.), что они связываются между собой в результате взаимодействия карбоксильных и аминогрупп с выделением воды, образуя соединения, названные им пептидами, определил аминокислотный состав многих белков, синтезировал около 125 пептидов, один из которых, составленный из 18 остатков аминокислот, долгое время оставался наиболее сложным из всех известных органических соединений.

В дальнейшем исследованиями строения полисахаров, в том числе целлюлозы, занимались Павел Полисвктович Шорыгин (1881–1939), Герман Марк, Курт Генрих Майер (1883–1952), Захар Александрович Роговин (1905–1980), Николай Игнатьевич Никитин (1890–1975) и др. ученые.

Даже тогда, когда строение целлюлозы не было известно, ряду ученых удалось получить технически очень ценные ее производные и организовать производство полимерных материалов, которые по современной классификации следует назвать искусственными.

Так, в 1883 году Теофил Жюль Пелуз (1807–1867) впервые получил нитроцеллюлозу, а Христиан Фридрих Шейнбейн (1799–1868)

— пироксилин (1845 г.) и коллодий (1846 г.), т.е. нитроцеллюлозы более определенного состава. Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907) в 1891–1892 гг. получил пироколлодий и разработал технологию получения бездымного пороха.

В Европе проблема получения бездымного пороха была решена в это же время в результате исследований Джеймса Дьюара (1842–1923) и Фредерика Аугустина Абеля (1872–1902).

В 1869 году американский изобретатель Джон Уэсли Хайятт (1837–1920) получил *целлулоид* — первую пластмассу — путем смешения частично нитрованной целлюлозы и камфоры со спиртоэфирной смесью. Первая целлулоидная фабрика основана в Нью-Йорке в 1872 году, а во Франции — в 1878 году.

Производство нитроцеллюлозного шелка началось в 1891 году в Безансоне (Франция) и просуществовало до 30-х годов XX века.

В это же время английский изобретатель Эдвард Джон Бивен (1856–1921) совместно с Чарльзом Фредериком Кроссом (1855–1935) и К. Бидлом нашел, что при обработке целлюлозы раствором щелочи и затем сероуглеродом образуется вязкая оранжевая жидкость, которую они называли “вискозой”. В 1894 году они предложили метод получения и организовали производство вискозных пленок (целлофана), а также пленок из ацетатов целлюлозы. Промышленное производство вискозного волокна началось в Англии в 1905 году (г. Ковентри), в 1908 году — в России (пос. Мытищи).

После первой мировой войны в ряде стран было также начато производство волокон из ацетатов целлюлозы.

Хотя работы, выполненные в рамках перечисленных выше направлений, казалось бы, подводили сами по себе к необходимости признания цепочечного строения полимеров, вплоть до начала XX века существовало убеждение в том, что полимерные вещества — это коллоидные системы. Наиболее последовательно подобная точка зрения была изложена Германом Марком и Куртом Генрихом Майером (1883–1952), которые считали, что высокомолекулярные соединения состоят из ассоциатов молекул обычного размера. Причем эти ассоциаты, содержащие 40–60 молекул, некоторым образом соединены между собой, образуя как бы кирпичики, из которых построены высокомолекулярные соединения.

Однако эти взгляды коренным образом изменились в результате исследований, выполненных в 1922–1929 гг. Германом Штаудинге-

ром (1881–1965) и посвященных изучению процесса образования нитеподобных молекул с помощью полимеризации ненасыщенных соединений. На примере исследования полистирола, полиформальдегида, поливинилового спирта и полиакриловой кислоты Г. Штаудингер пришел к выводу о цепном строении линейных полимеров и ввел для ее обозначения термин “макромолекула”. Он также доказал, что все полимеры являются набором молекул разного размера, т.е. полидисперсны и состоят из “полимергомологов”. Продукты же, возникшие в результате химических превращений функциональных групп, находящихся в макромолекулах, он назвал “полимераналогами”.

Вместе с тем Г. Штаудингер ошибочно считал, что макромолекулы подобны жестким стержням и не склонны к ассоциации.

Важнейшим шагом в понимании принципиальных особенностей макромолекулярных веществ явилась опубликованная в 1934 году работа В. Куна, посвященная конформационному анализу отдельной макромолекулы методами статистической физики и впервые доказавшая наличие у макромолекулы гибкости, определяющей в конечном счете все своеобразие физических свойств полимеров.

Через три года в работах акад. Валентина Александровича Каргина (1907–1969), Захара Александровича Роговина (1905– 1980) и Сергея Прокофьевича Папкова была доказана применимость к растворам полимеров правила фаз Гиббса и тем самым окончательно доказана их истинность в термодинамическом смысле.

40-е и 60-е годы XX века во многом связаны в физике полимеров с именем американского физикохимика Пола Джона Флори (1910–1985) — основоположника современной теории равновесной линейной и трехмерной поликонденсации, теории растворов полимеров и статистической механики макромолекул.

В процессе изучения курса физики и химии полимеров мы не раз будем обращаться к закономерностям и положениям, обнаруженным и доказанным этими выдающимися исследователями полимеров.

В эти же годы акад. Анатолием Петровичем Александровым были выдвинуты и развиты представления о релаксационной природе деформации полимерных тел, без которых физика полимеров сегодня просто немыслима.

Разумеется, здесь упомянута лишь очень небольшая часть даже выдающихся исследователей, принимавших участие в становлении этой науки.

Сегодня во многих странах работают тысячи ученых, занимаю-

щихся проблемами макромолекулярного состояния вещества, и их трудом рождается наука о полимерах XXI века.

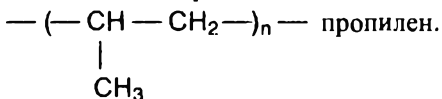
1.2. Основные понятия и определения физикохимии волокнообразующих полимеров

1.2.1. Терминология и номенклатура полимеров

Значительное количество вновь синтезируемых полимерных соединений, появление большого числа специфических понятий и терминов вызывают необходимость разработки научно обоснованной классификации и номенклатуры полимеров. Эта работа проводится Комиссией по терминологии, классификации и номенклатуре высокомолекулярных соединений Научного совета по высокомолекулярным соединениям АН РФ.

Комиссия разработала ряд документов ("Основные определения терминов, относящихся к полимерам"; "Основные термины по физике и физикохимии полимеров"; "Термины и определения, относящиеся к деструкции и стабилизации полимеров"), охватывающих характеристику важнейших понятий по химии и физикохимии полимеров в соответствии с международными определениями.

Создание соответствующих рекомендаций по номенклатуре полимеров — очень нелегкая задача. Особенно велики трудности, связанные со спецификой структуры полимерных соединений. Как известно, основная задача номенклатуры химических соединений заключается в том, чтобы систематическое название соединения полностью отражало его состав и структуру. В случае высокомолекулярных соединений это в строгом смысле слова невыполнимо. Название полимера не отражает и не может отражать состава и всех особенностей структуры молекул, из которых этот полимер состоит. Например, название нижеприведенного полимера:



Такое название полимера не отражает его состава хотя бы потому, что оно относится к веществу, степень полимеризации макромолекул n которого варьируется в очень широких пределах и, кроме того, является всегда средней величиной. Это название не отражает и

структуры, так как в цепи полипропилена мономерные звенья могут располагаться разными способами (голова к голове, голова к хвосту), иметь различную конфигурацию, цепи могут быть линейными, разветвленными и т.д. Положение еще более усугубляется при определении названия сополимеров. Систематическое название полимера может характеризовать лишь основной принцип структуры его молекул, т.е. название полимера соответствует некой идеализированной структуре. В общем случае, чтобы иметь представление о составе и структурной формуле данного полимера, кроме его названия необходимы дополнительные сведения о степени полимеризации макромолекул, степени регулярности, степени разветвленности и т.д. Иногда специфику свойств полимера определяют концевые группы или иные химические группировки, включенные в основные или боковые цепи макромолекул, и тогда номенклатура должна отражать строение этих группировок.

В соответствии с правилами ИЮПАК* все понятия в науке о полимерах условно разделяют на 2 большие группы: первичных и вторичных терминов и понятий. В каждой группе имеются свои ключевые понятия или определения, от которых образуются многочисленные производные понятия. В основе характеристики всех первичных понятий лежит структурный фактор. В основе характеристики вторичных понятий лежит процесс, приводящий к формированию заданной структуры.

Ключевым (первичным) в науке о полимерах является термин *полимер*. Этот термин впервые ввел Штаудингер в конце XIX века. В буквальном смысле *полимер* — это высокомолекулярное соединение, молекулы которого (называемые макромолекулами) состоят из большого числа одинаковых группировок.

Долгое время в данное понятие вкладывали именно этот смысл, хотя сам термин *полимер* использовали гораздо шире, заменяя им часто термин высокомолекулярное соединение.

С развитием полимерной науки появились новые производные термины, в частности *сополимер*, которые входили в противоречие со смыслом исходного термина, поскольку неопределенным оказалось понятие одинаковых группировок.

Согласно правилам ИЮПАК понятие *полимер* определяется как *вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократ-*

*ИЮПАК — Международный союз по теоретической и прикладной химии.

ным повторением одинаковых или разных атомов или групп атомов (составных звеньев), связанных друг с другом в количествах, достаточных для того, чтобы комплекс свойств не изменялся заметно при уменьшении молекул на одно или небольшое число составных звеньев.

Новое определение термина **полимер** во многом близко к прежнему определению термина "высокомолекулярное соединение", но содержит важное понятие перехода количественных изменений в структуре макромолекулы в качественно новое состояние. Иными словами число "*n*" в макромолекуле полимера должно быть столь велико, чтобы оно гарантировало постоянство структуры (\overline{MM}), а следовательно, и свойств полимера.

Формирование единого подхода к органическим, элементоорганическим и неорганическим, в том числе природным и синтетическим полимерным веществам, имеет принципиальное значение для дальнейшего развития естествознания, вплотную подошедшего к признанию факта многочисленности и качественной определенности таких природных полимеров, как кварц, глины, гранит, целлюлоза, белок, лигнин и др. Во всех этих веществах можно теми или другими методами установить наличие цепи атомов, соединенных ковалентной (или преимущественно ковалентной) связью.

Наличие цепи ковалентносвязанных атомов предопределяет принадлежность вещества к полимерам. Необходимость подчеркивать это положение обусловлена тем, что и в "Энциклопедии полимеров", и в "Химическом энциклопедическом словаре" понятие **полимер** по существу не определено. А необоснованно широкое употребление термина "высокомолекулярное соединение" завело полимерную науку в тупик.

Кроме термина "полимер" ключевыми (первичными) терминами по правилам ИЮПАК являются олигомер и составное звено. Последним в отечественной научно-технической литературе практически не пользуются, а применяют производные от этого термина (например, составное повторяющееся звено или мономерное звено).

Олигомер — вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев из его молекул.

Составное звено — это атом или группа атомов, входящих в

состав цепи молекулы олигомера или полимера.

Составное повторяющееся звено — наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера.

Если составное звено содержит один или более центров с определенной конкретной стереоконфигурацией, применяют термины "конфигурационное звено" и "конфигурационное основное звено". Последнее согласно правилам ИЮПАК характеризует составное повторяющееся звено, конфигурация которого определена и известна по меньшей мере хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи молекулы полимера.

Определения первичных терминов базируются на структуре молекулы вещества или ее части. Кроме них существуют так называемые *вторичные термины*: **мономер**, **полимеризация**, **олигомеризация** и др. **Мономер** — это соединение, состоящее из молекул, каждая из которых может привести к образованию одного или более составных звеньев.

По рекомендации ИЮПАК термин **полимеризация** определяется как процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер. Иными словами все процессы получения полимеров, в том числе и поликонденсация, объединяются этим термином.

Полимеризация, в свою очередь, подразделяется на аддиционную и конденсационную полимеризацию (поликонденсацию). При этом *аддиционная полимеризация* определяется как полимеризация, протекающая путем повторяющегося процесса присоединения, а *конденсационная полимеризация* — как полимеризация, протекающая повторением процесса конденсации (т.е. с выделением низкомолекулярного продукта — воды, аммиака и т.п.). Следовательно, различие между указанными процессами основывается на чисто формальном признаке выделения или невыделения низкомолекулярного продукта, а не на специфике роста цепи. Такую терминологию для характеристики процессов образования макромолекул не все специалисты признают удачной.

Происхождение термина *поликонденсация* (или *конденсационная полимеризация*), очевидно, тесно связано с термином *конденсация*, используемым в органической химии. Не вдаваясь в этимологию этого термина, который происходит от физического термина *конденсация*, обозначающего объединение, агрегацию, следует отметить, что в органической химии этим термином объединяют процессы, не обяза-

тельно сопровождающиеся выделением низкомолекулярного продукта (например, альдольная конденсация, конденсация ацетона и бензола и т.п.).

В результате интенсивных исследований механизма реакций синтеза высокомолекулярных соединений стало ясно, что принципиальное различие между полимеризацией и поликонденсацией лежит не в составе образующихся продуктов, а в механизме этих процессов. Полимеризация — это особый тип цепных процессов, в котором развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы, в то время как поликонденсация представляет собой совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом.

Поэтому в "Энциклопедии полимеров" предлагается определять процессы формирования макромолекул не по формальному признаку выделения побочного низкомолекулярного продукта, а основываясь на принципиальных различиях в механизмах этих процессов.

В общем виде схему одного типа полимеризации можно представить таким образом:



где M — мономер; M_i — растущая полимерная цепь со степенью полимеризации i , т.е. полимеризация осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к концу растущей макромолекулы.

Схема другого типа полимеризации:



Здесь $i \geq 1$; $j \geq 1$, т.е. полимеризация осуществляется путем взаимодействия друг с другом мономеров, димеров, тримеров и т.п. в любом сочетании. Выделение побочного низкомолекулярного продукта при этом не обязательно является признаком конденсационного процесса. Существенно то, что в построении макромолекулы участвуют конденсированные блоки мономерных молекул.

Поэтому, например, реакции образования полимеров из диазосоединений или N -карбоксиангидридов α -аминокислот являются полимеризацией, хотя они и сопровождаются выделением соответственно азота или диоксида углерода, а синтез полиуретанов из диазотианатов и диолов — поликонденсацией, хотя в этом процессе и не выделяется никаких низкомолекулярных продуктов. Следует отметить, что в отечественной учебной и научной литературе обычно не

пользуются терминами аддиционная и конденсационная полимеризация. Как правило, процессы типа (1) называют полимеризацией, а процессы типа (2) — поликонденсацией. Термина, который объединял бы все процессы получения полимеров, в научной литературе на русском языке не существует.

Соответственно все остальные термины, используемые в науке о полимерах, являются производными от первичных и вторичных и составляют две группы понятий: определения первой группы базируются на структурном принципе, второй — на типе процесса, приводящего к образованию конкретного вещества или конкретной структуры.

Переходя далее к собственно номенклатуре полимеров, отметим, что на используемую пока в литературе номенклатуру наложило отпечаток то обстоятельство, что длительное время она развивалась на основе рациональной номенклатуры.

Название полимера строилось, как правило, по следующему принципу: приставка *поли-* плюс название мономера (поливинилхлорид, полистирол, поликапроамид и т.п.). Но наряду с этим широко применяли и фирменные названия (капрон, нейлон, тефлон и т.д.). Это не вызывало затруднений до тех пор, пока круг синтезированных и используемых на практике полимеров был достаточно узок. В настоящее время, когда их число растет лавинообразно, такой подход просто вреден, так как не позволяет систематизировать накопленные знания, классифицировать информацию о созданных структурах, свойствах и способах получения полимеров, вести обработку и поиск информации на ЭВМ.

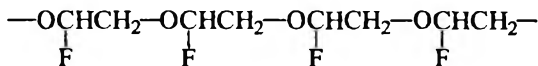
Как уже было отмечено, систематическое название полимера может в лучшем случае дать представление об основном мотиве структуры его молекулы, т.е. формула и название полимера соответствуют некой идеализированной структуре реального полимера.

Номенклатура регулярных однотяжных органических полимеров базируется на допущении, что цепи полимера линейны, не имеют разветвлений и имеют регулярную структуру, т.е. молекулы полимера могут быть описаны только одним составным звеном, которое повторяется. В этом случае в молекуле полимера выбирают составное повторяющееся звено (например ABC), и название полимера, если длина его цепей неизвестна, получают добавлением к названию составного повторяющегося звена приставки "поли-", т.е. поли(ABC). Формулу полиме-

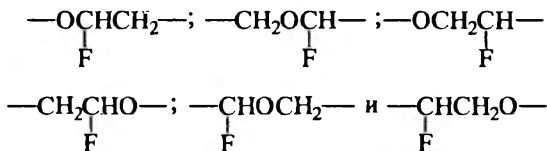
ра следует записать так: $\text{---}(\text{---ABC---})_n\text{---}$ или $\langle \text{ABC} \rangle_n$.

Если длина цепей известна, что фактически случается только для олигомеров, то вместо приставки *поли-* используют греческое название числа повторяющихся единиц, например $\text{---}(\text{---ABC---})_{10}\text{---}$ называют дека (ABC) и т.п. Сами же составные повторяющиеся звенья во всех возможных случаях называют в соответствии с правилами номенклатуры, принятыми в органической химии. Для регулярных линейных однотожных полимеров такое звено представляет собой группы с двумя свободными валентностями.

Для большинства полимерных структур возможны разные пути написания составного повторяющегося звена, например, для структуры:



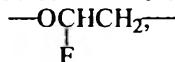
составное повторяющееся звено можно записать шестью разными способами:



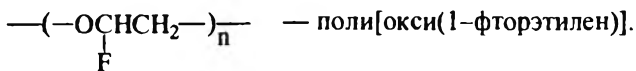
Правила ИЮПАК для органических полимеров (так же как и для неорганических) рекомендуют выбор единственной структуры для записи формулы полимера и его названия. Они базируются на номенклатурных правилах органической химии и предполагают расположение атомов и группировок в названиях в порядке старшинства (правила старшинства в настоящее время касаются лишь названий в суффиксе, в префиксной же части обозначения всех заместителей располагаются по алфавиту, независимо от их природы).

Вначале выбирают последовательность атомов в основной цепи (в приведенном выше примере это будет ---O---C---C---). Затем, если остаются варианты различного порядка в расположении одинаковых атомов, связанных с разными заместителями, то эти атомы располагают в порядке, учитывающем старшинство заместителя.

Таким образом, формула повторяющегося основного звена для полимера, приведенного выше, имеет вид:

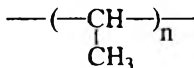


а формула и название полимера:



Аналогичного принципа придерживаются и при наличии в основной цепи или боковых группах циклических и гетероциклических структур, для которых имеются правила старшинства, связанные с природой гетероатомов в цикле, их числом, расположением в цикле, общим числом атомов в цикле и числом циклов в конденсированных циклических структурах.

При построении названия составного повторяющегося звена части, из которых оно состоит, выбирают так, чтобы они были наибольшими, т.е., во-первых, включали наибольшее число атомов и колец, принадлежащих к основной цепи, и наибольшее число заместителей (например, полибутенилен-1 нельзя назвать поли(винилэтиленом)); а во-вторых, повторяющееся звено должно включать наибольшее число заместителей. Так, полимер



следует называть поли(этилиденем), но не поли(метилметиленом),

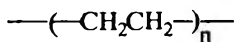
а полимер $\text{—}(\text{—}\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CHCH}_2}\text{—})_n\text{—}$ следует называть поли(1-фенилэтиленом), но не поли(бензилиденметиленом) или поли(1-фенилдиметиленом).



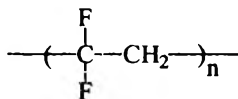
Учитывая укоренившиеся традиции, правилами ИЮПАК допускается использование некоторых особенно часто употребляемых названий полимеров таких, как полиэтилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат и т.п. Эти названия в особенности рекомендуется использовать в устных сообщениях, так как их гораздо легче воспринимать на слух.

Полусистематические или тривиальные названия полимеров и их сокращенные буквенные символы, структурные формулы которых представлены ниже, утверждены комиссией для использования в научной литературе, в качестве альтернативы даны соответствующие систематические названия. Эквивалентные названия ближайших аналогов этих полимеров (например, другие алкиловые эфиры, аналогичные полиметилметакрилату), также общеприняты. В том случае, когда полусистематическое название совершенно очевидно отражает источник получения полимера, то соответствующий полимер есть

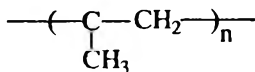
просто производное от данного источника.



полиэтилен, ПЭ
полиметилен



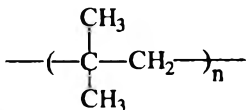
поливинилиденфторид, ПВДФ
поли-1,1-дифторэтилен



полипропилен, ПП
поли-1-метилэтилен



полибутадиен,
поли-1-бутенилен



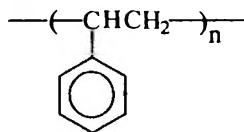
полиизобутилен, ПИБ
поли-1,1-диметилэтилен



полиизопрен,
поли-1-метил-1-бутенилен



поливинилацетат, ПВА
поли-1-ацетоксиэтилен



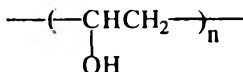
полистирол, ПС
поли-1-фенилэтилен



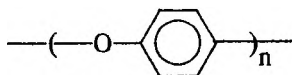
поливинилхлорид, ПВХ
поли-1-хлорэтилен



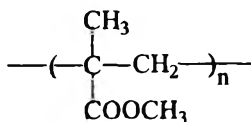
полиакрилонитрил, ПАН
поли-1-цианоэтилен



поливиниловый спирт, ПВС
поли-1-гидроксиэтилен



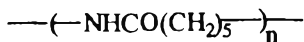
полифениленоксид,
полиокси-1,4-фенилен



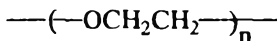
полиметилметакрилат, ПММА
поли-1-(метоксикарбонил)-1-метилэтилен



полиформальдегид, ПОМ
полиоксиметилен



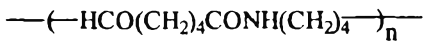
поли-ε-капролактан, ПА
полиимино-(1-оксгексаметилен)



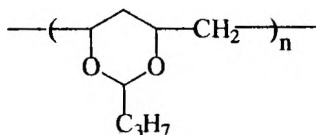
полиэтиленоксид, ПЭО
полиоксиметилен



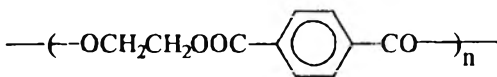
политетрафторэтилен, ПТФЭ
полидифторметилден



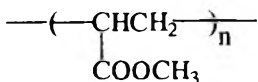
полигексаметиленадипамид,
полиимино-(1,6-диоксгекса-
метилен)иминогексаметилен,
полииминоадипоилиминогексаметилен



поливинилбутираль,
(2-пропил-1,3-диоксан-
4,6-диоп)-метилен



полиэтилентерефталат, ПЭТФ
полиоксиэтиленокситерефталат



полиметилакрилат,
поли-1-метоксикарбонилэтилен

1.2.2. Принципы классификации полимеров

По происхождению полимеры принято делить на природные и синтетические. К природным полимерам относятся натуральный каучук и гуттаперча, макромолекулы которых построены из остатков

изопрена (полиизопрены), целлюлоза, крахмал, белковые вещества, нуклеиновые кислоты. Ассортимент синтетических полимеров чрезвычайно широк и постоянно пополняется все новыми представителями этого класса химических веществ.

По химическому строению макромолекул полимеры делятся на *органические*, *элементоорганические* и *неорганические*. Следует правда оговориться, что точное разграничение этих трех классов очень затруднительно, так как имеется множество соединений, занимающих по химическому составу промежуточное положение.

К *органическим полимерам* относятся соединения, содержащие кроме атомов углерода атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов, причем и те соединения, в которых кислород, азот или сера входят в состав главной цепи.

Элементоорганические полимеры включают соединения, цепи которых построены из атомов углерода и гетероатомов (за исключением атомов азота, серы и кислорода); соединения с неорганическими цепями, если они содержат боковые группы с атомами углерода, присоединенными непосредственно к цепи; соединения, главная цепь которых состоит из атомов углерода, а в боковые группы входят гетероатомы (за исключением атомов азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно связанные с углеродными атомами цепи.

Неорганические полимеры — это полимеры, не содержащие атомов углерода.

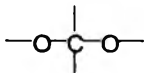
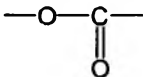
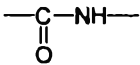
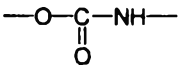

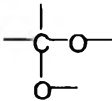
В свою очередь *органические полимеры*, рассмотрение которых для настоящего курса представляет наибольший интерес, принято делить на *гомо-* и *гетероцепные* в зависимости от природы атомов, входящих в главную цепь полимера.

Гомоцепные полимеры, главная цепь которых состоит из одинаковых атомов, подразделяют на различные классы в зависимости от природы заместителя: углеводороды, галогенпроизводные, спирты, кислоты, эфиры, нитрилы, альдегиды, кетоны и т.д. (см. табл. 2.1).

Гетероцепные полимеры, в главную цепь которых кроме атомов углерода включены атомы кислорода, азота и серы, подразделяются на классы в зависимости от природы группировки, повторяющейся в главной цепи (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1

Классы гетероцепных полимеров

Повторяющаяся группа	Формула	Класс полимеров
Простая эфирная		Простые полиэфиры
Сложная эфирная		Сложные полиэфиры
Амидная		Полиамиды
Уретановая		Полиуретаны
Ангидридная		Полиангидриды
Ацетальная		Полиацетали

Эти группировки могут разделяться алифатическими или ароматическими фрагментами цепи. В макромолекулах гомоцепных полимеров в качестве заместителей также могут быть алифатические и ароматические радикалы. Полимеры с системой сопряженных связей тоже могут быть алифатическими и ароматическими.

Из числа *элементоорганических полимеров* наиболее распространены кремнийорганические полимеры (силиконы), которые в зависимости от химического строения цепи делят на три класса:

полимеры с неорганическими главными цепями макромолекул, со-

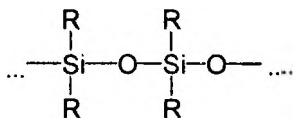
стоящие из чередующихся атомов кремния и атомов кислорода, азота или серы (атомы углерода входят только в состав групп, обрамляющих цепь);

полимеры с органическими главными цепями (атомы кремния входят в состав заместителей);

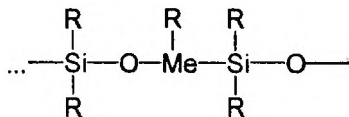
полимеры с органонеорганическими основными цепями.

Наибольшее применение нашли:

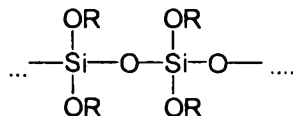
полиорганосилоксаны



полиорганометаллсилоксаны

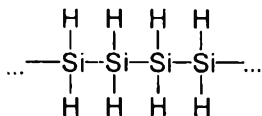


полимерные эфиры
ортокремниевой кислоты

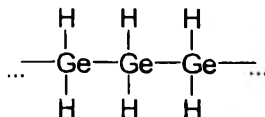


где R — алифатический или ароматический радикал.

Неорганические полимеры еще очень мало изучены, и в настоящее время разделение их на классы затруднительно. Основная цепь большинства неорганических полимеров построена из элементов III и IV групп периодической системы Д.И. Менделеева. В частности, все элементы IV группы могут образовывать линейные цепи гомоцепных полимеров, аналогичные цепям полиэтилена:

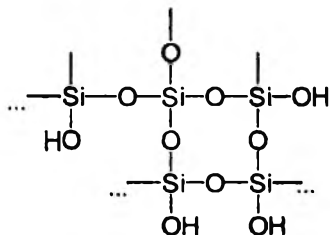


полисиланы



полигерманы

Типичным представителем гетероцепных неорганических полимеров является поликремневая кислота:



Полимерное строение имеют также природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты.

Классификация текстильных волокон обычно основывается на делении их по химическому составу, происхождению и способу выработки.

В зависимости от происхождения все волокна делятся на два типа: *натуральные* и *искусственные*, изготавливаемые промышленным способом на основе различных химических и физических процессов.

В отечественной научной и технической литературе распространен термин *химические волокна* в приложении ко всем *искусственным* волокнам. При этом за волокнами, полученными на заводах из природного сырья (целлюлозы, белков) сохраняется термин *искусственные* волокна (например, вискозные, ацетатные и т.п.), а волокна, изготовленные из синтетических полимеров, называются *синтетическими* (например, полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные и др.).

Следует иметь в виду, что не все известные на сегодняшний день полимерные материалы могут использоваться в качестве сырьевой базы текстильной промышленности. Перспективный ассортимент крупнотоннажных производств волокнообразующих полимерных материалов, используемых в качестве основного сырья в текстильной промышленности, формируется с учетом следующих основных требований:

низкий уровень трудо-, материало- и энергозатрат на выработку единицы промышленной продукции;

высокие физико-механические показатели волокон и нитей, обеспечивающие беспрепятственную переработку их в текстильном производстве;

хорошие эксплуатационные, санитарно-гигиенические и эстетические характеристики текстильных материалов.

В связи с этим наибольшее распространение в качестве сырья для текстильной промышленности находит лишь ограниченный ассортимент волокнистых материалов природного и химического происхождения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Охарактеризуйте важнейшие исторические этапы развития физики и химии как науки.
2. Дайте точное определение ключевых (первичных и вторичных) терминов в науке о полимерах.
3. На каких признаках базируются определения первичных и вторичных терминов? Проиллюстрируйте логику своих рассуждений на понятиях полимер и полимеризация.
4. Охарактеризуйте основные правила номенклатуры регулярных од-
нотяжных органических полимеров.
5. Каковы важнейшие принципы классификации полимеров вообще и органических волокнообразующих полимеров в частности?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричевский Г.Е. Основные тенденции в развитии химической технологии отделки текстильных материалов//Текстильная химия. 1997.–N1(10). –С.16.
2. Разуваев А.В. Оптикоколор: концепция оптимального колорирования целлюлозных материалов и их смесей в России//Текстильная химия. 1997. – N1(10). – С.65.
3. Развитие химической промышленности в СССР. – М., 1984. –Т.І. – С. 108–137.
4. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.3. Органическая химия. Высокомолекулярные соединения. – М.: ВИНТИ, 1979. – С. 227–397.
5. Энциклопедия полимеров. – М., 1974. – Т.2. – С. 855, 856.
6. Выдающиеся химики мира: Биографический справочник/В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова; Под ред. В.И. Кузнецова. – М., 1991. – 656 с.
7. Платэ Н.А., Паписов И.М., Ренард Т.Л. Терминология и номенклатура полимеров // ВХО. – 1983. – Т. XXVIII. – N3. –С.61–68.

ХИМИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Основные принципы получения и структура волоконнообразующих полимеров

2.1.1. Гомоцепные полимеры. Реакции цепной полимеризации

В настоящем разделе речь пойдет об основных принципах получения синтетических волоконнообразующих полимеров, которые в отличие от природных можно синтезировать по заранее спланированной программе. Для этого необходимо прежде всего уметь правильно выбрать соответствующие исходные продукты и условия процесса, которые бы привели к синтезу высокомолекулярных соединений с заранее прогнозируемой структурой и необходимым комплексом свойств.

В химии полимеров разработаны строгие научные подходы к регулированию степени полимеризации, полидисперсности, разветвленности, конфигурации звеньев и порядка их присоединения друг к другу. Детальное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящего учебного пособия, здесь же приводятся лишь самые общие сведения об основных методах синтеза полимеров — аддиционной и конденсационной полимеризации, а также о влиянии перечисленных выше параметров на строение отдельной полимерной молекулы и полимерного материала в целом. Вопросы, связанные с синтезом новых полимеров за счет изменения молекулярного строения волоконнообразующих полимеров природного происхождения или так называемых реакций модификации, рассматриваются в разделе 2.7.

Химические формулы наиболее распространенных гомоцепных полимеров приведены в табл. 2.1.

Промышленный синтез гомоцепных полимеров основан на реакции цепной полимеризации. Особое значение имеет полимеризация соединений, обладающих двойной связью. Легче всего полимеризуются соединения типа: $\text{CH}_2=\text{CXY}$, где X — полярные группы ($-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$ и т.д.), а Y — атом водорода, метильная группа $-\text{CH}_3$ или вторая полярная группировка из числа названных выше.

Таблица 2.1

Строение гомоцепных полимеров.

Полимер	Строение элементарного звена полимера	Мономер	Химическая формула мономера
<i>Полимерные предельные углеводороды</i>			
Полиэтилен	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Полипропилен	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3	Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CH_3
Полибутилен	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ C_2H_5	Бутилен	$\text{CH}_2=\text{CH}$ C_2H_5
Полиизобутилен	$\text{—CH}_2\text{—C—}$ CH_3 CH_3	Изобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}$ CH_3 CH_3
<i>Полимерные непредельные углеводороды</i>			
Полибутадиен	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$	Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2$
Полиизопрен	$\text{—CH}_2\text{—C=CH—CH}_2\text{—}$ CH_3	Изопрен	$\text{CH}_2=\text{C—CH=CH}_2$ CH_3
<i>Галогенсодержащие полимеры</i>			
Поливинилхлорид	$\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$	Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
Поливинилиденхлорид	$\text{—CH}_2\text{—CCl}_2\text{—}$	Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
Политетрафторэтилен	$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	Тетрафторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

Полифтор- хлорэтилен	$\text{—CF}_2\text{—CFCl—}$	Трифтор- хлор- этилен	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$
Полихлоро- прен	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH—CH}_2\text{—}$	Хлоро- прен	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{—CH—CH}_2$
<i>Полимерные спирты и их производные</i>			
Поливини- ловый спирт	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—}$	Винило- вый спирт	$\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$
Полиалли- ловый спирт	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{—}$	Аллило- вый спирт	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}$
Поливини- ловые про- стые эфиры	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OR}}{\text{CH}}\text{—}$	Винило- вые про- стые эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}}$
Поливини- ловые сложные эфиры ¹	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OCOR}}{\text{CH}}\text{—}$	Винило- вые сложные эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOR}}{\text{CH}}$
<i>Полимерные альдегиды и кетоны</i>			
Полиакро- леин	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}\text{—}$	Акроле- ин	$\text{CH}_2=\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}$
Полиметил- винилкетон	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}}\text{—}$	Винил- кетон	$\text{CH}_2=\underset{\text{COCH}_3}{\text{CH}}$
<i>Полимерные кислоты и их производные</i>			
Полиакри- ловая кислота	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}\text{—}$	Акрило- вая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$
Полиметак- риловая кислота	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{—}$	Метак- риловая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$

Полимеры эфиров акриловой кислоты (полиакрилаты) ²	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Акрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOR} \end{array}$
Полимеры эфиров метакриловой кислоты (полиметакрилаты) ²	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Метакрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
Полиакриламид	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	Акриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$

¹ Названия сложных поливиниловых эфиров образуются от названия остатка кислоты: поливинилформат, поливинилацетат, поливинилбутилат.

² Полиакрилаты и полиметакрилаты в зависимости от природы радикала имеют следующие названия: полиметилакрилат, полиэтилакрилат, полиметилметакрилат, полиэтилметакрилат, полибутилметакрилат и т.д.

Способность молекул непредельных соединений вступать в реакцию полимеризации открыл А.М. Бутлеров в 1875 г. В 1900 г. ученик Бутлерова И.Л. Кондаков полимеризацией диэтилбутадиена впервые получил синтетический каучук. Большую роль, в области полимеризации непредельных углеводородов сыграли работы другого ученика А.М. Бутлерова – А.Е. Фаворского. Из работ, посвященных изучению механизма полимеризации, выделяются работы по теории цепных реакций Н.Н. Семенова. Вышедшая в 1934 г. его монография «Цепные реакции» была отмечена премией Д.И. Менделеева. Теория цепных реакций позволила объяснить механизм протекания реакций полимеризации, деполимеризации, сшивания полимеров, фотолиза, разрушения полимеров под действием излучения высокой энергии и механических нагрузок, старения полимеров. Дальнейшие работы Н.Н. Семенова в области теории цепных реакций нашли широкое признание, выражением которого явилось присуждение ученому в 1956 г. Нобелевской премии.

В основе реакции полимеризации лежит процесс многократного соединения мономерных структурных единиц (мономерных молекул или звеньев) в одну большую макромолекулу. Эти реакции по своему

характеру подразделяют на цепные (I) и ступенчатые (II):



Процессы I типа представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных молекул в линейные или разветвленные цепи либо сетчатые структуры, происходящие за счет раскрытия кратных связей или циклов молекул мономеров. Элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков.

Цепная полимеризация характерна для соединений с кратными связями и неустойчивых циклов. В процессе цепной полимеризации можно выделить несколько основных стадий, так называемых элементарных актов:

Инициирование полимеризации — $M \rightarrow M^*$;

рост цепи — $M^* + M \rightarrow M_2^*$, $M_2^* + M \rightarrow M_3^*$ и т.д.;

обрыв цепи — $M_n^* \rightarrow M_n$;

передача цепи — $M_n^* + X \rightarrow M_n + X^*$.

Инициирование полимеризации — это превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера.

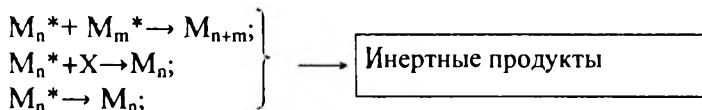
Рост цепи состоит из ряда многократно повторяющихся однотипных реакций присоединения молекул мономера M к активному центру M^* . В результате роста цепи исходный низкомолекулярный активный центр вырастает в макромолекулу. Эта реакция в принципе является обратимой — наряду с присоединением мономера к активному центру может происходить и его отщепление



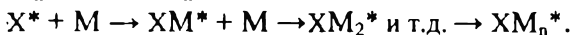
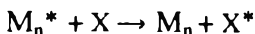
поэтому в равновесии с активными центрами всегда остается некоторое количество мономера. Равновесная концентрация мономера определяется термодинамическими характеристиками полимеризую-

щейся системы и не зависит от механизма процесса.

Обрыв цепи — это гибель активного центра в результате его реакции с другим активным центром, каким-либо посторонним веществом X или вследствие мономолекулярной перестройки:



В результате передачи цепи активный центр с растущей макромолекулы переходит на какую-либо другую частицу X , начинающую рост новой макромолекулы:



В зависимости от того, какой из компонентов полимеризационной системы выступает в роли передатчика цепи, различают передачу цепи на мономер, растворитель, полимер и т.д. В некоторых случаях при передаче цепи образуется устойчивое соединение, не способное к реакции взаимодействия с мономером. Такая реакция кинетически эквивалентна обрыву, называемому *ингибированием*, а вызывающее ее вещество — *ингибитором*.

В отсутствие передачи цепи длина кинетической цепи процесса (т.е. число молекул мономера, прореагировавших с активным центром от момента его появления до гибели) равна длине молекулярной цепи (т.е. числу звеньев в образующейся макромолекуле). При наличии реакции передачи длина кинетической цепи превышает длину молекулярной цепи. Иными словами, каждый акт инициирования приводит к образованию одной макромолекулы, если нет передачи цепи, или нескольких макромолекул, если такие реакции есть.

Элементарные акты полимеризации могут в свою очередь состоять из нескольких простых реакций. Химизм элементарных актов в конкретной полимеризующейся системе определяется природой ее компонентов и условиями проведения процесса.

При образовании достаточно больших макромолекул скорость полимеризации, т.е. скорость расходования мономера, равна скорости роста цепи:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p n [M], \quad (2.1)$$

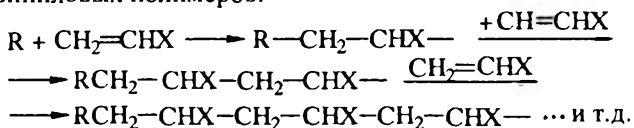
где k_p — константа скорости роста цепи;

n — число растущих цепей;

$[M]$ — текущая концентрация мономера.

В зависимости от типа активного центра в реакциях цепной полимеризации различают два механизма полимеризации: свободнорадикальный и ионный.

При *свободнорадикальной полимеризации* активатором процесса являются свободные радикалы мономера. Существует много способов превращения мономера в первичный радикал. Это может происходить под влиянием тепловой энергии, света, ионизирующего излучения, а также при введении в систему свободных радикалов ® или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (пероксид водорода, пероксид бензоила и т.п.). В общем виде схему свободнорадикальной полимеризации можно проиллюстрировать на примере получения виниловых полимеров:



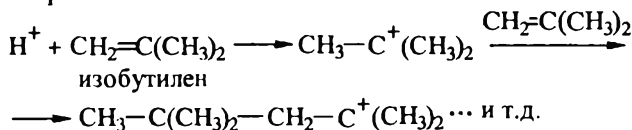
Поскольку стабильность радикалов, образующихся при распаде пероксидов, азосоединений и других инициаторов разная, скорость их реакции с молекулами мономера, а следовательно, и скорость полимеризации различны. Для облегчения распада инициаторов и снижения энергии активации этой стадии в реакцию вводят восстановители (амины, соли металлов переменной валентности и другие соединения).

Для того, чтобы прекратить реакцию в нужный момент и получить полимер с заданными свойствами, необходимо ввести избыток радикала или изменить параметры процесса в сторону, неудобную для протекания реакции.

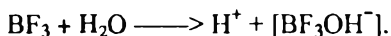
При *ионной полимеризации* активными центрами являются ионы, которые образуются в присутствии катализаторов. В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная или *карбониевая* полимеризация протекает с образованием катиона карбония $\equiv C^+$. При этом катализаторами служат соединения, являющиеся сильными акцепторами электронов (сильные

протонные кислоты — HCl , H_2SO_4 или кислоты Льюиса — AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 и др.), а полимеризующийся мономер является донором электронов:



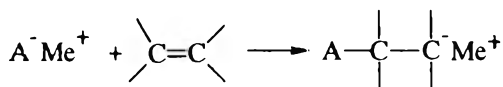
При использовании в качестве катализаторов кислот Льюиса приведенный механизм катионной полимеризации включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора (H_2O , HCl), обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии иницирования протон присоединяется к молекуле мономера и образуется ионная пара. Этот ион реагирует со следующей молекулой мономера. Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоанионом.

Анионная или карбанионная полимеризация протекает с образованием карбаниона $\equiv \text{C}^-$ в присутствии катализаторов, легко отдающих электроны, т.е. доноров электронов (амид натрия, щелочные металлы, алкилы щелочных металлов и т.п.). Мономер должен быть в этом случае акцептором электронов.

Общую схему иницирования полимеризации через образование карбаниона можно выразить следующим образом:



Отрицательно заряженный ион катализатора атакует двойную связь молекулы мономера и присоединяется к одному из ее концов, а второй приобретает отрицательный заряд и становится активным центром присоединения для следующей молекулы мономера.

Сополимеризация — это полимеризация двух или большего числа мономеров различного строения. Подбирая разные соотношения мономеров, можно в широких пределах изменять свойства синтезируемых полимеров. При сополимеризации получают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения.

На основании многочисленных работ отечественных ученых развита стройная теория механизма цепной полимеризации. В середине 30-х годов академик С.С. Медведев ус-

становил радикальную природу многих полимеризационных процессов, сформулировал понятие инициирования полимеризации как зарождение цепей в результате распада пероксидных соединений с образованием свободных радикалов, дал первую количественную кинетическую формулировку реакции передачи массы, внес существенный вклад в понимание механизма радикальной полимеризации при глубоких конверсиях, сополимеризации и эмульсионной полимеризации.

Исследуя кинетику полимеризации хлоропрена в присутствии пероксидов С.С. Медведев показал, что свободные радикалы являются промежуточными продуктами в процессе полимеризации и через них происходит развитие цепных превращений. Им был разработан количественный метод определения свободных радикалов и механизм образования разветвленных полимеров.

Развитие работ в области радикальной полимеризации показало, что рост полимерной цепи осложнен различными побочными реакциями. Так, С.С. Медведев обнаружил, что при полимеризации стирола в ароматических углеводородах растущий свободный радикал может взаимодействовать с растворителем. Это приводит к изменению направления процесса и обрыву цепи растворителем или примесью.

Влияние пространственных затруднений, создаваемых заместителями у двойной связи этиленовых углеводородов, на процесс полимеризации обосновано в работах В.В. Коршака. Было установлено, что заместители в ядре влияют на процесс полимеризации значительно слабее, чем заместители, стоящие при двойной связи этиленовых углеводородов, причем это влияние зависит от типа полимеризации (оно сильнее при радикальной полимеризации, чем при ионной).

В 50-х годах 20 столетия основное внимание химиков обращено на эмульсионную полимеризацию. В 60-х годах работами В.А. Каргина и В.А. Кабанова было положено начало новому направлению в химии полимеризационных процессов, заключающемуся в предварительной химической активации мономеров путем их связывания в комплексы с их последующей полимеризацией. Таким образом, были синтезированы полимеры ранее неизвестных классов (полинитрилы, полинитриды и полихитинин).

Большой интерес представляют исследования механизма цепной полимеризации при сверхнизких температурах, выполненные А.Д. Абкиным, В.И. Гольданским, Н.С. Ениколоповым и В.А. Кабановым. Изучение радиационной полимеризации тетрафторэтилена, акролена, формальдегида и других мономеров при температуре от -130 до -270 °К привело к открытию явления низкотемпературного предела скорости химических реакций.

Большие успехи достигнуты отечественными учеными при исследовании процессов ионной полимеризации гетероциклических мономеров. При детальном изучении процесса синтеза полиформальдегида и сополимеров формальдегида с кислородсодержащими мономерами важные результаты были получены Н.С. Ениколоповым. Благодаря исследованиям процессов образования и свойств гетероциклических полимеров, получаемых ионной полимеризацией гетероциклов, В.А. Пономаренко установлено большое влияние строения звеньев полимерной цепи, непосредственно примыкающих к активным центрам. В анионных и координационно-анионных процессах они образуют вокруг противоиона или иона металла асимметричную координационную сферу, подобную правой и левой спиральям полипептидов, которая определяет стереоспецифичность процесса. Развитие представлений о строении указанных активных центров позволяет по-новому подойти к объяснению закономерностей анионной и координационно-анионной полимеризации серо- и азотсодержащих гетероциклов.

Фундаментальные результаты получены Н.С. Ениколоповым с сотрудниками при изучении процессов образования и превращения полимеров в экстремальных условиях пла-

стического течения под действием механического напряжения. В этих условиях полимеризация мономеров в твердом состоянии протекает аномально быстро и практически без энергии активации. В частности, константы скорости роста полимерных цепей на 8–10 порядков выше аналогичных констант скоростей в жидкофазных реакциях при тех же давлениях.

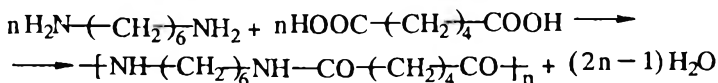
С 70-х годов интенсивно развивается новое направление получения полимеров различной структуры, содержащих карбо- и гетероциклы в цепи, путем циклотримеризации кратных связей $C=C$ и $C\equiv N$. Найдены пути осуществления этой реакции высокоселективно и с практически количественной конверсией функциональных групп, что позволило получить регулярно сшитые полимеры со строго заданными расстояниями между узлами сшивки. Введением различных по структуре и размерам термически устойчивых ароматических и элементоорганических радикалов в качестве межузловых фрагментов сетки можно значительно изменить термические и физико-механические свойства этих полимеров. Применение в качестве сырья для полициклотримеризации топливного газа (диацетилен), образующегося в качестве побочного продукта синтеза ацетилен из природного газа, открывает перспективные пути синтеза полифениленов в промышленном масштабе.

2.1.2. Гетероцепные полимеры. Реакции ступенчатой полимеризации

Важнейшие гетероцепные полимеры природного и химического происхождения, представляющие интерес для текстильной промышленности, приведены в табл. 2.2.

Гетероцепные полимеры получают по реакциям ступенчатой полимеризации (рис. 2.1), которые представляют собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных или олигомерных молекул путем взаимодействия их функциональных групп с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. При взаимодействии либо выделяется низкомолекулярный продукт (поликонденсация), либо в мономерных молекулах происходит перестройка атомов и групп атомов в одну устойчивую молекулярную структуру без выделения такого продукта реакции (полиприсоединение). При ступенчатом синтезе полимера его растущая цепь после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает скачкообразно.

Примерами таких реакций является взаимодействие друг с другом различных би- и полифункциональных соединений с различными функциональными группами ($—OH$, $—COOH$, $—NH_2$), способными реагировать между собой:

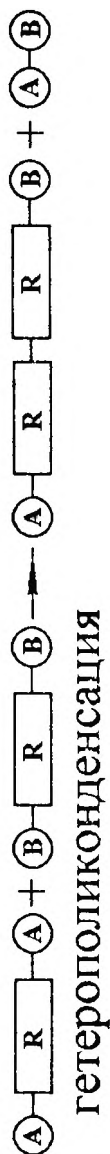


Характеристика строения гетероцепных полимеров

39

ПОЛИСАХАРИДЫ	полиацетаты	Целлюлоза	
	эфиры целлюлозы	Простые эфиры	<p> $R = -CH_3; -C_2H_4OH; -CH_2COONa;$ $-OCOCH_3; -NO_2; \text{и др.}$ </p>
		Сложные эфиры	<p>Ацетат целлюлозы</p> <p>где $Ac = -COCH_3$</p>
			<p>Нитрат целлюлозы</p>
	сложные полиэфиры	Полиэтилен-терефталат	
		Полиарилаты	
		Полиамиды	
		Полипептиды	Натуральная шерсть, шелк

Поликонденсация



Полиприсоединение



Рис. 2.1. Условная схема реакций ступенчатой полимеризации

В этой реакции образования макромолекулы линейного полиамида в каждом акте взаимодействия мономеров выделяется одна молекула воды. Реакция идет ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы полимера.

Функциональной группой называют составную часть молекулы вещества (мономера), имеющую характерную реакционную способность и определяющую принадлежность мономера к тому или иному классу соединений.

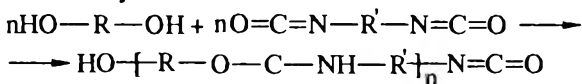
Под *реакционным центром* понимают наиболее активную часть молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. Реакционный центр, как правило, входит в состав функциональной группы. Так, в группах $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ реакционным центром является атом водорода, в группе $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ — атом азота, в группе $-\text{COOH}$ это может быть и атом водорода (в реакции нейтрализации) и атом кислорода, соединенный с атомом водорода (в реакциях этерификации). В хлорангидридах дикарбоновых кислот таким реакционным центром является атом хлора.

В зависимости от характера функциональной группы при реакции поликонденсации образуются различные межзвенные связи, имеющие иногда довольно сложное строение, и выделяются различные низкомолекулярные продукты (табл. 2.3).

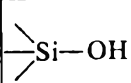
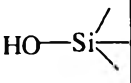
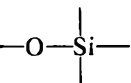
Функциональность мономера определяется числом реакционных центров в одной молекуле, при этом не учитываются заместители и даже реакционноспособные функциональные группы, не вступающие в данную реакцию образования макромолекул.

Следует всегда помнить, что понятие функциональности конкретно и должно рассматриваться только в отношении данного соединения и относительно именно той или иной определенной реакции. В зависимости от того, в какой именно реакции участвует данное вещество, оно может иметь различную функциональность. Например, фенол монофункционален (группа $-\text{OH}$) в реакциях ацилирования, а при взаимодействии с кетонами он же оказывается трехфункционален (три атома водорода в бензольном кольце).

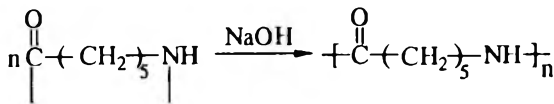
Без выделения низкомолекулярных продуктов образуются, например, полиуретаны из диолов и диизоцианатов, но также по ступенчатому механизму:



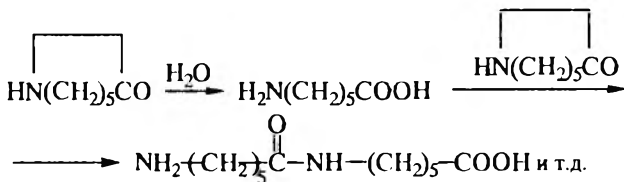
Характеристика продуктов поликонденсации

Функциональная группа		Низкомолекулярный продукт реакции	Межзвенная связь в полимере	Полимер
первая	вторая			
-OH	HO-	H ₂ O	-O-	Простой полиэфир
-OH	Cl-C≡	HCl	-O-	То же
-OH	HOOC-	H ₂ O	-OOC-	Сложный полиэфир
-OH	ROOC-	ROH	-OOC-	То же
-OH	ClCO-	HCl	-OOC-	"
-OH	O=C=N-	-	-OOCNH-	Полиуретан
-NH ₂	ClOCO-	HCl	-NHCOO-	"
-NH ₂	HOOC-	H ₂ O	-NHCO-	Полиамид
-NH ₂	ClOC-	HCl	-NHCO-	"
-COOH	O=C=N-	CO ₂	-OCNH-	"
		H ₂ O		Полисилоксан

или поли-ε-капролактам путем последовательного присоединения циклов капролактама к первичному центру:



В промышленности поли-ε-капролактам получают главным образом гидролитической полимеризацией ε-капролактама, протекающей под действием воды, кислот, солей и других соединений, вызывающих гидролиз лактамного цикла:



В качестве катализаторов применяют серную, фосфорную, бензойную, уксусную или адипиновую кислоты, гексаметиленадипинамид (так называемую соль АГ) и др. В ряде случаев катализаторы выполняют также роль регулятора молекулярной массы полимера.

Мономерами при ступенчатой полимеризации могут быть любые соединения, содержащие в молекулах не менее двух функциональных групп. Монофункциональные соединения образуют лишь низкомолекулярные продукты. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические высокомолекулярные соединения, из три- и тетрафункциональных соединений — полимеры разветвленного и пространственного (трехмерного) строения.

Реакция поликонденсации обратима, одновременно протекают два процесса: образование более высокомолекулярных соединений и их деструкция. Последняя происходит под влиянием низкомолекулярных продуктов, выделяющихся в ходе реакций или под влиянием исходных мономеров. Поэтому для получения полимеров более высокой молекулярной массы необходимо удалять из сферы реакции побочные низкомолекулярные продукты и соответствующим образом подбирать исходные мономеры, а также поддерживать в системе строго эквивалентное соотношение функциональных групп. Пример равновесной реакции — указанный выше синтез полиамида из диамина и двухосновной кислоты или из аминокислот. Выделяющийся низкомолекулярный продукт (вода) может реагировать с амидными группами полимера, и в результате гидролиза образуются исходные структуры или выделяются низкомолекулярные фрагменты макромолекул.

Вместе с тем ступенчатые процессы синтеза полимеров зачастую являются неравновесными реакциями, например, синтез фенолформальдегидных смол сетчатого строения. Выделяющаяся вода и формальдегид не могут вновь реагировать соответственно с простыми эфирными связями или метиленовыми группами между фенольными ядрами, и равновесие реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования сетчатого полимера. Кроме того, сама сетчатая структура полимера способствует сдвигу реакции вправо, так как система становится нерастворимой и неплавкой. Поэтому ее функциональные группы, даже в тех случаях, когда они могут реагировать с низкомолекулярными компонентами, недоступны для них, и обратная реакция практически не имеет места.

Реакция необратима также в том случае, когда выделяющийся низкомолекулярный компонент является газообразным продуктом, нерастворимым в реакционной массе.

Основные закономерности ступенчатых реакций синтеза полимеров существенно отличаются от закономерностей цепных реакций. Два важных фактора определяют размер и структуру образующихся макромолекул полимера: стехиометрия (если число компонентов больше одного) и степень завершенности реакции по расходу функциональных групп реагирующих компонентов.

Рост макромолекул при ступенчатой полимеризации может осуществляться за счет самых разнообразных химических реакций. Необходимо лишь, чтобы в результате взаимодействия функциональных групп возникала достаточно прочная химическая связь между несущими их фрагментами.

Макромолекула формируется в результате последовательных стадий взаимодействия функциональных групп друг с другом. Если такие группы содержатся в исходной композиции в эквимолекулярных соотношениях, то реакции их друг с другом будут продолжаться до полного исчерпания взаимодействующих групп. При этом на концах образующихся макромолекул всегда присутствуют функциональные свободные группы. Если в системе имеется избыток функциональных групп одной природы, то функциональные группы другой природы быстро израсходуются в реакциях и рост макромолекул прекратится. Это произойдет тем раньше и при том меньшем значении средней молекулярной массы конечного продукта, чем больше дефицит одних функциональных групп по сравнению с другими.

Таким образом, избыток функциональных групп одного из мономеров играет роль стопора реакции образования полимера и прерывает эту реакцию на стадии низкомолекулярных продуктов или олигомеров. Неполное исчерпание функциональных групп определяется также обратимостью (равновесностью) ступенчатой реакции, что особенно проявляется в реакции поликонденсации.

Зависимость степени полимеризации n , а следовательно, и молекулярной массы полимера от соотношения количеств мономеров при ступенчатой реакции двух мономеров с разными функциональными группами приведена на рис. 2.2.

Константы равновесия K для процесса ступенчатой полимеризации, протекающей без выделения и с выделением побочных продуктов, записываются соответственно следующим образом:

$$K = \frac{[X]}{[A][B]}; \quad K = \frac{[X][Z]}{[A][B]},$$

где $[X]$ — равновесная концентрация образовавшихся в результате поликонденсации связей; $[A]$ и $[B]$ — равновесные концентрации функциональных групп, не вступивших в реакцию; $[Z]$ — концентрация побочного продукта в реакционной системе.

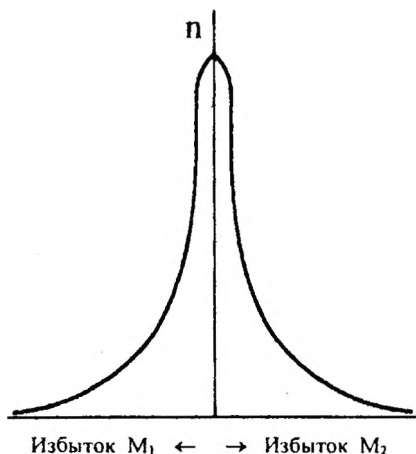


Рис. 2.2. Зависимость степени полимеризации n от соотношения мономеров в исходной смеси для ступенчатых реакций синтеза полимеров

см. в разд.2.7). Стадия образования функциональных групп сказывается только в том случае, если ее скорость меньше, чем скорость роста цепи. Это наблюдается тогда, когда в стадии роста цепи участвуют очень активные функциональные группы, например радикальной природы.

Говоря о кинетике поликонденсации необходимо отметить, что для нее характерно исчезновение мономера уже на сравнительно ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса полимера очень мала. Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе (при цепной полимеризации на всех стадиях наряду с высокомолекулярным полимером присутствует мономер).

При рассмотрении кинетики поликонденсации обычно пользу-

Во многих процессах поликонденсации стадии роста цепи предшествует образование в молекулах мономера реакционно-способных групп. Примером таких процессов является образование фенолформальдегидных и аминокформальдегидных полимерных продуктов. Так, при взаимодействии аминов с формальдегидом вначале образуются метилольные производные, которые, собственно, и участвуют в поликонденсации (подробно

ются понятием *глубина превращения* x , т.е. доля прореагировавших к данному моменту времени функциональных групп, в то время как при цепной полимеризации под глубиной превращения понимают долю прореагировавшего мономера. При количественном рассмотрении этого фактора обычно руководствуются так называемым принципом Флори: кинетика взаимодействия функциональных групп друг с другом не зависит от длины образующейся полимерной цепи, а определяется только концентрацией функциональных групп.

Кинетическое уравнение реакции поликонденсации мономеров, взятых в эквимольных количествах, позволяющее рассчитать изменение концентрации функциональных групп, имеет следующий вид:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2, \quad (2.2)$$

где k — константа скорости реакции.

После интегрирования и введения начальной концентрации функциональных групп $[A_0]$ и глубины превращения x получим

$$kt[A_0] = \frac{x}{1-x}. \quad (2.3)$$

Это уравнение справедливо для необратимых процессов, когда можно пренебречь обратной реакцией. Для ряда простейших случаев это уравнение можно преобразовать:

$$\bar{n} = k[A_0]t, \quad (2.4)$$

где \bar{n} — среднечисленная степень ступенчатой полимеризации (поликонденсации), т.е. среднее число повторяющихся звеньев в макромолекуле.

Из приведенного уравнения видно, что степень полимеризации, а следовательно, и длина макромолекулы в течение реакции непрерывно нарастает со временем. Эта закономерность в корне отлична от соответствующей закономерности цепной реакции синтеза полимеров, где время влияет лишь на степень превращения мономера в полимер, но не на его молекулярную массу.

Зависимость степени полимеризации от глубины ступенчатой реакции синтеза полимера представлена на рис. 2.3. Из рисунка видно, что полимер образуется лишь при очень больших глубинах реакции функциональных групп. Этим ступенчатые реакции также резко отличаются от цепных. Поэтому при ступенчатой и цепной полимеризации требуется разное время на получение высокомолекулярного продукта. Например, при поликонденсации размер молекулы увели-

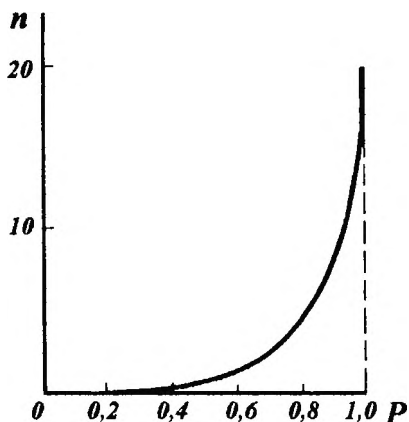


Рис. 2.3. Зависимость степени полимеризации (n) от глубины превращения функциональных групп (x).

Процессы ступенчатой полимеризации играют чрезвычайно важную роль в природе и технике. Поликонденсация и подобные ей процессы лежат в основе биосинтеза наиболее важных биополимеров — белков, нуклеиновых кислот, целлюлозы и т. п. Поликонденсацией в 1909 г. был получен первый промышленный синтетический полимер — фенолоформальдегидная смола. Поликонденсация широко используется в промышленности для получения полиэфиров (полиэтилентерефталата, поликарбонатов, алкидных смол), полиамидов, некоторых кремнийорганических полимеров, многих термореактивных смол на основе формальдегида. С 1965 — 70 гг. поликонденсацию применяют при производстве ряда новых, в том числе термостойких, полимеров (полиарилатов, ароматических полиамидов, полипирумеллитимидов, полифениленоксидов, полисульфонов и др.).

2.2. Основные технологические способы получения синтетических полимеров

В промышленном синтезе полимеров используют различные технические приемы, которые в значительной степени ответственны за формирование структуры и свойств полимеров. В зависимости от принятой технологии синтеза при неизменном механизме реакции (например свободнорадикальной полимеризации) могут существенно изменяться молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров, соотношение в макромолекуле звеньев

чивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономеров образуется димер, затем тример, тетрамер и т. д., которые реагируют друг с другом до полимера. Технически ценный полимер образуется на стадии очень высокой степени завершенности реакции (более 98 %). Следствием подобного механизма процесса ступенчатой полимеризации является высокая *полидисперсность* полимера или широкое *молекулярно-массовое распределение*.

различной структуры и их взаимное расположение. А это в свою очередь влияет на важнейшие свойства полимера (вязкость его растворов и расплавов, от которых зависят условия переработки полимера, прочность, плотность, твердость, эластичность), определяющие эксплуатационную пригодность полимера. От способа получения полимера существенно зависит наличие в нем примесей (инициаторов, стабилизаторов, ингибиторов и т. п.), которые значительно влияют не только на вышеуказанные свойства, но и на стойкость полимера к окислительным, тепловым и другим воздействиям.

Среди технических методов осуществления цепной полимеризации выделяют газовую полимеризацию, полимеризацию в массе жидкого и твердого мономера, полимеризацию мономера в растворе, эмульсии или суспензии. Ступенчатую полимеризацию обычно осуществляют в расплаве мономеров, а также в растворе на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворителей и в твердой фазе мономеров или олигомеров.

При *полимеризации в газовой фазе* мономер находится в газообразном состоянии (например, полимеризация этилена). Реакция происходит при низких или очень высоких давлениях. Соответственно получают полиэтилен низкого или высокого давления. Инициаторами процесса служат кислород или газообразные пероксиды.

Полимеризацию и поликонденсацию в блоке, массе (обычная полимеризация или поликонденсация) проводят в массе жидкого мономера (или мономеров). Если образующийся полимер растворим в мономере, то постепенно в ходе реакции вязкость среды увеличивается, и в результате образуется сплошной монолитный блок полимера. Если полимер нерастворим в мономере, он получается в виде порошка или пористого тела.

Механизм полимеризации в массе может быть различным и определяется природой возбудителя процесса и мономера. Полимеризацию в массе широко используют в промышленности по следующим причинам:

- высокая степень чистоты получаемых полимеров;
- отсутствие стадии обработки полимера с целью удаления полимеризационной среды;
- отсутствие стадии сушки продукта;
- наибольшие потенциальные возможности для интенсификации процесса (максимальная концентрация мономера позволяет получать полимер с заданной молекулярной массой при высоких тем-

- пературах и концентрациях инициатора процесса);
- возможность использования непрерывного режима работы оборудования;
- высокая экономичность процесса.

В то же время при полимеризации в массе ограничены возможности регулирования молекулярной структуры полимера путем модификации свойств реакционной среды. Значительную трудность представляет задача равномерного распределения инициатора полимеризации и других гетерогенных добавок. Плохой тепло- и массообмен в высоковязких средах хотя и может быть улучшен за счет использования неизотермических режимов и повышенных температур, не обеспечивает равномерных условий полимеризации во всем объеме реакционной массы. В связи с этим полимеризацию в массе обычно применяют в тех случаях, когда допустимы относительно широкие пределы молекулярно-массового распределения продуктов полимеризации.

Полимеризацию и поликонденсацию в растворе проводят в растворителе (главным образом органическом), в который вводят мономер, при этом возможны два варианта:

1 – в растворителе растворяется и мономер, и образующийся полимер. В результате получается раствор полимера — лак, поэтому и способ называется “лаковым”. Такой лак можно непосредственно использовать для получения покрытий или выделить полимер из раствора осаждением.

2 – мономер растворяется в растворителе, в котором нерастворим образующийся полимер. По мере образования полимер выпадает в осадок, который затем отделяют от жидкой фазы.

При проведении реакции в растворе образуются полимеры меньшей молекулярной массы, однако этот способ обладает рядом преимуществ по сравнению с блочным: получаемый полимер более однороден по молекулярной массе, так как интенсивное перемешивание существенно улучшает теплообмен, кроме того, он значительно легче отмывается от мономера.

При промышленной реализации важнейшее преимущество полимеризации в растворе — это легкость управления процессом, поскольку можно осуществлять тонкую регулировку температуры реакции и дозировки как мономера, так и всех иных добавок.

Температурный интервал процесса определяется областью, в которой мономер и растворитель существуют в жидком агрегатном со-

стоянии. Расширение температуры процесса за пределы этой области может достигаться увеличением давления.

Влияние природы растворителя на механизм процесса зависит от природы инициатора и мономера. Обычно выбирают растворители, химически инертные по отношению к мономеру, однако их физико-химические свойства могут в значительной степени влиять на кинетику процесса, молекулярно-массовое распределение и структуру получаемых полимеров.

В то же время разбавление мономера растворителем приводит к снижению скорости реакции и уменьшению молекулярной массы продукта (вследствие передачи цепи на растворитель и содержащиеся в нем примеси). К недостаткам процесса относится также необходимость дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию полимеризационной среды, промывку и сушку продукта. Поэтому при крупнотоннажном производстве и радикальном иницировании процесса способ экономически менее выгоден, чем полимеризация в массе и в дисперсных водных системах.

Эмульсионная полимеризация и поликонденсация протекают в эмульсии жидкого мономера, диспергированного в несмешивающейся с ним жидкости. Обычно в качестве дисперсионной среды применяют воду. Эмульсии термодинамически неустойчивы, поэтому в случае концентрированных эмульсий в систему вводят эмульгатор.

Эмульсии полимера в воде, полученные в результате эмульсионной полимеризации, называются *синтетическими латексами*.

В результате эмульгирования мономера в воде в присутствии поверхностно-активных веществ образуется гетерогенная коллоидная система с развитой межфазной поверхностью. В зависимости от типа эмульгатора, мономера, инициатора полимеризация в этой системе может протекать на границе раздела фаз мономер – вода, в мицеллах эмульгатора, содержащих мономер, а также иногда в истинном растворе мономера в воде.

Система в целом является многокомпонентной (рис. 2.4), что затрудняет выделение полимера в чистом виде. Поэтому используют различные приемы его отмывки. Однако применение воды в качестве среды реакции, легкость перемешивания реагентов, отвода теплоты полимеризации, возможность регулирования скорости реакции, структуры макромолекул и их молекулярной массы являются существенными преимуществами эмульсионной полимеризации. В настоящее время она является наиболее распространенным способом

цепной полимеризации по свободнорадикальному механизму.

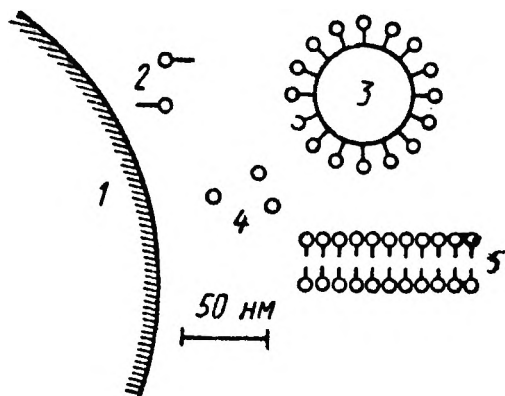


Рис. 2.4. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации (примерное содержание частиц в 1 см^3 указано в скобках):

1—капля мономера размером $10\text{--}1000 \text{ мкм}$ (10^{10}); 2—раствор эмульгатора (доли %); 3—полимерно-мономерная частица (10^{13}); 4—растворенный мономер (10^{18}); 5—мицелла эмульгатора с мономером (10^{18})

Характеристика отечественных латексов на основе синтетических полимеров, наиболее широко используемых в отделочном производстве текстильной и легкой промышленности, приведена в табл. 2.4.

Размер глобул (см. табл. 2.4) оказывает существенное влияние на вязкость латекса при высоком содержании в нем сухого вещества, а также на его стабильность (рис. 2.5). Последние тем выше, чем меньше размер глобул. Для определения размера глобул применяют методы нефелометрии и электронной микроскопии.

Концентрация синтетических латексов изменяется от 18 до 75 %. Ее определяют по сухому остатку навески латекса, высушенной при температуре $70\text{--}105^\circ\text{C}$ до постоянного значения массы, или по количеству полимера выделенного из навески латекса спиртом.

Вязкость синтетических латексов зависит не только от размера частиц, но и от способа получения, их концентрации, типа и количества эмульгатора. Снижают вязкость агломерацией глобул или добавлением небольших количеств электролита. Повышение вязкости достигается диализом с последующим концентрированием, введением загустителей и другими способами.

Свойства некоторых синтетических латексов

Тип полимеров в латексе при массовом соотношении	Тип эмульгатора	Средний диаметр глобул, мкм	pH	Сухой остаток, %	Марка латекса
Бутадиен-стирольные латексы					
Сополимеры бутадиена со стиролом 70:30	Натриевая соль синтетических жирных кислот	80	10	30	СКС-30 ШП
Бутадиен-нитрильные латексы					
Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом 60:40	Натриевая соль синтетических жирных кислот	60-80	8,5-9,5	40-42	СКН-40 П
Стирол-бутадиеновые латексы					
Сополимеры стирола с бутадиеном 65:35	Некаль	110	9,0	45	СКС-65 ГП
Хлоропреновые латексы					
Полихлоропрен	Анионоактивный	80-100	10,0-11,0	45-50	Наирит ЛНТ-1
		80	10,0	40-45	Наирит Л-7
Карбоксилатные латексы					
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом и метакриловой кислотой 60:40:3	Некаль + лейканол	60-100	4-5	40	СКН-40-1-ГП

Сополимер бутадиена с метакрило- вой кислотой 100:2	Некаль	100	8	18	СКД-1
Сополимер бутадиена со стиролом и с метакрило- вой кислотой 70:30	Некаль	80-100	7	20	СКС-30-1
<i>Поливинилхлоридные латексы</i>					
Поливинил- хлорид	Алкилсуль- фонат натрия	60-80	6,9	45	Латекс ПВХ
<i>Искусственные каучуки</i>					
Сополимер бутадиена с 2-метил- -5-винилпи- ридином 90:10	Мыло син- тетических жирных кислот	80	10- -11,2	26	ДМВП-Х
Сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена	Олеат калия	350	10,5	46	Латекс бу- тилкаучука
1,4-Цис-по- лиизопрен	Калиевая соль кислот канифоли	100-150	10,5	60	Латекс цис- полиизопрена

Важнейший критерий агрегативной стабильности латекса — степень насыщения поверхности глобул эмульгатором, от которой зависят заряд поверхности частиц латекса, степень гидратации адсорбционных оболочек глобул и структурно-механический барьер, обусловленный высокой прочностью коллоидных адсорбционных слоев эмульгатора. Толщина слоя гидратированного эмульгатора обычно составляет 2–15 мкм.

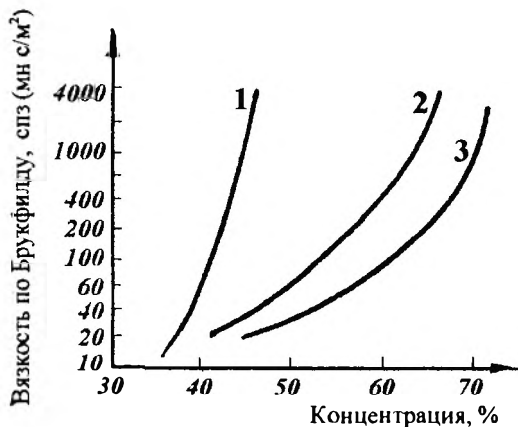


Рис. 2.5.
Зависимость вязкости
бутадиев-стирольного
латекса от его концен-
трации и диаметра
глобул, мкм:
1 — 60;
2 — 200;
3 — 250

Большинство синтетических латексов стабильно при $\text{pH} > 7$, т. е. в такой среде, в которой эмульгатор проявляет свои поверхностно-активные свойства. Латексы, стабилизированные эмульгаторами на основе сильных кислот (например, сульфоновых), стабильны и при $\text{pH} < 7$. Агрегативная устойчивость латекса существенно зависит и от свойств полимера. Так, при наличии в полимере достаточного количества полярных функциональных групп можно получить латексы, стабильные даже в отсутствие эмульгаторов (например латекс сополимера уксуснокислой соли 2-диметиламиноэтилметакрилата, винилацетата и бутилметакрилата). Наконец, агрегативная стабильность латекса связана также со сродством эмульгатора к полимеру.

Синтетические латексы могут утрачивать агрегативную стабильность при хранении в результате химических превращений полимера. Например, коагуляция хлоропренового каучука может быть обусловлена структурированием полимера вследствие отщепления хлора, а также действия кислорода. Введение активных антиоксидантов и уменьшение концентрации латекса способствуют повышению его стабильности.

Технологическая пригодность латексов оценивается также по их стойкости к механическим и химическим воздействиям и морозостойкости. Для определения механической стабильности, которая характеризует способность латекса не коагулировать под воздействием механических нагрузок (при перекачивании насосами, транспорти-

ровке и т. д.), обычно оценивают массу коагулюма, образовавшегося при испытании порции латекса в течение 5 мин в приборе Марона. В этом приборе латекс подвергают деформации сдвига, создаваемой металлическим ротором, вращающимся с частотой 1000 мин^{-1} и прижимаемым к дну стакана пружинами с усилием $1,1 \text{ МН/м}^2$.

Химическую стабильность синтетических латексов устанавливают по так называемому порогу коагуляции — критической концентрации электролита, вызывающей коагуляцию латекса. Морозостойкость синтетических латексов, выпускаемых промышленностью, как правило, недостаточно высока, поэтому их рекомендуют хранить при температуре выше 0°C .

Синтетические латексы широко используют в текстильной и легкой промышленности. Применение латексов для обработки текстильных материалов способствует улучшению их эксплуатационных свойств (прочности, эластичности, износостойкости), изменению водо- и газопроницаемости, повышению стойкости к действию агрессивных сред и т. п. Обработка латексом текстильных нитей и пряжи уменьшает их истирание при ткачестве, что позволяет в некоторых случаях использовать некрученые нити. При пропитке адгезивами на основе латекса нитей и тканей для шинного корда заметно повышается прочность его связи с резиной.

Различные композиции на основе латексов применяют при изготовлении прошивных ковров, ворсовых тканей, искусственного меха с целью закрепления ворса и лучшего сохранения формы изделий, а также при изготовлении дублированных текстильных полотен.

Коагуляцию латексов на текстильных материалах обычно проводят с помощью тепловых воздействий, способствующих образованию из коллоидных частиц латекса сплошной полимерной пленки, свойства которой можно широко изменять в нужном направлении.

Синтетические латексы широко используют для отделки натуральной кожи с поврежденной лицевой поверхностью, а также в качестве кожевенных лаков. При изготовлении искусственной кожи они служат грунтами, лаками, а также компонентами водных дисперсий измельченного кожевенного волокна, из которых формируют листы искусственной кожи.

Суспензионная или гранулярная полимеризация также основана на получении эмульсии мономера в воде, но при этом капли крупнее (от 0,1 до 5 мм). Эти капли эмульсии стабилизируются непосредственно с помощью полимерных стабилизаторов (обычно растворимых в во-

де), а инициаторами реакции служат органические пероксиды, растворяющиеся в каплях мономера, где и происходит полимеризация. В результате образуются крупные гранулы полимера в воде, которые оседают самопроизвольно без специальной коагуляции.

Многие мономеры способны полимеризоваться не только в жидкой фазе, но и в кристаллическом состоянии, при температуре ниже температуры плавления. Такую полимеризацию называют *твердофазной*.

Чаще всего ее инициируют, облучая кристаллы мономера рентгеновскими или γ -лучами, быстрыми электронами или другими частицами высокой энергии. Кристаллическая решетка мономера может влиять на скорость роста цепей, строение образующихся макромолекул и их упаковку.

При приближении температуры полимеризации к температуре плавления скорость полимеризации твердого мономера резко возрастает и часто оказывается больше скорости полимеризации того же мономера в жидкой фазе при существенно более высоких температурах. Полагают, что это обусловлено возникновением в кристаллах вблизи температуры плавления так называемых лабильных заготовок, т.е. коллективов мономерных молекул, обладающих достаточной подвижностью, но сохранивших упорядоченное взаимное расположение. Сочетание двух последних качеств способствует быстрому росту цепей в заготовках. В отдельных случаях кристаллы мономера при полимеризации непосредственно превращаются в пучки высокоориентированных полимерных волокон (например, кристаллический триоксан).

Реакции ступенчатого синтеза полимеров чаще всего осуществляют в расплаве мономеров при температурах выше 200°C ($200\text{--}400^{\circ}\text{C}$) в отсутствие растворителя или разбавителя. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс проводят вначале в токе инертного газа, а затем для удаления побочных продуктов реакции под вакуумом.

Поликонденсация в расплаве обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами проведения поликонденсации: обеспечивает возможность применения мономеров с пониженной реакционной способностью; сравнительной простотой технологии; высоким выходом полимера; высокой чистотой продукта; возможностью непосредственного использования полученного расплава полимера для формирования волокон и пленок.

К недостаткам метода относятся: повышенные требования к термической устойчивости мономеров, длительность процесса и высокие энергозатраты. Поликонденсация в расплаве — практически единственный промышленный способ крупнотоннажного синтеза алифатических полиамидов и полиэфиров (например, полиамида-6,6 и полиэтилентерефталата), используемых для производства полиамидных и полиэфирных волокон.

Канальная полимеризация может в определенной мере рассматриваться как вариант твердофазной радиационной полимеризации, используемый для синтеза стереорегулярных полимеров.

В основе одного из вариантов метода канальной полимеризации лежит полимеризация соединений включения, возникающих при смешении пересыщенного раствора мочевины или тиомочевины с мономером. В этих условиях образуются игольчатые кристаллы, длина которых достигает нескольких миллиметров. Оболочка кристалла, созданная молекулами мочевины или тиомочевины, имеет в сечении шестигранную форму. Во внутренней полости кристалла находятся молекулы мономера.

Строго определенное расположение атомов в канале создает благоприятные условия для одинакового пространственного расположения молекул мономера, образующих кристалл соединения включения. При низкой температуре Ван-дер-Ваальсовы силы, возникающие между стенками канала и включенными в него молекулами, столь велики, что удерживают в нем молекулы малых размеров и предотвращают вращение их атомов. Это дает возможность получать стереорегулярные полимеры при температуре от -78 до -50°C . Реакция протекает с высокой скоростью, достигает в ряде случаев степени превращения 55–60 %. Скорость ее не зависит от температуры, а величина молекулярной массы полимера определяется количеством молекул в канале кристалла. Канальной полимеризацией получены стереорегулярные полимеры 2,3-диметилбутадиена, 2,3-дихлорбутадиена, 1,3-циклогексадиена, винилиденхлорида, бутадиена, акрилонитрила, винилхлорида, акролеина.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы сущность и отличительные признаки реакций цепной полимеризации?
2. Каковы особенности структуры полимеров, получаемых цепной полимеризацией?
3. Сравните методы цепной и ступенчатой полимеризации. В чем основные преимущества и недостатки метода поликонденсации? Приведите примеры волокнообразующих полимеров, получаемых этим методом
4. Как можно регулировать структуру полимера (молекулярную массу, молекулярно–массовое распределение и пр.) при радикальной и ионной полимеризации?
5. Чем различается структура мономеров, используемых в реакциях цепной и ступенчатой полимеризации?
6. Охарактеризуйте основные технологические способы получения синтетических полимеров. Каким способом получают синтетические латексы и в каких целях их используют в текстильном отделочном производстве?
7. Какими приемами можно повысить и снизить агрегативную устойчивость синтетических латексов, а также повысить степень полимеризации полимерных макромолекул в латексных композициях?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Развитие химической промышленности в СССР. Т. 1. М., 1984. С. 108–137.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.–технол. вузов. М., 1988. С. 14–85.
3. Химический энциклопедический словарь. М., 1983. С. 462.
4. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т.2. С. 855–866.
5. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. –Гл. I–IX, XII.
6. Глубиш П.А. Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности. М., 1975. С. 3–55.
7. Переработка химических волокон и нитей //Под ред. В.Л. Маркова, Н.Ф. Сурниной – М., 1989. С. 8–9.

2.3. Важнейшие химические реакции полимеров

2.3.1. Принципы классификации реакций полимеров

Говоря о химических реакциях полимеров, следует сразу оговориться, что в данной главе речь пойдет не о всем многообразии химических превращений, которые могут претерпевать молекулы органических полимерных веществ, а только о таких реакциях, которые обусловлены спецификой их строения и в свою очередь определяют специфику поведения и свойств полимерных материалов.

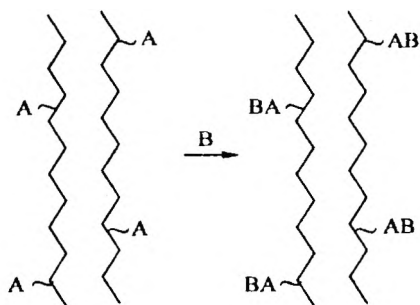
К числу таких реакций относят химические превращения, нацеленные на решение двух важнейших задач: *модификацию* свойств природных или промышленных полимеров и *стабилизацию* структуры полимеров путем предотвращения реакций, приводящих к деструкции полимерной молекулы, или иным нежелательным изменениям ее строения и свойств.

Совершенно очевидно, что задачи модификации и стабилизации могут тесно переплетаться, так как в результате модификации может существенно измениться стабильность полимерного материала и, наоборот, стабилизация полимера производится за счет модификации его структуры.

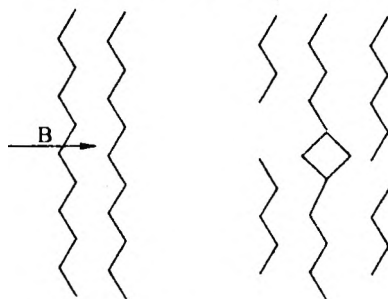
Возможны разные принципы классификации химических реакций в полимерах. Во-первых, по аналогии с реакциями в низкомолекулярных системах (присоединения, замещения, по функциональным группам и т.п.); во-вторых, в зависимости от молекулярной природы реагентов (полимер–низкомолекулярное вещество и т.п.); и, наконец, по характеру изменения химической структуры макромолекул в результате химических реакций, протекающих с их участием. Последняя классификация наиболее часто используется в химии высокомолекулярных соединений, так как представляется наиболее информативной с точки зрения состояния и свойств конечных продуктов реакции.

Согласно этой классификации различают *полимераналогичные*, *внутримолекулярные* и *межцепные (межмакромолекулярные)* реакции полимеров (рис. 2.6). Если при химической реакции происходит только изменение химического состава и природы функциональных групп в полимере без изменения исходной длины макромолекулы, то такие превращения называются *полимераналогичными*. Если в результате реакции изменяется длина исходной макромолекулы цепи (как правило в

Полимераналогичные превращения



Внутримолекулярные превращения



Межцепные взаимодействия

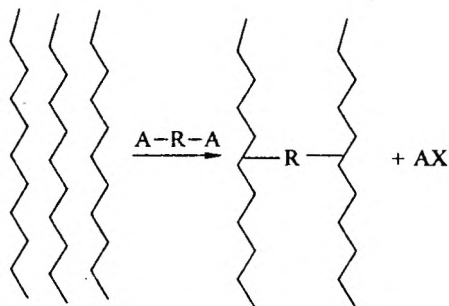


Рис. 2.6. Схема реакций полимеров

сторону уменьшения) или в цепи появляются циклические структуры, но сами макромолекулы остаются несвязанными друг с другом, то такие реакции называются *внутримолекулярными*. Если же исходные макромолекулы соединяются друг с другом химическими связями в результате реакций функциональных групп макромолекул друг с другом или взаимодействия полифункциональных низкомолекулярных реагентов с разными макромолекулами, то такие реакции называются *межмолекулярными (или межцепными)*. Они приводят к образованию полимеров сетчатой структуры, свойства которых существенно отличны от свойств аналогичных по природе полимеров с изолированными макромолекулами.

Согласно классификации, предложенной Н.А. Платэ с сотрудниками, с учетом специфики полимерного состояния веществ можно выделить следующие характерные реакции полимеров: 1) реакции, присущие только полимерному состоянию вещества: распад (деструкция) макромолекул на более мелкие образования вплоть до исходных молекул мономеров и межцепные реакции; 2) конфигурационные эффекты, связанные с изменением механизма или скорости химической реакции вследствие присутствия в макромолекуле звеньев иной пространственной конфигурации — “эффект соседа”; 3) конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы после того, как прошла химическая реакция; 4) концентрационные эффекты, вызывающие изменение скорости реакции вследствие изменения концентрации реагирующих групп около макромолекулы в растворе; 5) надмолекулярные эффекты, связанные с распадом или формированием новых надмолекулярных структур, способных изменить скорость реакции и структуру конечных продуктов.

2.3.2. Деструкция полимеров

Реакциями *деструкции* называются реакции разрыва химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентная или ионная) возможны три механизма деструкции полимеров: радикальный, ионный и ионно-радикальный. При наличии ковалентной связи между атомами главной цепи разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных радикалов, т.е. достаточно больших отрезков цепи, на концах которых имеется неспаренный электрон. Образовавшиеся макрорадикалы склонны вступать в различные химические реакции. Если реакция протекает в условиях, в которых мак-

норадикалы дезактивируются (например, в присутствии кислорода воздуха), то конечным продуктом деструкции будут полимеры того же химического строения, но более низкой молекулярной массы. В ряде случаев свободные макрорадикалы могут инициировать образование других радикалов в макромолекуле, что приводит к возникновению разветвленных или сетчатых полимеров с существенно отличными свойствами.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую и химическую деструкцию.

Физическую деструкцию подразделяют на термическую, механическую, фотохимическую и деструкцию под влиянием ионизирующих излучений. *Химическая деструкция* протекает под действием различных химических агентов.

В процессе переработки и при эксплуатации изделий из полимерных материалов последние подвергаются, как правило, нескольким видам воздействия одновременно и в этом случае протекают реакции деструкции различного типа. Например, часто полимер одновременно нагревается и обрабатывается различными химическими реагентами (термоокислительная деструкция и т.п.); свет катализирует реакции химической деструкции (фотоокислительная деструкция и т.д.).

В результате деструкции уменьшается молекулярная масса полимера, изменяется его строение, физические и механические свойства, полимер часто становится непригодным для практического использования. Вместе с тем нередко деструкцию полимеров используют для частичного уменьшения молекулярной массы, в результате чего облегчается их переработка и практическое применение. Так, в производстве препаратов из эфиров целлюлозы (лаков, эмалей, загустителей, шпигующих препаратов и т.д.) деструкции подвергается исходная целлюлоза, так как в противном случае образуются слишком вязкие полимерные системы; частичная деструкция каучука на вальцах облегчает его переработку.

Кроме того, деструкцию полимеров применяют для установления их химического строения, идентификации полимеров, для получения из полимеров природного происхождения ценных низкомолекулярных веществ (например, гидролитическая деструкция целлюлозы или крахмала в глюкозу).

Рассмотрим кратко важнейшие химические превращения волокнообразующих полимеров под действием различных факторов.

Действие высоких температур. Термостойкость волокнообразующих полимеров

При нагревании полимеры подвергаются различным химическим и физическим превращениям, сопровождающимся образованием газообразных и жидких продуктов, изменением окраски и т.д.

Химические реакции полимеров при повышенных температурах протекают с разрывом и без разрыва связей главной цепи макромолекулы. Так, например, полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат при нагревании деструктируют, а поливинилхлорид претерпевает химические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в главной цепи. При его нагревании отщепляются молекулы газообразного HCl и образуется либо линейный продукт с системой сопряженных связей (поливинилен) — $\dots\text{—CH=CH—CH=CH—}\dots$, либо нерастворимый продукт пространственного строения.

Стойкость полимеров к химическому разложению, происходящему под действием тепловой энергии, называется *термостойкостью* (термостабильностью, термоустойчивостью). Термостойкость следует отличать от *теплостойкости*, т.е. способности полимера не размягчаться при повышенных температурах, сохранять твердость, обуславливающую работоспособность изготовленных из них изделий. Поскольку при нагревании могут разрываться химические связи, то очень важным фактором, определяющим термостойкость полимера, является энергия связи между атомами в главной цепи.

Одной из наиболее устойчивых к термическим воздействиям является углерод–углеродная связь. Эта связь особенно устойчива в алмазе. Наличие атомов водорода в молекуле полимера сильно понижает энергию связи C—C , поэтому высокомолекулярные углеводороды и некоторые их производные обладают сравнительно невысокой термостойкостью и при нагревании легко деструктируют.

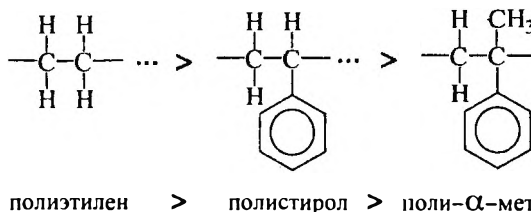
На прочность связи C—C влияет степень разветвленности полимеров и наличие заместителей в макромолекуле. У разветвленных полимеров связи C—C между боковыми цепями и главной цепью менее прочные, чем связи C—C в главной цепи. Поэтому разветвленные полимеры менее термостойки, чем неразветвленные. Изотактические полимеры более термостойки, чем атактические.

Большое влияние на термостойкость полимеров оказывают заместители. По мере увеличения их числа (например, метильных групп) в цепи энергия связи C—C уменьшается. Так, полиэтилен яв-

ляется более термостойким материалом по сравнению с полипропиленом и полиизобутиленом:



а полистирол более термостоек, чем поли- α -метилстирол:



Однако не все заместители снижают термостойкость полимера. При замещении атомов водорода на атомы фтора термостойкость полимера повышается. Например, политетрафторэтилен — термостойкий полимер, не разлагающийся до 400 °С. При более высоких температурах он разрушается до мономера.

При наличии кислорода в составе полимера (особенно в главной цепи) скорость термической деструкции резко увеличивается.

Обычно термостойкость оценивают по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера, по количеству и составу продуктов разложения и по кинетике процесса.

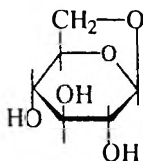
Ниже приведены показатели термостойкости некоторых карбоцепных полимеров по данным Мадорского и Страуса ($T_{1/2}$ — температура, при которой полимер теряет половину своей первоначальной массы в течение первых 30 мин нагревания):

	$T_{1/2}$ °С
полипропиленоксид (атактический)	295
полипропиленоксид (изотактический)	312
полиэтиленоксид	345
полипропилен	387
полиэтилен	404

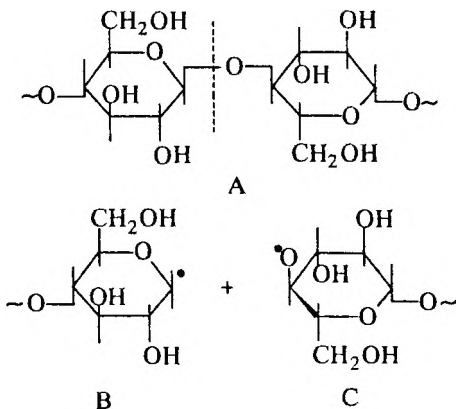
Наименее термостойкими карбоцепными полимерами являются полиизопрен, полиметилметакрилат, полиизобутилен. Более термостоек по

сравнению с этими соединениями полистирол и еще более полиэтилен. Одним из наиболее термостойких карбоцепных соединений является политетрафторэтилен. Поливинилхлорид и полиакрилонитрил являются нетермостойкими полимерами, однако продукты, получающиеся при их термической обработке, имеющие систему сопряженных связей, очень термостойки и огнестойки.

Многие гетероцепные ВМС, содержащие в цепи связи —C—O— (например, целлюлоза и ее эфиры), характеризуются невысокой термостойкостью. При чисто термическом воздействии на целлюлозу в условиях, в которых исключены иные процессы (окисление, гидролиз), происходят как собственно процесс термодеструкции, приводящий к снижению степени полимеризации целлюлозы, так и более сложные пиролизические процессы, протекающие по радикальному механизму. Одним из основных продуктов пиролизического разложения целлюлозы является левоглюкозан (1,6 ангидро- β -D-глюко-пираноза).

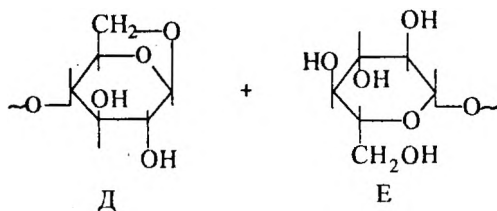


На первой стадии процесса под влиянием тепловой энергии происходит разрыв цепи макромолекулы целлюлозы:



Свободный радикал на конце цепи С быстро присоединяет протон, отрывая его от оксиметильной группы концевой звена цепи В. При

этом образуется стабильный фрагмент цепи Е и цепь Д, концевое звено которой в результате рекомбинации превращается в остаток левоглюкозана:



Во второй стадии процесса происходит отщепление концевого звена левоглюкозана, который на завершающей стадии процесса термически расщепляется с образованием различных продуктов распада. Согласно полученным данным в начальной стадии (до 10 мин) процесса термической деструкции хлопковой целлюлозы (при 305 °С в вакууме) происходит значительное снижение степени полимеризации (с 2800 до 200). При дальнейшем увеличении времени обработки до 300 мин степень полимеризации хлопковой целлюлозы практически не меняется, в то время как степень полимеризации гидратцеллюлозы (вискозное волокно) закономерно снижается.

На рис. 2.7 приведены данные о влиянии температуры пиролиза на количество летучих продуктов, образующихся при термическом распаде целлюлозы. Состав продуктов был исследован методом газожидкостной хроматографии. В начальной стадии термораспада целлюлозы образуется, как уже указывалось, левоглюкозан, который затем при дальнейшем повышении температуры распадается с образованием низкомолекулярных летучих продуктов, а также продуктов ароматизации и полимеризации. Поэтому в продуктах пиролиза при 375 °С левоглюкозан не обнаружен. При этих температурах было выявлено 37 различных летучих соединений, среди которых главное место занимают кислоты (молочная, уксусная, муравьиная), альдегиды, кетоны, вода, СО и СО₂. Важно отметить, что в продуктах пиролиза целлюлозы в указанном интервале температур на воздухе и в азоте обнаружены примерно одни и те же соединения, что свидетельствует о том, что при “сухом” прогреве волокнистых материалов на основе целлюлозы окислительные процессы имеют, по-видимому, второстепенное значение. Более важен при этом уровень подъема температуры.

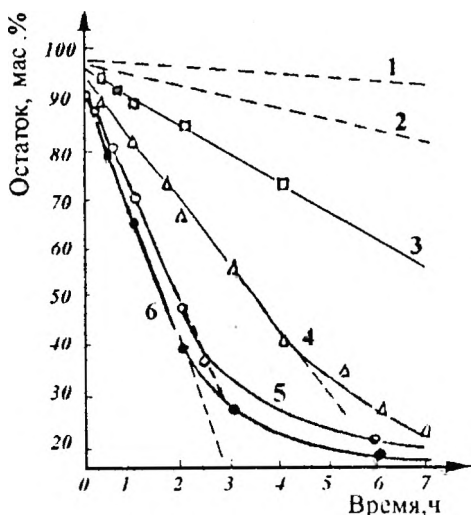


Рис. 2.7. Влияние температуры на пиролиз целлюлозы:

- 1 — 250 °C; 2 — 262 °C; 3 — 276 °C; 4 — 288 °C;
 5 — 298 °C (с предварительным нагревом);
 6 — 298 °C

боток, широко используемых в технологии производства тканей из целлюлозных материалов. В качестве примера на рис. 2.8 приведены графические зависимости, характеризующие влияние температуры и длительности высокотемпературного прогрева отбеленной хлопчатобумажной ткани на степень полимеризации целлюлозы волокна. Нетрудно видеть, что допустимый уровень деполимеризации, достигается лишь при очень кратковременной (1–5 мин) термообработке текстильного материала.

Синтетические гетероцепные волокнообразующие полимеры обладают значительно более высокой термостойкостью, чем природные. Так, волокна на основе полиэтилентерефталата после обработки горячим воздухом при 150 °C в течение 168 ч уменьшают прочность лишь на 30 %, а после сухого прогрева в течение 1000 ч — на 50 %, в то время как все другие волокна в этих условиях разрушаются полностью.

Кратковременный нагрев как природной, так и регенерированной целлюлозы при температурах до 250 °C не изменяет рентгенограммы целлюлозы, что свидетельствует об отсутствии структурных изменений. Изменения рентгенограмм происходят только после нагрева до 300 °C и выше, когда начинается интенсивный пиролиз целлюлозы.

Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе оптимальных параметров термических обра-

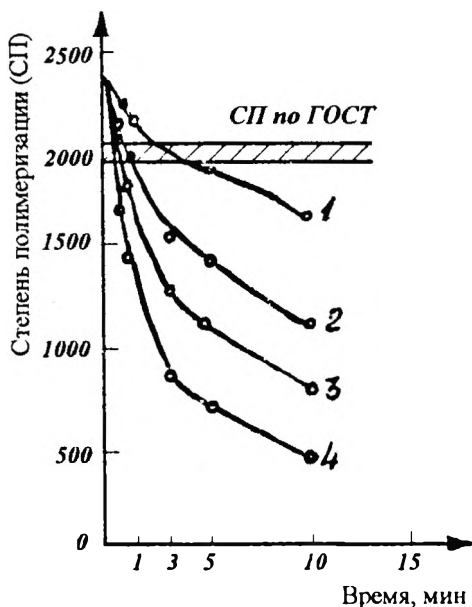


Рис. 2.8. Графические зависимости влияния температуры и длительности высокотемпературного сухого прогрева на степень полимеризации целлюлозного волокна:
1 — 190 °C; 2 — 210 °C; 3 — 230 °C; 4 — 250 °C

Сравнительные данные по снижению прочности синтетических волокон в зависимости от продолжительности и интенсивности прогрева приведены на рис. 2.9.

В чистом виде термическая деструкция полимеров встречается довольно редко. Гораздо чаще полимер подвергается совместному действию тепла и кислорода, то есть термоокислительной деструкции. Термоокислительная деструкция начинается обычно при более низкой температуре, чем термическая. Например, полипропилен после получасового пребывания в атмосфере кислорода при 120–130 °C непригоден для практического употребления, в отсутствие же кислорода он начинает разлагаться с заметной скоростью лишь при 280–300 °C. Это объясняется зарождением в полимере под действием кислорода свободных радикалов и развитием цепного процесса окисления. Первичными продуктами окисления являются гидроперекиси, при распаде

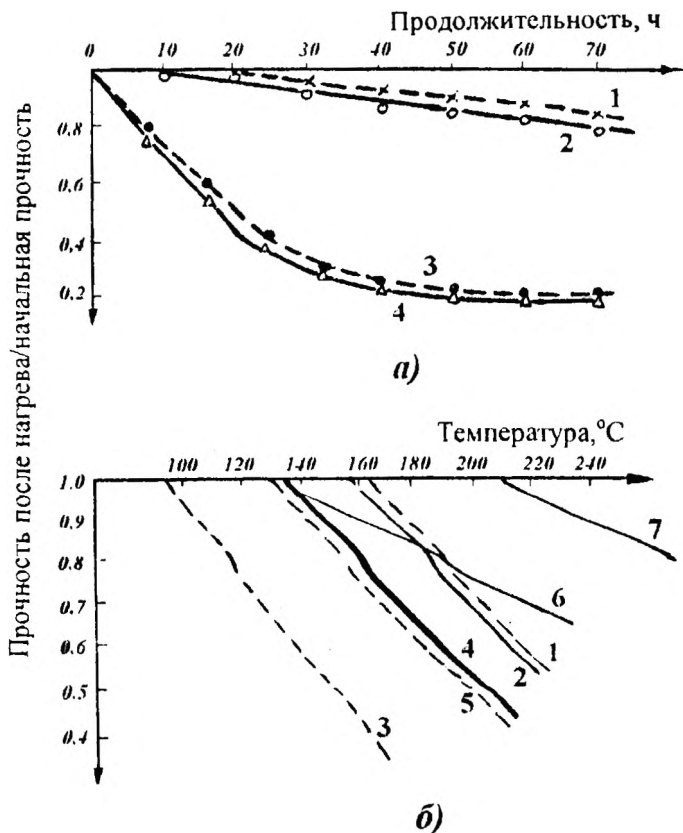


Рис. 2.9. Зависимость прочности синтетических волокон от продолжительности нагрева при 165°C (а) и температуры в течение 24 ч (б):

- 1 — нилон 6 стабилизированный; 2 — нилон 6,6 (тип 700); 3 — нилон 6;
 4 — полиакрилонитрильное волокно; 5 — нилон 6,6 (тип 300);
 6 — полизфирное волокно; 7 — тефлон

которых образуются свободные радикалы, вследствие чего термоокислительная деструкция становится автокаталитическим процессом. Кроме того, распад гидроперекисей — основной источник образования продуктов окисления. В процессе термоокислительной деструкции происходит быстрое уменьшение молекулярной массы поли-

мера и в нем накапливаются кислородсодержащие группы, которые существенно изменяют свойства полимера.

Механическая деструкция

Механическая деструкция — один из наиболее практически важных видов деструкции полимеров. Это разрыв цепи, протекающий в результате действия механических напряжений, которые возникают при переработке полимеров (вальцевание, измельчение, прессование, продавливание через фильеры и т.п.). Разрывы цепи макромолекул могут происходить также при замораживании водных растворов полимеров, при действии ультразвука, при течении по узким капиллярам и т.п.

Энергия связи $C-C$ в пересчете на механическую работу составляет $5,5 \cdot 10^{-19}$ Дж. Это ничтожно мало по сравнению с энергетическими затратами при самых мягких условиях механической переработки. Так как энергия, необходимая для перемещения макромолекул, превышает энергию химической связи, механические воздействия приводят к разрыву отдельных связей макромолекул, оказавшихся в зоне случайной концентрации механических напряжений. Когда механодеструкция осуществляется в инертной атмосфере, молекулярная масса полимера снижается до некоторого предельного значения. Минимальное предельное значение молекулярной массы определяется соотношением энергии химической связи в макромолекуле и энергии межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, большое влияние на характер процесса оказывает вид механического воздействия, размер прилагаемой нагрузки, температура и характер среды.

Так, при интенсивном механическом измельчении целлюлозы, крахмала, полистирола, полиизобутилена и других полимеров наблюдается значительное снижение молекулярной массы полимера, что существенно сказывается на деформационных свойствах и механической прочности полимерного материала.

Помимо разрыва основной цепи макромолекул при механическом воздействии могут разрываться и химические поперечные связи в сетчатых полимерных структурах. В этом случае механодеструкция приводит к образованию обрывков сетчатых структур, которые в отличие от исходного полимера могут растворяться в растворителях. На этом принципе основаны, в частности, методы регенерации резин с целью получения пластичного формуемого материала, который мо-

жет перерабатываться в новый полимерный материал. Этот прием все шире используется в настоящее время для переработки полимерных отходов с целью продления их срока жизни в новых полимерных изделиях.

Действие света и ионизирующих излучений

Фотохимической деструкцией называется процесс деструкции, происходящей под действием излучений. Степень деструкции зависит от длины волны (энергии квантов), интенсивности облучения, условий опыта и строения исследуемого полимера. При облучении некоторых полимеров УФ- светом при повышенных температурах происходит деполимеризация с выделением мономера. Этот процесс называется *фотоллизом*. При малой длине волны светового излучения кванты света могут вызвать отрыв боковых активных атомов или групп атомов от макромолекулы или разрыв цепи макромолекулы. В результате инициируются реакции деструкции, а также присоединения мономеров к макрорадикалам полимерных молекул. Обычно такие изменения вызываются излучением света с длинами волн 230–410 нм. В результате облучения светом может происходить и сшивание макромолекул.

Особенно чувствительны к действию светового излучения тонкие полимерные пленки и волокна, которые значительно быстрее разрушаются под действием света, чем более крупные монолитные конструкции той же полимерной природы. Увеличение интенсивности светового потока ускоряет реакции фотодеструкции, что проявляется в заметном сокращении срока службы волокнистых материалов при эксплуатации их в южных районах, где увеличена интенсивность световых потоков и ультрафиолетовых лучей.

Под действием ультрафиолетового облучения меняется окраска волокнообразующих полимеров (особенно природного происхождения), уменьшается их прочность и вязкость растворов (снижение СП), изменяются химические свойства. Например, улучшаются свойства целлюлозы как восстановителя, что свидетельствует об образовании альдегидных групп за счет гидролиза ее гликозидных связей. В присутствии атмосферного кислорода развиваются окислительные реакции, в результате чего усиливаются деполимеризационные процессы вплоть до выделения летучих продуктов (СО и СО₂). При этом вязкость растворов целлюлозы резко падает (рис. 2.10).

Радиационная деструкция — результат действия на полимерные материалы γ -излучений, α и β -частиц, нейтронов и др. Все эти частицы обладают энергией (9–10 эВ), значительно превышающей энергию химических связей (2,5–4 эВ). В результате действия на полимер радиоактивного излучения в нем могут разрываться любые связи. При разрыве связей C—C, C—H в полимере наряду с низкомолекулярными радикалами образуются и макрорадикалы, которые могут участвовать в различных реакциях деструкции и сшивания полимера.

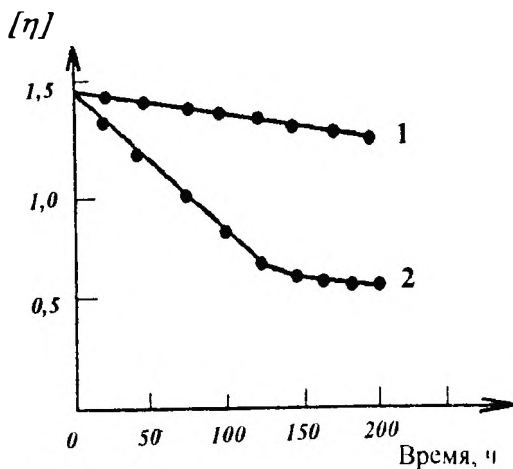


Рис. 2.10. Влияние времени облучения пленок ацетилцеллюлозы УФ-светом на характеристическую вязкость ее ацетоновых растворов в атмосфере азота (1) и воздуха (2)

Обычно реакции деструкции и сшивания полимера протекают одновременно, однако в зависимости от химического строения полимеров одна из них может резко преобладать. Деструкции подвергаются главным образом полимеры α -замещенных этиленовых углеводородов (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- α -метилстирол), галогенсодержащие полимеры (поливинилхлорид, политетрафторэтилен). Почти у всех этих полимеров

невысокие значения теплоты полимеризации, а при их пиролизе образуется большое количество мономера.

Полимеры же с высокой теплотой полимеризации, малым выходом мономера при пиролизе, не имеющие четвертичных атомов углерода в цепи, при действии излучений в основном сшиваются (полиэтилен, полистирол, полиметилакрилат и др.).

Из волокнообразующих полимеров деструкции под действием ионизирующих излучений подвергается целлюлоза и ее производные. Полиамиды и полиэфиры при облучении в основном сшиваются.

Деструкция целлюлозы протекает главным образом за счет разрыва 1,4-ацетальной связи; при этом образуются карбоксильные и карбонильные (преимущественно альдегидные) группы, количество которых по сравнению с исходной целлюлозой возрастает в десятки раз. Одновременно значительно снижается ее степень полимеризации, возрастает сорбционная активность (табл. 2.5).

При облучении как на воздухе, так и в среде инертного газа дозами выше 10^6 р значения интегральных теплот смачивания целлюлозы значительно увеличиваются, что свидетельствует об уменьшении интенсивности межмолекулярного взаимодействия и разрыхлении структуры целлюлозы.

Влажные целлюлозные волокна, особенно в присутствии кислорода воздуха, разрушаются наиболее быстро.

Таблица 2.5

Влияние поглощенной дозы γ -излучения
на структуру хлопковой целлюлозы

Доза излучения	СП целлюлозы	Сорбция J_2 , мг/г	Относительная кристалличес- ность, %
0	1700	45,0	100
10^6	600	49,6	99,1
$5 \cdot 10^6$	480	56,5	—
10^7	200	61,0	—
$5 \cdot 10^7$	50	67,5	98,7

Облученная целлюлоза и эфиры целлюлозы используются для получения привитых сополимеров (например с акрилонитрилом), так как свободные радикалы сохраняются в ней достаточно долго и после облучения.

Наличие свободных радикалов в полимерах при их радиоллизе оценивается методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Так, например, при облучении природной целлюлозы образуются сравнительно стабильные радикалы, и в спектре ЭПР появляются три пика (рис. 2.11). Такие спектры могут быть получены при отрыве —Н или —ОН от группы —CH₂ОН или при отрыве —Н от пятого атома углерода пиранового цикла.

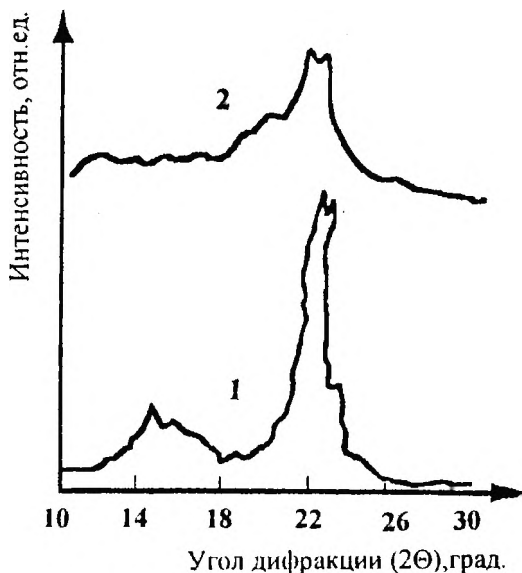


Рис. 2.11. ЭПР-спектры облученной природной (1) и гидратцеллюлозы (2)

Наличие долгоживущих радикалов приводит к дополнительному снижению молекулярной массы целлюлозы при ее длительном выдерживании после облучения, что необходимо учитывать при защите полимерных волокнистых материалов от радиационного старения, особенно тех, которые эксплуатируются в атомной промышленности и в космосе.

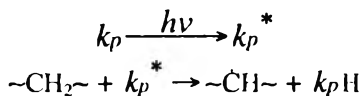
К числу актуальных проблем текстильной химии, имеющих огромное практическое значение, относится проблема фотодеструкции окрашенных волокнистых материалов и разработка эффективных методов их светостабилизации. Подтверждением тому является значительное количество работ, выполненных как у нас в стране, так и за рубежом, и обобщенных в ряде серьезных научных монографий.

В России целенаправленные систематические исследования светостойкости окрашенных текстильных изделий выполнены в Московской государственной текстильной академии им. А.Н. Косыгина под руководством профессора Кричевского Г.Е. совместно с Институтом химической физики АН РФ. На основании результатов этих исследований сделан вывод о том, что красители, используемые для крашения текстильных материалов, могут как ускорять, так и замедлять процессы фотодеструкции полимеров.

Сенсибилизирующая активность красителей и пигментов зависит от многочисленных факторов и, прежде всего, от их строения, физического состояния в полимерной среде, цветовых характеристик, концентрации, спектрального состава излучения, влажности и состава атмосферы, химического строения и физической структуры полимерного материала. Возможны различные варианты участия красителей в фотодеструкции полимеров: 1) усиление красителем собственного процесса фотодеструкции полимера; 2) возникновение независимого механизма фотодеструкции полимера под действием красителя. Ускоренную фотодеструкцию волокнообразующих полимерных материалов вызывают многочисленные классы и группы красителей и белые неорганические пигменты. Наиболее серьезные фотодеструктивные изменения возникают при использовании в качестве матирующего вещества полиамидных волокон диоксида титана, в целлюлозных и полиамидных волокнах — красителей на основе полициклохинонов и антрахинона.

Общим для антрахиноновых и полициклохиноновых кубовых красителей является то, что они способны ступенчато восстанавливаться до полухиноновой радикальной лейкоформы и далее — до гидрохиноновой формы. Обе эти формы красителя способны существовать в зависимости от рН среды в ионной (в щелочной среде) форме или в форме свободной лейкокислоты (в нейтральной и кислой средах). В присутствии кислорода обе формы достаточно легко вновь окисляются до исходной хиноновой формы. Высокая реакционная способность производных хинонов в окислительно-восстановительных реакциях наблюдается и при облучении этих соединений, причем в фотохимические превращения вовлекаются и молекулы окружающей среды, будь то жидкость или твердая полимерная матрица.

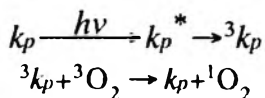
Существуют две точки зрения на механизм ускоренной фотодеструкции целлюлозных и полиамидных полимерных материалов в присутствии антрахиноновых и полициклохиноновых красителей. Согласно одной, в основе механизма сенсибилизации лежит первичный акт отрыва водорода от макромолекулы полимера возбужденным (квантом света) красителем, образование активного радикального центра на ней с последующим весьма вероятным локальным разрывом цепи:



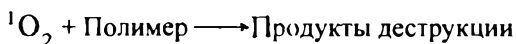
Краситель при этом переходит в восстановленную форму, которая затем кислородом воздуха может окисляться на волокне до исходного состояния. При этом образуется радикал HO_2^* , который может провоцировать окислительную деструкцию полимера.

Регенерация красителя в свою очередь способствует циклическому воспроизведению деструктивного процесса.

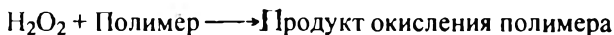
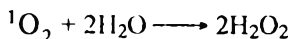
Согласно другой точки зрения, высказанной в более позднее время, краситель в возбужденном триплетном состоянии тушится в результате переноса энергии кислородом:



Образующийся синглетный кислород ${}^1\text{O}_2$ или сам разрушает полимер:



или образует с водой пероксид водорода, окисляющий полимер:



Существует достаточно много за и против обоих высказанных механизмов. Поэтому вероятно представить и смешанный механизм, в котором и отрыв водорода и образование синглетного кислорода будут играть определенную роль на разных стадиях процесса. При этом отрыв водорода и образование активных для дальнейших окислительных превращений макрорадикалов можно считать основной стадией процесса, а роль синглетного кислорода сведется к его участию в регенерации восстановленных форм до исходной хиноновой формы. Именно обратимость окислительно-восстановительных превращений антрахиноновых и полициклохиноновых красителей обеспечивает высокую устойчивость к действию света самих красителей и делает их активаторами процесса фотоокисления полимеров.

С учетом сказанного при крашении волокнистых материалов желательно использовать красители, которые не вызывают негативного влияния на процесс фотодеструкции волокнистого материала, а в идеальном случае являются светостабилизаторами полимеров. Ко-

личество таких красителей достаточно велико. И это не удивительно потому, что в структуре молекул красителей содержатся фрагменты УФ-абсорберов, тушителей возбужденных состояний и ингибиторов фотохимических реакций. Благодаря наличию сопряженных систем и донорно-акцепторных заместителей ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$; $=\text{C}=\text{O}$ и др.), включенных в хромофорную систему, органические красители отличаются интенсивным поглощением не только в видимой, но и в УФ-области спектра. Те же элементы структуры красителей обуславливают способность молекул красителей переходить при возбуждении на низкие энергетические уровни, т.е. делают красители потенциально эффективными акцепторами энергии возбуждения от окисляющих их фотовозбужденных молекул полимерного материала. Наличие же в молекулах красителей высокореакционных групп, способных окисляться, восстанавливаться, взаимодействовать с радикалами, не исключает возможность замыкания на них цепных реакций фотохимической деструкции волокна.

Практическое значение проблема светостабилизации полимеров с помощью красителей имеет для тех волокнистых материалов, которые обладают меньшей светостойкостью, чем светостойкость использованных для их колорирования красителей. К их числу относятся, например, полиамидные волокна.

В работах МГТА изучено светостабилизирующее действие 50 дисперсных красителей (моноazo-, дисazo-, антрахиноновые, нитродифениламиновые) по отношению к капроновой ткани, инсолированной в естественных условиях летнего периода в Москве. Результаты по оценке потерь прочности ткани на разрыв после месячной инсоляции, представленные на рис. 2.12, свидетельствуют о высокой эффективности светозащитного действия дисперсных красителей массового ассортимента. Хотя по имеющимся в настоящее время экспериментальным результатам трудно сделать однозначные выводы в отношении априорного выбора хромофорных структур, обладающих свойствами светостабилизаторов, можно полагать, что выгоднее использовать красители, включающие в состав молекулы большее число сопряженных ароматических колец (ср. "а, б, в" с "г" рис. 2.12).

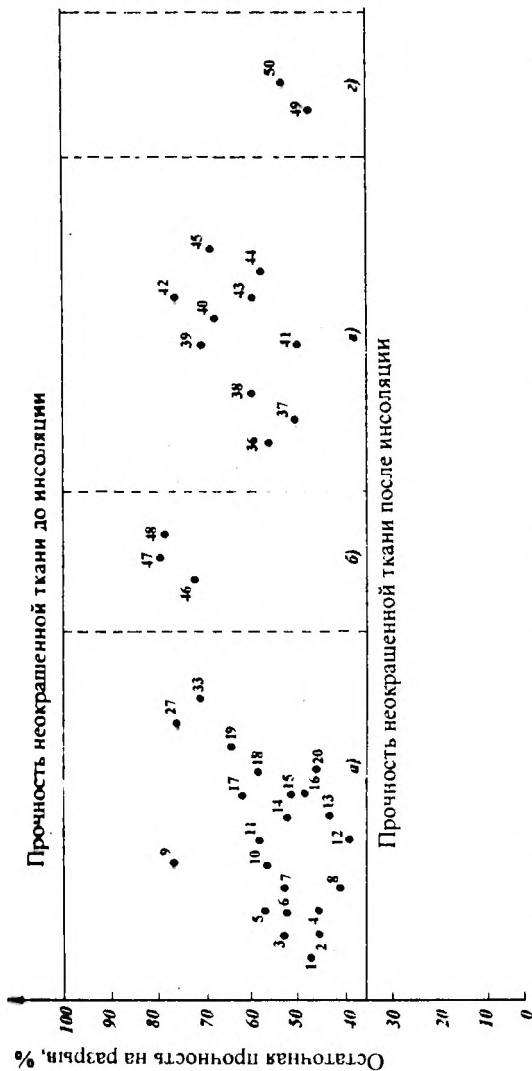
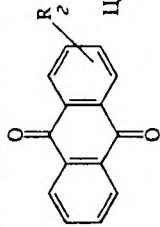


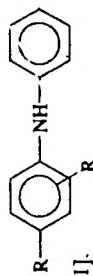
Рис. 2.12. Влияние красителей на устойчивость полиамидной ткани к солнечной инсоляции:

а — ткань окрашена монозокрасителями общей формулы $\text{—C}_2\text{H}_4\text{OH}$ и др., где $\text{—R} = \text{H}; \text{—CH}_3; \text{—R}' = \text{—CORh}$;
 б — ткань окрашена diaзокрасителями общей формулы: —CORh

с — ткань окрашена антрахиноновыми красителями: —CORh



новыми красителями:



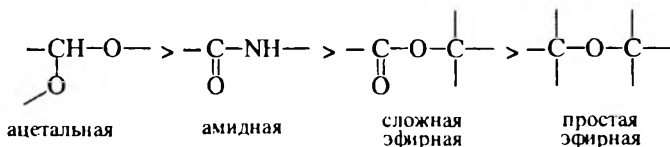
Цифры на рисунке соответствуют красителям в работе [11].

Химическая деструкция полимеров

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов и агрессивных сред (вода, кислоты, амины, спирты, кислород воздуха и пр.). Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция и деструкция под действием протонсодержащих веществ (гидролиз, ацидолиз, аминолиз и т.д.).

Гидролиз — деструкция, протекающая под действием воды (и водных растворов кислот и солей) и сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связей.

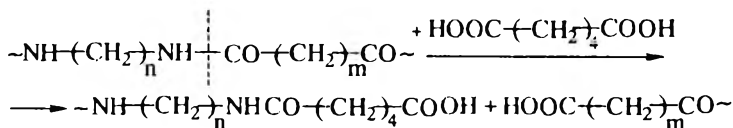
Из гетероцепных полимеров наиболее чувствительны к гидролизу соединения, которые содержат ацетальные, амидные и эфирные связи. По степени подверженности гидролизу эти связи располагаются в ряд:



Следовательно, легче всего гидролизуются целлюлоза, ее производные и белки.

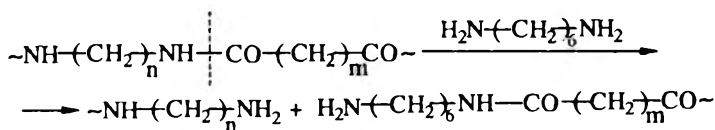
Помимо природы гетеросвязи большое значение имеет и гидролизующий агент. Так, целлюлоза в отсутствие кислорода практически не гидролизуются в растворах щелочей, тогда как разбавленные кислоты довольно агрессивны по отношению к ацетальной связи. Наиболее сильными гидролизующими агентами являются серная, соляная, фтористоводородная кислоты, которые гидролизуют целлюлозу до глюкозы.

Ацидолиз — деструкция под действием карбоновых кислот, приводящая к образованию более низкомолекулярных продуктов, например:



Аминолиз — деструкция, протекающая под действием аминов.

Примером может служить взаимодействие полиамидов при нагревании с гексаметилендиаминном:



Эти реакции протекают по случайному закону и приводят к беспорядочному расщеплению макромолекул полимеров и ухудшению их свойств. Если предположить, что все связи, способные к гидролитическому расщеплению, одинаково реакционноспособны, то степень деструкции (α) полимера можно выразить зависимостью:

$$\alpha = P / (N_0 - 1), \quad (2.5)$$

где P — число разорвавшихся при гидролизе связей за время t ;

N_0 — число элементарных звеньев в исходной молекуле полимера;

$(N_0 - 1)$ — число связей в исходной макромолекуле, способных к расщеплению.

Изменение α во времени (t) выражается как

$$\alpha = 1 - e^{-kt}, \quad (2.6)$$

где k — константа скорости молекулярной реакции расщепления.

Отсюда
$$P = (N_0 - 1)(1 - e^{-kt}). \quad (2.7)$$

Длина полимерной цепи (N_t) в момент времени t равна

$$N_t = N_0 / (P + 1) \quad (2.8)$$

Если степень деструкции невелика, т.е. значение N_t достаточно велико по сравнению с N_0 , то можно получить довольно простую зависимость для выражения скорости процесса гидролитической деструкции:

$$\left(\frac{1}{N_t} \right) - \left(\frac{1}{N_0} \right) = kt.$$

Величины $\left(\frac{1}{N_0} \right)$ и $\left(\frac{1}{N_t} \right)$ пропорциональны соответственно начальной концентрации концевых групп (n_0) и мгновенной их концен-

трации (n_t) ко времени t . Тогда $n_t - n_0 = k't$. То есть скорость деструкции полимера можно характеризовать разностью между текущей и начальной концентрацией концевых групп в полимере в единицу времени. Согласно последнему уравнению и в полном соответствии с экспериментальными результатами (см. рис. 2.13) концентрация концевых групп в процессе гидролитической деструкции линейно нарастает во времени. Поскольку волокнообразующие полимеры имеют линейное

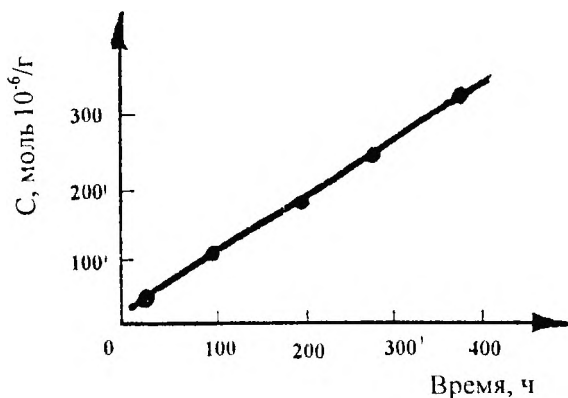


Рис. 2.13. Гидролиз волокон из ПЭТФ в соляной кислоте при температуре 70°C

(C — концентрация концевых групп, $\text{моль} \cdot 10^{-6} / \text{г}$ полимера)

строение цепей, то длина цепи (или молекулярная масса) и концентрация концевых групп однозначно связаны с вязкостью растворов полимеров и, таким образом, степень гидролитической деструкции может быть легко оценена по изменению характеристической вязкости растворов. Именно этот способ заложен в основу государственных стандартов оценки степени деструкции волокнистых материалов в технологических процессах химического облагораживания тканей на текстильных отделочных предприятиях. Сравнительная характеристика волокнистых материалов по их гидролитической устойчивости к агрессивным средам, наиболее широко применяемым в текстильном отделочном производстве, представлена в табл. 2.6.

Таблица 2.6

**Характеристика устойчивости текстильных волокон
к кислотному и щелочному гидролизу**

Волокно	Устойчивость к кислотному гидролизу				Устойчивость к щелочному гидролизу			
	Кислота	Концентрация, %	T, °C	Характер изменения волокна	Щелочь	Концентрация, %	T, °C	Характер изменения волокна
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Полиамидное	H ₂ SO ₄	5	20–60	Без изменений	NaOH	Любая	20	Без изменений
		0,5	80	Потеря прочности 56 %, удлинение 12 %		"	> 60	Отчетливое разрушение волокна, максимальное при концентрации 10–20 %
		5	80	Потеря прочности 100 %		"		
		Концентрированная	20	Полное растворение				
	HNO ₃	2	20	Без изменений	Растворы Na ₂ CO ₃	10–30	До 90	Без изменений
		5	20	Потеря прочности 10 %				
		20	20	Усадка, затем растворение				
		1	80	Потеря прочности 2–6 %				
					Щелочные растворы солей меди	Гальваническая ванна	20–80	Устойчиво
					Растворы аммиака	До 25	20	Без изменений

Продолжение табл. 2.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Поли-амидное	H_3PO_4	10	60	Разруше-ние				
		50	40	Раство-рение				
Поли-эфирное	H_2SO_4	До 70	До 40	Без изме-нений	NaOH	4	100	Потеря массы 20 % за 60 мин обработки
		50	100	Потеря прочности 50 %				
	HNO_3	До 10	До 40	Без изме-нений		15	100	Потеря Массы 60 %
	H_3PO_4	Концен-триро-ванная	80	То же				
	HCl	До 30	До 40	"	Раст-воры Na_2CO_3	5	100	Потеря Прочнос-ти менее 5 %
		20	100	Потеря прочности 100 %	Раст-воры амми-ака	6,3	50	Потеря прочности менее 3 %
	Плави-ковая	Концен-триро-ванная	25	Без изме-нений		63	50	Потеря прочности 40 %
	Уксус-ная	"	80	Потеря прочности менее 6 %				
Полиак-рилонит-рильное	H_2SO_4	65*	20		NaOH	10*	20	
		30*	100		Раст-воры Na_2CO_3 и NH_3	Концен-триро-ванная	20-100	Разрушается при очень длительном воздействии
	HCl	Концен-триро-ванная	20-100	Разруше-ние во-локна				
Хлопко-вое	Любая	0,5-6	20-100	Разруша-ется в го-рячих раз-бавленных и концен-трирован-ных раст-ворах	NaOH	15-30	20-100	Набухает, но не раз-рушается
					Раст-воры Na_2CO_3 и NH_3	Любая	20-100	Без изме-нений

Шер- стяное	H ₂ SO ₄ *	Конден- триро- ванная	80	Разруше- ние во- локна	NaOH	Любая	20– 100	Усаживает- ся, свойла- чивается, разрушается
----------------	----------------------------------	-----------------------------	----	------------------------------	------	-------	------------	---

*Максимально допустимая концентрация растворов.

**Шерстяное волокно устойчиво к действию остальных кислот.

При анализе данных, приведенных в табл. 2.6, необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что процесс гидролиза в значительной степени зависит от степени упорядоченности макромолекул полимера. Чем меньше эта упорядоченность, тем более доступны участки макромолекул в неупорядоченных областях атаке гидролизующих агентов. Скорость гидролиза волокон и пленок из синтетических полиэфиров и полиамидов существенно возрастает с уменьшением их толщины. Так, скорость гидролиза ПЭТФ–пленок возрастает примерно вдвое при уменьшении толщины в 20 раз.

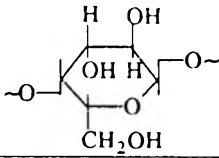
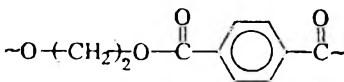
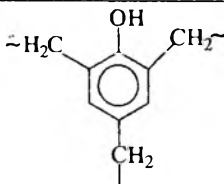
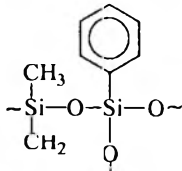
Окислительная деструкция волокнистых материалов обусловлена протеканием реакций химического взаимодействия макромолекул полимера с кислородом.

Стойкость полимера к действию *окислителей* зависит от его строения и прежде всего от наличия легкоокисляющихся групп и связей в макромолекуле. Из карбоцепных ВМС больше склонны к окислению ненасыщенные полимерные углеводороды, например, натуральный и бутадиеновый каучук, окислительная деструкция которых протекает интенсивно на свету и при нагревании. Энергичным окисляющим агентом является озон. Карбоцепные насыщенные полимеры (полиэтилен, полистирол и др.) более стойки к окислению. Так, при комнатной температуре эти полимеры практически не окисляются кислородом воздуха, они могут деструктировать только при нагревании.

При введении в полимер хлора и фтора в качестве заместителей стойкость его к окислению повышается. Наиболее стоек к действию окислителей ПТФЭ.

Из гетероцепных полимеров в наибольшей степени подвержены окислительной деструкции соединения, имеющие ацетильные связи (например, целлюлоза деструктирует даже под действием кислорода воздуха (табл. 2.7).

Стойкость полимеров к термоокислительной деструкции

Название полимера	Химическая формула повторяющегося звена	Потери массы (% от исходного) за 34 ч при 350 ⁰ С на воздухе
Целлюлоза		100
Полиамид	$\sim \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5\text{NH}\sim$	94,3
Полиэтилентерфталат		91,2
Полиакрилонитрил	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$	72,0
Фенолформальдегидная смола		68,0
Полидиметилфенил-силоксан		22,8
Политетрафторэтилен (тефлон)	$\sim \underset{\text{F}}{\text{C}}-\underset{\text{F}}{\text{C}}\sim$	2,1

Сам процесс окисления может ускоряться и активнее развиваться под влиянием многих факторов: теплового воздействия (термоокислительное старение), солнечного света и ионизирующих излучений (световое и радиационное старение), солей металлов переменной валентности (“отравление” полимеров примесями этих солей), механических воздействий (утомление полимеров).

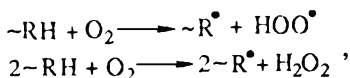
В реальных условиях изделия из полимеров испытывают зачастую совместное действие многих из перечисленных факторов (см. выше термоокислительная деструкция), в результате чего эффективность процесса окислительной деструкции заметно возрастает.

Процессы окислительной деструкции полимеров очень сложны по химической природе. Поэтому теоретические исследования выполнены в основном на модельных низкомолекулярных соединениях и составляют предмет специальных знаний, требующих серьезной научной подготовки. В основе этих представлений лежит теория цепных химических реакций академика Семёнова Н.Н. В разработку эффективных мер защиты полимеров от окислительного старения внесли большой вклад труды ученых — Н.М. Эмануэля, А.Н. Баха, М.Б. Неймана, А.С. Кузьминского и др.

Фундаментальные исследования в области окислительной деструкции волоконобразующих полимеров под влиянием кислорода воздуха, гидроперекисей и иных промышленно-применяемых окислителей выполнены З.А. Роговиным, В.Е. Гулем и Е.Д. Каверзневой, Ю.С. Липатовым и др.

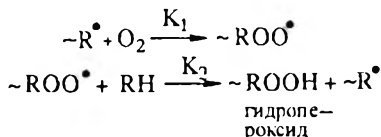
Обобщая полученные научные результаты можно с высокой степенью достоверности процесс термоокислительной деструкции полимеров представить схемой цепных реакций с вырожденными разветвлениями:

1 стадия. Образование свободных радикалов, зарождение цепных реакций и возбуждение полимерной цепи:

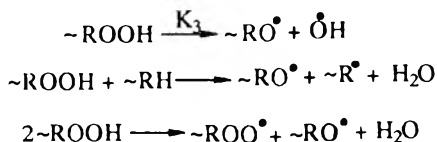


где $\sim\text{RH}$ – молекула полимера с наличием в ней атома водорода, энергия связи которого с атомом углерода по какой-либо причине снижена.

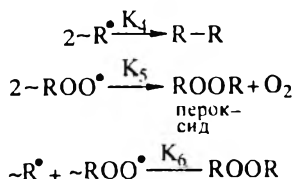
2 стадия. Развитие цепных реакций с участием полимерных макрорадикалов и стабильных макромолекул полимера:



3 стадия. Вырожденное разветвление реакционной цепи:



4 стадия. Обрыв цепных реакций за счет рекомбинации макрорадикалов:



Образование различных функциональных групп в полимерах при окислении, в частности гидропероксидных, подтверждается исследованием ИК-спектров окисляемых полимеров. Скорость распада полимерных гидропероксидов зависит от структуры полимеров, условий реакции окисления и осложняется надмолекулярными эффектами, связанными с заторможенной диффузией молекул кислорода в конденсированной фазе полимера.

Безусловно, приведенная выше схема термоокислительной деструкции не исчерпывает всего многообразия протекающих реакций. Практически на всех стадиях процесса дополнительное количество свободных радикалов может образовываться при действии света, излучений высоких энергий, механических напряжений, и тогда процесс облегчается, так как полимерные радикалы легко реагируют с молекулярным кислородом. А это в свою очередь приводит к образованию дополнительного количества радикалов, развивающих цепь окислительных реакций.

Рассмотрим некоторые примеры протекания реакций окисления волокнообразующих полимеров.

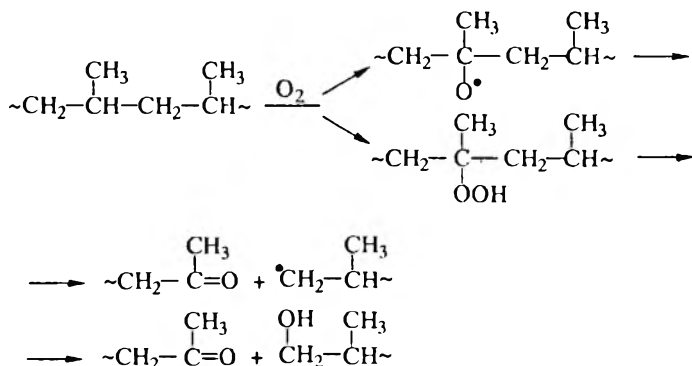
Отрыв водорода от молекулярных цепей полимеров может происходить в тех участках их структуры, которые содержат ослабленные $\equiv\text{C}-\text{H}$ связи, например, CH_2- группа в α -положении к двойной связи диеновых эластомеров, третичный водород в полистироле $\sim\text{CH}\sim$ или пропилене $\sim\text{CH}\sim$ и др.



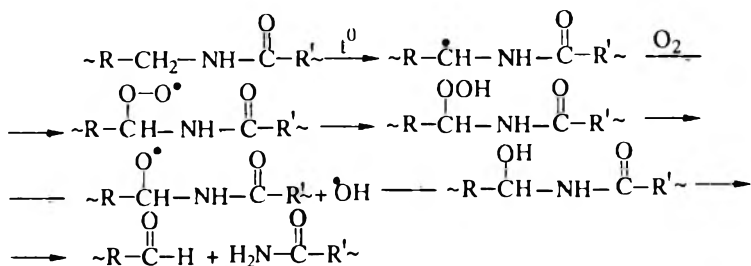
По месту отрыва водорода возможно присоединение кислорода, что

может привести к сшивке макромолекулярных цепей. Так, некоторые каучуки сшиваются путем термоокислительного воздействия, что используется для их вулканизации. Однако в большинстве случаев по месту отрыва водорода происходит разрыв полимерной цепи, который сопровождается снижением прочностных свойств волокнистого материала.

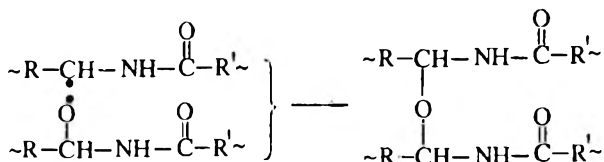
При окислении полипропилена деструкция макромолекул протекает следующим образом:



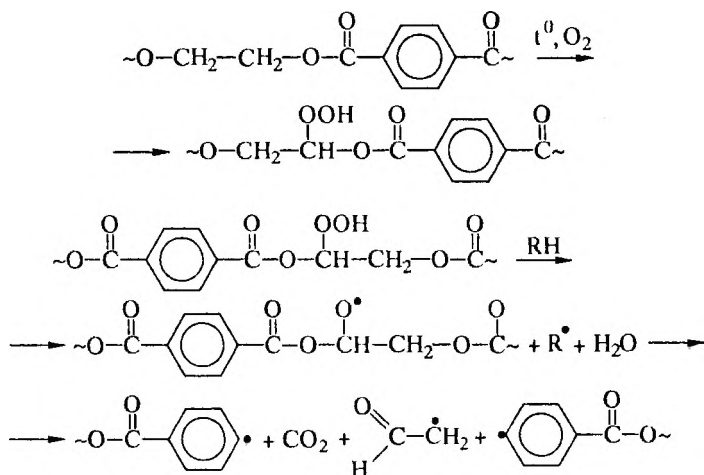
Процесс окисления полиамидов начинается с отрыва водорода в α -положении к NH -группе:



При рекомбинации макрорадикалов могут образовываться поперечные химические связи между макромолекулами полиамида:



Аналогичным образом протекает реакция термоокислительной деструкции синтетических полиэфиров. В частности, процесс термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата при температурах 170–220 °С идет через образование оксидов и пероксидов у метиленовых групп, после распада которых макромолекула полиэтилентерефталата деструктирует:



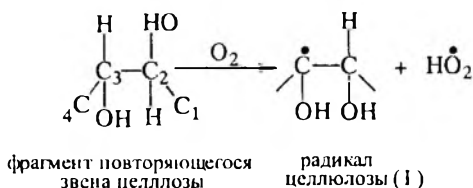
Окислительная деструкция является очень характерным процессом для макромолекулы целлюлозы. Это связано с достаточно высокой реакционной способностью ее спиртовых групп в реакциях окисления, а также, как уже неоднократно отмечалось выше, относительно низкой устойчивостью β-глюкозидной связи. Не касаясь механизма действия окислителей, широко используемых в производственных процессах, для целенаправленного облагораживания целлюлозы (отбеливание, производство искусственных волокон и низкомолекулярных продуктов на основе эфиров целлюлозы и т.п.) кратко остановимся лишь на анализе причин, обуславливающих окислительную деструкцию целлюлозы.

В процессе эксплуатации тканей из целлюлозных волокон прогрессирующее окисление целлюлозы, активируемое действием света и солнечной радиации приводит к постепенному разрушению волокнистого материала. В основе этого процесса лежат общие закономерности старения полимеров, которые будут разобраны ниже.

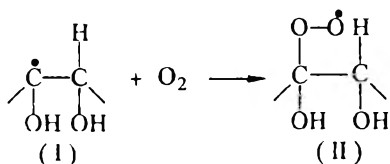
Наибольший практический интерес для текстильной химии представляет познание окислительной деполимеризации целлюлозы, вызванной присутствием кислорода воздуха в технологических растворах отделочного производства.

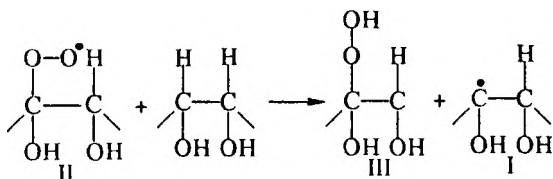
Из практики щелочной отварки целлюлозы хорошо известно, что природная целлюлоза в отсутствие кислорода практически не разрушается при действии растворов гидроксидов щелочных металлов. В реальных же условиях горячих щелочных обработок хлопчатобумажных тканей невозможно избежать присутствия небольших количеств кислорода воздуха, который в значительной степени активизирует протекание процессов деполимеризации целлюлозы (при поглощении 1–2 атомов кислорода на 100 элементарных звеньев целлюлозы СП снижается вдвое). Безусловно, процессы, протекающие при совместном действии кислорода, воды, щелочи и повышенной температуры, из-за сложности и многообразия происходящих при этом реакций чрезвычайно трудны для научного осмысления.

Обоснованно полагая, что в основе окислительной деструкции щелочной целлюлозы лежат радикально-цепные процессы, можно представить следующую условную схему протекающих реакций:

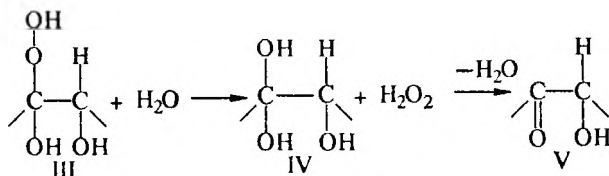


Кислород отрывает атом водорода при углеродном атоме в положении 2 или 3, образуя радикал целлюлозы (I), который при взаимодействии с кислородом образует перекисный радикал целлюлозы (II). Последний может реагировать с невозбужденными молекулами с образованием гидроперекиси целлюлозы (III), поставляя при этом новую порцию радикалов целлюлозы (I).

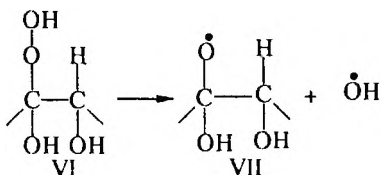




Цепь реакций продолжается: гидроперекись целлюлозы может гидролизироваться с образованием соединения (IV), которое с потерей молекулы воды трансформируется в соединение (V), содержащее кетогруппу:

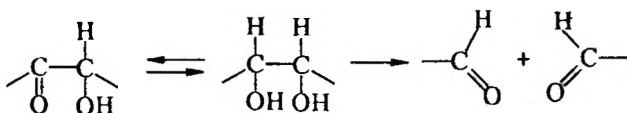


Гидроперекись целлюлозы может также разлагаться с разрывом связи —O—O— , в результате чего образуются новые макрорадикалы целлюлозы и радикалы гидроксила:

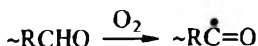


Свободные радикалы гидроксила могут взаимодействовать друг с другом и образовывать перекись водорода или атаковать и разрывать макромолекулу целлюлозы в слабом месте цепи. И то и другое работает на процесс деполимеризации целлюлозы. Появление в целлюлозе способных к восстановлению карбонильных групп также способствует развитию процесса окислительной деструкции целлюлозы за счет протекания цепных реакций.

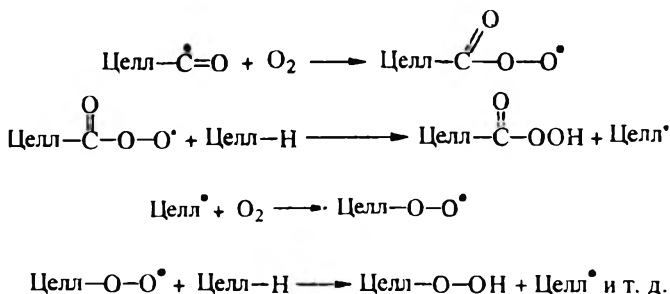
На основании кинетических исследований процесса щелочной деструкции монокарбоксилцеллюлозы был сделан вывод о возможности расщепления α -оксикетонных группировок с образованием альдегидных групп, вступающих затем в реакцию Канницаро:



Кислород атакует альдегидные группы целлюлозы, способные окисляться по схеме:



Образуется реакционноспособный радикал целлюлозы, инициирующий начало цепной реакции.



Подтверждением справедливости механизма термоокислительной деструкции щелочной целлюлозы является хорошо известный факт, что скорость реакции щелочной целлюлозы с кислородом увеличивается пропорционально числу восстановительных групп в макромолекуле целлюлозы. Не случайно поэтому все способы защиты целлюлозы от термоокислительной деструкции в процессе ее щелочной отварки прямо или косвенно нацелены на уменьшение вероятности образования альдегидных и кетогрупп в волокне (см. ниже).

2.4. Стабилизация полимеров

Описанные выше химические превращения имеют большое значение для переработки полимеров и эксплуатации готовых полимерных изделий. Переработка и эксплуатация полимерных материалов в конечном итоге всегда связана с их частичным разрушением и задача

химика-технолога состоит в том, чтобы по возможности замедлить химические процессы, приводящие к разрушению химической и физической структуры полимерного материала. Следует сразу оговориться, что разработка обобщенной теории стабилизации полимеров, равно как и выдача универсальных рецептов защиты полимерных материалов — задача невероятно трудная, если не сказать практически невыполнимая. Это обусловлено, во-первых, огромным разнообразием химического строения и физической структуры полимеров; во-вторых, множественностью химических превращений, приводящих к их деструкции, термоокислительному старению, структурированию; и, наконец, бесконечным разнообразием внешних программируемых (t^0 , время, давление, pH, концентрация реагентов, среда и т.п.) и непрограммируемых (атмосферные условия, механические напряжения, случайные факторы) условий переработки и эксплуатации изделий из природных и синтетических полимеров.

На практике реализуются два принципиальных пути решения проблемы стабилизации полимеров: применение сверхчистых мономеров при синтезе полимерных веществ и использование специальных веществ, называемых стабилизаторами.

Несмотря на разнообразие явлений, происходящих при разрушении полимеров, основную роль в них играют цепные процессы окисления и распада макромолекул. Все механохимические и термоокислительные превращения протекают по механизму цепных реакций. Поэтому всевозможные примеси в полимере, легко распадающиеся на свободные радикалы или ионы, могут играть роль инициаторов этих процессов. Следовательно, полимеры, синтезированные из недостаточно чистых мономеров или не очень тщательно очищенные, всегда плохо перерабатываются и имеют узкую область переработки. При достаточно высоких температурах все перечисленные процессы в той или иной степени происходят и в очень чистых полимерах.

Область переработки полимера — это температурная область между плавлением и термическим разложением. Необходимо, чтобы эта область была как можно шире. Расширять ее путем понижения температуры плавления или температуры стеклования полимера нецелесообразно, так как это приведет к понижению теплостойкости материала и ухудшению его эксплуатационных свойств. Следовательно, температурную область переработки следует расширять повышением температуры разложения полимера, т.е. путем введения стабилизаторов.

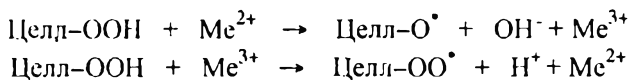
В настоящее время большинство полимеров перерабатывается с добавкой стабилизаторов, которые в условиях эксплуатации полимерных изделий предотвращают их *старение*, т.е. изменение свойств во времени.

Стабилизация в широком смысле слова заключается в сохранении исходных свойств полимеров при самых различных воздействиях. Для каждого полимера должны подбираться свои специфические стабилизаторы. Но поскольку все реакции распада являются цепными реакциями, то для их замедления могут быть использованы три основных пути:

- 1 – подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термо- и термоокислительного распада;
- 2 – создание условий, при которых образующиеся при распаде вещества препятствуют более глубокому разложению полимера;
- 3 – создание условий, при которых распад протекает обратимо.

На практике наиболее часто реализуется первый метод стабилизации. Причем в основе механизма подавления цепных реакций лежат два основных принципа — это обрыв цепных реакций путем связывания свободных радикалов и удаление из сферы реакции ускорителей и катализаторов цепного процесса.

Установлено, что наиболее активными ускорителями или катализаторами процессов термоокислительной деструкции полимеров являются соли металлов переменной валентности – меди, железа, кобальта, марганца и др. Особенно эффективно действие таких катализаторов проявляется в полимерах с двойными связями в цепях макромолекул (полидиены, их сополимеры). Уже малые концентрации таких солей (10^{-3} – 10^{-4} % в расчете на ион металла) способны сильно снизить стойкость полимеров к развитию цепных реакций окисления. Как и при ускорении радикальных реакций полимеризации, каталитическое действие соединений металлов переменной валентности связано с их способностью разлагать полимерные гидроперекиси, образующиеся в начальных этапах термоокислительной деструкции, на свободные радикалы:

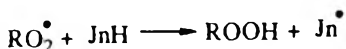
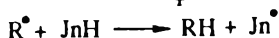


Каталитическое действие на процесс окисления полимеров оказывают также некоторые органические соединения, способные к раз-

витию радикальных реакций передачи цепи (меркаптаны, некоторые хлорсодержащие соединения и др.).

Нежелательное действие солей металлов переменной валентности можно подавить связыванием ионов металлов в виде недиссоциирующих или нерастворимых в полимере соединений. Например, образованием комплексных соединений металлов (Fe, Co, Ni) с некоторыми кислотами (дитиокарбаминовая и др.).

Однако на практике наиболее часто используются стабилизаторы, воздействующие на развитие самого цепного процесса окисления полимерной молекулы. Изучение механизма реакций окисления полимеров показывает, что окисление можно ингибировать двумя путями. Во-первых — это обрыв цепного процесса развития радикальных реакций в результате взаимодействия полимерных и кислородсодержащих радикалов с молекулой или радикалами ингибитора (стабилизатора). Во-вторых, исключение развития таких реакций, которые приводят к образованию радикалов, инициирующих или развивающих цепной процесс окисления. В соответствии с этим антиоксиданты делятся на две большие группы. К первой относятся *вещества, обрывающие цепь окислительных реакций*, т.е. ингибиторы, реагирующие со свободными радикалами на стадии их образования (ароматические соединения аминного и фенольного характера):



При введении их в полимер удлиняется период индукции (τ —т.е. время, в течение которого окисление практически не происходит и свойства полимера не меняются) и увеличивается вероятность обрыва цепи (рис. 2.14).

Подвижный водород фенолов и ароматических аминов легко отрывается и присоединяется к полимерному макрорадикалу, обеспечивая обрыв цепи. Образующаяся при этом гидроперекись полимерной молекулы хотя и может распадаться на два радикала (как было показано в предыдущей главе), однако эти радикалы лишь очень редко выходят из “клетки*”, вызывая разветвления. В большинстве случаев

*Примечание. В жидкой и тем более твердой фазе образовавшаяся при распаде радикальная пара существует некоторое время в микропространстве, ограниченном молекулами субстрата (т.н. клетке Франка-Рабиновича), вследствие чего вероятность взаимодействия продуктов распада между собой велика. Для твердых полимерных сред доля радикалов, выходящих из “клетки” может составлять доли процента.

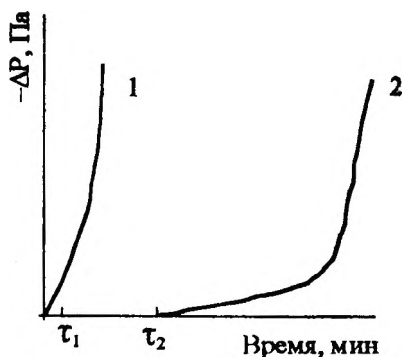


Рис. 2.14. Кинетические кривые окисления полипропилена:

1 — без антиоксиданта; 2 — с антиоксидантами (τ_1 и τ_2 — периоды индукции; ΔP — уменьшение давления кислорода в процессе окисления)

так называемые антиоксиданты превентивного действия, к которым относятся сульфиды, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбаминовых кислот. Они разлагают полимерные гидропероксиды с образованием стабильных соединений:



Иногда на практике используют смеси антиоксидантов обеих групп. При этом зачастую имеет место синергический эффект, когда эффект действия смеси двух и более ингибиторов значительно усиливается и заметно превышает эффективность действия каждого из них (рис. 2.15).

Несмотря на всю актуальность проблемы стабилизации волокнообразующих синтетических полимеров и защиты их от старения ограничим вышесказанным материалом задачи курса, так как химик–технолог, работающий в текстильном отделочном производстве, имеет дело уже с готовым полимерным материалом и не может активно вмешаться в этот процесс. Но вот на том, во что он обязан вникнуть, следует остановиться.

они сразу рекомбинируют, образуя устойчивые соединения. Если же в “клетку*”, в которой распадается гидроперекись, попадает антиоксидант с двумя функциональными группами (двухатомный фенол или диамин), то он может прореагировать с двумя радикалами и полностью ликвидировать вероятность разветвления реакции.

Ко второй группе антиоксидантов относятся *вещества, предотвращающие разложение гидропероксидов по радикальному механизму. Это*

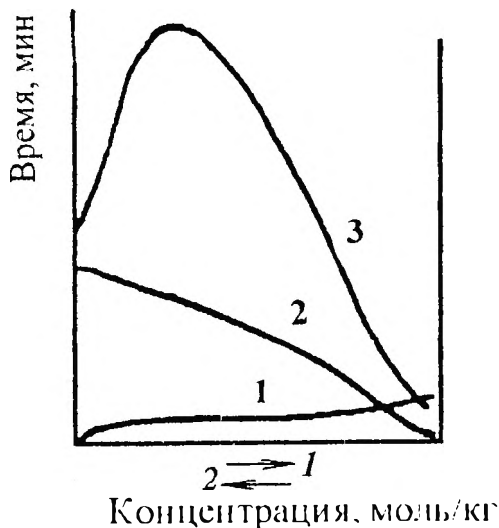


Рис. 2.15. Зависимость периода индукции τ окисления пропилена от состава и концентрации антиоксиданта:
1 — антиоксидант второй группы; 2 — антиоксидант первой группы; 3 — смесь антиоксидантов обеих групп при суммарной концентрации 0,015 моль/г

1) прекращение развития цепных реакций и 2) уменьшение концентрации восстановительных групп, возникающих в целлюлозе при ее деполимеризации. Не касаясь приемов решения этой проблемы, основанных на оптимизации режимов щелочной отварки и являющихся непременным условием строгого соблюдения технологической дисциплины, остановимся лишь на решениях, связанных с использованием специально подобранных ингибиторов, сходных по принципу действия с классическими антиоксидантами.

Так, например, для защиты целлюлозы в процессах щелочных обработок предлагается вводить в варочные растворы восстановители или окислители. Ингибирование деструктивных процессов и в том и другом случае обусловлено уменьшением вероятности присутствия в полимерной молекуле целлюлозы альдегидных групп. Такие восстановители, как сульфид натрия, гидразин, борогидрид натрия, тиокарбамид и др., способны восстанавливать альдегидные группы в спиртовые гидроксилы. Окислители с относительно низким окислитель-

Это, прежде всего, поиск рациональных путей защиты текстильных материалов от термоокислительной деструкции в процессе их химического облагораживания. Проиллюстрируем это на конкретном примере защиты целлюлозы от деструктивного влияния кислорода воздуха при щелочной отварке целлюлозных материалов.

Как было показано выше для эффективного ингибирования термоокислительной деструкции целлюлозы необходимо по меньшей мере два основных условия:

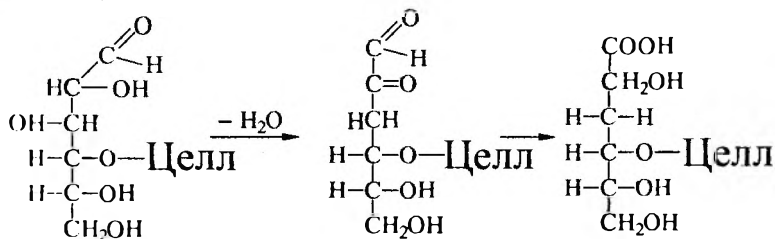
но-восстановительным потенциалом такие, как персульфаты, органические перекисные соединения, способствуют образованию на конце полисахаридной цепи карбоксилсодержащих группировок. Необходимо иметь в виду, что окислители следует использовать в очень небольших количествах, обеспечивающих лишь избирательное окисление альдегидных групп. Избыток же окислителя в щелочном варочном растворе может привести к инициированию реакций, лежащих в основе термоокислительной деструкции целлюлозы.

Обычно окислители вводят в состав варочного раствора совместно с поверхностно-активными веществами, комплексонами и стабилизирующими добавками. Это обеспечивает не только ингибирование процесса окислительной деполимеризации целлюлозы, но и способствует эффективной очистке целлюлозного материала от естественных и искусственных примесей, а также гарантирует стабильность варочного раствора.

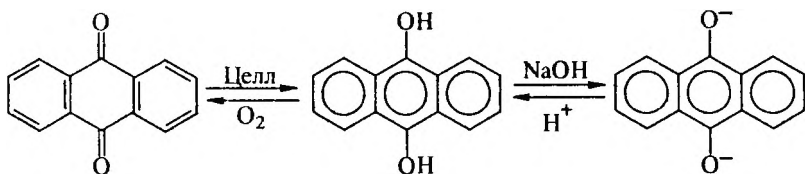
В качестве стабилизаторов особый интерес представляют ароматические хиноны. Испытано более 300 хинонных соединений для выявления их эффективности в качестве ингибиторов реакции деструкции целлюлозы в условиях щелочной отварки. Наиболее эффективными оказались 9,10-антрахинон и его производные, обладающие сравнительно низким окислительно-восстановительным потенциалом (0,1–0,25 В), что обеспечивает легкость восстановления хинона в гидрохинонную форму.

Антрахинон в условиях щелочной обработки целлюлозного волокнистого материала выполняет две функции, обусловленные его способностью легко и обратимо восстанавливаться компонентами варочного раствора и ткани. Роль восстановителя выполняют углеводы, в том числе целлюлоза и продукты распада шликты.

На начальной стадии щелочной обработки при температуре выше 100°C 9,10-антрахинон может окислять концевые альдегидные группы целлюлозы до стабильных альдоновокислотных групп (в частности до альдоновокислотных групп метасахариновой кислоты), устойчивых к действию щелочей.



Сам антрахинон при этом восстанавливается до антрагидрохинона, который может активно окисляться кислородом, отвлекая его тем самым от окислительной деструкции целлюлозы:



По мнению большинства исследователей имеется оптимальная область значений окислительно-восстановительного потенциала производных антрахинона, при которых он проявляет повышенную стабилизирующую активность. Причины существования этой области и ее границы в настоящее время являются предметом пристального изучения.

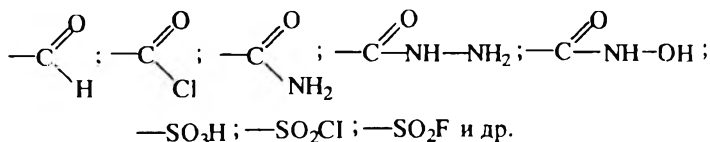
Следует иметь в виду, что использование антрахинона в технологических процессах текстильного отделочного производства может вызывать определенные трудности по причине его полной нерастворимости в воде. Поэтому имеются рекомендации по предпочтительному использованию в процессах щелочной отварки сульфопроизводных антрахинона. Установлено, что наиболее эффективными ускорителями процесса очистки целлюлозы от спутников и одновременно антиоксидантами в непрерывных процессах щелочной отварки тканей проявили себя 1,5-антрахинондисульфонат натрия и антрахинон-2-сульфонат натрия. Эти соединения образуют лабильную окислительно-восстановительную систему со значением окислительно-восстановительного потенциала 0,71–0,63 В, обеспечивающую эффективную деполимеризацию примесей различной природы. В то же время определение степени деполимеризации целлюлозы после щелочных обработок в присутствии производных антрахинона показало, что стабилизатор обеспечивает снижение степени ее деполимеризации на 10–15 %, что гарантирует повышенную сохранность целлюлозы на последующих стадиях технологического цикла.

Комплексоны, вводимые в состав варочной жидкости, также могут выполнять функцию стабилизаторов, связывая ионы металлов переменной валентности, которые катализируют цепные реакции термоокислительной деструкции целлюлозы.

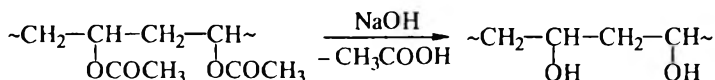
2.5. Реакции функциональных групп. Химическая модификация волокнообразующих полимеров

Многие полимеры нельзя получить путем полимеризации или поликонденсации непосредственно из низкомолекулярных соединений потому, что исходные мономеры неизвестны или потому, что они не полимеризуются. Поэтому особое значение приобретают способы получения полимеров из других высокомолекулярных соединений, содержащих реакционноспособные группы. Для проведения этого синтеза условия реакции должны подбираться так, чтобы предотвратить возможность деструкции молекулярных цепей. Тогда в результате химических реакций функциональных групп (реже звеньев) полимера с низкомолекулярными соединениями происходит изменение химического состава его макромолекул без существенного уменьшения степени полимеризации. Такие реакции называются *полимераналогичными* превращениями.

В реакции полимераналогичных превращений могут вступать соединения с самыми разнообразными функциональными группами:

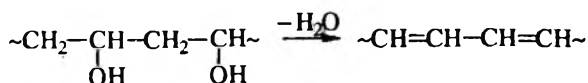


На этом методе основаны промышленные способы получения многих волокнообразующих полимеров. Различные эфиры целлюлозы (ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы и др.) получают в промышленности путем ее этерификации. При этом гидроксильные группы целлюлозы замещаются на $-\text{OCOCH}_3$ и $-\text{ONO}_2$. Поливиниловый спирт также получается уже из готового полимера кислотным или щелочным омылением поливинилацетата:

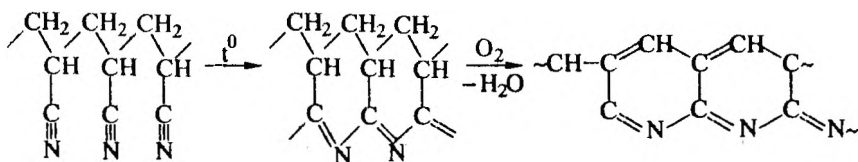


Большое практическое значение имеет галогенирование полимеров, так как позволяет получить достаточно термостойкие и стойкие к агрессивным средам материалы и изделия из них, а также проводить реакции *внутримолекулярных перегруппировок*.

К числу таких реакций относятся реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида и дегидратации поливинилового спирта, приводящие к образованию нового полимера — поливинилена:



Реакция внутримолекулярной циклизации полиакрилонитрила, происходящая при его нагревании в контролируемой кислородной среде, приводит к образованию термостойкого полимера, обладающего полупроводниковыми свойствами:



При пиролизе полиметакрилонитрила получают продукт аналогичного строения, имеющий систему сопряженных связей, что обуславливает его черный цвет. Этот продукт, называемый *черным орлоном*, характеризуется исключительно высокой стойкостью к кратковременным воздействиям высоких температур. Он выдерживает нагревание до 700–800 °С в открытом пламени без существенного ухудшения свойств.

Следует отметить, что при химических превращениях полимеров редко достигается высокая полнота превращений. В отличие от реакций низкомолекулярных соединений, в которых конечные и промежуточные продукты реакции можно отделить от исходных, продукты реакций ВМС соединены в одной молекулярной цепи. И только при полном завершении химической реакции полимера с низкомолекулярным реагентом состав полученного продукта отражает действительную степень замещения его функциональных групп.

Обычно измеренные степени превращения ВМС являются средними. Полученные продукты представляют собой сополимеры, характеризующиеся композиционной и молекулярно-массовой неоднородностью.

Поскольку разделение исходных, промежуточных, конечных и побочных продуктов реакции вследствие того, что они находятся в од-

ной молекулярной цепи невозможно, получение индивидуальных ВМС в результате реакций полимераналогичных превращений крайне затруднено. Индивидуальные ВМС могут быть получены только в том случае, если реакция не осложнена специфическими эффектами и достигнута полная степень превращения функциональных групп.

К специфическим эффектам, оказывающим влияние на кинетику и механизм химических реакций в полимерах, относят эффект соседних звеньев, конфигурационный и конформационный эффекты, надмолекулярный и концентрационный эффекты. Эти эффекты могут проявляться одновременно, а иногда они взаимообусловлены. В такой ситуации математическое описание и управление реакцией модификации полимера представляет довольно сложную задачу. На помощь исследователям приходят методы машинного моделирования, которые позволяют рассчитать кинетику химических превращений и статистические свойства образующихся продуктов.

2.6. Межмакромолекулярные реакции сшивания полимеров

Реакциями сшивания (структурирования) называются реакции образования поперечных (мостиковых) химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого, пространственного строения. Эти реакции могут протекать в процессе синтеза полимеров, при переработке уже полученных линейных полимеров, а также в процессе химической модификации и химического облагораживания волокнистых материалов.

При синтезе волокнообразующих полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом получают нерастворимые и тугоплавкие продукты, которые трудно извлечь из реактора, затрудняется также переработка полимера в волокно. Поэтому при полимеризации и поликонденсации обычно получают полимеры линейного или разветвленного строения. При изготовлении из таких полимеров изделий часто специально проводят реакции сшивания (структурирования). В технологии производства резины эти реакции называются *вулканизацией*, в производстве пластических масс — *отверждением*. Инициаторами реакций сшивания являются нагревание, действие ионизирующих излучений и пр.

При небольшом числе поперечных связей (редкая сетка) получаются мягкие эластичные продукты, по мере увеличения числа мостиковых связей жесткость полимерного материала повышается.

Поперечные химические связи в полимерах могут образовываться непосредственно между атомами углерода соседних макромолекул без добавления других веществ или при помощи различных соединений, специально вводимых в систему. Такие вещества называются *вулканизующими агентами* или *отвердителями*.

Полимеры, образующие пространственные сетки, принято называть *термореактивными*. Полимеры, у которых при нагревании не образуются поперечные химические связи и которые при повышенной температуре переходят из твердого в пластическое состояние, называются *термопластичными*.

Иногда сам полимер не является термореактивным, а смесь полимера с отвердителем — термореактивна. В термореактивных полимерах (или смесях с отвердителями) поперечные связи могут образовываться и при комнатных температурах, но скорость сшивания очень мала. Это имеет большое значение при хранении термореактивных смесей. С повышением температуры скорость большинства известных реакций сшивания резко увеличивается. Поэтому на практике реакции вулканизации, отверждения и химической модификации волокнистых материалов предконденсатами термореактивных смол проводят обычно при нагревании.

Реакции сшивания макромолекул полимеров можно разделить на следующие основные типы:

- 1 – реакции функциональных групп исходных макромолекул друг с другом и реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам, расположенным вдоль макромолекулярных цепей;
- 2 – сшивание насыщенных и ненасыщенных полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий;
- 3 – сшивание ненасыщенных эластомеров серой и другими ускорителями вулканизации.

Предложенная классификация межмакромолекулярных реакций, приводящих к формированию структур в полимерах не является исчерпывающей, однако охватывает важнейшие направления образования полимерных сетчатых структур.

Межмолекулярные реакции имеют большое научное и практическое значение, так как они составляют основу таких технологических

процессов, как вулканизация каучука; отверждение (структурирование) термореактивных смол и пластических масс; дубление белковых веществ; химическая модификация текстильных материалов. С учетом целевой направленности настоящего учебного пособия остановимся несколько более подробно на двух последних процессах.

Дублением называют химическое взаимодействие дубящих веществ с функциональными группами макромолекул белковых соединений, которое приводит к образованию поперечных связей и сетчатых структур. Дубление является одним из важнейших процессов производства кожи и меха. Оно приводит к резкому изменению физико-химических и физико-механических свойств дермы: уменьшается степень набухания в воде, увеличивается прочность во влажном состоянии, стойкость к действию ферментов и различных гидролизующих агентов, устойчивость к нагреванию во влажном состоянии. Таким образом, в результате дубления кожа приобретает ценные потребительские свойства, резко возрастает срок службы кожаных изделий.

Обычно процесс дубления протекает гетерогенно в хорошо организованной надмолекулярной макроструктуре белкового вещества. В качестве дубящих веществ используют соли хрома, алюминия, титана, циркония, альдегиды и др. В реакцию межмолекулярного взаимодействия вступают функциональные группы ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{COOH}$ и др.) белковой макромолекулы, находящиеся на фибриллярной поверхности белкового вещества (на межфазной границе). Условно механизм взаимодействия формальдегида с амидными группами белков может быть представлен следующей схемой:

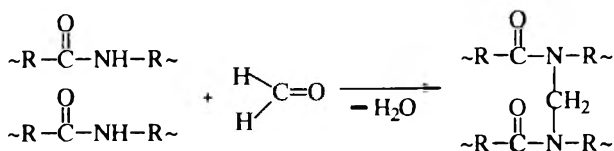
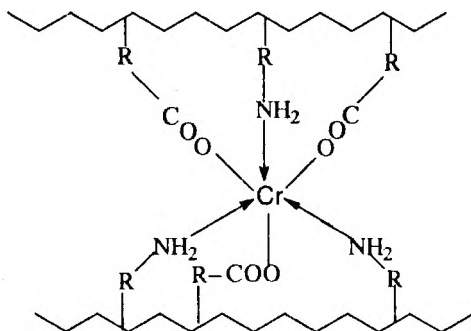


Схема взаимодействия хромовых комплексов, часто используемых в качестве дубящих веществ, более сложна и предполагает участие во взаимодействии различных функциональных групп и образование по

меньшей мере двух типов связей (ковалентных и координационных):



Аналогичные по химической сути процессы межмолекулярного взаимодействия могут протекать и при хромировании шерстяного волокна, которое проводят с целью его прочного окрашивания хромовыми красителями. Но если “сшивка” белковых макромолекул при дублении кожи явление позитивное, то образование сетчатых структур в кератине шерсти должно строго контролироваться, так как в противном случае может произойти ухудшение прочностных и упругоэластических характеристик волокна.

2.7. Направленная модификация структуры и свойств волокнообразующих полимеров

Образование поперечных химических связей между макромолекулами волокнообразующих полимеров путем обработки волокон различными би- или полифункциональными соединениями является одним из перспективных путей направленной модификации их структуры и свойств. Достижимый результат — значительное повышение термостойкости, устойчивости к многократным деформациям, снижение набухаемости и растворимости, достижение свойств малой усадочности. Это пока единственный метод, обеспечивающий получение несминаемых тканей из природных и искусственных целлюлозных волокон.

При обработке волокнистых материалов предконденсатами терморезактивных смол на стадии высокотемпературного прогрева одновременно протекают два процесса — термоотверждение смолы и об-

разование поперечных межмолекулярных связей в структуре волокнистого полимера.

Термоотверждение, или просто отверждение, — это процесс получения сетчатых полимеров из полифункциональных мономеров или олигомеров, в основе которого лежат закономерности реакции цепной или ступенчатой полимеризации. В отличие от вулканизации и дублирования отверждение полимеров (образование сетчатых структур) проводится не с линейными макромолекулами, а с мономерами или олигомерами. Таким образом, непосредственно в структуре природного или искусственно полученного волокнообразующего полимера как бы совместно протекают два процесса — синтез сетчатого полимера с одновременным формованием смолы в субмикроскопических пустотах волокнистого материала. Мономеры и олигомеры имеют низкую вязкость, легко принимают форму “микрососуда”, которую сохраняет и образовавшийся в волокне сетчатый полимер.

Вместе с тем, имея по меньшей мере две и более функциональных групп, мономеры и олигомеры способны связывать реакционно-способные группировки двух смежных макромолекул волокнистого полимера, переводя его тем самым в “сшитое” состояние.

В итоге эффект модификации структуры и свойств исходного волокна будет определяться соотношением эффективности и скорости реакций взаимодействия функциональных групп предконденсатов термореактивной смолы друг с другом и с функциональными группами волокна. Последнее в свою очередь зависит от химической природы использованных мономеров и олигомеров, химической и физической структуры волокнообразующего полимера, а также в значительной степени — от условий проведения процесса (тип и концентрация катализатора, температура, время, среда реакции и т.п.).

Наибольшее применение в легкой промышленности нашли мочевино-, меламино- и дициандиамидаформальдегидные смолы, известные под общим названием аминопласты.

Рассмотрим процесс модификации целлюлозных волокон на примере использования предконденсатов мочевиноформальдегидной смолы, так как он наиболее изучен.

Мочевиноформальдегидные смолы получают в процессе поликонденсации мочевины и формальдегида. Независимо от условий протекания реакции карбамида с формальдегидом на первой ее стадии образуются оксиметиленовые (метилольные) производные мочевины. Карбамид имеет четыре реакционноспособных атома водорода

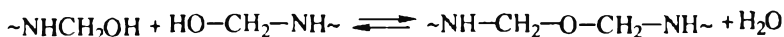
При добавлении кислых или щелочных катализаторов из перечисленных выше предконденсатов образуется неплавкая и нерастворимая трехмерная смола. Механизм отверждения смолы и характер взаимодействия метилольных и аминогрупп в полимере зависят от типа катализатора и условий проведения реакции.

Реакции метилольных групп являются основными реакциями процессов конденсации. Можно выделить несколько основных типов реакции конденсации оксиметильных производных карбамида:

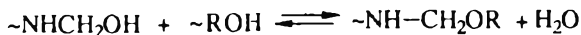
а) возникновение метиленовых связей:



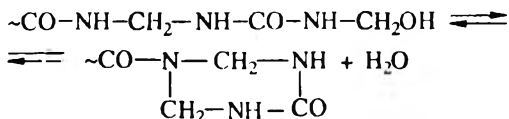
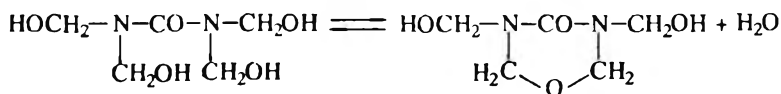
б) возникновение диметиленэфирных связей:



в) возникновение алкилэфирных связей:



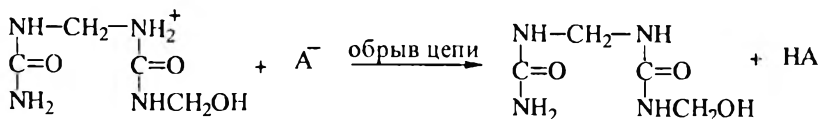
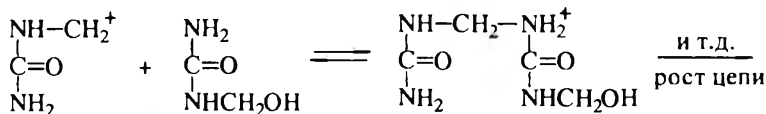
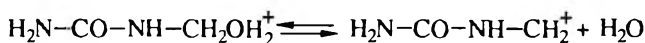
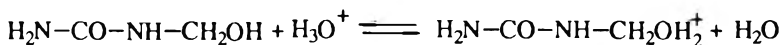
г) внутримолекулярная конденсация с образованием уроновых колец или концевых циклических группировок:



Для получения карбамидных смол важны прежде всего реакции а) и б). При $\text{pH} < 4$ возникают практически только метиленовые ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$), а при $\text{pH} = 4-7$ еще и диметиленэфирные связи. Реакция образования метиленовых связей является бимолекулярной и катализируется кислотными ионами, например, оксоний катионом H_3O^+ . По мере снижения pH скорость ее возрастает.

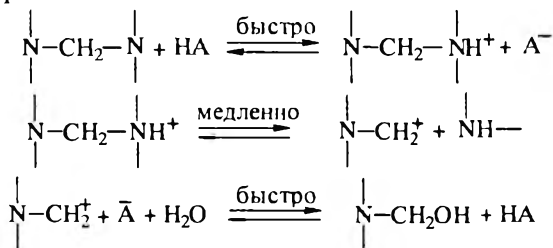
В частности, доказано, что скорость конденсации в диапазоне pH 3-5 пропорциональна концентрации ионов оксония, а механизм ката-

лизированной реакции конденсации можно представить следующим образом:



Образующиеся на начальных стадиях продукты конденсации, например, метилендимочевина могут присоединять формальдегид с образованием новых метилольных производных, способных к дальнейшей конденсации.

Скорость гидролиза метиленовых связей обратно пропорциональна скорости их возникновения:



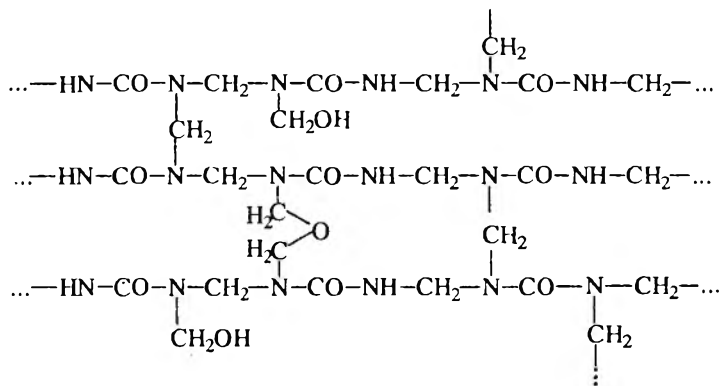
Диметилэфирные связи $-\text{HN}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ образуются главным образом в нейтральной или щелочной среде, где скорость возникновения метиленовых связей практически равна нулю. Они образуются также наряду с метиленовыми связями в диапазоне $\text{pH} = 4-7$, особенно при достаточно больших мольных соотношениях формальдегида и карбамида. Штаудингер методом элементного анализа показал, что при мольном соотношении формальдегида и карбамида 4:1, при $\text{pH} \approx 6$ и температуре кипения образуются преимущественно диметилэфирные связи.

Образование *алкилэфирных связей* между метилольными группами метилолмочевины или карбамидной смолы со спиртами дает основание предполагать направление реакции “пришивки” предконденсатов термореактивной смолы, равно как и самой смолы, к спиртовым гидроксилам целлюлозы.

Эта реакция протекает в кислой или сильнощелочной среде, а также в нейтральной в присутствии обезвоживающих средств. Чем выше температура реакции и больше концентрация спирта в реакционной смеси, тем выше степень этерификации.

Уроновые кольца появляются в карбамидных смолах главным образом при высоких мольных соотношениях формальдегида и карбамида. Необходимым условием их образования является наличие тетраметилолмочевины, которая легко отщепляя воду, переходит в уроновое кольцо, особенно в слабокислой среде.

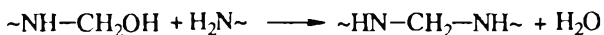
Все разобранные выше реакции как присоединения формальдегида к карбамиду, так и конденсации метилольных производных являются реакциями обратимыми, которые в идеальных или приближенных к ним условиях (малые концентрации, большая продолжительность реакции) протекают вплоть до достижения состояния равновесия. Но в практических условиях (при больших концентрациях реагентов, высокой температуре) равновесие реакции смещается в сторону образования смол. Когда же происходит выпадение осадка, сшивание макромолекулярной структуры как процесс становится практически необратимым. Его итогом является образование пространственно сшитого полимера, предполагаемое строение которого может быть представлено следующим образом:



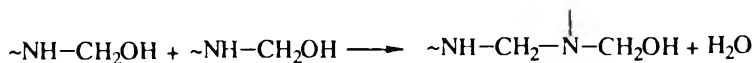
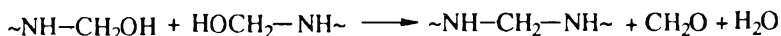
Необходимым условием для получения пространственного полимера является избыточное по отношению к мочеvine содержание формальдегида, т.е. наличие свободных метилольных групп, не вступивших в реакцию при образовании линейного полимера.

В зависимости от мольного соотношения реагентов и pH среды соотношение числа метиленовых и диметиленэфирных связей различно. В безводной среде реакция сшивания также приводит к возникновению сшитых структур, однако при меньших мольных соотношениях; при этом образуются почти исключительно метиленовые связи.

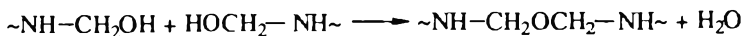
При изучении механизма отверждения монометилोलмочевины при 140 °С установлено, что он протекает главным образом по реакции:



При отверждении смеси моно- и диметилोलмочевины при этой же температуре идут также реакции:



При отверждении в тех же условиях диметилोलмочевины наряду с двумя последними реакциями протекает и третья:

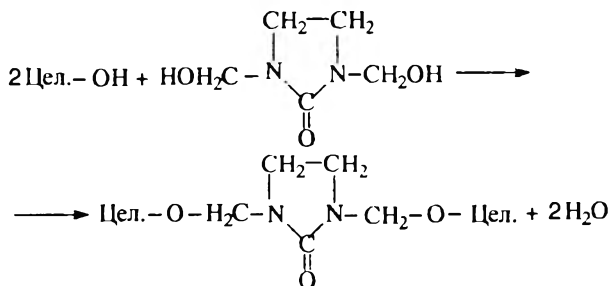


Если мольное соотношение формальдегида и карбамида 1:1, сшивание не происходит.

Отвержденные смолы нерастворимы: рентгеновские исследования указывают на то, что они абсолютно аморфны. Проведение процесса термоотверждения карбамидных смол при температуре выше 140–150 °С может отрицательно сказаться на их свойствах. При интенсивном нагревании отвержденных смол разложению подвергаются сначала свободные метилольные группы, потом алкоксильные и метиленовые (разрыв последних приводит к деструкции смолы) и наконец при 200–240 °С разрываются связи C—N в молекуле карбамида.

Описанные процессы отверждения термореактивных смол имеют большое значение при аппретировании текстильных материалов,

которое проводят с целью придания им повышенной добротности и износостойкости. Если же модификация волокнообразующих полимеров проводится с целью придания текстильным материалам принципиально новых свойств, то процесс направляют таким образом, чтобы использованные би- или полифункциональные вещества, будучи внесенными в волокно, взаимодействовали бы преимущественно с функциональными группами волокна, блокируя их или образуя между смежными макромолекулами поперечные связи. В этом случае используют такие предконденсаты термореактивных смол, активность которых в реакциях самоконденсации снижена, а химическая активность по отношению к реакционноспособным группам волокнистого полимера повышена. Ниже приведена простейшая схема образования в целлюлозном волокне ковалентной химической связи (поперечной сшивки) при ее взаимодействии с диметилэтиленмочевинной:



Реакция сшивки макромолекул целлюлозы посредством поперечных мостиков из молекул предконденсата, так же как и отверждение смолы, с приемлемыми скоростями протекает только при температуре выше 100°C и в присутствии кислотных катализаторов.

Характер и уровень изменения свойств волокнистого материала зависят от типа образовавшихся в волокне поперечных сшивок (и главным образом их числа, жесткости и длины), которые в конечном итоге определяют структурные характеристики сетчатого полимера и его деформационные и прочностные показатели. Более подробно данные вопросы рассмотрены в гл. 3.7.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие принципы положены в классификацию реакций с участием полимеров?
2. Какие реакции относят к полимераналогичным, внутримолекулярным и межмакромолекулярным? Каковы особенности этих реакций?
3. Чем отличаются понятия «термостойкость» и «теплостойкость» полимеров?
4. Как влияет химическое строение полимеров на их устойчивость к деструкции?
5. Каков механизм протекания процессов окислительной деструкции полимерных материалов?
6. Какое влияние оказывают красители на устойчивость текстильных материалов к фотодеструкции?
7. Как меняется состав и свойства полимерных материалов в результате деструкции?
8. Чем вызвана необходимость стабилизации полимеров? На каких основных принципах она основана?
9. Что такое область переработки полимеров и ее практическое значение?
10. Назовите примеры практического использования полимераналогичных реакций. В чем состоят особенности их протекания?
11. Какие способы защиты текстильных материалов используют в технологических процессах текстильного производства?
12. В чем состоит отличие термореактивных и термопластичных полимеров?
13. Какие вещества относят к предконденсатам термореактивных смол? Почему их так называют?
14. Что такое структурная модификация полимерных материалов? Назовите примеры ее использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М., 1988. С.218–220.
2. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М., 1977.
3. Мадорский С.Л. Термическое разложение органических полимеров/ Пер. с англ.; Под ред. С.Р. Рафикова. М., 1967.

4. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. С.179–184.
5. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М., 1978. С.32
6. Фурне Ф. Синтетические волокна. М., 1970. С.150–165.
7. Калабановская Е.И., Усманов Х.У. // ВМС. 1961. № 3. С.223
8. Arthur J., Mares T., Minojosa O. // Test. Res. J., 1966. V.36. P.630.
9. Рэнби Б., Рабек Д. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978.
10. Теренин Н.А. Фотоника молекул красителей. Л., 1967.
11. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных полимеров. М., 1986.
12. Кричевский Г.Е., Гомбкете П. Светостойкость окрашенных текстильных изделий. М., 1975.
13. Egerion G., Assad N. // J. Soc. Duers Col., 1970. V.86. P.203.
14. Развитие химической промышленности в СССР. М., 1984. Т.1. С.122.
15. Каверзнева Е.Д., Иванов В.И., Салова А.С. // Изв. АН СССР. ОХН. 1956. С.358, 482; 1959. С.344, 2033.
16. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, 1967.
17. Петерс Р.Х. Текстильная химия/ Пер. с англ.: Под ред. Г.Е. Кричевского. М., 1973. С.51–53
18. Никитин В.Н., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. Л., 1978. С.244–246.
19. Прогресс текстильной химии / Б.Н. Мельников, И.Б. Блиничева, Г.И. Виноградова, В.И. Лебедева. М., 1988. С.34.
20. Руснак И., Левай Д. // ВМС. 1964., № 6. С.551.
21. Платэ Н.А., Ной О.В., Строганов Л.Б. Некоторые проблемы теории полимераналогичных и внутримолекулярных реакций макромокул. // ВМС. 1983. А25. № 11. С.2243–2266.
22. Страхов И.П., Санкин Л.Б., Куциди Д.А. Дублирование и наполнение кож полимерами. М., 1967.
23. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи и меха / Г.П. Андрианова, И.С. Шестакова, Д.А. Куциди и др. М., 1987. С.108–110.
24. Сегчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. М., 1979.
25. Виршца З., Бжезиньский Я. Аминопласты. М., 1973.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО–МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

В настоящем разделе рассмотрены особенности структуры полимерных тел, обуславливающие специфику их физико–механических свойств. Структура полимера, как и всякого вещества, определяется двумя факторами: строением молекул и характером их взаимной ориентации в конденсированном состоянии. Типы надмолекулярной структуры полимерных материалов разнообразны и зачастую существенно отличаются от физической структуры низкомолекулярных твердых тел. Поскольку физико–механические свойства полимеров необходимо прогнозировать с достаточной надежностью, важно знать, какие параметры молекулярной и надмолекулярной структуры волокнообразующих полимеров являются ответственными за комплекс этих свойств, а также какие способы их количественного выражения могут дать наиболее достоверную информацию.

3.1. Особенности молекулярной структуры изолированных полимерных цепей

3.1.1. Конфигурация и размеры молекул полимеров

Академик В.А. Каргин как–то заметил, что в химической формуле повторяющегося звена макромолекулы закодирована вся информация о структуре и свойствах полимера. По мере развития химии и физики полимеров глубокий смысл этого афористически броского выражения становится все более очевидным. В самом деле, практическая деятельность химиков–синтетиков фактически строится на принципе расшифровки взаимосвязи между химическим строением макромолекулы, способами трансформации ее в более крупные надмолекулярные образования и, в конечном итоге, — свойствами полимера.

Из приведенного выше механизма реакций полимеризации не трудно понять, что важнейшей особенностью молекул полимеров является *цепочечное строение*.

Уже ранние исследования разбавленных растворов полимеров (например, путем измерения скорости осаждения в поле тяготения

или осмотического давления) выявили другую характерную особенность этих молекул — необычно высокие значения относительной молекулярной массы $\bar{M} = nM_0$.

M_0 — масса повторяющегося звена, которая может достигать 10^6 г/моль и более.

При этом надо помнить, что вследствие статистического (т.е. протекающего по закону “случая”) характера реакций роста полимерной цепи, образующиеся макромолекулы всегда имеют различную длину. Следовательно, объективной характеристикой такого полидисперсного образца может служить лишь некоторое усредненное значение молекулярной массы полимера.

Существует много способов нахождения *средней величины молекулярной массы полимеров*. Широко известны, например, среднеарифметическое или среднеквадратичное значения, которые применяются в совершенно определенных условиях и не всегда могут заменить друг друга, поскольку не равны по величине. Так, если мы имеем две молекулы с молекулярной массой соответственно 100000 и 1000000, то ее среднеарифметическое значение равно 550000, а среднеквадратичное — 711000.

Каждому методу определения молекулярной массы соответствует свой способ усреднения значений молекулярной массы макромолекул, составляющих данный полимер (для низкомолекулярных веществ молекулярная масса всегда является константой, характеризующей данное соединение).

Среднечисленная молекулярная масса — \bar{M}_n

Если в полимере n_1 молекул с молекулярной массой M_1 , n_2 молекул с молекулярной массой M_2 и т.д., а молярная доля N каждого компонента в смеси равна соответственно:

$$N_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i}; N_2 = \frac{n_2}{\sum_i n_i},$$

где i — порядковый номер фракции, то среднечисленная молекулярная масса определяется по формуле

$$\bar{M}_n = M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots = M_1 \frac{n_1}{\sum_i n_i} + M_2 \frac{n_2}{\sum_i n_i} + \dots \quad (3.1)$$

Среднечисленную молекулярную массу M_n экспериментально определяют методами, чувствительными к изменению числа молекул: мембранной осмометрии, эбулиоскопии, криоскопии и по содержанию концевых групп. Последний способ преимущественно используют для определения M_n линейных полимеров. При этом количественную оценку концевых групп проводят спектрофотометрически (ИК, ЯМР) или строго отработанными аналитическими методами.

Среднемассовая молекулярная масса — M_w .

Если массовые доли полимерной фракции соответственно равны $\omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots$, а их молекулярные массы — $M_1, M_2, M_3 \dots$, то M_w определяется по формуле:

$$\begin{aligned} M_w &= M_1\omega_1 + M_2\omega_2 + \dots = M_1 \frac{n_1 M_1}{\sum_i n_i M_i} + M_2 \frac{n_2 M_2}{\sum_i n_i M_i} + \dots = \\ &= \frac{n_1 M_1^2}{\sum_i n_i M_i} + \frac{n_2 M_2^2}{\sum_i n_i M_i} + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

Среднемассовую молекулярную массу находят методом светорассеяния или методом "равновесной" ультрацентрифуги, но только в том случае, если распределение концентраций раствора в кювете находят по изменению абсорбции света. Если распределение концентраций находят по изменению градиента показателя преломления, то получают так называемую z — *среднюю молекулярную массу M_z* , которую вычисляют по формуле:

$$M_z = \frac{n_1 M_1^3}{\sum_i n_i M_i^2} + \frac{n_2 M_2^3}{\sum_i n_i M_i^2} + \dots \quad (3.3)$$

Средневязкостная молекулярная масса — M_η . Средневязкостную молекулярную массу M_η получают измерением вязкости разбавленного раствора полимера. Этот метод наиболее широко применяется благодаря сравнительной простоте эксперимента и общедоступности приборов для его проведения. Однако, с точки зрения статистики, получаемое этим методом значение средней молекулярной массы является значительно менее определенным, чем все предыдущие. Метод чувствителен к наличию разветвлений в полимере, неод-

нородности макромолекул по химическому строению и конфигурации, существованию надмолекулярных структур (агломератов) в растворе и др. Он наиболее эффективен для монодисперсных полимеров.

Известно, что, измерив относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$ разбавленных растворов полимера разной концентрации C_i , молекулярную массу полимера можно достаточно точно вычислить по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (3.4)$$

где $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C} \right)$ — характеристическая вязкость;

K и α — константы, характерные, соответственно, для данного полимергомологического ряда и растворителя.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка справедливо для любой i -й фракции, в которой молекулы имеют одинаковую молекулярную массу. Следовательно для i -й фракции имеем:

$$(\eta_{\text{отн}} - 1)_i = KC_i M_i^\alpha.$$

Так как эксперимент проводят обычно с очень разбавленными растворами, вязкость можно считать в данном случае аддитивной величиной. Суммируя значения вязкости фракций, получим:

$$(\eta_{\text{отн}} - 1) = \sum (\eta_{\text{отн}} - 1)_i = K \sum C_i M_i^\alpha,$$

отсюда характеристическая вязкость

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C} \right) = \frac{K \sum C_i M_i^\alpha}{C_i}.$$

Концентрация C_i обычно измеряется в граммах полимера на 100 мл растворителя, т.е. пропорциональна массовой доле данной фракции в растворителе, поэтому:

$$[\eta] = \frac{K \sum \omega_i M_i^\alpha}{\sum \omega_i} = KM_i^\alpha.$$

Значение константы α для большинства систем лежит в интервале 0,5–1, чаще ближе к 1, поэтому средневязкостная молекулярная масса по величине приближается к среднемассовой и равна ей при $\alpha = 1$.

Вообще же следует отметить, что для любого дисперсного по молекулярной массе полимера значения средней молекулярной массы располагаются в следующем порядке: $M_z > M_w > M_\eta > M_n$. Эти величины равны между собой для предельно узкой, мономолекулярной фракции полимера.

Чем больше отличаются друг от друга значения молекулярной массы различных фракций, т.е. чем более полимолекулярен полимер, тем выше разница между молекулярными массами, полученными различными методами.

Отношение среднемассовой и среднечисленной молекулярной массы M_w/M_n может быть в первом приближении использовано в качестве меры полимолекулярности полимера. Это отношение тем ближе к 1, чем более мономолекулярна фракция. Для синтетических полимеров с обычным распределением молекулярной массы $M_w/M_n = 2$, но может достигать и 20–50.

Наиболее полное представление о молекулярном составе полимера дает кривая распределения по молекулярной массе (рис. 3.1). Такая кривая зачастую изображается в виде непрерывной линии, что соответствует любым значениям молекулярной массы, несмотря на то, что M_i — молекулярная масса группы молекул может принимать не любые значения, а только кратные молекулярной массе мономерной группировки. Это упрощение не вносит большой ошибки при охвате широкого диапазона значений молекулярной массы. Получают такую кривую обычно в результате фракционирования полимера с последующим определением молекулярной массы каждой фракции и ее массовой доли от первоначально взятой массы полимера. Если полученная кривая имеет острый пик, подобно кривой 1 (см. рис. 3.1), то взятый образец можно считать весьма однородным по молекулярно-массовому распределению. Обычно же полимеры имеют более широкую кривую распределения (кривая 2).

Величина средней молекулярной массы и степень полимолекулярности полимерного материала в значительной степени влияют на свойства материала и являются тем структурным параметром, регулируя кото-

рый можно осуществить управляемый синтез полимера с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

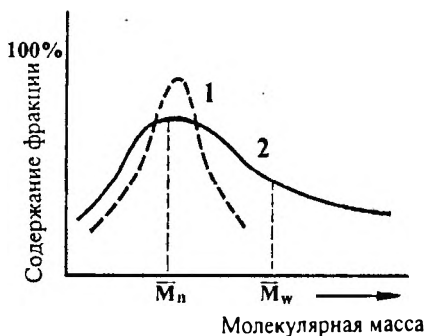


Рис. 3.1. Кривые молекулярно-массового распределения в полимерах с узким (1) и широким (2) распределением по молекулярным массам

валось выше, глюкозидные (ацетальные) связи между элементарными звеньями цепной молекулы целлюлозы весьма неустойчивы и легко разрушаются при растворении продуктов целлюлозы.

Как видно из табл. 3.1, степень полимеризации и, следовательно, молекулярная масса природной целлюлозы весьма велики, и в то же время они резко уменьшаются в результате химической переработки целлюлозы.

Неоднородность высокомолекулярных полимерных соединений по молекулярной массе далеко не единственный тип молекулярной неоднородности, который может существенно влиять на физико-механические и технологические свойства полимеров. К их числу относятся также различия в конфигурации самой полимерной цепи.

Под *конфигурацией* макромолекулы обычно понимают пространственное расположение атомов в макромолекуле, определяемое длинами связей и значениями валентных углов. В конфигурации макромолекулы выделяют несколько уровней: конфигурация повторяющегося звена; конфигурация присоединения соседних звеньев; конфигурация протяженных участков, учитывающая характер и длину разветвления; конфигурация цепи в целом.

При любом методе вычисления молекулярной массы полимера необходимо стремиться к тому, чтобы сам метод определения не вносил изменений в эту важнейшую характеристику, т.е. в минимальной степени способствовал деполимеризации полимерной молекулы, что имеет особое значение при анализе полимерных материалов с неустойчивыми связями в главной цепи, например целлюлозных. Как указы-

Молекулярная масса различных целлюлоз

Целлюлозные продукты	Степень полимеризации	Молекулярная масса
Хлопок египетский*	6200	1004400
Хлопковый пух	6650	1077300
Рами	6500	1053000
Лен	8000	1296000
Целлюлоза сосны, выделенная: в обычных условиях,	1400	226800
мягких условиях	3300	534600
Ацетат целлюлозы	200–500	50000–150000
Нитрат целлюлозы	150–2000	38500–500000
Простые эфиры целлюлозы	250–350	50000–100000

*Если результаты определения экстраполировать на нулевую концентрацию кислорода в порах волокна и растворителя, значения СП и ММ хлопковой целлюлозы соответственно равны 15000 и 2400000.

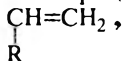
Неоднородность полимеров по *химическому составу* определяется наличием в их макромолекулах атомных группировок и элементарных единиц, отличных по строению от основных составляющих эти макромолекулы мономерных звеньев. Такие группировки могут представлять собой концевые группы макромолекулы или располагаться в любом месте внутри цепи. Например, у промышленных образцов вторичных ацетатов целлюлозы одни глюкозидные звенья могут быть этерифицированы полностью, в то время как в других звеньях имеются свободные гидроксильные группы. Химический состав таких полимеров принято характеризовать средним процентным содержанием имеющихся в них функциональных групп (например ацетильных) или содержанием азота (в нитратах целлюлозы) и т.п.

Появление в макромолекулах инородных полимеру концевых групп предопределено во многих случаях особенностями процессов синтеза ВМС (наличие остатков инициатора, участие молекул растворителя в процессах передачи цепи, возможность протекания процесса деструкции вновь образованных полимерных макромолекул и т.п.). При высокой степени ($n > 100$) полимеризации цепей роль таких концевых групп в общем поведении полимера, как правило, невелика и их наличием при характеристике структуры макромолекулы можно пренебречь. Однако влияние этих групп на физико-механическое по-

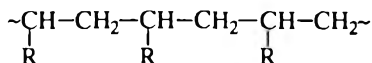
ведение олигомеров может быть значительным и его нельзя не учитывать.

В зависимости от упорядоченности строения основной цепи различают: *регулярные полимеры* (в макромолекулах которых соблюдается единая по всей цепи последовательность соединения мономерных звеньев друг с другом) и *нерегулярные полимеры*. Лишь немногие представители полимеров обладают совершенно симметричным строением мономерных группировок и строгим порядком в построении макромолекулярной цепи. Такими полимерами являются, например полиэтилен $\{\text{CH}_2-\text{CH}_2\}_n$, полибутадиен $\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$ и др.

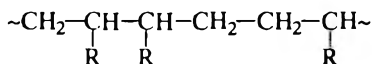
Большинство же полимеров построено из несимметричных мономерных группировок, что является причиной неоднородности цепей полимера по строению. Одна из причин возникновения такого типа неоднородности состоит в том, что существует несколько возможных способов последовательного присоединения в процессе синтеза полимера ассиметричных мономеров типа



где R — боковой заместитель любого вида. Большей частью в процессе синтеза мономеры соединяются друг с другом по типу “голова к хвосту” с образованием регулярного полимера:



Но могут возникать и различные нарушения такого регулярного расположения заместителей, одним из которых является инверсия присоединения (например “голова к голове” или “хвост к хвосту”).



Другая причина неоднородности строения цепи связана с возникновением в макромолекуле *разветвлений*, число и длина которых могут быть существенно различными.

До сих пор мы принимали, что молекулы волокнообразующих полимеров линейны. В действительности это не так. Разветвления могут быть самыми различными по своей длине: они считаются короткими, если состоят из нескольких атомов, и длинными, если их размеры соизмеримы с длиной основной макромолекулы. Если короткие разветвления типа $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{COOCH}_3$ и т.д. чередуются через строго регулярные промежутки по длине основной цепи,

такой полимер не считается разветвленным. Свойства, связанные с большими деформациями полиэтилена (относительное удлинение при разрыве и прочность), сильно зависят от наличия длинных боковых ветвей. Способность макромолекул к взаимной плотной упаковке определяется, напротив, присутствием большого количества коротких ветвей.

Разветвленность, как вообще всякая неупорядоченность структуры, создает препятствия для правильной укладки макромолекул при их кристаллизации. Если разветвленность молекулы становится очень большой, суммарная длина разветвлений может значительно превышать длину основной цепи. При этом макромолекула становится настолько громоздкой, что теряет ряд свойств, присущих линейным молекулам. В частности, молекулярная масса разветвленных молекул может стать настолько большой, что молекулы не могут самопроизвольно переходить в раствор. Возникновение химических связей между такими молекулами приводят к образованию сложных микроструктур, называемых обычно *микрогелями*.

Благодаря большой молекулярной массе и гигантским размерам полимерных молекул достаточно возникновения сравнительно небольшого числа химических связей между ними, чтобы образовалась единая пространственная структура. Примерами поперечно сшитых полимеров могут служить кератин шерсти, вулканизированный каучук, фенолформальдегидные смолы и др.

Одной из характерных особенностей пространственно структурированных полимеров является их полная нерастворимость в любой органической жидкости. Они способны лишь ограниченно набухать в некоторых жидкостях. Молекулы поперечно сшитых полимеров не могут необратимо перемещаться относительно друг друга. В таких полимерах теряет смысл понятие молекулы, особенно, если поперечные связи между молекулами по химической природе не отличаются от связей в основной цепи. От числа поперечных химических связей (их концентрации) зависят физико-механические свойства полимера.

Даже в том случае, если в макромолекуле отсутствуют разветвления, а мономерные группировки регулярно соединены друг с другом, например по типу “голова к хвосту”, возможны различные варианты структуры макромолекул.

Схематическое изображение обычной структурной формулы участка полимерной молекулы поли- α -олефина приведено на рис. 3.2. Из рисунка видно, что возможно два вида пространственного расположения

заместителей: сверху или снизу от основной цепи. Если заместители R расположены по одну сторону цепи, возникает одна конфигурация, если по другую сторону цепи — другая конфигурация.

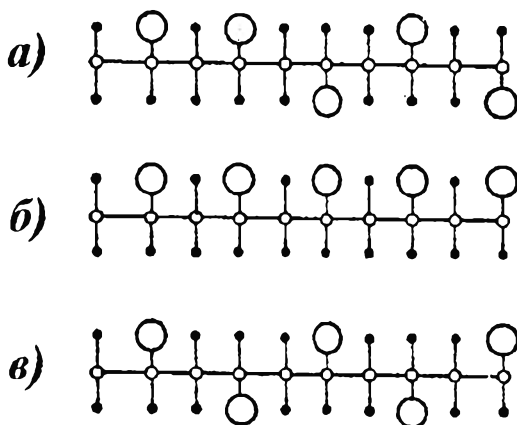


Рис. 3.2. Различное пространственное расположение заместителей в макромолекуле поли- α -олефина $\{\text{CH}_2\text{—CHR}\}_n$:
а — атактическое; *б* — изотактическое; *в* — синдиотактическое

В большинстве полимеров отсутствует какая-либо *регулярность в расположении этих заместителей вдоль макромолекулы* (рис. 3.2, *а*). Присущая каждой конфигурации оптическая активность у молекулы в целом отсутствует, так как правовращающие *d* и левовращающие *l* конфигурации компенсируют друг друга. Такой полимер называется *нерегулярным* или *атактическим*.

Возможно упорядоченное расположение *d* – и *l* – конфигурации вдоль цепи макромолекулы (рис. 3.2, *б*), где все заместители расположены по одну сторону цепи, т. е. правильно чередуются группировки только одной конфигурации. Такой полимер является *изотактическим*.

Если вдоль цепи в строгом порядке чередуются *d* – и *l* – конфигурации (рис. 3.2, *в*), полимер называется *синдиотактическим*. Такого рода полимеры называются также *стереорегулярными*.

Возможны и более сложные регулярные структуры поли- α -олефинов. К их числу относятся прежде всего полимеры, молекулы которых построены из больших отрезков, блоков с *d* – и *l* – конфигурацией, так называемые *стереоблокополимеры*.

На рис. 3.2 дано плоскостное изображение стереорегулярных макромолекул. Если бы макромолекулы были действительно построены таким образом, это соответствовало бы *цис*-структуре в расположении заместителей, а следовательно, и структура эта обладала бы максимальной потенциальной энергией (рис. 3.3). Поэтому в действительности отдельные группы атомов поворачиваются относительно друг друга на определенный угол. Величина этого угла определяется структурой заместителей.

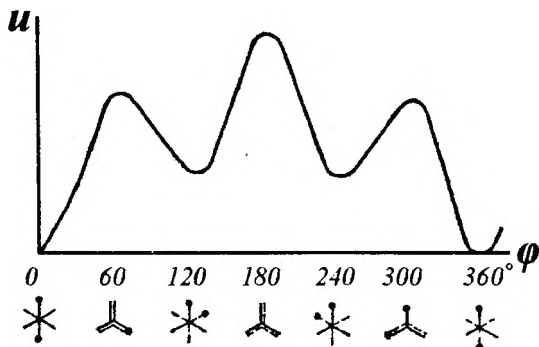


Рис. 3.3. Изменение потенциальной энергии при внутреннем вращении 1, 2-дихлорэтана. Внизу — проекции молекулы, соответствующие разным углам поворота

Повороты второй группы относительно первой, затем третьей относительно второй, четвертой относительно третьей и т.д. приводят к тому, что молекулы стереорегулярных полимеров в пространстве располагаются в виде более или менее сложных спиралей с разной симметрией, в зависимости от строения заместителей (рис. 3.4). Такие спирали можно классифицировать по количеству мономерных группировок и витков спирали, входящих в один период идентичности цепи (полностью повторяющаяся структурная единица). Так, в изотактическом полипропилене период идентичности равен трем мономерным звеньям, которые составляют один виток длиной $6,5 \cdot 10^{-10}$ м в направлении основной цепи. Поэтому молекулу изотактического полипропилена можно характеризовать как “спираль 3_1 ”, в которой на один виток приходится три мономерных звена. Изотактический полиметилметакрилат имеет структуру спиралевидных макромолекул 5_2 , среди α -олефинов часто встречаются также спирали типа 4_1 и 7_2 .

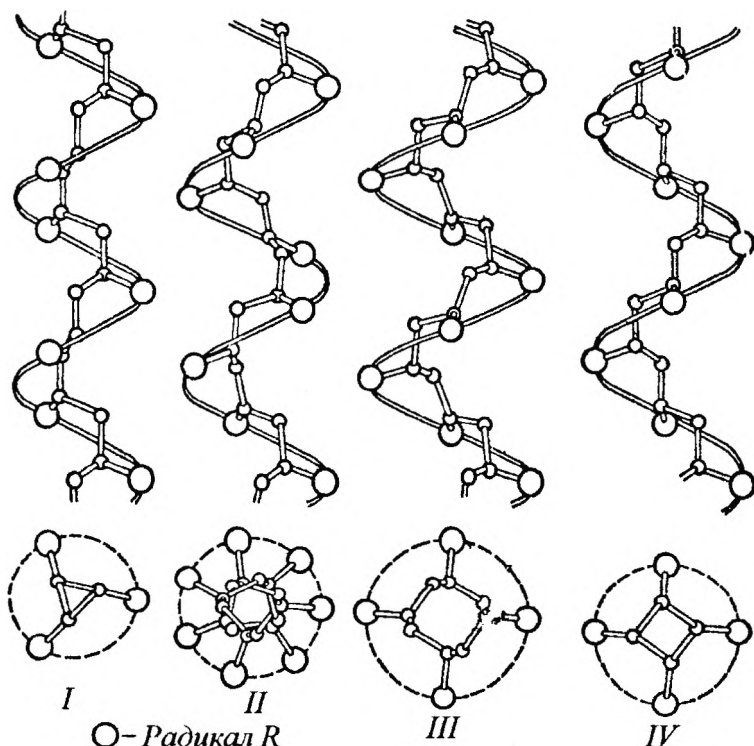


Рис. 3.4. Спиральные структуры стереорегулярных макромолекул с различной симметрией.

Типы радикалов R: I — CH_3 ; — C_2H_5 ; II — $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—C}_2\text{H}_5$;
 — $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; III — $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; — C_2H_5 ; IV — $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; — $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$;
 — $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{F}$

Стереорегулярная конфигурация энергетически значительно выгоднее, чем атактическая. Это приводит к тому, что даже при термической деструкции в присутствии катализаторов, когда получают низкомолекулярные обрывки макромолекул, последние все-таки сохраняют стереорегулярность.

3.1.2. Гибкость цепи, понятие о конформациях полимерных макромолекул

Молекулы волокнообразующих полимеров имеют высокую молекулярную массу в сочетании с линейным цепным строением и их длина в несколько тысяч или десятков тысяч раз превышает поперечный размер макромолекул, поэтому фактически на молекулярном уровне воспроизводится строение природных волокон и нитей. Эта особенность молекулярной структуры волокнообразующих полимеров является причиной наиболее примечательного свойства макромолекул линейных полимеров — их гибкости. В свою очередь *гибкость* макромолекул обуславливает все характерные особенности физико-механических свойств волокнистых материалов. Если изготовить модель молекулы в виде нити, такая нить окажется чрезвычайно гибкой, даже будучи изготовленной из стали.

Теоретически гибкость макромолекулы может вызываться деформацией валентных углов и изменением межатомных расстояний. Однако для изменения величины валентного угла нужно приложить очень большое усилие, поэтому гибкость макромолекулы обусловлена главным образом вращением отдельных частей молекулы вокруг простых химических связей, которое требует гораздо меньших энергетических затрат, чем деформация валентных углов. Но и вращение вокруг простой связи не является полностью свободным, так как требует определенных затрат энергии, т.е. вращение заторможено.

Простейшей молекулой, в которой удобно рассмотреть внутреннее вращение, является этан. По строению он очень похож на элементарную группировку полиэтилена $\sim\text{CH}_2\text{--CH}_2\sim$. На рис. 3.5 показаны возможные положения атомов водорода в молекуле этана относительно C--C связи. *Цис*-форма соответствует наибольшему сближению, а *транс*-форма — наибольшему взаимному удалению атомов водорода.

Транс-форма энергетически более выгодна, так как взаимно отталкивающиеся атомы водорода здесь максимально удалены. Исследование термодинамических свойств этана показывает, что разность энергий *цис*- и *транс*-конфигураций этана составляет 11,5 кДж/моль. Средний же запас тепловой энергии 1 г-моль этана, приходящийся на внутреннее вращение вокруг простой связи при обычной температуре составляет около 2,5 кДж/моль. Ясно, что при таком соотношении энергий внутреннее вращение даже в предельно сим-

метричной, неполярной молекуле этана не является свободным и требует затрат механической или тепловой энергии, чтобы осуществить поворот атомных групп относительно друг друга. Наличие флуктуаций тепловой энергии помогает преодолеть потенциальный барьер вращения вокруг химических связей.

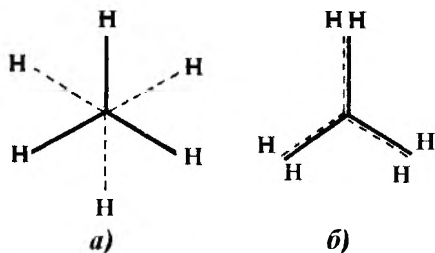


Рис. 3.5. Конфигурации молекулы этана:

а — цис-форма; *б* — транс-форма

проводящегося большими затратами энергии именно вследствие большой массы макромолекул. Поворот вокруг одной связи в макромолекуле вызывает перемещение в пространстве значительного числа соседних атомов, которые в той или иной мере влияют на величину потенциального барьера.

Различные формы одной и той же цепной молекулы, отличающиеся друг от друга не порядком расположения атомов, а только степенью свернутости, достигаемой путем обратимых внутренних вращений, получили название *конформаций*.

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

Рассмотрим одну изолированную цепь полимера, в которой атомы углерода связаны только σ -связями. Звенья такой цепи находятся в тепловом движении, т.е. одно звено может вращаться относительно соседнего звена. Предположим, что валентные углы в такой цепи не фиксированы и вращение вокруг σ -связей является свободным. Такая модельная цепь называется *свободно сочлененной*. Очевидно, что звенья свободно сочлененной цепи могут занимать в пространстве произвольные положения независимо от положения сосед-

Все сказанное лишь в известной мере может быть применено к макромолекулам. Если даже не учитывать влияние межмолекулярного взаимодействия и высокой вязкости полимеров на энергию активации (потенциальный барьер) вращения, все-таки следует иметь в виду, что поворот частей макромолекулы вокруг той или иной связи со-

них звеньев. Такая цепь может принимать любые конформации, т.е., является предельно гибкой (рис. 3.6). В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы φ имеют вполне определенную величину, и вращение звеньев происходит без изменения валентного угла (рис. 3.7). Поэтому в реальной цепи звенья располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена зависит от положения предыдущего.



Рис.3.6. Конформация свободносочлененной цепи

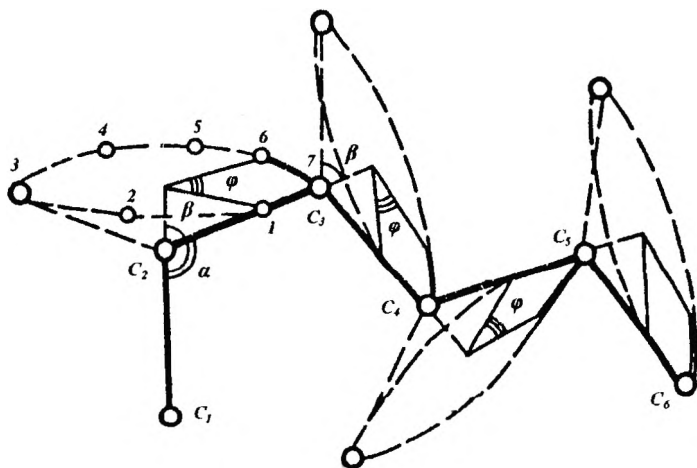


Рис. 3.7. Схема ограничения свободного вращения в полимерах
(α — угол дополнительный к валентному)

В частности, вращение вокруг связи 1–2 (см. рис. 3.7) приведет к тому, что связь 2–3 расположится в любом направлении вдоль образующей конуса вращения, полученного поворотом связи 2–3 с сохранением валентного угла. То же самое можно сказать и о расположении в пространстве последующих связей С—С. Вся совокупность перемещений приводит к тому, что макромолекула в результате теплового движения расположится в пространстве не как жесткий стержень, а может изгибаться, претерпевая различные конформационные превращения.

В реальных системах полимеров внутреннее вращение заторможено также вследствие взаимодействия химически не связанных между собой атомов. Это может быть взаимодействие между атомами одной и той же цепи (*внутримолекулярное взаимодействие*) и между атомами звеньев соседних цепей (*межмолекулярное взаимодействие*). У изолированной от соседних макромолекул цепи полимера возможны два вида внутримолекулярного взаимодействия:

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

- *взаимодействие дальнего порядка*, т.е. взаимодействие между атомами или атомными группировками звеньев, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в том случае, когда длинная цепь свернута. Тогда между звеньями, разделенными большими отрезками цепи, при случайном сближении может возникнуть притяжение или отталкивание.

Торможение свободного вращения вызывается взаимодействием ближнего порядка, и при повороте одного звена относительно другого потенциальная энергия макромолекулы изменяется. Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Если макромолекула не обладает необходимым запасом энергии, поворотов звеньев не происходит, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их крутильных колебаниях относительно положения с минимальной энергией. Дуговой угол φ , в пределах которого звено может совершать вращательные колебания (см. рис. 3.7), является характеристикой *жесткости* макромолекулы (часто этим термином удобнее пользоваться, чем гибкостью). Чем интенсивнее эти колебания, тем моле-

кула более гибка. Таким образом, реальная цепь полимера вследствие внутримолекулярного взаимодействия принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь.

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

Точный расчет параметров гибкости и размеров конформаций макромолекул возможен лишь для изолированных цепей, что на опыте соответствует измерениям, проводимым в предельно разбавленных растворах полимеров.

Каждая конформация макромолекулы имеет определенные размеры. Теоретический расчет размеров макромолекул был впервые сделан для свободно сочлененной цепи, которая под влиянием теплового движения может свертываться в клубок. Расстояние между концами такого макромолекулярного клубка обычно обозначается h , оно может изменяться от 0 до $h=L$ (L — длина полностью развернутой цепи с недеформированными валентными углами).

Для расчета промежуточных значений h используют аппарат статистической физики, что правомерно, так как в одной цепи имеется очень большое число звеньев.

Аналогичный расчет можно произвести и для цепи с фиксированными валентными углами, заменив ее свободно сочлененной цепью. В этом случае реальную цепь, состоящую из n мономерных звеньев (длина каждого звена ℓ), можно разбить на N независимых статистических элементов (отрезков или сегментов) длиной A (рис. 3.8). Статистический элемент или отрезок цепи длиной A , положение которого не зависит от положения соседних отрезков, называется термодинамическим сегментом или *сегментом Куна*.

Каждый сегмент состоит из S мономерных звеньев, следовательно, число сегментов N связано со степенью полимеризации P следующим соотношением: $N = \frac{P}{S}$.

Длина максимально вытянутой цепи без нарушения валентных углов называется контурной длиной цепи L : $L = AN$, где A — число конформаций, которые может принять цепь, или термодинамическая вероятность цепи W , выражается уравнением Гаусса:

$$Wh = \left(\frac{3}{2\pi NA} \right)^{3/2} 4\pi e^{-3h^2/2NA^2} h^2 \quad (3.5)$$

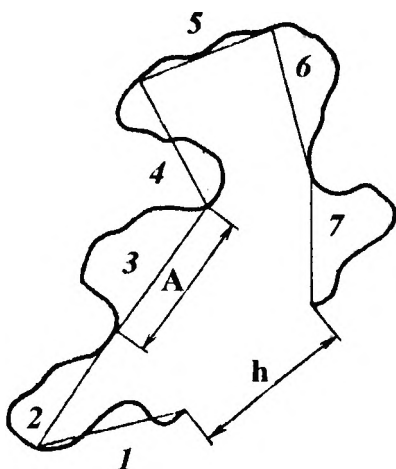


Рис. 3.8. Схема разбивки реального клубка цепи макромолекул на статистические элементы Куна (число элементов выбрано произвольно)

Если бы мы могли проследить за поведением одной макромолекулы, то увидели бы ее большую часть времени в свернутом состоянии с h_m , соответствующим максимуму на кривой, и очень редко она бы принимала конформации с h , близким к 0 или L .

Расстояние h_m , соответствующее максимуму на кривой, называется наивероятнейшим расстоянием между концами цепи, и его можно рассчитать из условия максимума, для чего производную dW/dh приравнивают нулю. При этом для цепи со свободным вращением получим:

$$h_m^2 = \frac{2}{3} NA^2$$

Клубки, подчиняющиеся распределению Гаусса, называются “Гауссовыми клубками”.

Графически уравнение Гаусса выражается кривой, представленной на рис. 3.9. Из рисунка видно, что предельно вытянутое состояние ($h=L$) и предельно свернутое состояние ($h=0$) характеризуются небольшими значениями W , т.е. эти состояния мало вероятны. Наиболее вероятным расстоянием является h_m , соответствующее максимальному значению W .

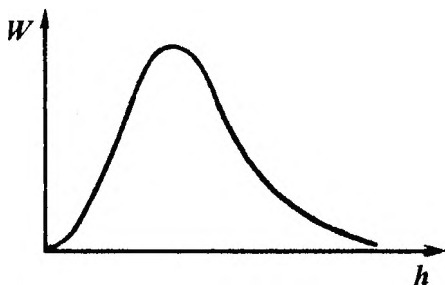


Рис. 3.9. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами

Размер макромолекул оценивают также величиной среднего радиуса инерции или радиуса вращения \overline{R}^2 , равного среднему квадрату расстояния всех элементов свернутой цепи от ее центра тяжести.

3.1.3. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепи

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

Равновесная гибкость — способность цепи изгибаться под влиянием теплового движения. Подобно способности вещества вступать в химические реакции, она определяется разностью энергий двух состояний Δu .

Кинетическая гибкость цепи отражает скорость перехода цепи из одного энергетического состояния в другое под влиянием внешних механических (в частности гидродинамических) сил. Подобно скорости химической реакции она определяется энергией активации, т.е. величиной потенциального барьера u_0 (рис. 3.10).

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

$$\overline{h}_{св}^2 = n l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (3.6)$$

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

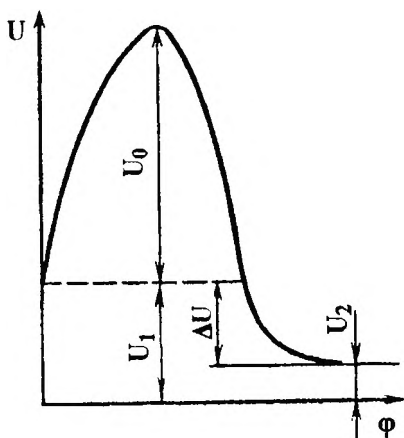


Рис. 3.10. Энергия активации вращения

$$h_p^2 = n\ell^2 \frac{1+\overline{\cos\alpha}}{1-\overline{\cos\alpha}} \frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}},$$

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

Отношение среднеквадратичных расстояний между концами реальной цепи и цепи со свободным вращением является количественной мерой равновесной гибкости (жесткости) цепи полимера:

$$\left(\frac{\overline{h_p^2}}{\overline{h_{св}^2}} \right)^{1/2} = \left(\frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Это отношение зависит от угла вращения. Чем больше заторможено вращение, т.е. чем меньше угол вращения φ , тем больше $\overline{\cos\varphi}$

$$\text{и} \left(\frac{\overline{h_p^2}}{\overline{h_{св}^2}} \right)^{1/2}.$$

Как уже отмечалось выше, среднеквадратичные расстояния между концами цепи полимера определяют экспериментально, исследуя очень разбавленные растворы в растворителях, которые не оказывают влияния на конформацию макромолекул. Такие растворители называют θ -растворителями, а величину $\left(\overline{h^2} \right)^{1/2}$, измеренную в них обозначают $\left(h_\theta^2 \right)^{1/2}$. Тогда параметр гибкости равен $\left(h_\theta^2 \right)^{1/2} / \left(h_{св}^2 \right)^{1/2}$. Чем больше это отношение, тем меньше равновесная гибкость цепи.

Параметр $\left(h_\theta^2 \right)^{1/2} / \left(h_{св}^2 \right)^{1/2}$ без ограничений можно применять для оценки гибкости цепных молекул, которая вызвана вращением вокруг валентных связей без деформации валентных углов. Но для очень многих полимеров (лестничных, циклических и др.) это невозможно.

Наиболее универсальной мерой оценки гибкости цепи является величина *сегмента Куна А*. Для предельно гибкой цепи, все звенья которой в своем движении не зависят друг от друга, *А* равна длине звена. Чем больше корреляция между поведением звеньев, т.е. чем больше жесткость цепи, тем больше *А*. Для очень жестких цепей *А* может стать равной контурной длине цепи *L*.

В табл. 3.2 приведены значения $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2} / (\bar{h}_{c\theta}^2)^{1/2}$ и *А* для ряда полимеров.

Таблица 3.2

Параметры гибкости полимерных молекул

Полимер	$(\bar{h}_\theta^2)^{1/2} / (\bar{h}_{c\theta}^2)^{1/2}$	Сегмент Куна, Å	Число моно-мерных остатков в сегменте
Полидиметилсилоксан	1,4–1,6	14	4,9
Натуральный каучук	1,7	–	–
Полиэтилен	2,3–2,4	20,8	8,3
Полистирол	2,2–2,4	20	7,9
Поливинилхлорид	2,8	29,6	11,7
Полиметилметакрилат	2,2	15,1	6
Полиакрилонитрил	2,6–3,2	31,7	12,6
Производные целлюлозы	4–4,5	100–250	–
Биополимеры	–	2400	–
Полиэфирь сложные	1,3–1,8	10	–
Полиамиды (нейлон 66*)	*1,65–2,1	*16,6–30	6,6
Полиакриламид	2,7	–	–

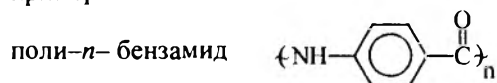
Самыми гибкоцепными полимерами являются простые и сложные алифатические полиэфиры. Их большая равновесная гибкость обуславливается низким потенциалом торможения вокруг связей С—С и С—О—С. В отсутствие межцепного взаимодействия, т.е. в очень разбавленных растворах, большой равновесной гибкостью обладают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

Иначе ведут себя полиамиды. В самой амидной группе вследствие квазисопряженного характера связей вращение сильно затормо-

жено. Полиамиды могут обладать большой равновесной гибкостью только в том случае, если амидные группы разделены достаточно большим числом (не менее четырех) метиленовых групп, когда вращение происходит вокруг связей С–С. Поэтому алифатические полиамиды характеризуются небольшим значением сегмента Куна, т.е. являются гибкоцепными полимерами.

Положение изменяется, если амидные группы в цепи сближаются. В предельном случае, когда вся цепь построена только из амидных групп, как в полиалкилизотиоцианатах, вращение невозможно (сегмент Куна равен 500–1000 Å).

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



Подобные макромолекулы имеют конформацию “коленчатого вала”, т.е. очень жесткого стержня, длина которого пропорциональна степени полимеризации. Для поли-*n*-бензида число мономерных звеньев в сегменте $S = 320$ и сегмент Куна $A = 2100 \text{ Å}$.

Наибольшей равновесной жесткостью обладают макромолекулы биополимеров, являющие конформации спиралей. Циклические полиацетали (целлюлоза и ее эфиры) относятся к полужестким полимерам ($A = 200 - 300 \text{ Å}$).

Таким образом, в зависимости от химического строения макромолекул равновесная жесткость может значительно изменяться. Кроме того, огромное значение имеет межмолекулярное взаимодействие, которое также влияет на гибкость цепи. Это проявляется даже в разбавленных растворах, когда гибкость цепи зависит от ее взаимодействия с молекулами растворителя. Межцепное взаимодействие также играет существенную роль. Поэтому гибкость макромолекул в блоке может отличаться от гибкости, измеренной в разбавленных растворах. Это относится, например, к ароматическим полимерам, между фенильными звеньями которых существует сильное взаимодействие.

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

ного барьера, молекулярной массы, степени сетчатости структуры полимера и температуры. От кинетической гибкости зависит температура стеклования полимеров (см. раздел 3.5.4). Полимеры, цепи которых имеют высокую кинетическую гибкость, характеризуются низкой температурой стеклования. Каучукоподобные материалы имеют температуру стеклования ниже 20°C , полимеры со средним значением кинетической жесткости цепей — $80\div 100^{\circ}\text{C}$. Жесткоцепные полимеры характеризуются очень высокими температурами стеклования — выше 200°C .

Итак, гибкость цепи полимера, как будет показано ниже, определяет многие его свойства. Однако кроме этого огромное значение имеет взаимное расположение макромолекул, их упорядоченность, степень упаковки, т.е. то, что принято называть надмолекулярной структурой полимеров (см. разделы 2–4).

Подобно тому как термодинамическая гибкость определяется величиной термодинамического сегмента, для оценки кинетической гибкости изолированной макромолекулы используется величина кинетического сегмента, т.е. той части макромолекулы, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое. В отличие от термодинамического сегмента кинетический сегмент является величиной, изменяющейся в зависимости от температуры и скорости внешнего воздействия.

Мерой кинетической гибкости при условии, что цепи деформируются в стационарном режиме, является внутренняя вязкость B , определяемая из соотношения:

$$F = -B \frac{dh}{dt}, \quad (3.8)$$

где F — деформирующая сила; dh/dt — скорость деформации макромолекулы.

При переходе к конденсированным системам основные закономерности для кинетической гибкости сохраняются, но осложняются из-за межцепных взаимодействий, дополнительно ограничивающих свободу вращения звеньев. Тем не менее представление о кинетической гибкости лежит в основе подразделения всех практически важных полимеров на *эластомеры* и *стекла*. Кинетическая гибкость в конденсированных системах начинает проявляться выше температуры стеклования T_c , которая может служить качественной мерой гибкости макромолекулы полимера (см. раздел 4).

Одно из технически важных проявлений кинетической гибкости связано с ориентационными процессами или продольным течением. При сведении к минимуму проскальзывания цепей одноосное растяжение выше температуры текучести T_T приводит к непрерывному разворачиванию клубков, т.е. обеднению конформационного набора макромолекул. На макроскопическом уровне это проявляется как увеличение продольной вязкости с ростом деформации — механическое стеклование, что особенно важно при формировании химических волокон.

Проявления термодинамической гибкости в конденсированных системах связаны с кристаллизацией, плавлением и растворением. Так, большие энтропии растворения полимеров связаны именно с размерами и термодинамической гибкостью, т.е. числом разрешенных конформаций, которые цепь может принять в растворе. Гибкостью определяются и фазовые равновесия в системе полимер — растворитель.

В процессе кристаллизации полимеров гибкость определяет возможность переупаковок цепей, ведущих к образованию зародышей кристаллов. Между гибкостью имеется также тесная связь с таким показателем, как высокоэластичность полимера.

3.1.4. Типы конформаций полимерных молекул

Под влиянием теплового движения или действием внешнего поля макромолекулы полимеров могут изменять свою форму без разрыва химических связей, т.е. претерпевать конформационные превращения. Макромолекула способна принимать бесконечно большое число мгновенных конформаций, характеризующихся переменным распределением в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу. Оно характеризуется постоянными валентными углами и переменными ориентациями химических связей. Из-за существования различных конформаций звеньев макромолекула в целом представляет сложную смесь “поворотных” изомеров. В макромолекуле можно выделить несколько уровней конформации:

- ближний конформационный порядок, так как во взаимном положении звеньев может проявляться поворотная изомерия;
- дальний конформационный порядок, возникающий из-за взаимодействия боковых соседних функциональных групп (типичный пример — спираль полипептидов);

– конформация цепи в целом — размеры и конкретная форма, которую макромолекула приобретает вследствие теплового движения (статистический клубок) либо в результате так называемых сил дальнего действия, в результате которых положение конформации может “фиксироваться” в пространстве и во времени.

Известно несколько типов конформаций макромолекул (рис. 3.11). Одна из простейших конформаций макромолекул — полностью вытянутая макромолекула (рис. 3.11, *а*) — на практике реализуется чрезвычайно редко (например при кристаллизации полимеров при действии механических сил). Если изолированную макромолекулу поместить в вакуум, из-за проявления сил когезии между звеньями цепь выпадает “на себя”, образуя другую предельную конформацию макромолекулы — очень компактные и плотные глобулы (рис. 3.11, *б*). Такую конформацию имеют макромолекулы полимеров с очень сильным внутримолекулярным взаимодействием, например, политетрафторэтилен.

В разбавленных растворах макромолекулы имеют наиболее вероятную форму статистического клубка с непрерывно меняющимися размерами (рис. 3.11, *в*). Складчатая конформация (рис. 3.11, *г*) характерна для многих кристаллических полимеров, а конформация спирали (рис. 3.11, *д*) — для белков, нуклеиновых кислот и полипептидов, лежащих в основе натуральных белковых волокон.

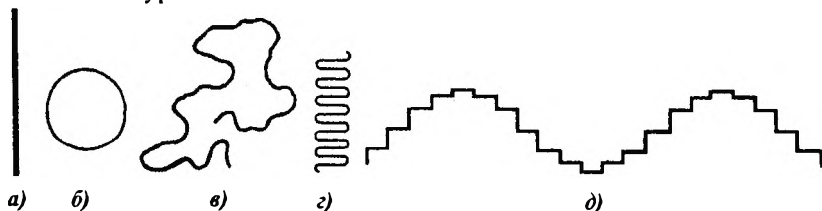


Рис. 3.11. Типы конформаций макромолекул:

а — вытянутая жесткая палочка; *б* — глобула; *в* — макромолекулярный клубок;
г — складчатая конформация; *д* — конформация типа “коленчатый вал”

На рис. 3.12 изображена правая α -спираль полипептида. Различные конформации полипептидной цепи называют *вторичной структурой* белка (под *первичной* структурой понимают последовательность чередования в макромолекуле белка различных аминокислот). Благодаря наличию в α -спирали большого числа внутримолекулярных водородных связей спирали биополимеров устойчивы даже в растворах.

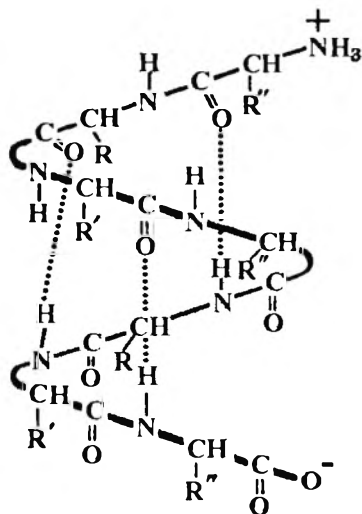


Рис. 3.12. Правая α -спираль полипептида

(температуры, напряжения и т.п.). При этом затрагиваются все конформационные уровни. В результате могут меняться свойства и даже линейные размеры готового изделия, что очень важно учитывать при переработке и эксплуатации тканей, трикотажных полотен и других полимерных материалов.

Спиральные конформации могут возникать также у виниловых полимеров и полиолефинов, однако они не стабилизированы водородными связями и поэтому менее устойчивы. Спираль может образовывать только изотактические полимеры, в которых регулярно чередуются *транс*- и *гаш*-конформации связей.

Следует иметь в виду, что конформации макромолекулы могут изменяться в зависимости от внешних факторов

3.2. Надмолекулярная структура полимеров в конденсированном состоянии

3.2.1. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Взаимное расположение макромолекул

Физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул, называется *надмолекулярной структурой*.

Переходя к рассмотрению структуры полимеров в конденсированном состоянии, целесообразно прежде всего охарактеризовать весь спектр взаимодействий, который реализуется в полимерном теле и в конечном счете определяет взаимное расположение макромолекул в

твёрдой фазе полимера, его агрегатное и фазовое состояние, а следовательно, и комплекс физико-химических свойств вещества (растворимость, диффузионная проницаемость, механическая прочность и способность к деформациям).

При достаточном сближении между молекулами начинают действовать по крайней мере два типа сил: притяжения и отталкивания. Силы притяжения способствуют образованию конденсированных фаз, а силы отталкивания препятствуют полному слиянию молекул. Поэтому поведение молекул, в том числе и макромолекул, в значительной мере определяется соотношением сил отталкивания и притяжения.

Характерным свойством сил отталкивания является то, что они убывают с расстоянием между молекулами гораздо быстрее, чем силы притяжения. На значительном расстоянии исчезают и силы притяжения, так что молекулы при этом можно считать изолированными и не взаимодействующими друг с другом. Благодаря подобному характеру изменения сил при взаимном удалении или сближении молекул, очевидно должно существовать такое расстояние между ними, на котором силы притяжения уравниваются силам отталкивания и молекулы окажутся в равновесии. В этом случае между молекулами возникает межмолекулярная связь, энергия которой (4–30 кДж/моль) почти на порядок меньше энергии химической связи.

Что касается природы действующих между молекулами сил, она определяется строением взаимодействующих молекул. Если обе молекулы несут на себе заряд (являются положительными или отрицательными ионами), между ионами возникает взаимодействие и молекулы ориентируются в пространстве так, что обеспечивается наименьшее расстояние между атомами, несущими разноименные заряды или, соответственно, наибольшее расстояние между атомами, несущими одноименные заряды.

Аналогично взаимодействуют два постоянных диполя. Диполи ориентируются так, что обеспечивается контакт разноименно заряженных концов. Такое взаимодействие поэтому называется *ориентационным*. Если взаимодействуют диполь и неполярная молекула, под влиянием диполя образуется наведенный диполь и в итоге возникает взаимодействие между двумя диполями, один из которых возник в результате определенной деформации молекул — *деформационное взаимодействие*. Наконец, благодаря взаимодействию электронных оболочек двух нейтральных молекул может возникнуть третий вид

межмолекулярной связи — *дисперсионное взаимодействие*. Энергия уменьшается от одного вида взаимодействия к другому в том порядке, в каком они перечислены.

Величина взаимодействия макромолекул друг с другом определяет так называемую *энергию когезии* — полную энергию, необходимую для удаления молекулы из жидкого или твердого тела. Чаще пользуются величиной удельной энергии когезии (или плотности энергии когезии), т.е. энергией когезии, приходящейся на 1 см^3 объема тела. Плотность энергии когезии, по существу, есть не что иное, как теплота испарения 1 см^3 полимерного вещества (если бы можно было осуществить испарение без разрушения полимера). Она увеличивается с ростом содержания полярных групп в макромолекуле.

Экспериментально доказано, что переход вещества в конденсированное состояние благодаря возникновению большого числа межмолекулярных связей приводит к значительным изменениям в системе. В частности, уменьшаются на 3–5 % равновесные межатомные расстояния и на 50–60 % — потенциальная энергия, увеличивается на 74–80 % частота колебаний в молекуле. Такие изменения происходят только в том случае, если молекулы сближаются друг с другом настолько, что становится возможным значительное межмолекулярное взаимодействие. Если молекулы имеют вытянутую форму, то они будут контактировать друг с другом по всей длине, а это даже при условии жидкого состояния системы приведет к возникновению “роев” более или менее упорядоченно расположенных молекул. Время жизни такого “роя” молекул или, как чаще говорят, *ассоциата* составляет примерно 10^{-8} – 10^{-10} с в зависимости от размера молекул, вязкости жидкости и других условий. Если время, необходимое для возникновения и разрушения ассоциата, мало по сравнению с временем его жизни, устойчивость ассоциата должна быть обусловлена энергетически выгодным расположением макромолекул. Такой ассоциат можно себе представить как образование с геометрически правильной укладкой молекул, возникшее, однако, без фазового перехода (не вследствие кристаллизации).

В больших по размеру ассоциатах, образованных анизометричными, вытянутыми молекулами, содержащими полярные группы, достигается настолько совершенная ориентация молекул, что возникает новое фазовое состояние — жидкий кристалл с явно выраженным дальним по-

рядком в расположении молекул. Примером такого вещества, способного давать жидкокристаллическое состояние, является *n*-азоксифенетол.

Все сказанное в полной мере применимо и к макромолекулам, среди которых встречаются полярные и неполярные представители, а также макроионы, несущие электрический заряд.

Представление о макромолекулах как о гибких нитях, находящихся в постоянном тепловом движении, в свое время привело ученых к изображению аморфного полимера в виде войлока из хаотически перепутанных макромолекул. Этот взгляд практически не учитывал наличие области ближнего порядка, т.е. возможность ассоциации макромолекул в полимерах, хотя совершенно очевидно, что вещество, состоящее из анизометрических цепных макромолекул, обязательно должно быть высокоассоциированной системой. Чем больше степень ассоциации, тем более совершенный контакт обеспечивается между макромолекулами, тем больше интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Насыщение сил межмолекулярного взаимодействия приводит к снижению внутренней (потенциальной) энергии каждой макромолекулы аналогично тому, как это показано на рис. 3.13, и к снижению внутренней энергии полимера в целом.

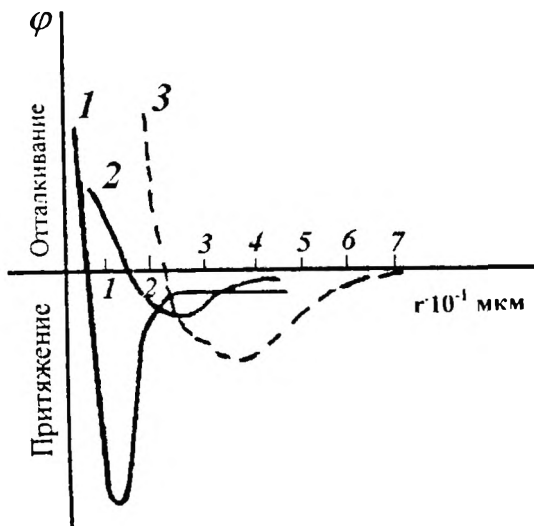


Рис. 3.13. Зависимость энергии φ взаимодействия двух атомов (молекул) от расстояния r между ними

Процесс ассоциирования не может продолжаться неограниченно, так как образование ассоциатов ведет к большей упорядоченности расположения макромолекул и, следовательно, к уменьшению энтропии системы. Поскольку ассоциация является самопроизвольным процессом, возможность его протекания обуславливается уменьшением свободной энергии системы в соответствии со вторым законом термодинамики.

Следует обратить внимание на то, что вывод о неизбежности и термодинамической оправданности процесса ассоциации в применении к макромолекулам волокнообразующих полимеров надо уточнить: ассоциация в данном случае не может осуществляться за счет параллельной укладки полностью вытянутых длинных цепных макромолекул. Такая укладка была бы невозможна при наличии теплового движения, приводящего к постоянному изменению формы макромолекул. Поэтому в образовании ассоциата участвуют лишь отдельные элементы макромолекул, тогда как другие их элементы участвуют в построении соседних ассоциатов, так что макромолекула благодаря большой длине проходит через многие ассоциаты (рис. 3.14). Наличие ассоциатов, являющихся областями ближнего порядка, характерно для высокомолекулярных жидкостей, к которым относятся аморфные полимеры и расплавы кристаллических полимеров. Особенностью высокомолекулярных жидкостей является значительный размер ассоциатов (5–10 мкм) и большое время существования каждого ассоциата.

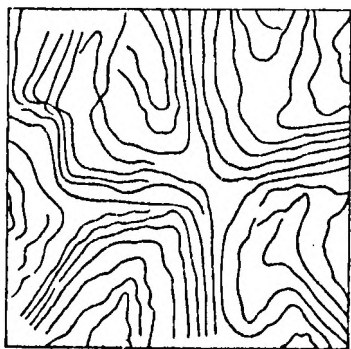


Рис. 3.14. Предположительная схема ассоциации макромолекул в расплаве полимера

Впервые принципы влияния надмолекулярной структуры на свойства полимеров были сформулированы В.А. Кarginым на основе фундаментальных исследований, выполненных в этом направлении. Тогда же были установлены характер и особенности ассоциации макромолекул полимеров путем прямого исследования микроструктуры ассоциатов, возникающих в различных условиях.

3.2.2. Современные представления о структуре полимеров

Первичная оценка физического строения материала состоит в отнесении его к классу кристаллических или аморфных тел, лишенных кристаллической решетки. Как будет показано ниже, ее проводят с помощью рентгеноструктурного анализа.

Надмолекулярные структуры органических полимеров являются весьма разнообразными. Строение конденсированной фазы полимеров зависит от химического состава взаимодействующих мономерных звеньев макромолекул, их конфигурации и конформации, условий, при которых происходит структурообразование и многих других факторов. Чем сложнее химическое строение макромолекул и разнообразнее условия синтеза, переработки и хранения полимера, тем сложнее и разнообразнее надмолекулярные структуры в нем, менее однородны его свойства.

По степени упорядоченности элементов надмолекулярных структур полимеры можно разделить на две группы: кристаллические и аморфные. Однако критерии такого разделения зачастую весьма условно характеризуют структуру полимеров, что необходимо учитывать при анализе теоретических и практических результатов научных исследований.

Кристаллические полимеры. Предельным случаем упорядочения кристаллических полимеров является образование идеальных кристаллических тел — монокристаллов, в которых строго одинаковое расположение атомов сохраняется по всему объему.

Отклонения от строгой упорядоченности могут быть связаны как с нарушениями строгой регулярности строения цепи, так и с тем, что связанность атомов в единую длинную цепь препятствует их свободной диффузии, необходимой для образования идеального кристалла. Поэтому в полимерах всегда чередуются области большего и меньшего порядка, которые нельзя отделить друг от друга, так как в них входят одни и те же цепи. Следовательно, эти области не образуют отдельных фаз, и всю структуру кристаллического полимера можно рассматривать как дефектный кристалл или как сложное сочетание кристаллических и аморфных участков различной степени упорядоченности. Поэтому на рентгенограммах кристаллических полимеров всегда наряду с четкими кольцевыми рефлексам присутствует и широкое аморфное гало. Следовательно, кристаллический полимер,

по существу является частично кристаллическим. В качестве количественной характеристики степени упорядоченности частично кристаллического полимера наиболее часто используют понятие — *степени кристалличности*, которую определяют по формуле:

$$C = C_a(1 - x) + C_k x, \quad (3.9)$$

где C — измеряемый показатель некоторого свойства полимера; C_a и C_k — значения этого показателя для полностью аморфного и идеально кристаллического полимера; x — доля кристаллического полимера.

Отсюда степень кристалличности материала, %

$$K = 100x = \frac{(C - C_a)}{(C_k - C_a)} 100.$$

Здесь C — плотность полимера ρ , интенсивность тех или иных полос в инфракрасном спектре или рефлексов на рентгенограмме, прозрачность и т.п. Значения плотности кристаллической ρ_k и аморфной ρ_a фазы и ρ для некоторых полимеров, кг/м³, приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Плотность некоторых полимеров

Полимер	ρ	ρ_k	ρ_a
Полиэтилен			
высокой плотности	940–960	1000	850
низкой плотности	920–930	990	850
Полиэтилентерефталат	1380	1450	1330
Поливинилхлорид	1140	1450	1100
Полихлортрифторэтилен	2090–2160	2190	2030
Полиформальдегид	1400	1500	1250

При комнатной температуре степень кристалличности для наиболее распространенных волокнообразующих полимеров равна 30–90 %.

Степень кристалличности полимеров зависит от регулярности строения макромолекул и условий кристаллизации. Любой вид нерегулярности (наличие звеньев, находящихся в другой конфигурации, разветвленности, сшивок и др.) снижает степень кристалличности.

Получаемые различными методами значения степени кристалличности чаще всего не совпадают, поэтому термин “степень кристалличности” лишен строгого физического смысла, он представляет собой некоторую интегральную усредненную оценку структуры материала.

Полная характеристика строения вещества основана на детальном описании его морфологии, т.е. совокупности наблюдаемых структурных образований, их формы и границ, взаимного расположения и иерархии (способа построения более сложных из более простых). К основным морфологическим формам кристаллических полимеров относят *кристаллиты*, *монокристаллы* (пластинчатые, фибриллярные, глобулярные), *сферолиты*, а также некоторые промежуточные морфологические образования (см. рис. 3.17).

Кристаллит представляет собой наименьшее кристаллическое образование с единой ориентацией кристаллографических осей. Поскольку длина макромолекулы полимера превышает максимальные размеры кристаллита (см. табл. 3.4), при его формировании макромолекулы многократно складываются, образуя складчатую конформацию.

Монокристалл, так же как и кристаллит, характеризуется единой ориентацией кристаллографических осей и целиком построен из элементарных ячеек, которые могут совмещаться друг с другом только путем трансляции — параллельного переноса вдоль ребер на расстояния, равные периодам кристаллической решетки. Таким образом, простейшим (первичным) элементом любой морфологической формы кристаллического полимера является кристаллографическая ячейка, информацию о которой получают на основании рентгеноструктурного исследования. Она характеризуется строго определенными размерами — расстояниями между атомами или параметрами решетки a , b , c и углами α , β , γ между плоскостями, в которых лежат эти атомы.

Типичным примером кристаллографической ячейки, образующейся в полимерах, является орторомбическая пространственная элементарная ячейка полиэтилена (рис. 3.15).

Цепи полиэтилена, как и других полиолефинов, входят в кристаллическую ячейку в форме плоского зигзага (рис. 3.15, a), в котором все атомы углерода расположены в одной плоскости. В элементарной орторомбической ячейке полиэтилена цепи располагаются вдоль четырех ребер и в середине ячейки.

В отличие от полиэтилена для линейных цепей с объемными боковыми заместителями характерна не плоская и зигзагообразная, а спиральная конформация макромолекулярных цепей, входящих в кристаллы (см. рис. 3.4). Один виток спирали в зависимости от природы полимера содержит различное число мономерных звеньев, так что параметры элементарных ячеек могут изменяться в очень широких пределах (табл. 3.4).

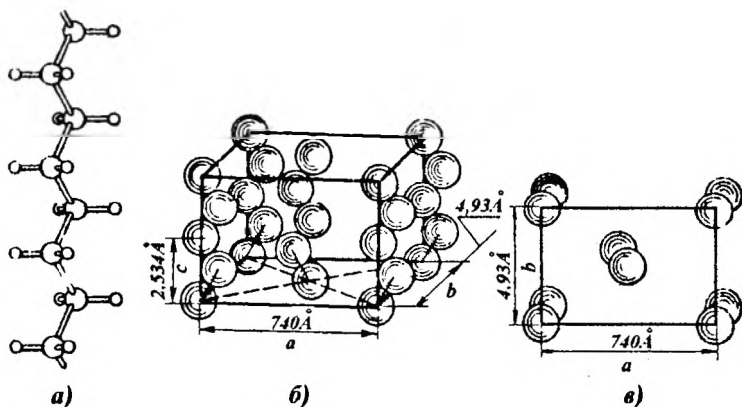


Рис. 3.15. Орторомбическая пространственная элементарная ячейка полиэтилена:

a — конформация цепи; ***б*** — расположение цепей;

в — проекция решетки на плоскость ***ab***

Таблица 3.4

Кристаллографические параметры полимеров

Полимер	Кристаллографическая система ячейки кристалла	Параметры элементарной ячейки						Число мономерных звеньев в ячейке	Конформация цепи
		мм			углы, град				
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ		
Полиэтилен	Орто	0,74	0,49	0,25	90	90	90	2	<i>z</i>
	Три	0,76	0,56	12	63	71	82	48	<i>z</i>
Полиоксиэтилен	Моно	0,80	1,31	1,95	90	125	90	28	$X_v=7_2$
Полипропилен изотактический	Моно	0,66	2,1	0,65	90	99,3	90	12	$X_y=3_1$
Полиэтилен-терефталат	Три	0,46	0,59	1,07	98	118	112	1	<i>z</i>
Целлюлоза	Моно	0,83	1,03	0,79	90	84	90	2	<i>z</i>
Тринитрат целлюлозы	Орто	1,22	2,5	0,9	90	90	90	4	<i>z</i>

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: моно — моноклинная; орто — орторомбическая; три — тригональная; *z* — зигзаг; X_y — спираль; цифры — тип спирали.

Подобно низкомолекулярным соединениям, для полимеров характерно явление полиморфизма, т.е. одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных кристаллографических форм. Так, полипропилен может образовывать кристаллы, относящиеся к моноклинному, гексагональному и триклинному типам симметрии. Переходы между различными полиморфными образованиями происходят либо при изменении температуры, и в этом случае они обычно представляют собой типичные фазовые переходы первого порядка, либо под влиянием механической нагрузки.

Пластичные монокристаллы. Типы монокристаллов различны, но все они отличаются высокой степенью упорядоченности, т.е. относительно малой дефектностью, хотя идеальной кристаллической структуры при укладке полимерных цепей не наблюдается. Монокристаллы полимеров обычно получают кристаллизацией полимера из разбавленных (менее 1 %) растворов при медленном охлаждении или изотермической выдержке при температурах ниже равновесной температуры растворения.

Простейшие монокристаллы полимеров представляют монослойные плоские пластины ромбовидной формы (рис. 3.16,а) толщиной 100 \AA и размером сторон пластины до 1 мкм. Оси a и b кристаллической ячейки соответствуют длинной и короткой диагоналям ромба, а ось c , вдоль которой направлены макромолекулярные цепи, перпендикулярна плоскости кристалла (рис. 3.17).

Для конформации полимерной цепи, входящей в кристалл, характерно появление регулярно повторяющихся изгибов (складчатая конформация).

Кристаллизация полимеров в условиях, максимально приближенных к равновесным при очень малых ΔT (до 1°C), приводит к формированию весьма совершенных монокристаллов, построенных из выпрямленных цепей. Такие монокристаллы были получены для полиметиленоксида.

Несмотря на то, что монокристаллы являются самыми совершенными кристаллическими структурами, степень кристалличности их практически никогда не достигает 100 %. Часть макромолекул не входит в кристалл, а образует дефектные участки с низкой степенью упорядоченности. Даже в идеальном складчатом кристалле области складывания не входят в кристаллит. Их доля может быть оценена $\Delta\ell_{\text{СК}}/\ell_{\text{СК}}$ (рис. 3.18) и составляет примерно 5–10 %. Монокристаллы с

выпрямленными цепями — наиболее совершенные кристаллические структуры в полимерах, в них почти отсутствуют дефекты, их плотность приближается к теоретической плотности бездефектного кристалла.

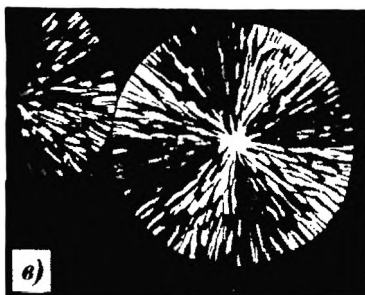
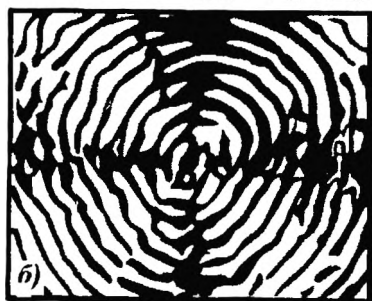
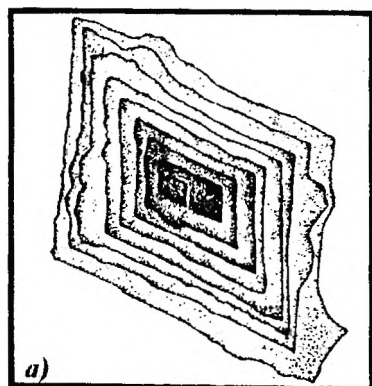


Рис. 3.16. Надмолекулярные образования в кристаллических полимерах:

а — пластинчатые монокристаллы; *б* — кольцевой сферолит;
в — радикальный сферолит; *г* — фибриллярный кристалл

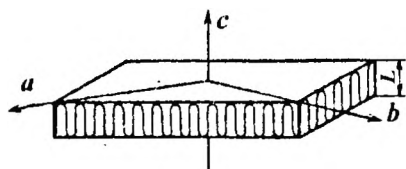


Рис. 3.17. Схема расположения кристаллографических осей в пластинчатом кристалле полиэтилена (L — большой период)

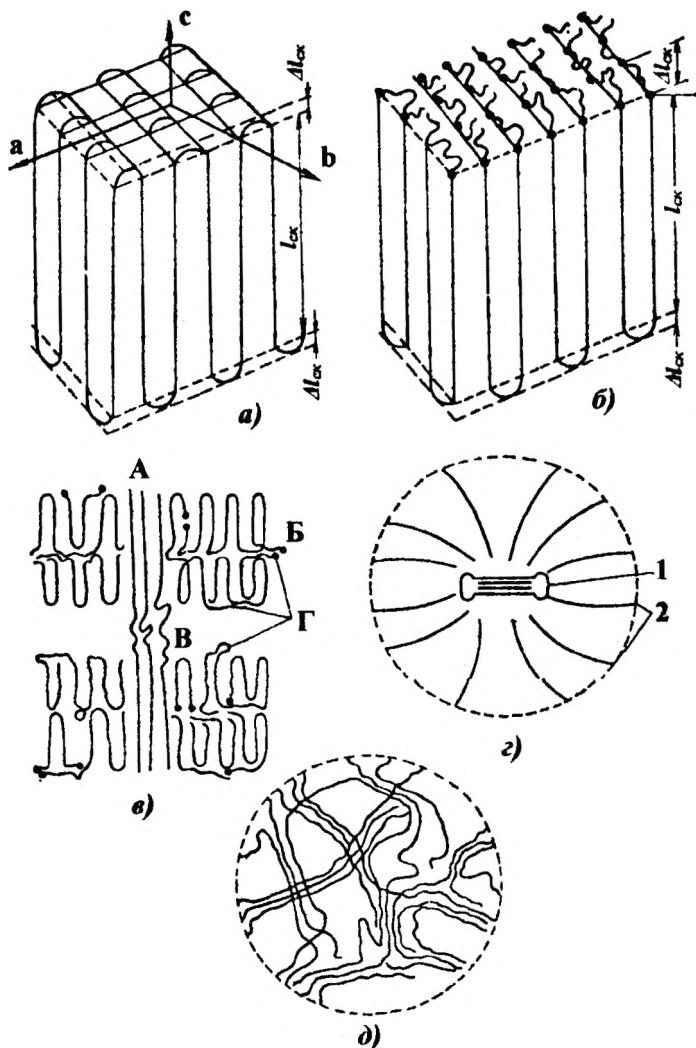


Рис. 3.18. Модели закристаллизованных полимеров:

- а* — ламель со складчатыми цепями и упорядоченным граничным слоем;
б — ламель-ячейка со складчатыми цепями и разупорядоченным граничным слоем;
в — структура “шиш-кебаб”; 2 — сферолит (1—центр сферолита; 2—лучи сферолита);
д — бахромчатая мицелла

Фибриллярные кристаллы. В условиях, препятствующих формированию пластинчатых монокристаллов (при высоких скоростях испарения растворителя из относительно концентрированного раствора или охлажденного расплава), происходит формирование фибриллярных кристаллов, напоминающих по внешнему виду ленты (рис. 3.19, з). Толщина фибриллярных кристаллов обычно 10–20 мкм, длина достигает многих микрометров. Некоторые исследователи считают, что фибриллярные кристаллы образуются в результате агрегации свернутых в трубочки пластин. Другие считают, что в процессе формирования фибриллярного кристалла происходит вырождение пластин, так что рост кристалла развивается преимущественно в одном кристаллографическом направлении. Молекулярные цепи в таких фибриллярных кристаллах ориентируются перпендикулярно длинной оси кристалла и находятся в складчатой конформации.

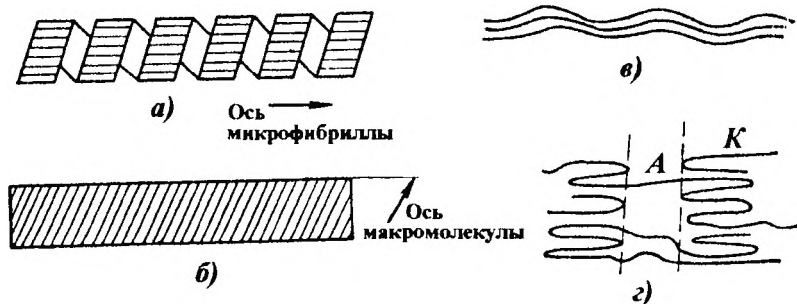


Рис. 3.19. Модель строения микрофибриллы:

а, б — микрофибрилла целлюлозы; *в* — микрофибрилла белков;

г — микрофибрилла в сферолите (*А* — аморфная часть; *К* — кристаллическая)

Наиболее важным практическим способом получения фибриллярных кристаллов, в которых цепи в значительной степени сохраняют выпрямленные конформации, является кристаллизация при охлаждении расплава с одновременным наложением больших напряжений. Возникающие при этом структурные формы, получившие название “шиш-кебабов”, характеризуются наличием длинного фибриллярного центрального ствола, образованного молекулами высокой молекулярной массы преимущественно в выпрямленной конформации (см. рис. 3.18, в). На этом стержне, как на зародыше, растут в поперечном направлении ламели (складки), в которых цепи находятся в

складчатых конформациях. Фибриллярные кристаллы образуются из микрофибрилл, которые практически не содержат аморфных участков, т.е. по существу бездефектны.

Примером полимера, образующего фибриллярные монокристаллы, служит целлюлоза. Отдельные микрофибриллы целлюлозы представляют собой скрученную в спираль ленту. Макромолекулы в ленте находятся в сложенном состоянии, и их ось составляет определенный острый угол с осью ленты, а ось микрофибриллы параллельна оси макромолекулы (рис. 3.19, а, б). Для фибриллярных белков характерны спирально-кристаллические микрофибриллы (рис. 3.19, в).

Глобулярные кристаллы. В глобулярных кристаллах узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых (или клубкообразных, глобулярных) конформациях, а взаимное расположение глобул в пространстве вполне регулярно, как в любом монокристалле. Формирование глобулярных кристаллов характерно для биополимеров, поскольку обязательным условием образования такой структуры является очень высокая степень однородности макромолекул по размерам, что наблюдается именно у биополимеров.

Сферолиты. При исследовании многих синтетических полимеров методом оптической микроскопии обнаруживаются симметричные образования, построенные из радиально расположенных, расходящихся от центра лучей, названных сферолитами (см. рис. 3.18, з). Они образуются в реальных условиях формования отливок, пленок, волокон и пр. на основе кристаллизующихся ВМС практически всех классов.

Сферолиты растут при кристаллизации полимеров из расплавов или концентрированных растворов высокой вязкости. Размеры сферолитов — от нескольких микрометров до долей миллиметра, а в некоторых случаях они достигают значений порядка сантиметра. Сферолиты построены из кристаллических фибриллярных или пластинчатых структурных элементов (кристаллитов), которые растут радиально из одного общего центра; такие сферолиты называют радиальными (см. рис. 3.17, в). Существуют также кольцевые сферолиты (см. рис. 3.17, б), характеризующиеся тем, что на картину мальтийского креста накладывается ярко выраженная система чередующихся темных и светлых колец. Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать сферолиты различного типа, что связано со степенью переохлаждения.

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

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

Простейшие структурные элементы внутри сферолита, как и сами сферолиты, связаны между собой большим числом межструктурных связей в виде проходных макромолекул, пучков макромолекул или закристаллизованных фибриллярных образований, построенных преимущественно из цепей выпрямленной конформации. Такие связи образуются, если при кристаллизации макромолекула (или несколько макромолекул) одновременно входит в разные кристаллиты, находящиеся в одном и том же сферолите или в разных сферолитах. Такие межструктурные связи соединяют как отдельные кристаллиты внутри

пластин или фибриллярных кристаллов, так и любые другие элементы структуры полимера (см. рис. 3.20).

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

Элемент	Размеры, мкм	
	наименьший	наибольший
Макромолекула	0,2–0,5	10^2 – 10^4
Кристаллографическая ячейка	0,3–0,5	2,5–3
Кристаллит	2–10	10–50
Монокристалл	10	10^3 – 10^4
Сферолиты	10^4 – 10^6	10^6

Структура полимеров в ориентированном состоянии

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

Самым распространенным и практически важным способом получения ориентированных полимеров является ориентированное вытягивание, в результате которого неориентированный изотропный полимер одноосно растягивается в несколько (обычно в 5–10) раз при комнатной или повышенной температуре и переходит в новое ориентационное состояние.

Наиболее существенной особенностью ориентированного состояния является тот факт, что структура различных по химическому строению ориентированных материалов оказывается однотипной и характеризуется наличием фибриллярных образований (диаметром примерно 10–20 мкм), ориентированных параллельно направлению растяжения. Фибриллы по своему строению гетерогенны — вдоль их оси более или менее регулярно чередуются участки большей (кристаллиты) и меньшей (аморфные прослойки) плотности.

Предельным случаем ориентированного состояния была бы параллельная укладка всех макромолекул вдоль оси растяжения, однако в реальных полимерах в пределах ориентированного состояния макромолекулы не выпрямляются полностью, а частично сохраняют складчатые конформации. Наглядно структура полимеров в одноосно-ориентированном состоянии представляется моделью Петерлина, схематически изображенной на рис. 3.20. Для ориентированных полимеров при их растяжении вдоль направления ориентации характерны существенно более высокие значения прочности и модуля упругости, а также более низкая деформируемость по сравнению с изотропными материалами.

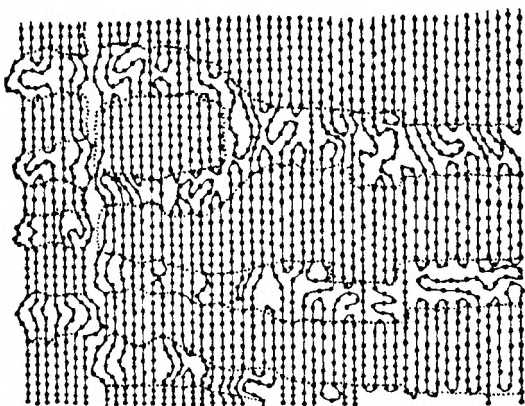


Рис. 3.20. Модель одноосно-ориентированного полимера

Однако все механические характеристики таких полимеров остаются существенно ниже теоретически рассчитанных для полностью ориентированного и однородного материала. Причина этого видна из модели строения ориентированных полимеров Петерлина: при растяжении микрофибрилл вся нагрузка приходится на аморфные прослойки, и разрушение материала осуществляется путем разрыва проходных цепей в этих областях. Поскольку основная часть цепей находится в складчатой конформации, доля проходных (работающих при нагружении) цепей в слабых сечениях мала.

В то же время существование малого числа межфибриллярных проходных цепей приводит к слабой связанности микрофибрилл между собой. Вследствие этого одноосно-ориентированные полимеры

обладают очень низкой прочностью в поперечном направлении и легко расщепляются на отдельные волокна.

Модель Петерлина относится прежде всего к гибкоцепным полимерам. Для максимального приближения к предельным значениям прочности необходимо получать изделия из жесткоцепных полимеров, которые не могут образовывать складок и формируют структуру, где все цепи выпрямлены и уложены почти параллельно друг другу, т.е. все цепи оказываются работающими.

Ориентированное состояние полимеров имеет основное значение для таких изделий, как волокна и пленки. Ориентированные полимеры широко распространены в природе: волокна хлопка, льна, нити натурального шелка, шерсть и др. Синтетические ориентированные полимеры помимо указанного выше ориентационного вытягивания можно получить в процессе их синтеза, например полимеризацией в твердой фазе, когда мономер существует в форме монокристалла; полимеризацией жидкого полярного мономера в постоянном электрическом поле или полимеризацией из газовой фазы на ориентированной подложке.

Наиболее распространенной характеристикой степени ориентации является величина $\overline{\cos^2 \theta}$; где θ — угол между осью данного участка структурного элемента и осью ориентации образца. В аморфных ориентированных полимерах ориентация никогда не бывает полной и $\overline{\cos^2 \theta}$ редко достигает 0,5. Кристаллические полимеры имеют две степени молекулярной ориентации — в кристаллитах она может быть очень высокой и $\overline{\cos^2 \theta}$ достигает 0,95 и даже 1, тогда как в аморфных областях $\overline{\cos^2 \theta}$ не превышает 0,6–0,7.

Аморфные полимеры

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что для многих полимерных систем не наблюдается рефлексов, отвечающих существованию кристаллографической решетки. Такая ситуация имеет место, во-первых, для полимеров, которые в силу тех или иных причин (нерегулярного строения, стерических препятствий и др.) не могут кристаллизоваться. Во-вторых, кристаллический порядок отсутствует в расплавах полимеров, в которых кристаллографическая решетка разрушена тепловым движением. Наконец, в различных кристаллизующихся полимерах быстрым охлаждением может быть сохранена

(зафиксирована) неравновесная структура, отвечающая состоянию расплава. В последнем случае может быть получен как полностью аморфный полимер, так и материал, в котором существуют кристаллические и аморфные области.

Во всех перечисленных случаях говорят о некристаллических, или аморфных, полимерах. В аморфных полимерах наблюдается ближний порядок в расположении макромолекул. Такой порядок существует в любых аморфных жидкостях и связан с флуктуациями плотности, приводящими к существованию упорядоченных роев, или ассоциатов. Дальний порядок в аморфном полимере отсутствует.

Причина этого состоит в том, что молекулы жидкости под действием теплового движения могут сравнительно легко изменять свою ориентацию относительно ближайших соседей и, таким образом, характер “мгновенного” расположения молекул вещества в аморфном состоянии является случайным (статистическим). Именно поэтому несмотря на то, что среднее расстояние между молекулами вещества в жидком состоянии обычно несколько больше (на 2–5 %), чем в кристалле, существует вероятность того, что в любой момент времени в жидкости имеются области, локальная плотность которых выше, чем в среднем по всему объему, а взаимное расположение приблизительно такое же, как и в кристалле (так называемые кристаллоподобные кластеры). В результате тепловой подвижности молекул местонахождение и размеры таких областей постоянно изменяются во времени, но их относительное содержание при данных температуре и давлении сохраняется примерно одинаковым.

Представление о ближней квазикристаллической упорядоченности, как о фундаментальном свойстве аморфного состояния вещества, позволяет ожидать существования глубокой связи между структурой жидкости и кристалла. Неудивительно поэтому, что одна из первых моделей структуры аморфного состояния полимеров, а именно “пачечная” модель Каргина, Китайгородского и Слонимского, во многих отношениях напоминает “бахромчато-мицеллярную” модель структуры кристаллических полимеров. В рамках модели межмолекулярных пачек (рис. 3.21, а) основным структурным элементом линейных гибкоцепных полимеров в аморфном состоянии, определяющим весь комплекс их свойств, является не собственно макромолекула (или ее сегменты), а межмолекулярная пачка, в составе которой отдельные цепные молекулы полностью теряют индивидуальность.

Позднее на качественном и количественном уровне были разработаны и иные модели строения аморфного состояния полимеров в

жидком и твердом стеклообразном состоянии, общее представление о которых дает рис. 3.21. Невольно возникает вопрос, имеются ли однозначные экспериментальные доказательства наличия ближнего порядка в аморфном состоянии полимеров и какова структура и размеры упорядоченных участков?

Существование определенной степени упорядоченности в пределах аморфного состояния подтверждается следующими фактами:

1. Плотность аморфных полимеров обычно незначительно отличается от плотности кристаллических полимеров того же состава (плотность полиэтилена, обладающего идеальной кристаллической структурой, равна 1000, аморфного — 800 кг/м^3). Если бы в аморфном полимере не содержалось упорядоченных областей, его плотность была бы значительно ниже.

2. Высокая скорость кристаллизации полимеров свидетельствует о том, что в растворе и расплаве полимеров существует значительное число центров кристаллизации, которыми являются области повышенной упорядоченности.

3. Области с локальной упорядоченностью звеньев, которая сохраняется на расстоянии нескольких нанометров, были обнаружены различными независимыми методами (дифракция рентгеновских лучей и нейтронов под большим и малыми углами, электронная микроскопия и др.). Причем между упорядоченными и неупорядоченными областями нет четких границ.

4. Применение метода темнопольной электронной микроскопии показало, что подобно тому, как в кристаллических полимерах складывающиеся на себя цепи образуют кристаллическую пластину, в аморфных полимерах существует ее далекий аналог — домен размером 3–10 мкм. Дефектность кристаллической структуры в домене весьма велика. Предполагается, что домены связаны между собой проходными цепями и соединены как бусины в ожерелье. Такие домены являются переходным типом структуры от аморфного к кристаллическому состоянию вещества. Кроме них в некристаллическом полимере существуют истинно неупорядоченные области, образованные главным образом концами цепей, частями макромолекул, принадлежащими проходным цепям, макромолекулами низкой молекулярной массы и т.п. (см. рис. 3.21).

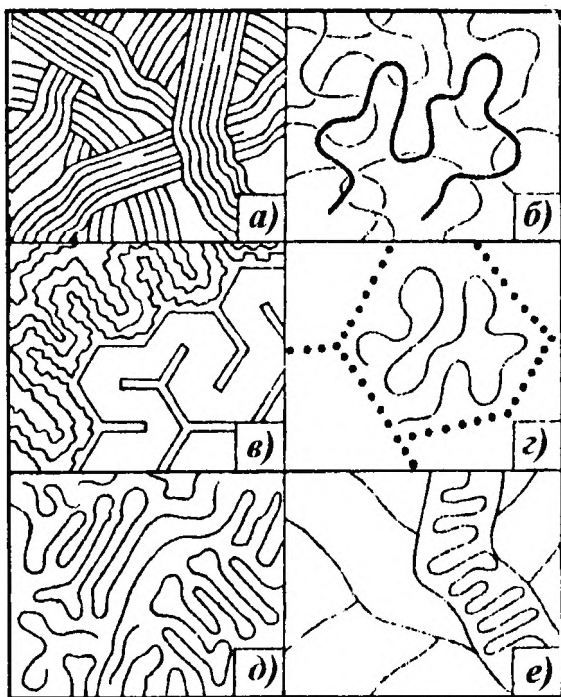


Рис. 3.21. Структурные модели аморфного состояния гибкоцепных полимеров:

а — межмолекулярных пачек (ММП); *б* — перекрывающихся статистических клубков (ИСК); *в* — меандров — пчелиных сот (модифицированная ММП); *г* — “коллапсированных” клубков; *д* — бахромчато-мицеллярных зерен из сложных цепей; *е* — доменов статистически сложенных макромолекул (фибрилл)

5. Результаты измерений механических, электрических и других свойств аморфных полимеров показывают существование сильной зависимости свойств некристаллических полимеров от их предыстории (термической, механической, растворения и пр.).

6. Аномалии вязкости и течения полимеров в сравнении с низкомолекулярными жидкостями, о чем пойдет речь в гл. 5.

Возможность образования ориентированной структуры и ее сохранения после снятия нагрузки определяется *температурно-временными* факторами. Роль температуры неоднозначна: с одной сторо-

ны, для изменения конформации и образования новой ориентированной структуры макромолекулы должны обладать достаточным запасом кинетической энергии, т.е. быть достаточно подвижными, что и достигается повышением температуры; с другой стороны, тепловое движение разрушает исходную структуру, стремится дезориентировать макромолекулы и вернуть их в исходные конформации. Вероятность сохранения новой структуры после снятия напряжения определяется соотношением прочности этой структуры (опосредованной силами межмолекулярного взаимодействия, дефектностью кристаллов и пр.) и интенсивностью тепловых флуктуаций.

Вследствие многообразия процессов перестройки структуры при ориентации последней, этот процесс протекает в течение определенного времени. Поэтому для проведения процесса ориентации требуются оптимальные для каждого полимера температура и скорость вытягивания.

Используя внешние физические воздействия на полимерный материал, можно осуществить направленное изменение его свойств за счет преобразования надмолекулярной структуры при сохранении химического строения макромолекулы. Такие процессы называют *структурной модификацией*. Возможность структурной модификации обусловлена тем, что надмолекулярная структура полимеров является подвижной системой. Даже для таких малоподвижных систем, как графит, вероятен переход аморфной структуры в кристаллическую в присутствии катализаторов при температуре 1800–2000 °K и давлении 4,9–7,8 ГПа. Надмолекулярные структуры в органических полимерах обладают значительно большей подвижностью и для их структурной модификации не требуется высоких температур.

Структурная модификация волокнообразующих полимеров может осуществляться различными способами:

- воздействием внешнего механического напряжения, приводящего к образованию ориентированного состояния;

- изменением температурно–временных режимов структурообразования. Наиболее часто изделия подвергают термообработке, в результате которой достигается необходимая надмолекулярная структура;

- изменением природы растворителя и режимов его удаления;

- введением в полимер малых добавок (несколько процентов) веществ, химически с ним не взаимодействующих, но определяющих морфологию надмолекулярной структуры. К ним относятся поверх-

ностно-активные вещества, различные неорганические и органические соединения, не растворяющиеся в полимере. Введение мелкодисперсных частиц нерастворимых веществ (например, оксида цинка, технического углерода, индиго и др.) уменьшает размер кристаллических структур за счет увеличения числа зародышей кристаллизации, повышает прочностные и деформационные показатели. Например, полипропилен с крупной сферолитной структурой можно растянуть на 100–150 %, а полипропилен с мелкой сферолитной структурой, образованной в присутствии 1 мас. % индиго проявляет способность к растяжению до 500 % и более. При этом несколько повышается и его прочность.

В текстильном отделочном производстве структурную модификацию волокон наиболее часто используют как относительно простое и эффективное средство стабилизации линейных размеров текстильных материалов, а также придания им улучшенных прочностных и упругоэластических свойств.

3.2.3. Методы исследования надмолекулярной структуры полимеров

Обычно методы исследования структуры полимеров разделяют на две группы: методы исследования структуры макромолекулы и методы исследования надмолекулярной структуры.

Химическое строение полимеров определяют химическими и физико-химическими методами, в частности спектральными. Среди химических методов наиболее распространено расщепление макромолекулы на низкомолекулярные соединения, которые идентифицируют различными способами, принятыми в аналитической химии.

Способы исследования надмолекулярной структуры включают установление формы, размеров и относительного расположения различных элементов надмолекулярных образований различной степени упорядоченности. Их можно разделить на две группы: визуальные (микроскопические) и интерференционно-дифракционные.

Визуальные методы основаны на использовании колебаний с длиной волны λ , намного меньшей размеров изучаемого структурного элемента. В этом случае исследователь видит каждый элемент, различает его форму и границы.

К визуальным методам относятся световая и электронная микроскопия.

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

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

Самостоятельную группу методов изучения структуры тела составляют **интегральные методы**, которые основаны на измерении зависимости какого-либо показателя физических свойств материала от его структуры. К интегральным методам относятся: теплофизические (измерения теплоемкости, температур переходов, ДТА, тепловые эффекты растворения и т.п.), механические (измерения прочностных, деформационных и релаксационных свойств), электрические (электрическая проницаемость, диэлектрические потери, электропроводность и т.д.), dilatометрические (измерение плотности) методы. Сюда же примыкают специальные методы спектроскопии, в частности инфракрасный дихроизм.

Световая (оптическая) микроскопия. Этот метод состоит в том, что исследуемый объект рассматривают в оптическом микроскопе в проходящем или отраженном свете, и в плоскости изображения объективной линзы микроскопа формируется увеличенное изображение предмета. Обычное наблюдение полимерных образцов в оптическом микроскопе “на просвет” в неполяризованном свете малоинформативно из-за малой разности оптических плотностей различных структурных элементов. Положение улучшается при использовании поляризованного света, поскольку кристаллизация и ориентация полимеров приводит к появлению эффекта двойного лучепреломления.

Длина волн видимого света составляет 0,4–0,8 мкм. Поэтому оптические методы позволяют различать структурные элементы разме-

ром от нескольких до многих сотен микрометров (предельное разрешение 1–0,5 мкм).

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

Электронная микроскопия. Метод электронной микроскопии является одним из наиболее плодотворных методов изучения структуры полимеров. Он позволяет рассмотреть макромолекулы, их взаимное расположение и надмолекулярные образования.

Сущность метода заключается в том, что в электронном микроскопе рассматривают либо слой полимера толщиной 0,1–0,2 мкм, либо слепок с поверхности полимера, так называемую реплику. Источником излучения в электронном микроскопе служит катод, испускающий пучок электронов (электронный луч). Перемещению электронов в пространстве соответствуют колебания определенной длины волны, зависящей от ускоряющего напряжения. Современные серийные электронные микроскопы создают пучки электронов, с движением которых связано распространение электромагнитных колебаний с длиной волны 0,003–0,006 мкм. Разрешающая способность электронных микроскопов от 0,2 до 0,5 мкм (рабочие увеличения от 10^3 до 10^5 раз).

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

Для получения реплики полимерный материал разрушают таким образом, чтобы можно было не опасаться изменения структуры в процессах разрушения. Для этого обычно полимер предварительно замораживают, а затем разрушают ударом. На образовавшуюся при разрушении полимера поверхность с помощью специальных установок наносят слой угля или кварца. Чтобы изображение, видимое в электронный микроскоп, было более рельефным, на полученную по-

верхность под некоторым углом (меньше 90°) напыляют тяжелые металлы. Полимер растворяют, а полученную реплику рассматривают в электронный микроскоп.

Важным ограничением метода электронной микроскопии является его статический характер, обусловленный трудностями приготовления образцов, и возможность ошибок (артефактов) в определении структуры.

Рентгеноструктурный анализ. В основе анализа лежит использование рентгеновского излучения с длиной волн от 0,01 до 10 мкм. На практике для исследования полимеров наиболее широко используют антикатод рентгеновской трубки, изготовленный из меди. Из испускаемого излучения никелевым фильтром отбирается K_α — линия с длиной волны 0,154 мкм.

Если в материале существуют упорядоченные ансамбли частиц с характерными расстояниями d (называемыми также межплоскостными расстояниями) между ними, причем d соизмеримо или несколько больше длины волны рентгеновского излучения, то наблюдатель видит картину интерференций дифрагированных лучей, по которой можно судить о значении d .

На рентгенограммах порошкообразных аморфно-кристаллических образцов при использовании плоской пленки появляется серия концентрических дифракционных полос на фоне некогерентного* рассеяния и аморфного гало. Если используется цилиндрический образец, на рентгенограмме появляется серия полос на том же фоне — так называемая дебаеграмма (рис. 3.22).

Кроме качественного разделения на кристаллические и аморфные полимеры, рентгеноструктурный анализ используют для расчета межплоскостных расстояний в кристаллах и степени кристалличности образцов. Последняя определяется как отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию аморфных и кристаллических областей.

*От образца с кристаллической структурой рентгеновские лучи рассеиваются когерентно без изменения длины волны, а от образца с нерегулярной структурой — не когерентно с изменением длины волны.

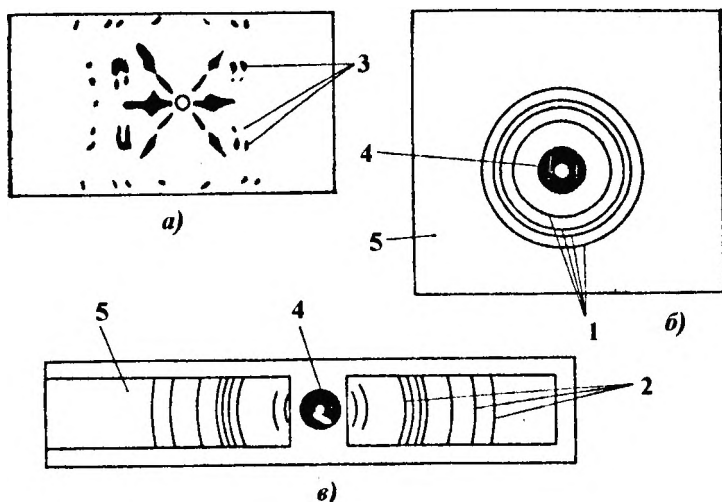


Рис. 3.22. Рентгенограммы вращения одноосно-ориентированного полимера (а) и аморфнокристаллического (б) на плоской пленке и дебаеграма (в):

1 — дифракционные рефлексы; 2 — аморфное гало; 3 — некоррегентное рассеяние; 4 — дифракционные кольца; 5 — дифракционные линии

Электронография. Этот метод основан на дифракции электронов. Он аналогичен рентгеноструктурному анализу, но имеет ряд преимуществ:

- длина волны излучения электрона ($0,006 \text{ мкм}$ при $u = 40 \text{ кВ}$) меньше длины волны рентгеновского излучения, поэтому максимум интерференции наблюдается при очень малых углах, что позволяет исследовать структурные единицы небольшого размера;
- интенсивность дифракции выше в $10^6\text{--}10^9$ раз, что позволяет наблюдать картину дифракции прямо на флуоресцентном экране;
- значительно меньше время экспозиции (несколько мин);
- для анализа требуется очень небольшое количество материала ($\sim 10^{-18} \text{ г}$), оптимальная толщина образцов составляет десятки мкм, а не миллиметров как при рентгеноструктурном анализе.

3.3. Специфика надмолекулярной структуры природных волокнистых полимеров

Характерной особенностью надмолекулярной структуры полимеров, синтез и формирование которых осуществляется естественным путем в природных условиях, является:

- сложность надмолекулярной организации и многообразие структурных образований;
- широкий спектр дефектов структуры, различных как по размерам, так и по характеру их возникновения, а также влияние на физико-химические и механические характеристики волокна;
- неоднородность структуры на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Изучение и подробное описание структуры природных полимеров задача чрезвычайно сложная и трудоемкая. Ограничимся лишь краткой характеристикой структуры природных волокнистых полимеров, имеющих наибольшее значение и практическое применение в текстильном производстве. К их числу относятся природная целлюлоза, шерсть и натуральный шелк. Авторы не касаются описания морфологии волокон, хотя следует иметь в виду, что надмолекулярная организация каждого морфологического слоя элементарного волокна имеет свою специфику. Все приведенные ниже данные научных исследований относятся к характеристике той части полимерного вещества, которая составляет основу волокнистого материала.

3.3.1. Надмолекулярная структура целлюлозы

В настоящее время основные разногласия, касающиеся структуры целлюлозы, сводятся к вопросам о том, какое состояние (аморфное или кристаллическое) является равновесным для целлюлозы и относится ли оно к однофазной или двухфазной системе.

Впервые предположение об аморфном строении целлюлозы было сделано на основании структурных исследований ряда хорошо упорядоченных жидкостей, обнаруживших подобно целлюлозе сравнительно богатые интерференционные картины, а также при изучении ее механических свойств. Далее В.А. Каргиным с сотрудниками была исследована структура целлюлозы и ее эфиров в виде тонких пленок с помощью электронного микроскопа. Применение этого метода и опыты по определению температуры стеклования целлюлозы показали,

что она является аморфным веществом, во всяком случае в тех изотропных тонких пленках, которые подвергались электронографическому исследованию. Однако, как выяснилось в результате более поздних исследований, получение аморфной электронограммы от полимеров не обязательно свидетельствует об их аморфном состоянии. Кристаллические вначале пленки могут аморфизироваться под воздействием электронного луча.

Представление об аморфности целлюлозы выросло, как нам кажется, на основе переоценки гибкости ее макромолекул. В действительности же целлюлоза достаточно жестка, а между макромолекулами полимера действуют довольно большие силы притяжения.

В свете новейших достижений химии высокополимеров концепция В.А. Каргина и его школы об аморфном строении целлюлозы встречает серьезные возражения. Об этом свидетельствуют не только результаты дискуссии о фазовом состоянии целлюлозы (Журнал «Высокомолекулярные соединения» 1960–1961 гг.), но также и итоги работ большинства крупнейших зарубежных ученых. Эти исследования подтверждают наличие в препаратах целлюлозы кристаллической фазы. Многим ученым удалось с помощью электронного микроскопа непосредственно наблюдать микрокристаллы (микрофибриллы) целлюлозы в различных природных и регенерированных препаратах.

В свете этих исследований целлюлоза представляет собой непрерывную кристаллическую или квазикристаллическую структуру, имеющую значительные нарушения. Однако наибольшее распространение получила гипотеза, сформулированная еще в 40–х гг. Катцем И.Р. и Шорыгиным П.П., которые рассматривают целлюлозу как двухфазную систему, состоящую из длинных макромолекул, последовательно проходящих через кристаллические и аморфные зоны. Одним из серьезных доказательств в пользу этой гипотезы считается одновременное присутствие в природных и регенерированных препаратах целлюлозы фракций, резко различающихся по реакционной способности: это наиболее просто объясняется тем, что аморфные участки имеют повышенную реакционную способность по сравнению с кристаллическими вследствие большей доступности своей структуры.

Подводя итог сказанному, бесспорно одно — все препараты как природной, так и регенерированной целлюлозы являются структурно неоднородными.

Определению соотношения между упорядоченными и аморфными участками волокна было посвящено очень много работ, которые не привели, однако, к однозначному решению этого вопроса. Дискуссионным остается поныне и вопрос о размере элементарных кристаллитов и характере взаимосвязи их в более крупных фибриллярных образованиях.

Некоторые исследователи считают, что микрофибриллы неоднородны по толщине и состоят из нескольких мицеллярных нитей. Однако непосредственно наблюдать разделение микрофибрилл на более тонкие элементы — мицеллы пока не удалось. Не затрагивая многие гипотезы, в той или иной степени использующие мицеллярную концепцию строения фибрилл, можно констатировать, что последние являются крупными и очень сложными структурными образованиями.

Микрофибриллы природной целлюлозы по данным Мэнли имеют не вытянутую форму, а форму спирали (см. рис. 3.19). Такую же форму имеют и микрофибриллы регенерированной целлюлозы. Это означает, что образующиеся в процессе биохимического синтеза целлюлозы элементарные микрофибриллы являются стабильным элементом структуры. В природных и вытянутых искусственных волокнах микрофибриллы ориентированы вдоль оси волокна; в изотропных волокнах и пленках они расположены беспорядочно. Сравнение размеров фибрилл с размерами макромолекулы целлюлозы указывает на складчатую конформацию макромолекул целлюлозы в волокне. Наблюдаемые в электронный микроскоп элементы надмолекулярной структуры целлюлозы содержат несколько сот макромолекул, что безусловно не исключает вероятность существования и более тонкой организации простейших кристаллических образований.

Давно установленное положение о том, что диаметр фибрилл целлюлозных волокон превышает 60 мкм, является необоснованным ни с теоретической, ни с практической точек зрения. Данные измерения толщины микрофибрилл природной целлюлозы показали, что в среднем она колеблется от 20 до 40 мкм. Отчетливой фибриллярной структурой обладают и вязкозные волокна и пленки, причем большинство исследователей сходятся в мнении о том, что размеры структурных элементов гидратцеллюлозы, как правило, больше (от 10 до 30 мкм), чем у природной целлюлозы и их нужно рассматривать как вторичные образования, возникающие при регенерации целлюлозы из растворов. Предпочтительная ориентация кристаллитов

происходит вдоль волокон и пленок, причем степень ориентации последних в средних слоях субстрата минимальная, а по краям максимальная и определяется величиной приложенного механического усилия.

Что касается субмикроскопической структуры волокон и пленок, полученных омылением ацетилцеллюлозы в водной среде, следует сказать, что волокна и пленки из гидролизованной ацетилцеллюлозы отличаются от обычных вискозных моделей более развитой внутренней поверхностью, меньшей кристалличностью, а также меньшей степенью полимеризации и ориентации.

Характерной особенностью структуры целлюлозы является наличие участков, не заполненных полимерным веществом, т.е. своеобразных пустот или пор. Естественно, что это наиболее интересно с точки зрения химического облагораживания целлюлозных материалов. Субмикроскопические поры, пронизывающие волокнистый материал, не только обеспечивают проникновение молекул красителя вглубь целлюлозного субстрата, но и служат резервуаром для накопления в нем красящего вещества или любого другого отделочного препарата.

Новейшие исследования дифракции рентгеновских лучей в пленках из регенерированной целлюлозы до и после крашения прямыми красителями показали, что в неокрашенной пленке имеются многочисленные поры малого диаметра (2,5–5 мкм), наличие которых проявляется в значительном рассеивании рентгеновских лучей. В окрашенных образцах рассеивание X -лучей заметно уменьшается, что указывает на заполнение игловидных пор молекулами красящего вещества.

Данные по субмикроскопической капиллярности природной целлюлозы обобщены П.Н. Одинцовым. Показано, что структура набухшей целлюлозы характеризуется микрокапиллярами 1,8–2 мкм, которые полностью закрываются при обычном высушивании препарата.

Наиболее исследованными в этом отношении являются высокопористые целлюлозные материалы, а именно, вискозные волокна и пленки. Изучение структурных нарушений регенерированной целлюлозы методом диффузного рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами показывает, что в большинстве случаев поры представляют собой микротрещины эллипсоидной или ромбической формы, вытянутые вдоль оси волокна. По этому методу величина пор составляет 1,5–20 мкм. Размеры пор, рассчитанные измерением скорости диффузии воды, по

сорбции паров азота и по опытам “крашения” вискозных волокон сажер, равны 2–3 мкм.

Развитие электронно–микроскопического метода исследования текстильных материалов позволило получить новые данные о микропористости целлюлозных материалов, а также выяснить характер распределения субмикроскопических пустот в поперечном сечении пленок. Размеры пор, определенные с помощью электронного микроскопа, составляют 3–10 мкм.

Учитывая отмеченное разнообразие данных, следует иметь в виду, что характер пористости определяется типом волокна, условиями его формирования и переработки.

3.3.2. Надмолекулярная структура кератина шерсти и фиброина шелка

В силу того, что морфологическая структура шерстяного волокна чрезвычайно сложна и состоит из большого набора различных по составу, структуре и свойствам клеток белкового происхождения, в рамках настоящего учебного пособия не представляется возможным детально охарактеризовать особенности их надмолекулярной структуры. Ограничимся лишь кратким описанием строения коркового слоя шерсти, составляющего основную массу волокна и определяющего его важнейшие физико–механические и технологические характеристики.

Корковый слой шерсти, следующий за чешуйчатым слоем, характеризуется двудольным строением. Доли представляют собой полуцилиндры, направленные друг к другу основаниями. Обе доли построены из веретенообразных клеток, размеры осей которых достигают 100 и 4 мкм. Веретенообразные клетки (рис. 3.23) состоят из нитеобразных фибрилл, погруженных в межфибриллярное вещество. Фибриллы, в свою очередь, образованы из элементов меньших размеров (микрофибрилл). На электронных микрофотоснимках можно наблюдать, что микрофибриллы состоят из еще меньших структурных образований, названных протофибриллами. Поперечный размер протофибрилл равен 2 мкм, который образован 2–3 макромолекулами кератина диаметром 1,1 мкм (рис. 3.23, б).

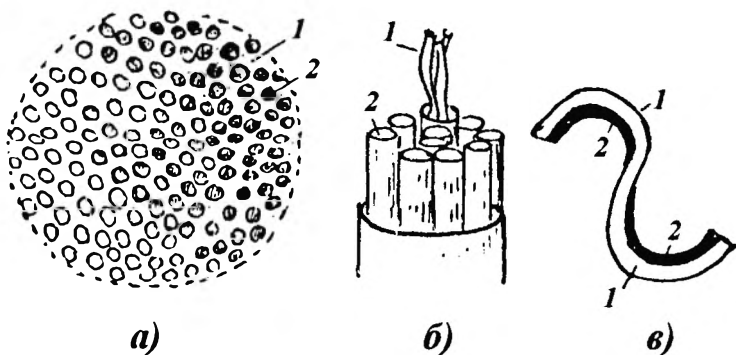


Рис. 3.23. Элементы структуры кератина шерсти:

а — схема расположения фибрилл (2) в межфибриллярном веществе (1);
б — структура фибрилл (1 — α -спираль макромолекулы кератина, 2 — протофибрилла); *в* — осевая асимметрия ортокортеса (1) и паракортеса (2)

Доли коркового слоя называются орто- и паракортесом (рис. 3.23, в). Они тесно примыкают друг к другу, имеют одинаковый аминокислотный состав, но отличаются соотношением аминокислот и надмолекулярной структурой. Фибриллы, образующие веретенообразные клетки ортокортеса, относительно малы, однородны и четко отделены друг от друга. Фибриллы паракортеса имеют большие размеры и нерегулярно расположены.

Важным свойством двудольной структуры коркового слоя шерстяного волокна является то, что пара- и ортокортес создают в волокне не одинаковые напряжения, например при воздействии веществ, вызывающих набухание. Ортокортес набухает больше, чем паракортес, что вызывает деформацию волокна и его извитость.

Фибриллы веретенообразных клеток пара- и ортокортеса погружены в межфибриллярное вещество белкового происхождения, относящееся к кератинам несколько иного строения, чем фибриллярный кератин.

Если кератин коркового слоя разрушить путем окисления, то можно расфракционировать его на три составляющие. Растворением окисленного кератина в 0,3 н. растворе аммиака выделяют нерастворимую β -кератозу, соответствующую кератину, участвующему в образовании мембран веретенообразных клеток. Содержание β -керато-

зы достигает 10 %. Если аммиачный раствор кератина подкислить до pH 4, выпадает осадок α -кератозы, отвечающий составу кератинов, образующих фибриллы; содержание α -кератозы достигает 60 %. Фракция, остающаяся при этом в растворе, соответствует кератину межфибриллярного вещества. Она получила название γ -кератозы, ее содержание составляет около 30 % исходного продукта, подвергнутого фракционированию. Следовательно, основная масса кератина шерсти участвует в образовании фибрилл.

Межфибриллярные кератины, находящиеся во фракции γ -кератозы, характеризуются преимущественно глобулярной структурой и очень высоким содержанием цистина, участвующего в образовании внутрицепочечных поперечных связей. Известно, что молекулярная масса межфибриллярных белков значительно меньше, чем фибриллярных. Они легко сорбируют влагу и проявляют высокую химическую активность. Межфибриллярный кератин имеет большое значение в качестве структурного элемента, позволяет огромной совокупности клеток проявлять свойства единого образования.

Электронно-микроскопический анализ волокон обесклеенного шелка-сырца показал, что в фиброине натурального шелка наблюдается четко выраженная регулярная фибриллярная структура, ориентированная вдоль оси волокна. Фибриллярные пучки параллельны друг другу и имеют вид прямолинейных полос значительной длины. Средняя ширина фибриллярных пучков составляет 65 мкм. Фибриллы натурального шелка в естественных условиях построены из макромолекул фиброина в вытянутой β -конформации, в отличие от α -спирали кератина шерсти и синтетических полипептидов. Стабильность β -формы объясняют эффективным взаимодействием соседних полипептидных цепей фиброина и особенностью аминокислотного состава.

Рентгенограмма фиброина является типичной текстурентгенограммой хорошо ориентированного кристаллического полимера с 40–60 % степенью кристалличности. При этом аморфная область состоит из полипептидов меньшего размера, а кристаллическая область включает полипептиды с длиной цепи, превышающей размер 60 последовательно соединенных аминокислот. Это служит одной из причин относительно легкого “высыпания” межструктурных связей при механическом воздействии на нити натурального шелка. В результате отдельные поверхностно расположенные фибриллярные пучки отделяются от основного объема волокна, что служит причи-

ной появления “моховатости” — одного из существенных недостатков натурального шелка.

Размер элементарной кристаллографической ячейки фиброина вдоль оси волокна равняется 0,695 мкм.

3.4. Влияние надмолекулярной структуры на технологические свойства волокна

Практическое значение исследований по изучению надмолекулярной структуры волокнообразующих полимеров чрезвычайно велико. Достаточно сказать, что неоднородность структуры полимера может привести к выпуску в текстильном отделочном производстве продукции низкого качества, а в ряде случаев — послужить причиной брака. Яркий пример — всем хорошо известная “полосатость” гладкокрашеных тканей, трикотажных чулочно-носочных изделий из синтетических полиамидных нитей. Вот почему переработка волокон с ярко выраженной структурной неоднородностью всегда сопряжена со значительными трудностями. Требуется дополнительные затраты на использование специальных вспомогательных веществ, оборудования, изменение стандартных режимов обработки, усиление контроля качества.

Рассмотрим, к примеру, каким образом влияет надмолекулярная структура волокнистых материалов на результаты их крашения. Из практики крашения известно, что при переработке в красильном производстве даже одной партии волокна, может получаться различная интенсивность окраски. При крашении же разных партий это явление скорее правило, чем желаемое исключение.

Наблюдаемые различия в скорости крашения и равновесной адсорбции красящего вещества при окрашивании волокон одинаковой химической природы отражают факт неодинаковой структуры волокон. Эти различия являются следствием главным образом модификации тонкой волокнистой структуры при механических и термических обработках (вытягивании или термостабилизации). Оба процесса меняют кристалличность волокна и (или) ориентацию полимерных цепей.

В процессе крашения, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, кристалличность волокна не изменяется, следовательно, краситель в кристаллические зоны не проникает. Понятно поэтому, что максимальная сорбция красителей уменьшается с рос-

том кристалличности. Это экспериментально подтверждается. В частности, микроскопическими исследованиями монопнитей из невытянутого полиамида — найлон 66, структура которых содержала сферолиты, установлено, что все красители адсорбировались только в некристаллических межсферолитных зонах. Увеличение кристалличности уменьшало адсорбцию.

Аналогичные результаты получены и для природных волокнообразующих полимеров. Так, сорбция красителей целлюлозными волокнами различной физической природы существенно отличается (табл. 3.5).

Увеличение ориентации в результате вытягивания волокон значительно снижает скорость сорбции красителей. Что же касается равновесной сорбции, поглощение красителя может значительно как снижаться, так и повышаться. На рис. 3.24 приведены результаты адсорбции красителя образцами вискозного волокна с одинаковой кристалличностью, но различной степенью ориентации. Необходимо отметить, что у гидрофильных волокон увеличение ориентации связано с уменьшением набухания волокна, что в свою очередь снижает доступность полимерного материала для молекул красителя. В случае полиэфирных волокон вытягивание также приводит к увеличению ориентации и заметному снижению равновесной адсорбции дисперсных (неионных) красителей. Напротив, вытягивание полиамидных волокон мало меняет сорбцию неионных красителей и практически не сказывается на сорбции ионных (кислотных) красителей.

Таблица 3.5

Равновесная сорбция прямого красителя (хлоразола небесно-голубого FF) различными целлюлозными волокнами при температуре 90 °С из водных растворов, содержащих 0,05 г/л красителя

Волокно	Равновесная сорбция красителя, г/100 г волокна, при концентрации хлористого натрия (%)	
	1	5
Хлопковое	0,17	0,49
Мерсеризованное хлопковое	0,28	0,75
Вискозное	0,2	1,04
Медно-аммиачное	0,4	1,33

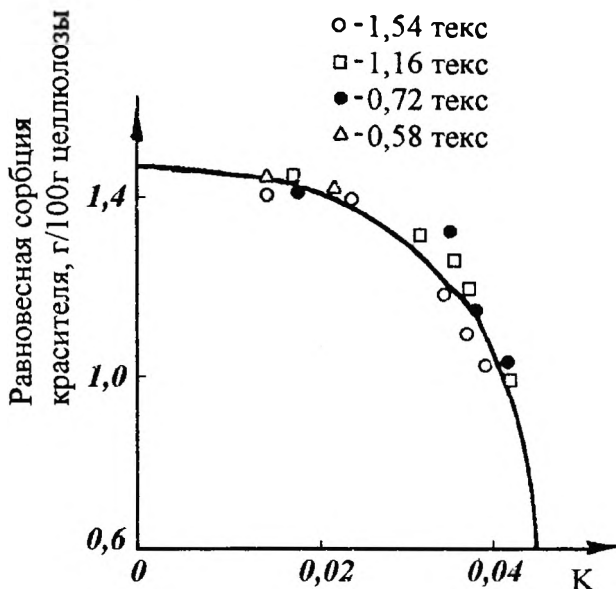


Рис. 3.24. Соотношение равновесной сорбции красителей и коэффициента двойного лучепреломления k вязкозных нитей с разной степенью вытягивания

Если учесть, что при ориентационном вытягивании волокон одновременно меняется и степень кристалличности полимера, становится ясно: влияние ориентации на равновесную адсорбцию предсказать сложно, так как нет модели сорбции красителей полимерными материалами на молекулярном уровне. Одной из основных трудностей в формировании модели является определение места локализации красителя в волокне — на поверхности кристаллических участков или внутри аморфных зон. Точно определить это непросто, а тем более практически не представляется возможным количественно учесть характер подобного распределения. Но некоторую информацию дает измерение дихроизма красителей на волокнах и пленках, ориентированных в направлениях параллельном и перпендикулярном оси ориентации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы главные особенности и отличительные признаки конфигурации молекул полимеров?
2. Перечислите важнейшие способы определения и расчета молекулярной массы полимеров.
3. В чем различие понятий “конфигурация” и “конформация” макромолекулы полимера? Какова роль гибкости макромолекулярной цепи в специфике строения и свойств полимерного материала?
4. Возможна ли конформация свободносочлененной цепи у волокнообразующих полимеров?
5. Как определить размер макромолекулы полимера и параметры гибкости цепи?
6. Назовите примеры гибкоцепных и жесткоцепных волокнообразующих полимеров.
7. Охарактеризуйте важнейшие типы конформаций полимерных молекул.
8. Каковы особенности надмолекулярной структуры полимеров в конденсированном состоянии, а также важнейшие методы ее исследования?
9. В каких условиях формируются кристаллические структуры в полимерных телах и какова роль ориентационного вытягивания в процессах получения волокнистых материалов?
10. Каким образом можно отличить полимер с аморфной структурой от полимера с кристаллической структурой?
11. Какое значение имеет структурная модификация волокон в улучшении качества текстильных материалов?
12. В чем специфика надмолекулярной структуры природных волокнообразующих полимеров?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967.
2. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 2. С. 283–300.
3. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. С. 12.
4. Коршак В.В. Разнозвенность полимеров. М., 1977. С. 37–58.
5. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. С. 17–38.

6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
7. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959. 466 с.
8. Цветков В.Н. Успехи химии. – 1969. Т. 38. № 9. С. 1674–1709.
9. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М., 1989. С. 55.
10. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 552 с.
11. Петерлин А.//Y. Macromol. Sci. 1973.V. 7, № 4, P. 705–727.
12. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. С. 29–34.
13. Зайдес А.А., Стоянова И.Г.//ВМС. 1961. Т. 3. № 2.С. 321.
14. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. С. 60–66.
15. Одинцов П.Н., Эриньш П.П.//Известия АН Латвийской ССР, Серия Химия . 1964. № 5. С. 615.
16. Шиканова И.А. Технология отделки шерстяных тканей. М., 1972. С. 8–13.
17. Пичхадзе Ш.В., Сошина С.М. Теория и практика крашения и печатания тканей из натурального шелка. М., 1975. С. 8–9.
18. Петерс Р.Х. Текстильная химия/Пер. с англ.; Под ред. Г.Е. Кричевского. Ч. 2. М., 1989. С. 211–220.

3.5. Фазовые и физические состояния и переходы полимеров

Для понимания многих технологических процессов переработки полимеров и физико-химических процессов, происходящих при эксплуатации полимерных изделий, необходимо рассмотреть современные взгляды на фазовые и физические состояния полимеров. Они сложились на основе общих представлений о фазовых состояниях, разработанных применительно к низкомолекулярным веществам, а также с помощью данных о структуре полимеров, изложенных выше. В основу характеристики агрегатных, фазовых и физических состояний полимеров (табл. 3.6) положены разные классификационные признаки. Попытаемся понять, в чем же специфика и отличительные признаки фазовых состояний и переходов полимеров от аналогичных понятий, принятых в физике низкомолекулярного твердого тела.

Характеристика состояний полимеров

Состояние	Тип состояния	Форма существования полимера	Классификационный признак
Агрегатное	Твердое	Твердое тело при $T < T_{пл}$	Плотность, твердость, подвижность (молекулярная, атомная)
	Жидкое	Жидкость при $T > T_{пл}$	
	Газообразное	Газ при $T > T_{кип}$	
Фазовое	Кристаллическое	Твердое тело	Порядок ориентации структурных элементов
	Аморфное	То же (стекло) Жидкость ($T > T_{пл}$)	
	Газообразное	Не существует	
Физическое	Стеклообразное	Твердое тело	Поведение полимера при механическом нагружении; подвижность структурных элементов
	Высокоэластическое	То же	
	Вязкотекучее	Вязкотекучая жидкость	

3.5.1. Агрегатные и фазовые состояния веществ

Как известно, вещество может находиться в трех *агрегатных* состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки. Различия в подвижности молекул обуславливают разный механизм диффузии в жидком (групповой) и твердом (элементарный перескок) состояниях.

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

В твердом состоянии вещество имеет небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки). Поступательное движение молекул практически отсутствует. Молекулы или группы атомов колеблются около неподвижных центров равновесия с частотой 10^{13} – 10^{14} колебаний в секунду. Малой подвижностью молекул

или атомов объясняется сопротивление твердого тела изменению формы — его твердость.

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение между газообразным и твердым. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки — к твердым телам. Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение, поэтому жидкость легко меняет форму (течет) под влиянием небольших напряжений. Плотность упаковки молекул в жидком и твердом состояниях примерно одинакова и резко отличается от плотности упаковки газов. Вследствие плотной упаковки для жидкостей характерно сильное взаимодействие между молекулами.

Чтобы иметь ясное представление о фазовом состоянии вещества, необходимо рассмотреть понятие фазы. Существует структурное и термодинамическое понимание термина *фаза*.

В термодинамике фазой называется совокупность однородных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других ее термодинамических свойствах.

С точки зрения *структуры* фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое (твердое), аморфное (жидкое) и газообразное.

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

Аморфное (жидкое) фазовое состояние характеризуется отсутствием кристаллической решетки. В этом состоянии плотность упаковки молекул или атомов примерно такая же, как и в кристаллическом состоянии, но наблюдается только *ближний порядок* (который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул).

Вблизи данной молекулы ее соседи могут быть расположены в определенном порядке, а на небольшом расстоянии от нее порядок уже отсутствует.

В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температурах выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества (например, обыкновенное силикатное стекло, канифоли и пр.). Принято все твердые аморфные тела называть *стеклообразными, или стеклами*.

Как стеклообразные, так и кристаллические тела находятся в твердом агрегатном состоянии и существенно не различаются по подвижности молекул.

Из изложенного следует, что газообразное агрегатное и фазовое состояния практически совпадают. Но для полимерных тел газообразное агрегатное и фазовое состояние не существует, так как в силу чрезвычайно большой молекулярной массы для перевода полимерного вещества в газообразное состояние требуются значительные затраты тепловой энергии. Как правило, термическая деструкция полимера наступает при температурах гораздо ниже температуры кипения полимерной жидкости. Твердому же агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное). А жидкому фазовому состоянию могут отвечать два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

Фазовые переходы. Под переходом обычно понимают широкий круг разнообразных по проявлению и физической сущности эффектов, общим для которых является более или менее резкое изменение какого-либо свойства в узком диапазоне температур. В самом общем смысле под переходом следует понимать существование при определенной температуре максимума некоторого свойства вещества или его производной по температуре (рис. 3.25)

Очевидно, что резкое одновременное изменение различных свойств возможно только вследствие резких структурных превращений в материале, поэтому области перехода отвечают определенным изменениям строения полимера. При этом следует выделить такие переходы, в которых происходит катастрофическое изменение свойств. Температуры этих переходов (точки максимумов на кривой рис. 3.25, в) определяют области практического использования и переработки полимеров.

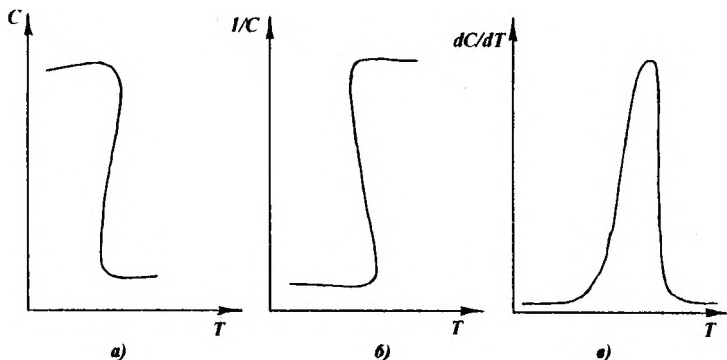


Рис. 3.25. Схема изменения некоторого свойства C вещества при фазовом переходе

Обнаружить различные переходы в полимерах относительно просто: для этого надо только аккуратно измерить изменения какого-либо свойства полимера от температуры. Гораздо труднее идентифицировать этот переход, т.е. соотнести его со структурным изменением той или иной природы.

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

Фазовые переходы первого рода наблюдаются в условиях равновесия, когда существуют две фазы, и мольные свободные энергии Гиббса вещества в обеих фазах равны (G_I и G_{II}). Следовательно, разность ΔG фазового перехода равна нулю, а ее первые производные по

температуре и давлению $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V$ испытывают

в момент перехода скачок. Поэтому сам переход и получил название перехода первого рода. Скачок испытывают энтропия S и объем V . Скачок энтропии ΔS — энтропия перехода в условиях равновесия — связан с теплотой перехода соотношением $T\Delta S = \Delta H$. Таким образом, переходы первого рода сопровождаются скачком энтальпии, т.е. тепловым

эффектом. Поскольку скачок испытывают энтальпия и объем, а они связаны с внутренней энергией соотношением $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, испытывает скачок и внутренняя энергия.

Итак, *фазовым переходом первого рода* называется переход, сопровождающийся изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом. К таким переходам относятся процессы кристаллизации, плавления, конденсации, возгонки. Иными словами, они вызывают переход из одного агрегатного состояния в другое.

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

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

пытывают скачок. Отсюда и название — переход второго рода. Следовательно, скачкообразно изменяются теплоемкость вещества, его термический коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость. Примеры таких переходов: переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние, многие превращения в кристаллах и пр. Эти переходы осуществляются в рамках одного агрегатного состояния.

Рассмотрим возможные пути перехода полимера из одного фазового состояния в другое, а также способы образования упорядоченной структуры полимера.

В полимере существует два типа структурных элементов: звенья и цепи. Поэтому при рассмотрении ближнего и дальнего порядка следует указать, по отношению к какому из этих элементов создается упорядоченное состояние. На рис. 3.26 схематически показаны три возможные степени упорядоченности длинных цепей и звеньев. Кристаллическая структура полимера создается при наличии дальнего трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (рис. 3.26, а).

В этом случае, как было показано выше, строение упорядоченных участков можно характеризовать параметрами элементарной ячейки, так же как для низкомолекулярных кристаллов. Но высокая степень порядка может наблюдаться и при отсутствии кристаллической решетки, т.е. в аморфном состоянии в том случае, если длинные цепи распрямлены и взаимно ориентированны (рис. 3.26, б).

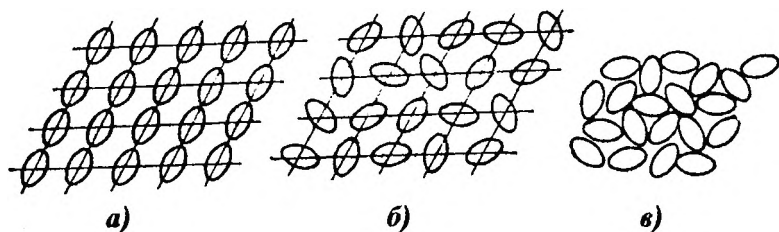


Рис. 3.26. Различные варианты упаковки цепных молекул (овалом обозначена проекция звена цепи полимера):

а — дальний порядок размещения цепей и звеньев в трех измерениях; *б* — упорядоченное расположение центров сечений звеньев при беспорядочной ориентации сечений (оси цепей образуют правильную решетку, звенья расположены беспорядочно); *в* — “жидкостное” расположение цепей

Следовательно, у полимеров высокая степень упорядоченности может достигаться двумя путями: *кристаллизацией* или *взаимной ориентацией цепей* при отсутствии ориентации звеньев. Эти два вида упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии дальний порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии ближний порядок — весьма совершенным.

Кристаллизация полимера — это фазовый переход. Ориентация же цепей, не сопровождающаяся ориентацией звеньев, т.е. переход от состояния, представленного на рис. 3.26, *в*, к состоянию, показанному на рис. 3.26, *б*, не является фазовым переходом, полимер остается аморфным. Особенностью полимеров является их способность кристаллизоваться при растяжении.

3.5.2. Кристаллизация и стеклование полимеров. Физическое состояние полимеров

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

Кристаллизация — это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т.е. процесс образования новой фазы. Кристаллизация — фазовый переход первого рода.

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

При охлаждении расплавов некристаллизующихся полимеров при определенной температуре полимер переходит в твердое стеклообразное состояние, которое является единственно возможным для него твердым состоянием. Это обычно происходит в некоторой области температур (охватывающей 10–20 °C), в которой постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твердого тела. Средняя температура этой области называется *температурой стеклования* (T_c или T_g).

Процесс кристаллизации полимеров часто происходит очень медленно, так как требуется время для перестройки макромолекул. Если кристаллизующийся полимер охлаждать очень быстро, то затвердевая, он не успевает закристаллизоваться. При определенных температурах (значительно ниже температуры кристаллизации) такой полимер стеклует, т.е. переходит в стеклообразное состояние. Следовательно, его $T_c < T_{кр}$.

Стеклообразное состояние полимера характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствует, т.е. для стеклообразного состояния характерна сильно ограниченная сегментальная подвижность. При нагревании выше T_c начинают проявляться крутильные колебания звеньев, цепь приобретает способность изгибаться. Это состояние аморфного полимера называется *высокоэластическим*.

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

Эти три состояния аморфных полимеров называют *физическими состояниями*. Низкомолекулярные аморфные вещества могут на-

ходиться только в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком (текучем). Полимеры же пребывают в трех физических состояниях; специфическим для них является *высокоэластическое состояние*. Все перечисленные физические состояния возможны и у кристаллизующихся полимеров.

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

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

Плотность упаковки макромолекул полимеров. Одним из важнейших принципов кристаллохимии является принцип плотнейшей упаковки, согласно которому наиболее вероятной и, следовательно, наиболее устойчивой структуре соответствует плотная укладка ионов, атомов или молекул в кристалле.

Как и низкомолекулярные вещества, полимеры также подчиняются принципу плотной упаковки, и в кристаллической решетке макромолекулы должны быть уложены как можно плотнее. Существует несколько возможностей образования плотно упакованной полимерной структуры:

- кристаллическая структура, построенная по принципу плотной упаковки шаров (глобулы белков);
- упаковка спиралевидных макромолекул (выпуклость одной спирали входит во впадину другой);
- упаковка длинных выпрямленных цепей, характерная для полиамидов, полиуретанов и др. В этом случае существенна конфигурация цепи: боковые заместители не должны препятствовать правильной укладке соседних цепей. При наличии больших ответвлений кристаллизация затруднена. Однако достаточно длинные заместители в гребнеобразных полимерах сами могут образовывать ориентационный жидкокристаллический порядок.

Для осуществления кристаллизации необходимы условия, обеспечивающие подвижность звеньев цепи. Тепловое движение влияет на процесс кристаллизации двояким образом: с одной стороны, при

нагревании увеличивается скорость перемещения элементов структуры, что способствует кристаллизации, с другой — расстраивается установившийся порядок, и кристаллы разрушаются. Так как тепловое движение больших линейных молекул полимеров ничтожно мало, скорость их кристаллизации зависит главным образом от теплового движения звеньев, т.е. от гибкости цепи.

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

Но слишком сильное охлаждение полимера может привести к тому, что энергия теплового движения окажется недостаточной для перегруппировки звеньев. Обычно это происходит при температуре ниже $T_{см}$. $T_{кр}$ лежит в области температур от $T_{см}$ до температуры плавления. Если расплав кристаллизующегося полимера быстрым охлаждением был переведен в стеклообразное состояние, то для кристаллизации его следует нагреть выше $T_{см}$. Так, температура стеклования изотактического полистирола около 100°C , ниже этой температуры он не кристаллизуется, выше 100°C образуются кристаллы, которые плавятся при 220°C .

Если кристаллизация происходит из раствора, большую роль играет растворитель, присутствие которого способствует увеличению подвижности звеньев и макромолекул. В ряде же случаев сходство структуры растворителя со структурой звена полимера способствует кристаллизации. Например, поливиниловый спирт лучше кристаллизуется из гликолевых или глицериновых растворов, чем из воды.

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

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

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

$$n = V_3 t,$$

где n — число зародышей в момент времени t в единице объема;

V_3 — скорость зародышеобразования.

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

Принято считать, что рост зародышей может быть одномерным, двумерным или трехмерным. При этом образуются соответственно стержни, диски и сферы. Линейные размеры r растущих кристаллических образований увеличиваются во времени, и полагают, что $r = V_p t$,

где V_p — скорость роста; t — время роста кристаллических образований.

В конечном счете растущие элементы сталкиваются, и в местах их соприкосновения рост прекращается: вся масса превращается в новую фазу.

Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста.

Скорость кристаллизации. Основные данные о скорости кристаллизации полимеров были получены на основании дилатометрических измерений, т.е. измерений объема полимера во времени при постоянных температурах.

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

$$K = 1 - e^{-k_0 t^n}, \quad (3.10)$$

где K — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению ко времени t ; k_0 — константа скорости процесса; n — константа, зависящая от типа зародышеобразования и типа растущих структур, $n = 1-4$ (так, при $n = 4$ происходит трехмерный рост пространственных кристаллов; при $n = 3$ — двумерный рост дискообразных структур, а при $n = 2$ — одномерный рост стержневидных кристаллических образований).

Если это уравнение дважды прологарифмировать, получим:

$$\ln[-\ln(1-K)] = \ln k_0 + n \ln t.$$

Следовательно, в координатах $\ln[-\ln(1-K)] = f(\ln t)$ получается прямая (рис. 3.27), из наклона которой можно определить значение n , а из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, — значение константы k_0 . Величина $(1-K)$ представляет собой долю непревращенного жидкого полимера; в случае dilatометрических определений.

$$1-K = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty},$$

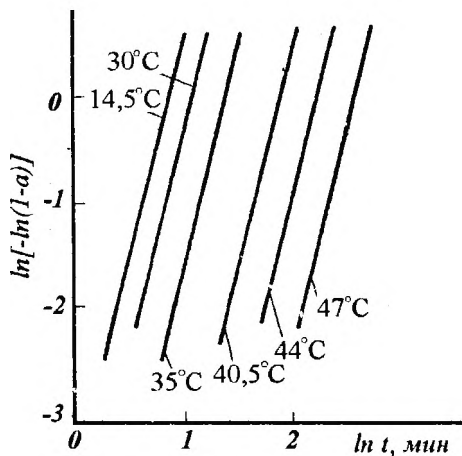


Рис. 3.27. Графики в координатах Авраами-Колмогорова для процесса кристаллизации фракционированного полиэтиленадиината при разных температурах

где h_t — высота мениска жидкости в момент времени t ; h_0 и h_∞ — высота менисков в начале и конце процесса. По завершении стадии роста наступает стадия вторичной кристаллизации, на которой происходит совершенствование образовавшейся кристаллической структуры полимера. Уравнение Авраами-Колмогорова на этой стадии процесса не выполняется, и изменение степени кристалличности ΔK , на-

чинающееся в момент времени t_0 , оказывается пропорциональным $\lg(t-t_0)$.

Температура оказывает существенное влияние не только на скорость кристаллизации, но и на характер и степень совершенства формирующихся структур. Чем больше степень переохлаждения, тем менее равновесные формируются структуры, в основном построенные из цепей складчатой конформации. Чем ближе температура кристаллизации к равновесной температуре плавления (т.е. чем меньше температура переохлаждения), тем более совершенными оказываются кристаллы, при этом возрастает доля цепей, входящих в кристалл в выпрямленной конформации. Проведение кристаллизации под высоким давлением также приводит к формированию кристаллов с выпрямленными цепями.

График зависимости скорости кристаллизации от молекулярной массы полимера имеет вид кривой с максимумом. Так что существует некоторая молекулярная масса, для которой скорость кристаллизации оказывается максимальной. Можно предположить, что для низкомолекулярных полимеров наиболее трудной является стадия возникновения устойчивых зародышей кристаллизации, а для высокомолекулярных — стадия диффузии больших макромолекул к кристаллу.

Кристаллизация при растяжении. Полимеры со стереорегулярным строением макромолекул, не способные кристаллизоваться при заданной температуре или кристаллизующиеся чрезвычайно медленно, легко кристаллизуются при той же температуре, будучи растянутыми. Это объясняется тем, что при растяжении происходит ориентация макромолекул и, следовательно, упорядочение в расположении сегментов. Данное обстоятельство облегчает возникновение дальнего порядка и способствует кристаллизации.

Это подтверждается и термодинамикой процесса кристаллизации. Так, самопроизвольный процесс, которым является кристаллизация, происходит согласно второму закону термодинамики при $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,

где ΔG — изменение термодинамического потенциала; ΔH — изменение энтальпии; ΔS — изменение энтропии системы.

Очевидно, что при кристаллизации $\Delta H < 0$, т.е. энтальпия уменьшается, поскольку выделяется теплота кристаллизации. Однако одновременно и $\Delta S < 0$ (так как растет упорядоченность). Если по абсолютной величине $T\Delta S$ велико, кристаллизация идет медленно или

вообще не происходит, поскольку незначительно снижается термодинамический потенциал. Ориентация под действием внешней силы переводит систему в состояние с малой энтропией, поэтому для осуществления кристаллизации необходимо теперь лишь малое дополнительное уменьшение энтропии, т.е. малое значение $T\Delta S$. Это обеспечивает значительное снижение ΔG и быстрый процесс кристаллизации.

В результате растяжения возникают ориентированные кристаллиты. Их трудно “расплавить”, поскольку механические напряжения препятствуют нарушению дальнего порядка. Поэтому с ростом деформации температура плавления растет. Например, при удлинении на 600–800 % кристалличность в растянутом натуральном каучуке сохраняется даже при нагревании до температуры 90 °C, в то время как исходный продукт кристаллизуется при 25 °C. В растянутом полимере увеличивается и скорость кристаллизации.

Возможность кристаллизации волокнообразующих полимерных материалов, когда их структура находится под воздействием механических нагрузжений, необходимо учитывать при разработке рациональной технологии и оборудования отделочного производства. Увеличение степени кристалличности волокна отрицательно сказывается на его восприимчивости к красителям и отделочным препаратам, замедляет скорость протекания диффузионных процессов в волокне, может стать причиной увеличения его жесткости и хрупкости. Вот почему необходимо очень внимательно относиться к выбору места в технологической цепочке и параметров проведения термостабилизации, сушки с натяжением, прессования и т.п.

Кристаллизация при растяжении имеет большое значение для полимеров, которые при эксплуатации подвергаются действию многократных деформаций растяжение — сжатие, поскольку она определяет такие важные свойства, как прочность, упругость, гистерезис и пр.

3.5.3. Свободный объем полимера и коэффициенты упаковки макромолекул

Свойства полимеров, как и любых низкомолекулярных веществ, определяются не только природой атомов, входящих в состав молекулы, и взаимным расположением последних в пространстве, но и расстояниями между ними, от которых зависят энергия межмолеку-

лярного взаимодействия и подвижность элементов структуры. Наличие расстояний между молекулами приводит к тому, что часть объема тела остается незанятой его массой. Эта часть получила название свободного объема вещества — в противоположность занятому, или собственному объему $V_w(V_{\text{соб}})$ молекул.

В термин “свободный объем” применительно к полимерам разные авторы вкладывают различный смысл.

Объем расширения или *физический свободный объем* V_f , равный разности мольного объема тела при данной температуре V_T и объема 1 моля его при абсолютном нуле V_0 , в предположении плотной кристаллической упаковки:

$$V_f = V_T - V_0; \quad V_0 = N_A \sum \Delta V_i, \quad (3.11)$$

где N_A — число Авогадро; ΔV_i — объем атомов и групп, входящих в молекулу (в случае полимера — объем мономерного звена).

Такое представление было впервые введено Я.И. Френкелем, который говорил об “избыточном” объеме тела над его объемом при абсолютном нуле, как показателе, отражающем интенсивность тепловых колебаний молекул.

Флуктуационный объем является произведением объема, возникающего в результате отклонений молекулы от ее центра тяжести при тепловом движении ΔV_a на число молекул в 1 моле N_A .

$$V_\phi = N_A \Delta V_a. \quad (3.12)$$

По сравнению с V_2 и V_f величина V_ϕ очень мала.

Неплотности упаковки молекул в полимерном материале оценивают по величине *геометрического (пустого) свободного объема* V_2 . Это разность между макроскопическим объемом 1 моля вещества V_T при температуре T и собственным объемом V_w , который занимают его молекулы, совершающие тепловые колебания при температуре T :

$$V_2 = V_T - V_w = V_T - (V_f + V_0). \quad (3.13)$$

Объем полимера V_T при данной температуре определяют дилатометрически или рассчитывают по плотности, измеренной с помощью пикнометров. Можно также воспользоваться справочными данными. Объем расширения V_f определяют по данным температурной зависимости удельного объема полимера. Собственный объем моле-

кул рассчитывают как сумму объемов атомов или атомных группировок, входящих в данную молекулу, на основании рентгеноструктурного исследования кристаллов.

Для оценки плотности упаковки кристаллических полимеров используется также коэффициент упаковки K_y , введенный Китайгородским. Это отношение собственного объема молекул, находящихся в 1 моле вещества V_w , к его мольному объему V_T , измеренному при данной температуре:

$$K_y = \frac{V_w}{V_T} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{\bar{M}/d}, \quad (3.14)$$

где \bar{M} — масса 1 моля полимерного вещества; d — плотность полимера.

Из уравнения (3.11) и (3.14) следует, что $1 - K_y = \frac{V_T - V_w}{V_T} = \frac{V_z}{V_T}$,

т.е. отношение V_z/V_T представляет собой относительный свободный объем.

Коэффициент упаковки низкомолекулярных органических кристаллов колеблется в пределах от 0,68 до 0,80. Следовательно, даже в кристаллах относительный свободный объем составляет 20–32 %. В жидкостях он может достигать 50 %. При этом свободный объем жидкости и кристаллов имеет различную природу. V_f жидкости больше V_f кристалла того же вещества примерно на 10 %, и этого возрастания свободного объема достаточно, чтобы создать требуемый для текучести простор.

Подставляя значение V_w в уравнение (3.11), можно рассчитать пустой объем полимера V_z , приходящийся на 1 г или 1 моль полимера.

В табл. 3.7 приведены значения K_y и V_z ряда полимеров, рассчитанные по уравнениям (3.13) и (3.14). Из таблицы следует, что при одинаковом химическом строении d и K_y кристаллических полимеров всегда больше, чем аморфных. Для кристаллических полимеров K_y изменяется от 0,69 до 0,8, т.е. находится в тех же пределах, что и для низкомолекулярных кристаллов и зависит от химической природы полимера.

Таблица 3.7

Характеристика плотности упаковки полимеров

Полимер	Фазовое состояние	d г/см ³	V_T см ³ /моль	V_w см ³ /моль	V_2 см ³ /моль	K_y отн. ед.
Полиэтилен	Кристаллический	1	28	20,6	7,4	0,735
	Аморфный	0,920 (19 ⁰ C)	30,4	20,6	9,8	0,676
Полипропилен	Кристаллический	0,855 (20 ⁰ C)	32,7	20,5	12,2	0,625
		0,950 (20 ⁰ C)	44,2	30,6	13,5	0,694
		0,936 (19 ⁰ C)	44,8	31,1	13,7	0,693
Поливиниловый спирт	Кристаллический	1,260 (20 ⁰ C)	34,2	25	9,8	0,717
Полиметилметакрилат	Амс. фный	1,169 (19 ⁰ C)	85,5	58,5	27	0,684
Полиэтилметакрилат	Аморфный	1,124 (19 ⁰ C)	101,4	69,1	32,3	0,68
Полипропилметакрилат	Аморфный	1,078 (19 ⁰ C)	118,7	76,6	41,9	0,646
Полибутилметакрилат	Аморфный	1,055 (19 ⁰ C)	134,6	89,6	45	0,665
Поли- <i>n</i> -бензамид	Кристаллический	1,488 (22 ⁰ C)	79,9	63,6	16,3	0,796
Поли- <i>n</i> -треталамид	Кристаллический	1,503 (22 ⁰ C)	158,3	126,1	32,2	0,796

Для аморфных полимеров K_y изменяется от 0,625 до 0,68, а в аморфной части частично кристаллических полимеров может быть равным даже 0,583. Это существенные различия. Так, Китайгородский показал, что при разнице K_y кристаллов, равной 0,01, их модули сжатия различаются.

В табл. 3.8 показано, как структура макромолекул полимера влияет на параметры их упаковки. Из таблицы видно, что свободный объем возрастает с ростом объема заместителей (ср. полиэтилен и полистирол и ряд полиметакрилатов).

Таблица 3.8

Характеристики плотности упаковки полимеров
в стеклообразном состоянии (292 К)

Полимер	$V_2 \cdot 10^3$ м ³ /моль	$V_2 \cdot 10^3$ м ³ /моль	K_y отн. ед.
Полиэтилен	9,8	20,6	0,676
Полистирол	33,2	62,8	0,634
Полиметиметакрилат	27	58,5	0,684
Полиэтилметакрилат	32,3	69,1	0,68
Полипропилметакрилат	41,9	76,6	0,646
Полибутилметакрилат	45	89,6	0,665

Следует иметь в виду, что свободный объем полимера всегда меньше свободного объема мономера ($V_2^п < V_2^м$). Поэтому процессы полимеризации и поликонденсации всегда сопровождаются сжатием: $\Delta V = V_п - V_м < 0$.

3.5.4. Теория стеклования и методы определения температуры стеклования

Как уже отмечалось выше, стеклование — переход из жидкого в твердое аморфное состояние. Для полимеров стеклованием называется также переход из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное. Если стеклование происходит при понижении температуры или повышении давления, то такой процесс называется структурным стеклованием.

Кинетическая релаксационная теория. Эта теория рассматривает процесс стеклования с позиций замедления процесса перехода

системы, выведенной из состояния равновесия, в термодинамически равновесное состояние с понижением температуры.

При снижении температуры полимера на ΔT равновесное состояние, соответствующее этой температуре, достигается не сразу, а лишь спустя время τ^* , которое называется *временем структурной релаксации*.

Поскольку полимер включает атомы, атомные группы, сегменты, цепи макромолекул, надмолекулярные образования разной величины, скорость их перегруппировки различна. При снижении температуры сначала теряют подвижность элементы надмолекулярной структуры, затем сегменты, группы атомов и, наконец, атомы. Структурное стеклование обусловлено потерей подвижности сегментов макромолекул. Этот процесс имеет кооперативный характер: для того, чтобы изменил положение один сегмент, необходимо изменение положения и соседних сегментов. Происходит изменение конформации макромолекулы. Время структурной релаксации сегментов, определяющее скорость конформационного перехода, отнесенное к одной кинетической единице (сегменту), выражается уравнением:

$$\tau^* = A \exp(u/KT), \quad (3.15)$$

где A — константа, равная $\sim 10^{-12}$ с; u — энергия активации движения сегментов; K — константа Больцмана; T — температура.

Энергия активации движения свободных сегментов зависит от температуры:

$$u = u_\infty T / (T - T_0), \quad (3.16)$$

где u_∞ — энергия активации при $T \rightarrow \infty$; T_0 — так называемая характеристическая температура, примерно на 50° ниже T_c .

Как видно из уравнения (3.15) при снижении температуры время релаксации увеличивается (за счет как снижения T , так и роста u) и при достаточно низкой температуре становится настолько большим, что равновесное состояние полимера, соответствующее данной температуре, практически не может быть достигнуто. Полимер переходит в *стеклообразное состояние*.

Согласно этой теории время структурной релаксации τ^* зависит от скорости изменения температуры. При $T = T_0$ $\tau^* = C/q$,

где C^* — постоянная для данного полимера, равная ~ 293 К для неорганических и 283 °К для органических стекол; $q = dT/dt$ — скорость охлаждения.

При медленном охлаждении создается плотная упаковка, приближающаяся к равновесной структуре.

Теория свободного объема. В основе этой теории лежит изменение свободного объема V_c при стекловании. При охлаждении тела происходит уменьшение и физического свободного объема $V_{c(f)}$ и геометрического $V_{c(z)}$. Для большинства полимеров тепловое перемещение сегментов прекращается, если относительное изменение $\Delta V_{c(f)}$ свободного физического объема составит $0,025 \pm 0,003$. Изменение при стекловании доли свободного геометрического объема $\Delta V_{c(z)}$ для большинства полимеров составляет $0,113$. Однако с ростом кинетической гибкости оно несколько уменьшается — примерно до $0,08$.

В теории свободного объема за T_c принимают ту температуру, при которой свободный объем достигает некоторого постоянного значения (рис. 3.28). С ростом скорости охлаждения T_c повышается.

Основываясь на концепции свободного объема T_c можно определить из соотношения:

$$T_c \Delta \beta = \Delta V_{c(z)}, \quad (3.17)$$

где $\Delta \beta = \beta_1 - \beta_2$; β_1 и β_2 — термические коэффициенты объемного расширения соответственно выше и ниже T_c ; $\Delta V_{c(z)}$ — доля геометрического свободного объема, равная отношению $V_{c(z)}/V_T$.

Согласно уравнению (3.16) температуру T_0 можно рассматривать как температуру, при которой в результате бесконечно медленного охлаждения физический свободный объем станет равным нулю, и процесс релаксации не будет происходить ввиду отсутствия пустот, необходимых для перегруппировок сегментов.

Термодинамическая теория. Здесь стеклование рассматривается как переход, при котором происходит уменьшение конформационной энтропии системы. Стеклование наступает при достижении системой некоторого минимального значения ΔS ; последнее можно рассчитать из соотношения:

$$\Delta S = \Delta C_p \ell n \left(\frac{T_c}{T_0} \right), \quad (3.18)$$

где C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении.

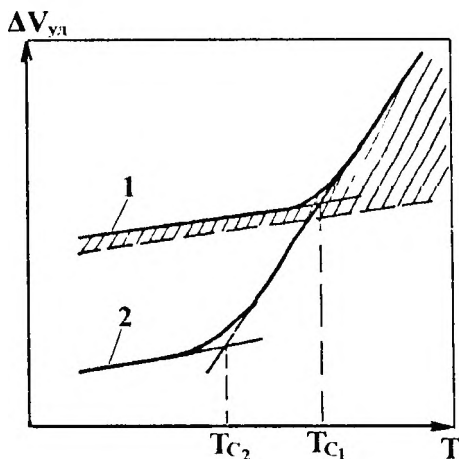


Рис. 3.28. Зависимость удельного объема $\Delta V_{уд}$ от температуры при скоростях охлаждения V_1 (кривая 1) и V_2 (кривая 2);

$V_1 > V_2$ (T_{c1} и T_{c2} — температуры стеклования

при скоростях охлаждения V_1 и V_2 ; заштрихованная область — свободный объем)

При температуре T_0 энтропия становится равной нулю.

Стеклование связывают также с образованием флуктуационной сетки зацепления вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия. Эта сетка образуется в том случае, когда энергия теплового движения недостаточна для преодоления сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Полимер можно перевести в стеклообразное состояние не только при снижении температуры или повышении давления, но и при воздействии ме-

ханического поля. Этот процесс называется *механическим стеклованием*. В его основе лежит способность полимеров изменять конформацию при механическом воздействии. Последняя определяется соотношением времени действия силы и времени, необходимого для перехода полимера из одной конформации в другую. Температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние в результате механического стеклования, называется температурой механического стеклования $T_{мс}$. При очень медленных механических воздействиях $T_{мс}$ и T_c совпадают, при быстрых — $T_{мс} > T_c$.

Методы определения температуры стеклования. Температура стеклования является важной характеристикой эксплуатационных свойств полимера, так как соответствует нижней границе морозостойкости эластомеров (каучуков и резин), верхней температурной границе теплостойкости пластмасс и нижней температурной границе окрашивания термопластических волокон и пленок. Поэтому разработано довольно много методов определения T_c , которые условно можно разделить на две группы: первая включает методы, связанные с оценкой свойств полимера, температурная зависимость которых различна в высокоэластичном и стеклообразном состояниях; вторая — методы непосредственного определения изменения подвижности сегментов с температурой. В момент расстеклования образца наблюдается резкий рост молекулярной подвижности.

Из первой группы методов наибольшее распространение получили способы, основанные на измерении удельного объема (дилатометрический метод), теплоемкости, модуля упругости, деформации.

В основе *дилатометрического метода* лежит температурная зависимость удельного объема полимера. За T_c принимают точку перегиба прямой, описывающей эту зависимость (см. рис. 3.28).

Метод измерения зависимости *теплоемкости* от температуры также обнаруживает скачок теплоемкости в точке стеклования полимера. Современные сканирующие приборы позволяют на тонких образцах вести нагревание со скоростью до десятков градусов в минуту. При этом измеряют чаще всего не теплоемкость, а температуру в образце, который нагревается с постоянной скоростью.

При *методе оценки по термомеханическим кривым*, представляющим собой зависимость механических свойств от температуры, T_c определяют как среднюю температуру переходной области полимера из состояния идеально упругого тела в высокоэластическое. В качестве показателя механических свойств используют модуль упругости, деформацию, твердость, податливость, механические потери энергии и т.п. Последний показатель особенно предпочитают, поскольку зависимость тангенса угла механических потерь от температуры выражается кривой с максимумом, и это повышает точность определения.

Перечисленные методы хотя и чувствительны к изменению T_c , относительно просты и не требуют больших затрат времени, но являются косвенными и T_c , определенная этими методами, значительно за-

висит от скорости изменения температуры или механического воздействия. Так, T_c натурального каучука равна -56°C при частоте действия силы $0,167\text{ с}^{-1}$ и -14°C при частоте, равной $2 \cdot 10^6\text{ с}^{-1}$.

При необходимости особо точных определений прибегают ко второй группе методов, среди которых наибольшей популярностью пользуются диэлектрический метод, методы радиотермилюминесценции (метод РТЛ) и ядерного магнитного резонанса (метод ЯМР).

При *диэлектрическом методе* образец полярного полимера помещают в элетромагнитное поле. Диполи полимера начинают следовать за изменением поля как раз в момент расстеклования, что приводит к появлению максимума на кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры. Зависимость T_c от частоты поля в данном методе также существует, как и в термомеханическом.

Метод радиотермолюминисценции (РТЛ) заключается в облучении застеклованного полимера ионизирующей радиацией (например γ -излучением). При этом часть электронов, оторвавшихся от полимерных макромолекул, попадает в “ловушки”, в качестве которых выступают различные дефекты структуры, места концентрации свободного объема, примеси и т.п. В момент расстеклования сегменты становятся подвижными, электроны освобождаются из ловушек и взаимодействуют с ионизированным полимером. Выделившаяся при этом энергия вызывает свечение, которое можно зафиксировать чувствительными приборами. После исчерпания всех электронов излучение прекращается. Наблюдаемый пик радиотермолюминисценции определяет значение T_c на температурной шкале.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет определить подвижность ядер водорода. Поскольку последние связаны с сегментами полимера, увеличение их подвижности в системе с ростом температуры позволяет определить T_c .

Представляется, что в текстильном отделочном производстве целесообразно использовать T_c , определенные с участием объектов и процессов текстильной химии. В частности, из экспериментов по крашению термопластичных волокнистых материалов, используя график зависимости коэффициента диффузии красителя внутрь волокна D_T от температуры или уравнение Вильямса–Ланделла–Ферри (3.19) можно достаточно легко определить так называемую темпера-

$$\ln = \frac{DT}{DT_c} = \frac{A(T-T_c)}{B(T-T_c)} \quad (3.19)$$

туру стеклования крашения, при которой наблюдается перелом в скорости и эффективности окрашивания волокна (рис. 3.29). Ниже T_c крашения, когда сегментальное движение полимерных цепей прекращается, сопротивление прониканию молекул красителя внутрь волокна настолько возрастает, что значения коэффициентов диффузии становятся ничтожно малыми. Значения T_c крашения меняются в зависимости от размеров молекул красителя, но тем не менее они близки значениям T_c , найденным из экспериментов по термомеханике.

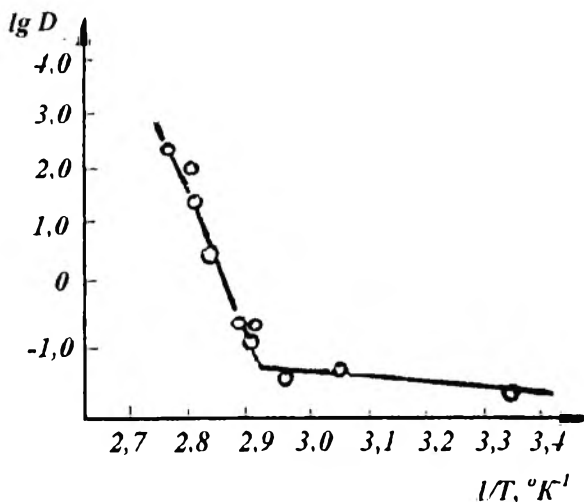


Рис. 3.29. Зависимость $\lg D$ от обратной температуры для орлона 42

Температуру стеклования волокнообразующих полимеров можно изменить в довольно широких пределах различными путями, в частности за счет химической модификации полимера.

Так, вводя боковые заместители типа углеводородных радикалов, можно существенно снизить T_c . Полиметилметакрилат имеет $T_c = 105^\circ \text{C}$, при замене радикала CH_3- в эфирной боковой группе на C_2H_5- ; C_3H_7- ; C_4H_9- T_c снижается соответственно до $65, 38, 20^\circ \text{C}$.

При получении сополимеров неполярные группы можно вводить в основную цепь макромолекулы, радикально меня сегментальную подвижность. Так, у полистирола $T_c = 100^\circ\text{C}$, а у полибутадиена $T_c = -100^\circ\text{C}$. Соплимеры бутадиена и стирола имеют температуры стеклования от $+100$ до -100°C . Прямая пропорциональность между величиной T_c и составом сополимера при этом, как правило, не соблюдается.

Об эффективности одного из наиболее распространенных в текстильном отделочном производстве способов снижения температуры стеклования полимеров, основанном на использовании специально подобранных пластификаторов, можно судить по данным табл. 3.9.

Главной функцией пластификатора является дополнительная (по сравнению с водой) пластификация и понижение температуры стеклования. Величина снижения T_c зависит от “силы” пластифицирующего действия и концентрации его в растворе и волокне. На примере ароматических соединений производных бензола (*m*-крезол, нитробензол, фенол, анилин, *m*-толуидин, бензиловый спирт, *o*-этиланилин, бензиламин) установлено, что снижение T_c полиэфирного волокна при наличии в нем эквимолекулярных количеств пластификаторов одинаково и не зависит от их химической природы. Такой характер зависимости отражает уравнение Журкова:

$$\Delta T_c = Nm, \quad (3.20)$$

где ΔT_c — снижение температуры стеклования волокна; m — мольная доля пластификатора в волокне; N — коэффициент, не зависящий от природы растворителя.

Однако уравнение Журкова оправдывается не во всех случаях. Так, в работах А.А. Стрепихеева и др. на основании исследования взаимодействия 36 ароматических карбоновых кислот с полиэфирным волокном показано, что даже для соединений одной группы характерны различная эффективность их взаимодействия с волокном и соответственно различный пластифицирующий эффект. Данные табл. 3.9 свидетельствуют о том, что уравнение (3.20) справедливо только для бензойной, салициловой кислот, но не применимо для всего ряда исследованных кислот.

Таблица 3.9

Температура стеклования акрилана и полиэтилентерефталата
в водных растворах пластификаторов

Пластификатор	Концентрация пластификатора в растворе, г/л	T_c акрилана, $^{\circ}\text{C}$	ΔT_c $^{\circ}\text{C}$
Вода	—	57	40
Фенол	10	46,4	50,6
Фенол	20	35	62
Фенол	30	25	72
Толуидин	2, 3	43	54
Нитробензол	1	52,5	44,5
Нитробензол	2	49,5	47,5
Диметилформамид	10	53	44
Пластификатор	Мольная доля пластификатора в волокне, моль/кг	T_c полиэти- лентерефта- лата, $^{\circ}\text{C}$	ΔT_c $^{\circ}\text{C}$
Вода	—	99	1–2
Кислота бензойная	0,054	98	2
	0,117	94	6
	0,24	90	10
салициловая	0,086	94,5	5,5
	0,172	90	10
	0,351	80	20
о-оксибензойная	0,021	99	1
	0,04	98,5	2,5
	0,065	98,5	2,5
о-толуиловая	0,081	93,5	6,5
	0,154	87,5	12,5
	0,404	70	30
о-крезотиновая	0,166	86	14
	0,396	67,5	32,5
	0,535	65	35

Примечание. ΔT_c — снижение температуры стеклования по сравнению с абсолютно сухим волокном.

Те же самые интенсификаторы, которые в эквимолекулярных концентрациях одинаково снижают T_c полиэфирного волокна ($N = const$), в случае пластификации полиакрилонитрильного волокна дают целую серию прямых с угловым коэффициентом N , зависящим от природы пластификатора (рис. 3.30).



Рис. 3.30. Влияние интенсификаторов на температуру стеклования полиэфирных (а) и полиакрилонитрильных (б) волокон

Поэтому при определении эффективности пластифицирующего влияния всевозможных интенсификаторов процессов подготовки, крашения и заключительной отделки текстильных полимерных материалов нужно учитывать наряду с концентрацией и характер их взаимодействия с волокном. Наиболее результативно это можно сделать, воспользовавшись концепцией параметров растворимости, предложенной И. Хильдебрантом и Р. Скоттом (см. гл. 4).

Так как пластификаторы при введении их в рабочие растворы вызывают снижение T_c волокнообразующего полимерного материала, увеличение скорости процессов крашения, отделки и др. можно предсказать с помощью уравнения (3.19). Коэффициент диффузии по этому уравнению является функцией разности температуры обработки полимерного материала и температуры стеклования ($T - T_c$).

Вытягивание волокна на стадии его формирования приводит к повышению температуры стеклования (рис. 3.31), что заметно осложняет процесс крашения высокоориентированных искусственных и синтетических волокнистых материалов.

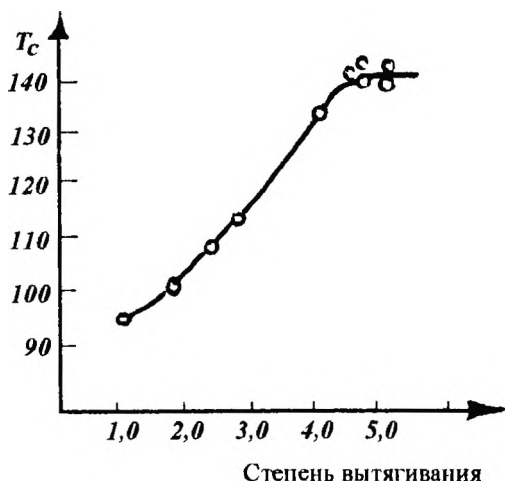


Рис. 3.31. Зависимость T_c (по ЯМР) от эффективной степени вытягивания для мононити из нейлона 6,6

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

Правильный выбор условий переработки и эксплуатации волокнистых материалов невозможен также без учета особенностей поведения полимеров в стеклообразном, высокоэластическом, вязкотекучем состояниях и закономерностей их переходов из одного физического состояния в другое. Рассмотрению этих вопросов посвящены раздел 3.6 и гл. 5.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем различаются агрегатные и фазовые состояния полимерных веществ?
2. Охарактеризуйте фазовые переходы первого и второго рода и их значение в формировании полимера с заданной структурой.
3. Каковы три основных физических состояния полимеров? Какое из перечисленных состояний характерно только для полимерных тел?
4. Возможна ли кристаллизация полимеров в твердом состоянии?
5. Дайте определение понятий “свободный объем полимера” и “коэффициент упаковки макромолекул”.
6. Какой способ определения “свободного” объема наиболее выгодно использовать при анализе и математической обработке научных результатов при изучении процессов текстильной химии?
7. Кратко охарактеризуйте важнейшие теории стеклования полимеров и методы определения температуры стеклования полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А.И. Успехи химии и технологии полимеров/Под ред. З.А. Роговина. М., 1957. С. 191–201.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С.101–118.
3. Френкель С.Я. Дополнение в кн. Ф.Х. Джейла: Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 496–500.
4. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 1989. – С. 226–279.
5. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М., 1978. С. 159–161; 271–273.
6. Петерс Р.Х. Текстильная химия (физическая химия крашения): В 2 ч. Ч. 2 /Пер. с англ; Под ред. Г.Е. Кричевского. М., 1989. С. 236–238.
7. Yngamels W., Yabani A.//Soc. Dyer a. Colour. 1977.Vol. 93, № 11. P. 412–423.
8. Забашта В.Н. Основы интенсификации крашения полиэфирных волокон. Л., 1981. С. 64–72.
9. Мельников Б.Н., Морыганов А.П., Калинников Ю.А. Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах. М., 1987. С. 8, 26–46.
10. Стrepихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1967.

3.6. Деформационные свойства полимеров

Цепное строение макромолекул и наличие флуктуационной сетки обуславливает одну из наиболее фундаментальных особенностей механики полимеров — явление высокоэластичности. В большинстве случаев переработка полимерных материалов в изделия сводится к тому, что изменением температуры и механического усилия материалу сообщают способность легко деформироваться и принимать нужную форму. Механизм перехода полимера из одного физического состояния в другое можно легче представить, если учесть особенности теплового движения молекул.

В твердом теле тепловое движение реализуется в виде колебаний молекул или их частей, находящихся в узлах пространственной решетки кристалла. В жидкости молекулы достаточно долго колеблются около какого-нибудь положения равновесия, а затем совершают перескок в соседнее положение равновесия, характеризующее минимумом потенциальной энергии.

Для полимера одновременные поступательные или даже колебательные движения макромолекул в целом невозможны. Если силы межмолекулярного взаимодействия, приходящиеся на единицу длины макромолекулы, невелики, как например в неполярном полимере, то величина этих сил, умноженная на всю длину макромолекулы, значительно превышает энергию химической связи в основной цепи макромолекулы. Поэтому отрыв макромолекул друг от друга, без которого невозможно одновременное перемещение макромолекулы как целого, становится невозможным.

Благодаря значительной гибкости макромолекул их относительное перемещение происходит не сразу, а постепенно, частями в результате теплового движения отдельных звеньев.

Если к полимеру приложена внешняя деформирующая сила, деформация развивается в зависимости от времени действия этой силы. В начале действия силы перемещаются сегменты, не входящие в состав узлов сетки (ассоциат или зацепление), что подтверждается временем “оседлой жизни” этих сегментов, которое составляет 10^{-6} – 10^{-4} с. В результате перемещения таких свободных сегментов конформация макромолекул, характерная для исходного равновесного состояния, искажается, и макромолекулы оказываются вытянутыми в направлении действия силы. Время же “оседлой жизни” связанных сегментов, т.е. входящих в узлы сетки, велико (10 – 10^4 с, достигает 3 ч);

это означает, что они вначале не распадаются и целостность структуры флуктуационной сетки сохраняется. Если снять деформирующую нагрузку, сегменты возвратятся в исходное состояние.

Величина деформации, время деформационного перехода и его обратимость зависят от того, в каком физическом состоянии находится полимер. Последнее в свою очередь зависит от структурных особенностей полимерного тела, температуры, величины и времени действия механической нагрузки и пр.

Дадим краткую характеристику деформационных свойств полимеров в твердом состоянии и постараемся понять принципы получения полимерных материалов с высокими деформационными характеристиками.

3.6.1. Высокоэластическое состояние полимеров

Способность тел восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения действия внешних сил называется *упругостью* (*эластичностью*). Если при этом форма восстанавливается полностью (т.е. деформация обратима), тело называют упругим (эластичным). Основным законом деформации идеально упругого тела является закон Гука, согласно которому относительная деформация тела прямо пропорциональна величине приложенного напряжения. Обычно различают два вида напряжения: нормальное σ_n и касательное (тангенциальное) σ_t . Первое возникает при деформации растяжения и сжатия, второе — при деформации сдвига (скола). Самыми простыми типами деформации являются простой сдвиг и всестороннее сжатие (или растяжение).

Наиболее часто для характеристики упругоэластических свойств полимерных материалов используют модуль упругости. На рис. 3.32 схематически показан типичный график зависимости напряжения σ , действующего на образец стеклообразного полимера при его одноосном растяжении (или сжатии), от относительной деформации ϵ . Начальный линейный участок кривой в области весьма малых (не более нескольких процентов) значений соответствует обратимой (гуковской) деформации. Тангенс угла наклона $E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$ линейного участка кривой к оси абсцисс называется продольным модулем упругости или модулем

Юнга. Он представляет собой коэффициент пропорциональности в уравнении Гука:

$$\sigma = E \varepsilon. \quad (3.21)$$

$$\text{Здесь } \sigma = f/S; \quad \varepsilon = \Delta \ell / \ell_0,$$

где f — сила, действующая на образец с поперечным сечением S ; $\Delta \ell = \ell - \ell_0$ — изменение линейного размера образца в направлении действия силы (ℓ и ℓ_0 — конечный и начальный размеры образца).

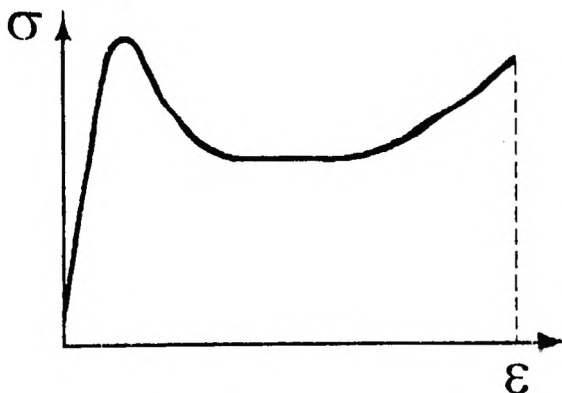


Рис. 3.32. Обобщенная зависимость напряжения σ от деформации ε для стеклообразного полимера

Модуль Юнга можно рассматривать как количественную меру сил, препятствующих изменению исходной структуры полимерного тела под действием одноосной нагрузки.

Величину $1/E$, обратную модулю, называют податливостью.

Модуль упругости частично кристаллических полимеров (каковыми являются волокнообразующие полимеры) зависит от степени кристалличности и парциальных значений модулей упругости кристаллических E_c и неупорядоченных E_a областей:

$$E = E_c x + E_a (1 - x). \quad (3.22)$$

До настоящего времени основным резервом повышения модуля упругости изотропного частично кристаллического полимера считали

увеличение степени кристалличности x [согласно уравнению (3.22)] путем подбора оптимальных температурных условий кристаллизации образца из расплава. Однако есть основания рассчитывать на возможность повышения модуля упругости E за счет увеличения модуля упругости межкристаллических участков E_a путем регулирования их структуры. Этот вывод вытекает из двухстадийности процесса кристаллизации из расплава. На первой стадии образуются зародыши кристаллической фазы с последующим ростом до столкновений, а на второй, более медленной заключительной стадии происходит релаксация проходных цепей и стабилизация структуры межкристаллитных прослоек. Таким образом, можно ожидать изменения структуры этих прослоек (и соответственно значений E_a и E) за счет изменения температуры кристаллизации расплава в температурном интервале структурной релаксации аморфной фазы полимера.

Тела, обладающие упругими свойствами, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся вещества, которые очень сильно сопротивляются изменению формы и обратимо деформируются на незначительную величину. Эти тела могут иметь как аморфное, так и кристаллическое строение. Ко второй группе относятся тела, легко изменяющие свою форму и способные обратимо деформироваться на многие сотни процентов (газы, каучуки, резины).

Достаточно взглянуть на значения модуля Юнга для различных материалов, чтобы убедиться, что полимеры в эластическом состоянии далеко уступают истинно упругим телам по величине модуля, которая, по существу, близка величине модуля для газов.

Состояние, в котором полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящим под влиянием очень небольших нагрузок, называется *высокоэластичностью*.

Большие обратимые деформации называются высокоэластическими деформациями, а тела, способные к таким высоким обратимым деформациям — каучукоподобными материалами, каучуками, эластомерами. Так, каучук может обратимо растягиваться на 700 %, т. е. в 8 раз по отношению к первоначальной длине. Это в 1000 раз превышает эластическую, или упругую, деформацию обычных твердых тел. Для удлинения стальной проволоки диаметром 1 мм на 1 % требуется усилие в 1600 Н, а для удлинения каучуковой нити того же диаметра достаточна нагрузка 0,01 Н. Следовательно, полимеры значительно отличаются от обычных твердых тел, и высокоэластичное

состояние полимеров надо рассматривать как особое состояние материи, присущее только полимерам при определенных условиях.

Модули Юнга для различных материалов, МПа

Сталь	$20 \cdot 10^4$	Нитроцеллюлоза	$(1,3 \dots 2,5) 10^3$
Платина	$16 \cdot 10^4$	Эбонит	$(3,6 \dots 5) 10^2$
Медь	$10 \cdot 10^4$	Кожа	$1,2 \cdot 10^2$
Цинк	$(8 \dots 13) 10^4$	Полимеры в эластическом состоянии	$0,2 \dots 0,8$
Кварц	$(8 \dots 10) 10^4$	Газ при нормальных условиях	$0,1$
Стекло	$(4,5 \dots 8) 10^4$		
Натуральный шелк	$6,5 \cdot 10^3$		

Если рассматривать возможные механизмы деформации эластомеров с молекулярной точки зрения, в первом приближении можно предположить существование трех механизмов.

Во-первых, это изменение валентных углов и межатомных расстояний (т.е. длины связей) в главной цепи макромолекулы, что неизбежно связано с соответствующим изменением объема деформируемого тела. Более того, подобное деформирование протекает практически мгновенно и, конечно, для этого типа деформации характерно наличие высоких модулей Юнга. Такой органический пространственный полимер, как алмаз, деформируется именно по рассмотренному механизму. Величина обратимых деформаций здесь не превышает доли процента.

Во-вторых, можно себе представить перемещение целых макромолекул относительно друг друга. Речь в данном случае шла бы о вязком течении в образце. Любая деформация при этом была бы необратима.

И, наконец, в-третьих, при действии нагрузки макромолекулы, входящие в состав надмолекулярных образований, могут менять свою форму: из свернутых становиться более вытянутыми.

Ясно, что только последний механизм деформации может обеспечить высокоэластичность полимеров. После снятия нагрузки тепловое движение более или менее быстро, в зависимости от температуры и интенсивности межмолекулярного взаимодействия, возвращает макромолекулы из вытянутой формы в прежнюю равновесную свернутую форму, придавая тем самым деформации обратимый характер. Кроме обратимой (упругой) деформации существует необра-

тимая деформация течения.

Течением является необратимое перемещение молекул вещества относительно друг друга под длительным влиянием приложенного извне усилия. При этом в веществе возникает сила внутреннего трения, противодействующая перемещению молекул. Течение наблюдается у газов, жидкостей и кристаллических тел, однако природа сил внутреннего трения в различных фазовых и агрегатных состояниях вещества разная. Обычно при длительном воздействии механического усилия не существует четкой границы между моментом окончания эластической и начала деформации вязкого течения. Одновременно с перемещением более прочно связанных свободных сегментов начинается распад слабых узлов флуктуационной сетки. Таким образом, деформация полимера является и эластической, и вязкой.

Наличие барьера вращения вокруг простой связи в главной цепи макромолекулы и существование узлов флуктуационной сетки в массе полимера обуславливает ряд особенностей в характере зависимости механических свойств полимера от температуры. Эти особенности определяются тем, что при изменении температуры меняется соотношение между величиной барьера вращения или прочностью связи в узлах сетки и величиной флуктуаций тепловой энергии. При малой величине флуктуаций тепловой энергии (низкая температура) барьер вращения может оказаться непреодолимым, и макромолекула потеряет способность к деформации. Этому, конечно, способствует и увеличение прочности узлов флуктуационной сетки при снижении температуры. Изучение зависимости механических свойств от температуры или получение термомеханической кривой (рис. 3.33) отвечает не только на вопрос о свойствах полимера при данной температуре, но и позволяет проанализировать структуру полимера, гибкость его макромолекул. Чем более гибки макромолекулы, тем меньше взаимодействие в узлах флуктуационной сетки, тем до более низкой температуры полимер остается эластичным.

При низкой температуре (менее T_c) деформация мала. Она мало увеличивается при повышении температуры. Полимер ведет себя как стекло. Если нагрузки при этом невелики и не превышают 0,1 МПа, деформация составляет доли процента от первоначального размера образца. Такая малая деформация полимеров при низкой температуре указывает на то, что под действием приложенного напряжения сегменты макромолекул не перемещаются, а следовательно, макромолекулы не меняют форму статистических клубков.

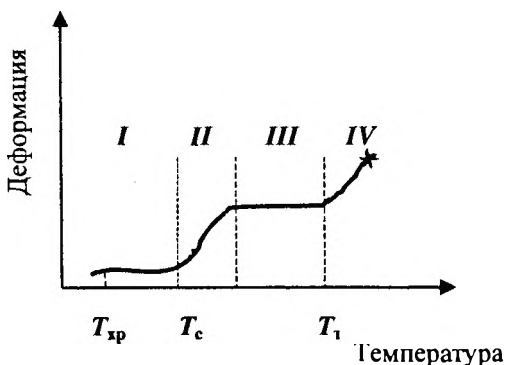


Рис. 3.33. Термомеханическая кривая аморфного полимера: I — область стеклообразного состояния; II — переходная область; III — область высокоэластического состояния; IV — область вязкотекучего состояния ($T_{хр}$ — температура хрупкости; T_c — температура стеклования, T_l — температура текучести; звездочкой отмечена точка начала разрушения)

Начиная с температуры стеклования T_c деформация начинает увеличиваться и наконец достигает нескольких десятков, а при снятии кривой в режиме растяжения — и сотен процентов. При дальнейшем нагревании деформация снова мало зависит от температуры, что на кривой выражается наличием протяженного плато (область III на рис. 3.33). Промежуточная область температур между T_c и температурой выхода на плато называется переходной областью. Полимер при этом деформируется вяло: он перестал быть стеклообразным жестким телом, но не стал еще эластичным, как хорошая резина. Его механическое поведение напоминает поведение при изгибе полосы натуральной кожи или линолеума, которые будучи изогнутыми, медленно возвращаются в исходное положение.

При температуре выхода на плато полимер переходит в развитое высокоэластическое состояние. Он легко деформируется (до сотен процентов) при действии силы и быстро возвращается в исходное положение после снятия нагрузки. Высокоэластическая деформация, величина которой определяется изменением формы макромолекулы,

мало зависит от температуры. По этой причине рост деформации под действием той же силы и за тот же отрезок времени в IV области может быть обусловлен только развитием нового типа деформации — деформации вязкого течения. Последняя является результатом значительного смещения сегментов относительно положения равновесия, что приводит к перемещению макромолекул относительно друг друга. Температура, при которой в полимере обнаруживается скачок деформации вязкого течения, называется *температурой текучести*.

Если при снятии термомеханической кривой не происходит термодеструкции полимера, при медленном охлаждении можно воспроизвести термомеханическую кривую: из вязкотекучего состояния полимер переходит сначала в высокоэластическое, затем в стеклообразное.

Наиболее важное значение термомеханической кривой состоит не в том, чтобы охарактеризовать уровень механических свойств полимера, а в том, чтобы определить температурные пределы существования стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния.

Каждое физическое состояние полимера имеет определенное значение для его переработки или применения. Так, если область $T_c - T_{xp}$ является достаточно протяженной и включает комнатную температуру, скорее всего этот полимер, применяется как пластмасса. Если комнатная температура совпадает с областью $T_T - T_c$, такой полимер используется как эластомер.

Вязкотекучее состояние важно при переработке полимеров. Подробно закономерности перехода и поведения полимеров в вязкотекучем состоянии описаны в гл.5.

3.6.2. Релаксационная природа высокоэластичности

Общие понятия о релаксации и особенностях ее проявления в полимерах

Важное обстоятельство отличает эластичность, или *вязкоупругость*, полимеров от упругости низкомолекулярных тел. Это масштаб времени. Для обнаружения упругости воды нужна очень большая скорость действия силы, а для обнаружения вязкой деформации льда требуется очень большое время. Полимеры же обнаруживают упру-

гую деформацию при обычных временах действия силы.

Исследованию кинетики высокоэластической деформации посвящено достаточное количество фундаментальных работ, итогом которых явилось создание довольно стройной теории релаксационных процессов деформации, напряжений и свойств полимерных материалов, находящихся в различных физических состояниях. Чтобы подчеркнуть важность релаксационной природы явления высокоэластичности отдельные авторы предлагают называть физические состояния полимеров релаксационными.

Остановимся несколько подробнее на характеристике релаксационной природы процессов деформации различных тел. Еще Д.К. Максвелл обратил внимание на то, что в зависимости от времени действия силы некоторые тела ведут себя по-разному: при быстром нагружении они оказываются малодеформируемыми и стремятся упруго восстановить свою форму, а при медленном — текут. Иными словами, деформация таких материалов не подчиняется полностью законам классической механики и гидродинамики и для ее описания необходим учет временного фактора.

Согласно законам термодинамики всякий самопроизвольный процесс, проходящий в той или иной системе, в конечном счете приводит систему в состояние равновесия. Это значит, что если систему наблюдать в течение очень длительного отрезка времени, большую часть этого отрезка система будет находиться в равновесии. Если внешние условия существования системы изменятся, то в ней сразу же начнется процесс перехода в новое состояние равновесия, отвечающее изменившимся внешним условиям.

Анализируя с позиций термодинамики равновесные процессы деформации полимеров, следует иметь в виду, что понятие “равновесный” относительно, если его характеризовать с точки зрения времени, необходимого для достижения равновесия. Так, в системе с подвижными молекулами (или сегментами) равновесие устанавливается достаточно быстро, а в системе с малоподвижными элементами структуры оно вообще может не достигаться. Как именно произойдет такой переход и какое для этого потребуется время, зависит от особенностей молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, характера отклонения системы от равновесного состояния, а также параметров внешней среды.

Переход любой системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*. Если это состояние системы характе-

ризуют по изменению напряжения, то говорят о релаксации напряжения, если же — по изменению любого ее свойства, то говорят о релаксации этого свойства и т.п.

Релаксационные явления для всех процессов имеют общую природу, так как в их основе лежит тепловое движение частиц, образующих систему. Нетрудно представить, что при одной и той же степени отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет к равновесию та система, частицы которой обладают большей подвижностью (т.е. система, у которой либо выше температура, либо меньше размер кинетических единиц, либо меньше энергия взаимодействия этих частиц и т.д.). Например, в обычных низкомолекулярных жидкостях примерная длительность таких процессов составляет 10^{-8} – 10^{-10} с, тогда как в полимерах равновесие иногда не достигается в течение многих суток и даже месяцев.

В случае простых релаксирующих систем, когда элементарные частицы, образующие систему, однотипны и внутренним тепловым движением в этих частицах можно пренебречь, состояние системы можно охарактеризовать одним параметром — например напряжением σ . Скорость приближения таких систем к равновесию пропорциональна отклонению системы от равновесия:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau}\sigma,$$

где $\frac{1}{\tau}$ — коэффициент пропорциональности, зависящий главным образом от структуры и свойств исследуемой системы.

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (3.23)$$

Уравнение (3.23) позволяет определить физический смысл величины τ как время, за которое начальное напряжение σ_0 уменьшается в раз. Величина τ , называемая *временем релаксации*, более удобна для характеристики процесса релаксации, чем его полная продолжительность, которую не всегда можно реально обнаружить и измерить.

Как отмечалось выше, большую роль при исследовании релаксационных свойств материала играет скорость того или иного воздействия на него или скорость изменения внешних условий. Это особенно важно для эластомеров. Действительно, в обычных низкомолеку-

лярных телах при ничтожных временах релаксации в них при принятых скоростях деформации, практически не обнаруживаются релаксационные свойства, и система всегда кажется равновесной. Если же речь идет о деформировании полимера в том случае, когда скорость приложения силы существенно меньше, чем скорость релаксационных процессов, последние успевают закончиться за время действия силы и измеряется величиной равновесной деформации, соответствующей величине приложенного усилия.

Следовательно, равновесный процесс деформирования можно наблюдать лишь в том случае, когда время действия силы несравненно больше, чем время релаксации. Если же время релаксации сравнимо по порядку величины с временем воздействия механического поля, система, изменяясь, проходит через ряд неравновесных состояний и при этом свойства ее различны в разные моменты времени.

Таким образом, при деформировании полимера чаще всего имеют дело с неравновесной деформацией. Наглядной иллюстрацией этому может служить несовпадение кривых “нагрузка — удлинение” и “разгрузка — удлинение”, образующих известную петлю гистерезиса (рис. 3.34, заштрихованная область). Причем площадь петли гистерезиса

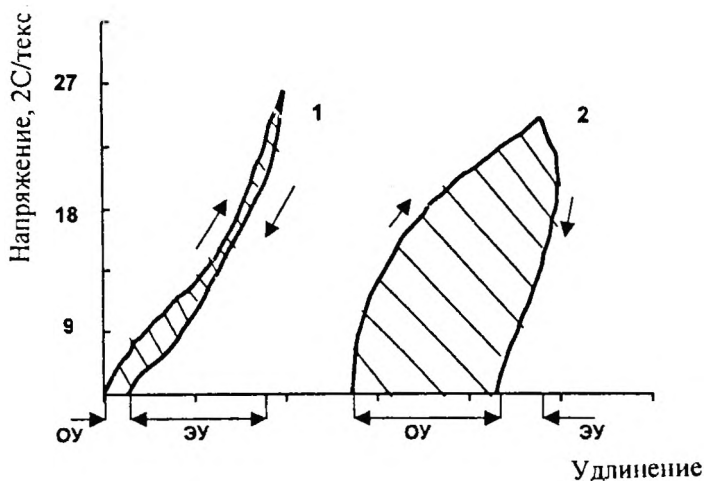


Рис. 3.34. Релаксационная диаграмма (гистерезис при нагрузке и разгрузке) для перлона (1) и натурального шелка (2): OY — остаточное удлинение; $ЭУ$ — пластинчатое удлинение, равное 10 %

зиса, по физическому смыслу соответствующая потерям механической энергии в каждом цикле деформирования, мала при очень больших и при очень малых скоростях приложения силы и максимальна при значениях времени действия силы, сопоставимых со значениями времени релаксации.

Другой важнейшей особенностью релаксационных процессов в полимерах, которую всегда необходимо иметь в виду, является множественность одновременно идущих релаксационных процессов с разными временами релаксации.

В полимерах можно выделить несколько *типов релаксаторов*: атомы, атомные группы, сегменты, макромолекулы, надмолекулярные структуры различной степени сложности.

Для линейных ненаполненных полимеров удастся экспериментально фиксировать времена релаксации концевых групп макромолекул τ_{γ} , отдельных боковых заместителей τ_{γ} , элементарного звена τ_{β} , кинетического сегмента τ_{α} , различных молекулярных структур τ_{λ_i} , а для сшитых ненаполненных полимеров также процесс химической релаксации τ_{δ} , связанный с подвижностью химических поперечных связей. В наполненных полимерах появляются времена релаксации, связанные с подвижностью сегментов, адсорбированных на частицах наполнителя, τ_{α} , и подвижностью частиц самого наполнителя τ_{φ} .

Наиболее важным из перечисленных релаксационных переходов является α -переход, отвечающий появлению у полимера сегментальной подвижности и переходу его из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Техника релаксационной спектроскопии, рассмотрение которой выходит за рамки данного пособия, подробно изложена в специальной монографии Г.М. Бартенева. Здесь же в качестве примера (рис. 3.35) показан общий вид непрерывного спектра времен релаксации наполненного сшитого полимера, максимумы на котором приписаны различным видам релаксационных процессов.

Температурная зависимость времени релаксации выражается формулой

$$\tau_i = B e^{E_i / kT}, \quad (3.24)$$

где B — постоянная, зависящая от размеров релаксатора; E_i — энергия активации, равная высоте энергетического барьера, преодолеваемого при переходе релаксатора из одного положения в другое; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

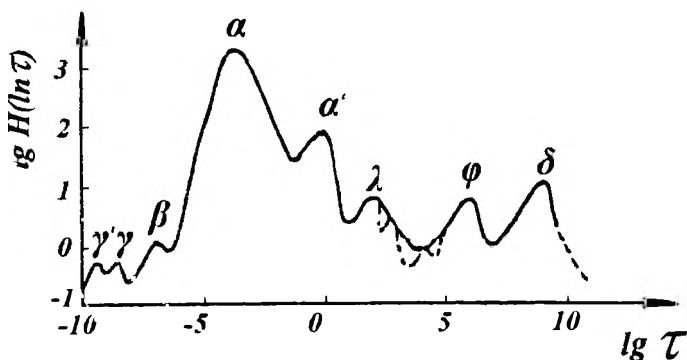


Рис. 3.35. Непрерывный спектр времен релаксации наполненного и сшитого линейного полимера выше температуры стеклования

Связь между эффективным объемом релаксатора ω_K и коэффициентом B выражается соотношением:

$$\omega_K = [B^6 (6kT\rho)^3]^{1/5}, \quad (3.25)$$

где ρ — плотность полимера.

Если под τ_i для каждого релаксатора понимать времена релаксации, соответствующие максимумам на спектре времен релаксации (см. 3.26.), то вычисленные размеры релаксаторов соответствуют вероятным значениям.

Представление о порядке величин τ_i , B , ω_K и линейных размеров дают данные табл. 3.10 (для серных вулканизаторов, наполненных 20 об. % активной сажей бутadiенметилстирольного каучука СКМС-10).

Быстрые релаксационные процессы, протекающие в неупорядоченной части полимера, характеризуются γ' -, γ -, β - и

α – процессами (их времена релаксации меньше 1 с). Процессы γ' , γ , β – релаксации при малых частотах (инфразвуковых) наблюдаются в стеклообразном состоянии полимера, а при больших (ультразвуковых) — иногда даже выше T_g . Эти процессы характеризуются низкой энергией активации, а их вклад в общий релаксационный процесс невелик.

Таблица 3.10

Релаксационные характеристики наполненных вулканизаторов
СКМС-10 при 293 К

Релаксационный процесс	Характерное время релаксации τ_i , с	Энергия активации E_i , кДж/моль	Коэффициент B , с	Объем кинетической единицы ω_k , см ³	Линейные размеры кинетической единицы, нм
β –	$1 \cdot 10^{-7}$	29	$5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	0,4
α –	$1,6 \cdot 10^{-4}$	40	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-21}$	2–3
α' –	0,6	62	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-21}$	2–3
λ –	$1,3 \cdot 10^2$	50	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-16}$	50
(надмолекулярные структуры)	$4,2 \cdot 10^2$	50	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	120
	$1,1 \cdot 10^4$	50	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-14}$	430
φ –	$7,2 \cdot 10^5$	73	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	50
δ –	$6 \cdot 10^8$	125	$1 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-21}$	0,2

Процессы α –релаксации связаны с движением свободных сегментов и характеризуются более высокими значениями энергии активации и объема релаксатора, чем мелкомасштабные релаксационные процессы.

α' –процесс наблюдается только в присутствии в полимере активного наполнителя и связан, как полагают, с изменением сегментальной подвижности в адсорбционном слое полимера. При этом объем релаксатора практически не изменяется, но существенно возрастают энергии активации процесса и величина τ_i . Подвижность самих частиц наполнителя и структур, возникающих с их участием, проявляется при гораздо более высоких температурах и временах опыта (φ –процесс). Высокая энергия активации и большие времена

релаксации этих процессов обусловлены заторможенной подвижностью частиц наполнителя, довольно прочно связанных между собой и с полимером. Размеры релаксаторов этого процесса, рассчитанные по уравнению (3.25), практически совпадают с размерами частиц сажи, найденными методом электронной микроскопии.

Принципиальный интерес представляет λ -процесс, так как он связан с подвижностью суперсетки некристаллических полимеров и ее основных элементов. λ -релаксация — сложный процесс, включающий несколько релаксационных процессов с одинаковой энергией активации и различными значениями коэффициента B .

Поскольку энергия активации λ -процесса мало отличается от энергии активации λ -релаксации, можно полагать, что процессы медленной стадии физической релаксации определяются единым механизмом и связаны с одной и той же группой релаксаторов.

Механизм быстрой физической релаксации полимера в высокоэластическом состоянии представляется сегодня как процесс, связанный с подвижностью свободных сегментов. За время протекания быстрой стадии (доли секунды) микроблоки, образованные из нескольких или многих сегментов, не успевают распасться и ведут себя как единое целое.

Однако, если бы эти микроблоки являлись самостоятельными кинетическими единицами процесса релаксации, энергия активации такого процесса должна бы многократно превышать энергию активации λ -релаксации. Поскольку в действительности этого не наблюдается, предполагается, что разрушение и образование упорядоченных микроблоков, связанных свободными цепями в единую пространственную сетку, происходят посредством индивидуального отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Понятно, что при данном механизме перестройки флуктуационной сетки межмолекулярных связей энергия активации λ -процесса должна лишь немного превышать таковую же для λ -релаксации, тогда как время жизни самих структур и соответствующих им времен релаксации должно быть намного больше.

С этих позиций представляется вполне очевидным, что кинетическая стабильность структурных элементов в стеклообразных и тем более частично кристаллических полимерах должна быть очень большой, и поэтому при умеренных нагрузках они должны вести себя как упругие твердые тела, свойства которых определяются именно

характером структурной организации. В рамках механической модели полимера это означает, что и микро- (η_2) и макровязкость (η_1) системы весьма велики.

Упоминание здесь о величине приложенной нагрузки неслучайно. Еще в 1945 г. А.П. Александров предложил следующее уравнение для описания температурной зависимости времени релаксации:

$$\tau_i = \tau_0 \exp\left(\frac{E_i - \omega_k \sigma}{RT}\right), \quad (3.26)$$

где σ — напряжение, под которым находится полимер; τ_0 — константа, численно равная времени релаксации при бесконечно большой температуре; R — универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (3.26) ясно, что снижение, и притом существенное, времени релаксации возможно не только за счет повышения температуры, но и благодаря увеличению σ , причем последний эффект тем заметнее, чем больше объем релаксатора ω_k . Иными словами, приложение нагрузки должно сказаться прежде всего на времени жизни крупных надмолекулярных структур, а через них и на самом поведении полимера под нагрузкой.

Методы изучения релаксационных свойств полимеров

В рамках данного учебного пособия не представляется возможным детально охарактеризовать даже основные методы исследования релаксационных свойств, поэтому ограничимся лишь общими сведениями со ссылками на специальную литературу.

Совершенно очевидно, что наиболее детальную информацию о релаксационном процессе можно получить в условиях резонансного поглощения энергии, т.е. когда в системе есть релаксаторы с собственной частотой (или, иначе, временем релаксации), равной частоте внешнего воздействия (или времени воздействия), что следует из соотношения $\omega\tau = 1$ (здесь, ω — частота действия силы или скорость приложения силы; τ — время релаксации). На этом, собственно, основана вся атомная и молекулярная спектроскопия с тем главным образом отличием, что в одних случаях регистрируется непрерывный спектр (например динамические методы, рассмотренные ниже), а в других — дискретный (например ЯМР).

Если действовать на полимер периодическими внешними полями, то, понижая частоту поля, можно заставить включиться в регистрируемое движение отдельные структурные элементы и даже макромолекулы в целом; повышая частоту (уменьшая период), можно “включать” все меньшие и меньшие участки цепи вплоть до квантовой области. Если проводить исследования на одной частоте (при постоянной скорости воздействия), изменяя температуру, с повышением температуры постепенно “размораживается” движение релаксаторов — малых кинетических единиц (например атомных групп в основных цепях и ответвлениях, боковых групп), затем более крупных молекулярных релаксаторов (например свободных сегментов, не входящих в микроблоки надмолекулярной структуры, различных элементов надмолекулярной структуры и дисперсной структуры и т.д.). При этом необходимо подчеркнуть два обстоятельства:

1. В низкочастотной области обычно непосредственно регистрируется подвижность соответствующего элемента структуры как целого или время его жизни.

2. В высокочастотной области, соответствующей колебательным движениям малых групп и энергетическим переходам внутри атомов (ядер атомов и отдельных электронов), изучение структуры основано на несколько ином принципе. Рассмотрим его на примере двух наиболее распространенных при изучении полимеров методов радиоспектроскопии — методов ЭПР и ЯМР. Эти методы связаны с магнитными свойствами электронных оболочек и ядер атомов. Из названий методов ясно, что в методе ЭПР регистрируются резонансные энергетические переходы электронов, а в ЯМР — ядер.

Известно, что электроны, протоны и нейтроны обладают магнитным квантовым числом.

В случае неспаренности спинов частиц, входящих в ядро, последние обладают ядерным магнитным моментом (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F).

При наличии неспаренного спина в электронной оболочке атом (или молекула) также обладает магнитным моментом (O_2 , радикалы) и называется парамагнитным.

Наличие магнитных моментов обуславливает взаимодействие ядер и электронов с внешним магнитным полем. При этом вектор собственно магнитного момента может быть ориентирован в направлении магнитного поля и против него. Эти два состояния ядер и атомов отличаются своей энергией. Переход из низшего энергетического

состояния в высшее может произойти только при сообщении ядру или атому необходимой энергии.

Условия резонанса можно записать следующим образом:

$$\text{для ЭПР} \quad \Delta E = g\beta H = h\nu, \quad (3.27)$$

где g — безразмерная величина (g — фактор), имеющая различное значение для электронов в атомах или молекулах (для свободного электрона $g = 2,0023$); β — магнетон Бора, $\beta = 9,2741 \text{ эрг. Э}^{-1}$; H — напряженность внешнего магнитного поля; h — постоянная Планка; ν — частота электромагнитного излучения.

$$\text{для ЯМР} \quad \Delta E = g_n \beta_N H_0 = h\nu, \quad (3.28)$$

где g_n — ядерный g — фактор; β_N — ядерный магнетон.

Для внешнего поля напряженностью 10000 Э, частота ν для ЭПР составляет $\sim 28000 \text{ МГц}$, а для ЯМР $\sim 42,5 \text{ МГц}$.

Рассмотренные энергетические переходы регистрируются с помощью соответствующих приборов (ЯМР- и ЭПР-спектрометров) в виде сигналов (линий). При этом образец помещают в высокочастотное электромагнитное поле с постоянной частотой ν и меняют напряженность внешнего магнитного поля H , или наоборот. При выполнении условия резонанса $h\nu = g\beta H$ регистрируется сигнал ЯМР (ЭПР) в координатах: интенсивность — напряженность магнитного поля (частота электромагнитного поля).

Положение сигналов в спектрах ЯМР и ЭПР (т.е. энергия, поглощаемая ядром или атомом) зависит от магнитного окружения ядра или электронного строения атомов и молекул.

Большинство полимеров относятся к диамагнетикам и их изучают методом ЯМР. При химических превращениях, а также под действием облучения, в полимерах образуются свободные радикалы. Такие полимеры обладают электронным парамагнетизмом и могут быть исследованы методом ЭПР.

Метод ЯМР позволяет исследовать строение макромолекул (их конфигурации и конформации), межмолекулярное взаимодействие и молекулярную подвижность, а также надмолекулярную структуру полимеров, их фазовые состояния и переходы.

При изучении структуры полимеров методом ЭПР в исследуемый полимер можно ввести электронный парамагнитный зонд — какой-либо устойчивый свободный радикал, ЭПР-сигнал которого меняется в зависимости от характера (свойств) окружения, т.е., напри-

мер, от того, находится ли этот зонд в кристаллической или аморфной областях.

В оптическом диапазоне широко применяют метод радиотермолюминисценции (РТЛ), при котором в качестве электронного зонда в полимер вводят люминофор (например антрацен) и по изменениям спектральных характеристик поляризованной люминесценции судят о подвижности или плотности тех участков, в которых расположен люминофор.

Таким образом, легко заметить, что в методах радиоспектроскопии о подвижности релаксаторов судят по косвенным данным.

Подвижность различных элементов структуры полимеров характеризуется временами релаксации в широком диапазоне от 10^{-10} до 10^{10} с, поэтому для изучения (наблюдения) соответствующих им релаксационных процессов используют разные методы релаксационной спектроскопии: основанные на воздействии на полимеры магнитных полей; электрических полей; статических или переменных механических нагрузок и т.п.

Если изучают релаксационные процессы при механических воздействиях, быстрые процессы ($\tau < 1$ с) выявляют динамическими методами, так как период колебания можно сделать сколь угодно малым, а медленные ($\tau > 1$ с) — квазистатическими методами, к которым относятся релаксация напряжения, ползучесть и т.д. Выявление релаксационных процессов полимеров, соответствующих их исходной структуре, обычно проводят в условиях применимости линейной теории вязкоупругости, т.е. при не очень больших деформациях, не вызывающих существенных изменений начальной структуры полимера.

В заключение необходимо отметить, что метод исследования динамических механических свойств полимеров, дающий широкую информацию о релаксационных свойствах полимеров, позволяет непосредственно прогнозировать эксплуатационные свойства волокнообразующих полимерных материалов.

Релаксационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии

Как уже отмечалось выше, при температурах выше T_g подвижность сегментов резко возрастает и в условиях действия внешней силы процесс изменения конформаций приобретает определенную на-

правленность. Развивающаяся при этом высокоэластическая деформация достигает своего равновесного значения постепенно, так как перемещения сегментов требуют определенного времени, на 4–6 порядков большего, чем, например, время релаксации атомов и малых молекул. А.П. Александров, Ю.С. Лазуркин и П.П. Кобеко, впервые раскрывшие релаксационную природу высокоэластической деформации, обратили внимание на то, что при действии внешней силы на полимер в нем наблюдаются деформации трех типов: обратимая упругая ε_1 , обратимая высокоэластическая ε_∞ и необратимая деформация течения ε_2 . При не очень высоких температурах, когда время релаксации цепей велико, деформацией течения можно пренебречь. Приняв, что релаксационный процесс при установлении высокоэластической деформации под действием постоянной силы следует экспоненциальному закону, А.П. Александров и Ю.С. Лазуркин предложили такую зависимость для определения общей деформации:

$$\varepsilon(t, T) = \varepsilon_1 + \varepsilon_\infty \left(1 - e^{-t/\tau} \right), \quad (3.29)$$

где t — время воздействия силы; T — температура; ε_∞ — равновесная высокоэластическая деформация; τ — время релаксации.

Известно, что представление о высокоэластической деформации как о релаксационном процессе основано на том, что деформация зависит от соотношения времени релаксации и времени деформации. В этом мы убедились выше, рассматривая влияние времени воздействия на характер деформации и температурные границы физических состояний. Рассмотрим зависимости деформации полимеров от температуры при постоянном напряжении и разных временах воздействия (рис. 3.36), а также при разных частотах воздействия силы (рис. 3.37).

Из рис. 3.36 видно, что при низких температурах величина деформации очень мала и практически не зависит от времени воздействия, так как $\tau \gg t$, звенья макромолекул не успевают перегруппироваться, материал ведет себя как упругий. При высоких температурах $\tau \ll t$ и высокоэластическая деформация развивается при любых временах воздействия, поэтому величина деформации также не зависит от времени действия силы. В некотором диапазоне температур (на рис. 3.36 область II) время релаксации и время воздействия соизмеримы по величине — здесь наблюдается высокоэластическая деформация, причем ее величина резко зависит от времени действия силы.

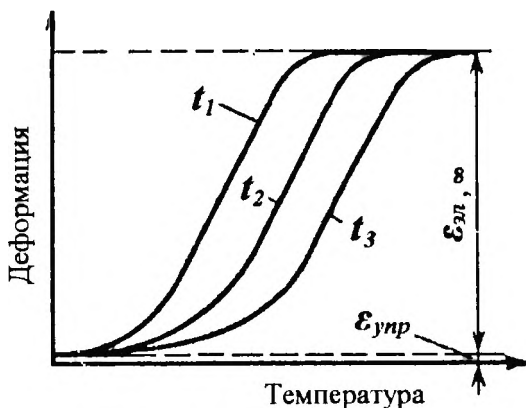


Рис. 3.36. Зависимость деформации полимеров от температуры при постоянном напряжении и разных временах воздействия силы t

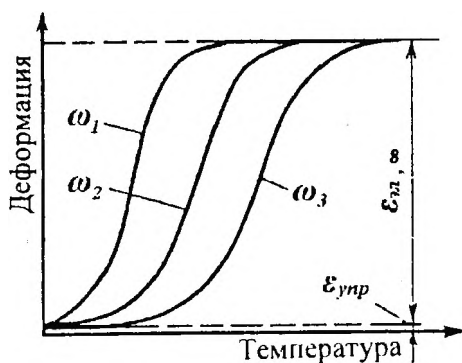


Рис. 3.37. Зависимость деформации полимеров от температуры при разных частотах воздействия ω

Из зависимостей деформации от температуры при разных частотах воздействия следует, что при $T = \text{const}$ на малых частотах (медленное деформирование) величина деформации больше, чем на больших частотах (быстрое деформирование). Одну и ту же деформацию можно получить, изменяя либо температуру, либо частоту воздействия — это еще одна иллюстрация

закона эквивалентности температуры и времени действия силы. Этот принцип температурно-временной эквивалентности (или температурно-временной суперпозиции) позволяет резко расширить наши знания о механических свойствах полимеров в различных режимах их деформирования. Можно, например, исследовать деформиру-

емость полимера в узком (доступном в лаборатории) диапазоне частот при различных температурах, а затем математически, построив обобщенную кривую для одной температуры, получить сведения о поведении этого полимера в широком диапазоне частот деформирования.

Известно, что с повышением температуры подвижность сегментов макромолекул возрастает и время релаксации снижается. Деформация в полимере развивается быстрее и для достижения заданной величины деформации требуется меньшее время. Существует математическая зависимость, позволяющая рассчитать время релаксации при любой температуре, если определено время релаксации, например, при 25 °С:

$$\frac{\lg t_{25^0}}{t} = \frac{\lg \tau_{25^0}}{\tau} = \lg Q_T, \quad (3.30)$$

где t — время действия силы; τ — время релаксации при данной температуре; τ_{25^0} — время релаксации при 25 °С; Q_T — фактор приведения, который зависит в конечном счете от гибкости макромолекул.

Все полимеры, нагретые на одно и то же число градусов от T_c , имеют практически одинаковую гибкость макромолекул и время релаксации, поэтому фактор приведения для всех полимеров одинаково зависит от температуры, если отсчет ведется от T_c полимера. Обычно за начало отсчета принимают температуру $T_c + 45$. Определив фактор приведения, например из уравнения (3.30), можно достаточно точно рассчитать механические свойства данного полимера при различных условиях испытаний.

Влияние химического строения и надмолекулярной структуры полимеров на их релаксационные свойства

В существенном влиянии химического строения полимеров на их релаксационные свойства легко убедиться, проследив характер изменения свойств по мере усложнения строения элементарного звена макромолекул полимеров.

Так, в полиэтилене проявляются три основных релаксационных процесса. Низкотемпературный γ -процесс связывают с появлением движения трех-четырёх последовательных групп CH_2 . Процесс β -ре-

лаксации обусловлен конформационными превращениями более крупных участков цепей и обычно связывается с температурой стеклования полиэтилена в аморфных областях. Возникающая при более высоких температурах подвижность участков цепей в кристаллических областях приводит к α -релаксационному процессу, причем параметры последнего сильно зависят от разветвленности полиэтилена и его термической предыстории.

Естественно предположить, что введение в полимер боковых заместителей должно изменить параметры процессов, связанных с конформационными изменениями. Действительно, если таким заместителем будет, например фенильное кольцо (полистирол), температура γ -процессов повысится на 10°C по сравнению с полиэтиленом. Кроме того, в полистироле возможно проявление β -процесса, обусловленного изменением подвижности бокового радикала вместе с коротким участком цепи. Повышение температуры проявления α - и β -процессов (повышение эффективной жесткости цепи), обусловленное стерическими факторами и π -взаимодействием соседних фенильных колец сказывается и на более крупномасштабных движениях — на сегментальной подвижности (α -процесс, стеклование). Именно по этой причине полистирол имеет аномально высокую для неполярных полимеров температуру стеклования (около 100°C).

Повышение температуры α -процесса возможно и за счет введения в макромолекулы полярных групп. Тогда увеличение эффективной жесткости цепи обусловлено диполь-дипольным внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Характерным примером полимера такого типа является поливинилхлорид.

Увеличение кинетической жесткости макромолекулы возможно также в том случае, если массивные или полярные группы не являются боковыми заместителями, а входят в состав скелета цепи, причем большое значение приобретает (при прочих равных условиях) длина алифатических фрагментов между этими группами. Так, если в полигексаметилентерефталате температура γ -процесса при частоте 1 Гц составляет 163 К (почти не отличается от температуры, характерной для неразветвленного полиэтилена), то в политетраметилентерефталате она равна уже 210 К, а в полиэтилентерефталате — 243 К. Аналогично этому температура стеклования полиамида-12, содержащего в повторяющемся звене одиннадцать метиленовых групп, примерно на 40 градусов меньше температуры стеклования поликапроамида.

Влияние химического строения на релаксационное поведение полимеров иллюстрируется также на примере сетчатых полимеров. Увеличение плотности пространственной сетки в таких полимерах, казалось бы, должно приводить к уменьшению молекулярной подвижности. Действительно, температура α -процесса, например в фенолформальдегидной смоле, с увеличением степени поперечного сшивания сдвигается в сторону более высоких температур. При этом могут полностью подавляться и некоторые низкотемпературные типы движения, например свободных метилольных групп. Однако подвижность кинетических элементов, ограниченных узлами сетки, как правило, возрастает с увеличением степени поперечного сшивания. Такая "аномалия" наблюдается при отверждении фенолформальдегидных, эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров и объясняется тем, что в стеклообразном состоянии поперечные сшивки препятствуют сближению кинетических элементов соседних цепей при понижении температуры, вследствие чего уменьшается эффективность межмолекулярного взаимодействия по мере увеличения степени поперечного сшивания.

Возможность упорядочения аморфных областей, изменение степени кристалличности и морфологии кристаллических областей полимера приводит не только к изменению положения и интенсивности максимумов механических потерь, но и к исчезновению релаксационных процессов или появлению новых.

Вполне очевидно, что изменение уровня упорядочения макромолекул ведет к большей или меньшей плотности их упаковки, обеднению или обогащению конформационного набора и, следовательно, к уменьшению или увеличению подвижности соответствующих кинетических элементов. Поэтому даже в аморфных полимерах наблюдается существенная зависимость релаксационных свойств от особенностей структуры. Например, двойной (мультиплентный) температурный переход в главной релаксационной области поливинилхлорида объясняется "размораживанием" сегментального движения в двух типах областей полимера, имеющих различную степень упорядочения, — в так называемых антикристаллических кластерах и в более разупорядоченной и рыхлой матрице. Причем изменение соотношения этих областей, например при отжиге, изменяет и параметры соответствующего релаксационного процесса.

Более резко влияют особенности надмолекулярной структуры на релаксационные процессы в кристаллизующихся полимерах. Как пра-

вило, с ростом степени кристалличности изменяется интенсивность максимумов на зависимости механических потерь от температуры и их температура. Так, если в атактическом полипропилене отжиг мало влияет на γ -процесс, то увеличение степени кристалличности при отжиге изотактического полипропилена приводит к существенному уменьшению максимума, обусловленного стеклованием аморфной прослойки, и повышению температуры стеклования. В сильно закристаллизованных образцах, например в полиэтилене, кристаллизованном из расплава, β -максимум полностью исчезает.

Таким образом, при анализе релаксационных свойств полимера, а следовательно, и его механических свойств в конкретных условиях деформирования необходимо учитывать особенности его химического строения и структуры. При этом весьма существенно, что основные релаксационные процессы обусловлены молекулярной подвижностью главным образом в аморфных областях полимера.

Итак, роль релаксационных свойств полимеров и необходимость учета релаксационных явлений в практике совершенно очевидны. В заключение подчеркнем еще раз наиболее существенные положения:

1. Знание релаксационных свойств полимеров позволяет обоснованно выбрать тип полимерного материала для конкретных условий его использования, а также прогнозировать эксплуатационные свойства изделий в различных температурно-временных режимах.

2. Понимание природы и характера релаксационных явлений в полимерах определяет пути направленного синтеза полимеров и получения полимерных материалов с требуемыми свойствами.

3. Учет релаксационных явлений позволяет установить оптимальный режим переработки полимеров в изделия, свести к минимуму неравновесность состояния полимера после деформации, т.е. обеспечить стабильность формы и свойств полученных изделий, что в немалой степени определяет качество последних. В текстильном отделочном производстве без этого невозможно решить проблему малой усадочности тканей и трикотажных полотен, а также познать механизм их несминаемости.

4. Исследование релаксационных свойств полимеров является одним из важнейших методов изучения молекулярной подвижности в полимерах, а следовательно, и их структуры.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие показатели характеризуют деформационные свойства полимеров в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях?
2. Перечислите особенности деформирования полимеров в различных фазовых и физических состояниях.
3. В чем сущность явления релаксации и каковы особенности ее проявления в полимерах?
4. Назовите важнейшие методы обнаружения и изучения релаксационных свойств полимеров.
5. Сформулируйте принцип температурно–временной эквивалентности (суперпозиции) процесса деформирования полимеров.
6. Как влияют химическое строение и надмолекулярная структура полимеров на их релаксационные свойства?
7. В каких технологических процессах переработки, химического облагораживания и эксплуатации могут измениться упругоэластические характеристики волокнообразующих полимеров?
8. Для всего ли ассортимента текстильных материалов важны высокие упругоэластические показатели волокна, из которого изготовлен данный материал?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. С. 94–104, 186–183.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. С. 80–123.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М., 1988. – 312 с.
4. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М. 1973. – 448 с.
5. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. Л., 1976. – 288 с.
6. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. – 288 с.
7. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. – 340 с.
8. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М., 1964. С. 125.
9. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 182–187.
10. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л., 1990. – 432 с.

3.7. Механическая прочность полимеров

Широкое использование полимерных материалов в значительной степени обусловлено их ценными механическими свойствами и, главным образом, высокой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям.

Разрушение — это разрыв связей между элементами тела (атомами, молекулами, ионами), приводящий к разделению его на части (разрыв или скол). Сопротивление материала разрушению принято называть *механической прочностью*.

Казалось бы, механическая прочность должна определяться энергией связи между элементами тела. Однако прочность реальных кристаллических тел иногда в сотни раз меньше теоретических значений. Как будет показано ниже, это объясняется дефектным строением реальных кристаллов, наличием в каждом материале большого числа дефектных мест и трещин. Разрыв происходит в самом дефектном (опасном) месте.

Для поликристаллических тел установлено два вида разрушения: хрупкое и пластическое. Хрупким называется разрушение, которому предшествуют только обратимые (упругие) деформации. Прочность тела при хрупком разрушении (хрупкая прочность) обозначается $\sigma_{хр}$. Пластическим называется разрушение, которому предшествуют деформации, обусловленные перегруппировкой отдельных элементов структуры тела. В кристаллических телах и низкомолекулярных стеклах эти деформации необратимы и носят название пластического течения.

3.7.1. Важнейшие прочностные характеристики полимерных материалов

При исследовании механических свойств волокнистых полимерных материалов их обычно испытывают на разрывных машинах или динамометрах. При этом регистрируется постепенное изменение длины образца ℓ и возрастающая во времени нагрузка. Последнюю относят к площади поперечного сечения образца и получают значение напряжения σ . Зависимость напряжение — деформация выражают так называемой деформационной кривой, вид которой зависит от фазового и физического состояния полимера (рис. 3.38).

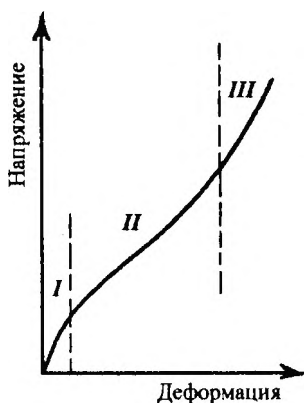


Рис. 3.38. Типичная кривая зависимости относительной деформации от напряжения для каучукоподобного полимера

Участок I соответствует очень небольшим деформациям, которые формально подчиняются закону Гука: на этом участке модуль постоянен и не очень велик. Участок II свидетельствует о развитии высокоэластической деформации, модуль составляет приблизительно $2 \cdot 10^3$ МПа. На участке III модуль резко возрастает, т.е. малым изменениям деформации соответствуют большие изменения напряжения. Это связано с распрямлением цепей и изменением энергии их взаимодействия при деформации. При определенном значе-

нии напряжения материал разрывается. Таким образом, разрыву полимера предшествуют очень большие обратимые деформации, связанные с молекулярной перегруппировкой.

Напряжение, вызывающее разрыв, называется разрушающим или разрывным напряжением σ_r , или сопротивлением разрыву и выражается в паскалях (Н/м^2). Его определяют, в основном, по деформационным кривым как предельное напряжение или предел прочности, при котором образец разрывается. Но надо иметь в виду, что все материалы при длительном воздействии нагрузок разрушаются при значительно меньших напряжениях, чем при быстром приложении нагрузки. Следовательно, сопротивление разрыву зависит от продолжительности действия нагрузки. В связи с этим было введено понятие долговечности.

Долговечность — это время от момента приложения нагрузки до момента разрыва материала. Это фундаментальная характеристика прочностных свойств всех материалов. Она необходима для инженерных расчетов прочности конструкций, деталей, волокнистых материалов.

3.7.2. Механизм разрушения полимеров

Как уже отмечалось выше, в полимерах существуют два типа связей — химические и межмолекулярные, различающиеся по длине и энергии. Какие же из них разрываются в процессе нагружения полимера?

Рассчитанные по данным долговечности значения энергии активации разрыва полимеров составляют 120–220 кДж/моль, т.е. близки к энергии активации химических реакций. Это позволило предположить, что при нагружении полимера химические связи напрягаются и напряженные связи под влиянием приложенного напряжения рвутся под действием тепловых флуктуаций. Гипотеза была доказана для одноосно-ориентированных полимеров, у которых химические связи располагаются вдоль одного направления. Для доказательства были использованы различные физические и химические методы исследования структуры полимера при нагружении.

В частности, методами ИК-спектроскопии и ЭПР обнаружены свободные радикалы, что свидетельствует о разрыве ковалентной связи; методом масс-спектрометрии доказана идентичность масс-спектров летучих продуктов, полученных при механическом нагружении и термической деструкции полимеров; электрокинетическими измерениями обнаружено возрастание свободной энергии поверхности полимеров при их механическом диспергировании. В результате этого свойства “разрыхленной” в процессе механического разрушения поверхности волоконобразующих полимеров существенно меняются (табл. 3.11). При этом значение и знак электрокинетического потенциала поверхности зависят от типа рвущихся связей, возможных превращений боковых функциональных групп или природы образующихся концевых групп.

Изменение электрокинетического потенциала поверхности поликапроамида (ПКА) и полиакрилонитрила (ПАН) легко обнаруживаются по увеличению адсорбции кислотных и основных красителей диспергированным волокнистым материалом. Однако прочностные свойства полимеров определяются не только химическими связями между атомами в цепи, но и межцепным взаимодействием. Межцепное взаимодействие зависит от природы атомов, входящих в цепь и расстояния между цепями, т. е. плотности их упаковки. Поэтому для обеспечения высокой прочности необходимым условием является создание наиболее плотной упаковки макромолекул, чему способствует ориентация макромолекул в процессе предварительной вытяжки.

При этом цепи располагаются параллельно друг другу, и межмолекулярные связи суммируются по длине макромолекул. В результате межцепное взаимодействие очень сильно возрастает и становится соизмеримым с энергией химических связей. Поэтому при приложении нагрузки к высокоориентированным полимерам в основном рвутся химические связи.

Таблица 3.11

Электрохимические свойства поверхности механодиспергированных синтетических волокон при температуре 293 К

Среда при диспергиро- вании	Электрокинетический потенциал поверхности при обработке в			
	0,1N NaOH		0,1N HCl	
	ПАН	ПКА	ПАН	ПКА
Волокно исходное	– 60,4	– 42,3	8,5	12,1
Вода	–82,2	– 89	15,6	20,3
Этанол	–98,0	–215,2	12,0	36,1
Бензол	–73,6	–79,4	14,6	22,2

При деформации неориентированных полимеров (особенно в высокоэластичном состоянии) могут происходить одновременно процессы деформирования и разрушения, приводящие в ряде случаев к выскальзыванию одной части образца из другой. При этом разрываются не только химические, но и межмолекулярные связи.

Говоря об общих закономерностях, определяющих разрушение полимеров, необходимо отметить, что все характеристики механических свойств зависят от времени действия деформирующей силы, температуры испытания и скорости нагружения деформируемого тела.

Если проследить изменение значений разрушающего напряжения, определенных при заданной скорости растяжения в широком диапазоне температур, обычно наблюдают зависимость, изображенную на рис. 3.39. За исключением некоторого интервала температур значения σ_p с повышением температуры уменьшаются. Однако в интервале температур, где повышение температуры сопровождается увеличением степени ориентации материала в месте роста дефекта, наблюдается характерный изгиб кривой в сторону возрастания σ_p . Начало увеличения σ_p с повышением температуры отвечает температуре хрупкости материала, соответствующего по своей структуре и

механическим свойствам материалу, разрушающемуся в вершине растущего микродефекта.

С увеличением скорости растяжения кривая $\sigma_p = f(T)$ смещается в область более высоких температур (кривая 2 на рис. 3.39).

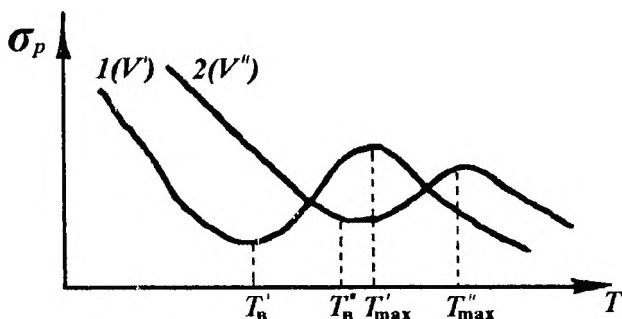


Рис. 3.39. Температурная зависимость разрушающего напряжения при разных скоростях ($V'' > V'$)

При изучении зависимости долговечности от напряжения и температуры также со всей очевидностью выявлена временная зависимость прочности. Поэтому разрушение полимеров рассматривают как процесс, в котором проявляются релаксационные свойства полимерного тела.

В соответствии с молекулярно-кинетической концепцией механизма разрушения полимерных тел, сформулированной В.Е. Гулем, Н.Я. Сидневой и Б.А. Догадкиным, повышение температуры сопровождается увеличением кинетической энергии звеньев цепных молекул и приводит к возрастанию числа межмолекулярных связей, разрушенных и восстановленных в новом месте. Другими словами, уменьшается число связей, несущих нагрузку. Это, естественно, приводит к снижению значений напряжения, при котором в месте роста наиболее опасного дефекта происходит разрыв. Рост наиболее опасного дефекта осуществляется не непрерывно, а дискретно.

С позиций развитых представлений легко объяснима также зависимость прочности от скорости деформации. Увеличение скорости деформации приводит к уменьшению числа связей межмолекулярного взаимодействия, которые разрушаются за время действия силы и, следовательно, не участвуют в распределении нагрузки по объему образца.

Увеличение же деформирующих нагрузок должно приводить к уменьшению времени существования таких связей в соответствии с зависимостью:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \nu \sigma_p}{kT}}, \quad (3.31)$$

где τ_p — время релаксации (время ожидания разрыва химической связи в полимерной цепи), определяющее скорость процесса разрыва; τ_0 — период колебания атомов, который можно экспериментально определить методом ИКС; U_0 — потенциальный барьер при $\sigma_p = 0$, который необходимо преодолеть при разрыве связи (энергия активации разрыва); ν — элементарный объем; σ_p — постоянное внешнее растягивающее напряжение (усилие); k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Формула (3.31) относится ко времени разрыва одной связи в полимерной цепи. В случае полимера, например волокна, разрыв распространяется последовательно — разрываются цепи I по сечению AB (рис. 3.40) и образуются поверхности разрыва II. Кинетика процесса определяется разрывом определенных химических связей в объеме. Поэтому для реальных полимеров применима формула (3.31).

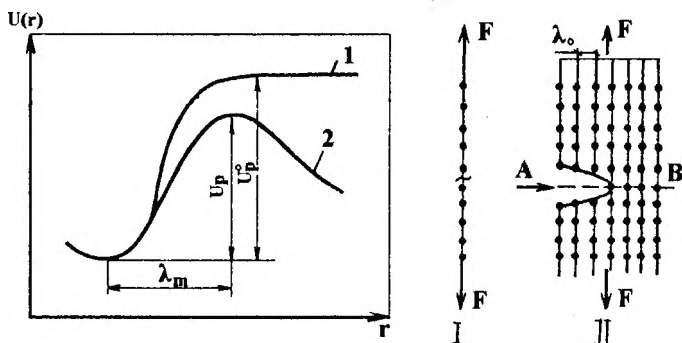


Рис. 3.40. Схематическое изображение разрыва изолированной полимерной цепи I и разрыва ориентированного полимера с образованием поверхностей разрыва II

Таким образом, чем больше время действия деформирующей нагрузки, тем меньше связей остается неразрушенными тепловым движением и ниже прочность.

Формула (3.31) представляет собой математическое описание общего закона, которому подчиняются твердые тела. Правильное ее использование позволяет определить зависимость долговечности от температуры и напряжения (рис. 3.41 и 3.42).

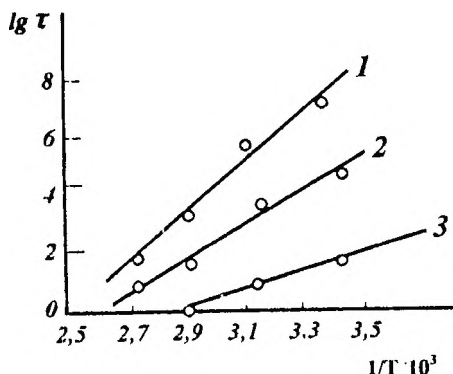


Рис. 3.41. Температурная зависимость долговечности при постоянном напряжении для полистирола:
 $1 - \sigma_p = 2 \text{ кг/мм}^2$; $2 - \sigma_p = 4 \text{ кг/мм}^2$; $3 - \sigma_p = 6 \text{ кг/мм}^2$

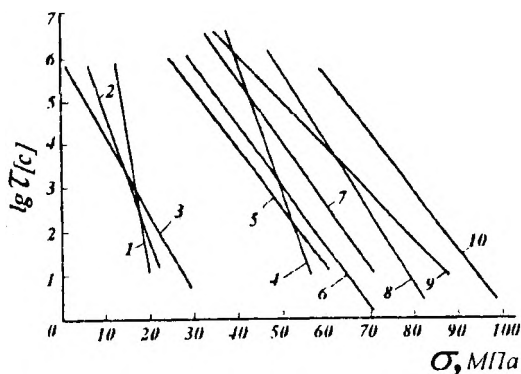


Рис. 3.42. Зависимость долговечности от напряжения:
 1 — жесткая резина из бутадиенстирольного каучука; 2 — пластифицированный поливинилхлорид; 3 — жесткая резина из бутадиеннитрильного каучука; 4 — алюминиевая фольга; 5 — органическое стекло; 6 — полистирол; 7 — целлофан; 8 — целлулоид; 9 — ацетилцеллюлоза; 10 — нитроцеллюлоза

Если в ходе эксперимента выполняется условие неизменности

структуры полимера, графическая зависимость $\ln \tau_p - \frac{1}{T}$ выражается прямыми линиями с разным наклоном. Все прямые пересекаются в точке, лежащей на оси ординат при $\frac{1}{T} = 0$, при этом $\tau_p = \tau_0$. Таким образом, по температурной зависимости можно определить τ_0 , который одинаков для большинства изученных волокон и составляет приблизительно 10^{-13} с.

По экспериментальным значениям τ_p и τ_0 с помощью уравнения (3.31) можно вычислить значение $u = u_0 - \delta \sigma_p$.

Экспериментально установлена линейная зависимость $u = f(\sigma_p)$, которая позволяет графически определить свободный член u_0 .

Значение u_0 характеризует энергию связей, которые надо разорвать при разрушении материала. Для высокоориентированных волокон u_0 колеблется от 109 до 300 кДж/моль (табл. 3.12), что соответ-

Таблица 3.12

Значения, кДж/моль, энергии активации разрушения полимера u_0 , энергии разрыва полимерных цепей u_D

Полимер	u_0	u_D
Полиамид (капрон)	188	203
Полиэтилен	109	250
Полипропилен	234	230
Полистирол	222	220
Поливинилхлорид	146	150
Полиакрилонитрил	201	213
Политетрафторэтилен	305	291
Полиэтилентерэфталат	222	—
Полиметилметакрилат	134	—

Примечание: *энергия активации u_0 , а также u_D практически не зависят от степени ориентации полимеров; **энергия диссоциации химической связи С—N в полиамиде составляет 304 кДж/моль; а связи С—С в полиэтилене — 345 кДж/моль.

ствует энергии химических связей. При введении пластификаторов в волокнообразующие полимеры прочность волокна уменьшается в 1,5

раза и более, а значение \mathcal{U}_0 не изменяется, что как уже отмечалось, свидетельствует о разрыве химических связей в процессе разрушения волокна.

Возможность экспериментально оценить значение \mathcal{U}_0 позволяет решить ряд важных практических задач. Так, зная напряжение, под действием которого используется изделие в течение длительного времени, можно оценить его долговечность. Для этого следует определить долговечность при несколько бóльших значениях напряжения и по формуле (3.31) или путем графической экстраполяции определить долговечность изделия при рабочем напряжении.

Приведенный анализ закономерностей, определяющих прочность высокоэластических полимеров основан на молекулярно-кинетическом рассмотрении. Однако в последнее время прочность полимеров весьма успешно исследуют используя общие энергетические представления. Детальное рассмотрение механизма разрушения полимеров с позиций превращения энергии эластичности в свободную энергию поверхности и механическую энергию разрыва (раздира) приводится в ряде фундаментальных монографий.

3.7.3. Механическая прочность и структура полимеров

Механические свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей. Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами не решается только получением новых ВМС, поскольку механические свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая формируется в процессе переработки полимера. Изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в несколько раз.

Механические свойства полимеров зависят от ряда так называемых структурных модификаций: ориентации макромолекул и надмолекулярных образований, размера последних, степени наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере.

Ориентация полимеров

Ориентация особенно широко используется в процессе формирования химических волокон. При этом ориентируются цепи и надмолекулярные структуры, и в материале обнаруживается анизотропия механических свойств: в направлении ориентации разрывное напряжение больше, а относительное удлинение меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это наблюдается для любых полимеров и объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться.

Предварительная ориентация стеклообразных полимеров приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности: у неориентированного полиметилметакрилата он составляет 90°C , а у предварительно растянутого на 100 % образца — 160°C .

Ориентация оказывает значительное влияние на механические свойства кристаллических полимеров. На рис. 3.43 представлены деформационные кривые (кривые растяжения) предварительно ориентированного кристаллического полиамида, испытанного в направлении ориентации. Из рисунка видно, что ориентированные образцы обладают высоким разрывным напряжением и очень малым относительным удлинением по сравнению с неориентированными. С понижением температуры деформация полимера уменьшается, а разрывная прочность увеличивается. Особенно сильно повышается прочность полимера, если в процессе ориентации аморфный полимер способен кристаллизоваться.

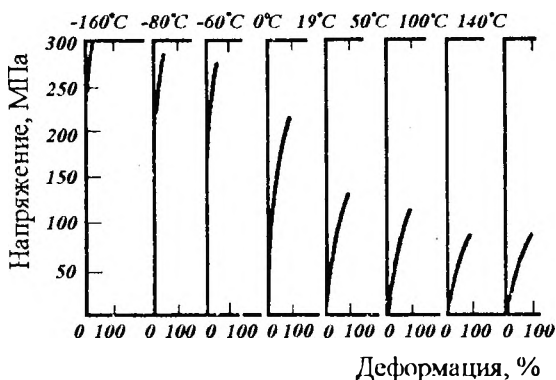


Рис. 3.43. Кривые растяжения ориентированного полиамида в направлении ориентации при различных температурах

В сравнении с другими полимерами волокна обладают высокой механической прочностью (табл. 3.13). Высокая прочность льняного

Таблица 3.13

Прочностные характеристики текстильных материалов

Полимеры	Сопротивление разрыву, мПа
Волокна:	
льняное	810–1080
хлопковое	410–540
шерстяное	150–180
Натуральный шелк (сырец)	350–420
Вискозное	
неориентированное	510–560
ориентированное	700–820
ПЭФ	
неориентированное	480–650
ориентированное	870–1000
ПВС	
неориентированное	450–570
ориентированное	1150
капроновое	
неориентированное	510–560
ориентированное	700–820
волокна из ароматических полимеров	2000–3000
Каучуки:	
натуральный	30
СКИ	26–35
полихлоропрен	24–28
бутадиеновый нерегулярный	1–2
нитрильный	1,5–2

волокна в сравнении с другими волокнами природного происхождения объясняется, в частности, высокой степенью ориентации макромолекул. Значительную прочность имеют ориентированные полиамидные и полиэфирные волокна. Еще прочнее волокна из полипропилена и поливинилового спирта, так как эти полимеры при ориента-

ции могут плотно упаковываться. Очень плотная упаковка и большое межцепное взаимодействие наблюдается у ароматических полимеров, не имеющих заместителей (поли-*n*-бензамид, поли-*n*-терефталамид и др.). Такие полимеры служат для получения сверхпрочных термостойких волокон, которые по прочности достигают некоторые марки стали.

Влияние частоты сетки на механические свойства полимеров

В технике широко применяются пространственно сшитые, или сетчатые полимеры. Частота сетки существенно влияет на их механические свойства. При этом очень большое значение имеет соотношение между молекулярной массой отрезка между узлами сетки M_c и молекулярной массой кинетического сегмента $M_{к.с.}$.

Если $M_{к.с.} < M_c$ (цепь кинетически гибкая и сетка достаточно редкая), наличие сетки практически не сказывается ни на высокоэластической деформации, ни на температуре стеклования полимера. Если же $M_c < M_{к.с.}$, увеличение частоты сетки (уменьшение M_c) приводит к уменьшению высокоэластичной деформации и повышению температуры стеклования полимера. В пределе при наличии очень частой пространственной сетки высокоэластическая деформация невозможна, и материал находится при комнатной температуре в стеклообразном состоянии.

Изменение прочности с увеличением частоты сетки полимера выражается, как правило, кривой с максимумом (рис. 3.44). Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки связан с тем, что последняя определяет характер ориентированных и кристаллизационных процессов при деформации полимера.

Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямление цепей при деформировании, а процессы течения исключаются. Поэтому относительное содержание ориентированной и закристаллизованной части при деформировании с увеличением частоты сетки должно возрастать, что приводит к увеличению прочности полимера. При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение частоты уже начинает препятствовать ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации и тем меньше прочность полимера.

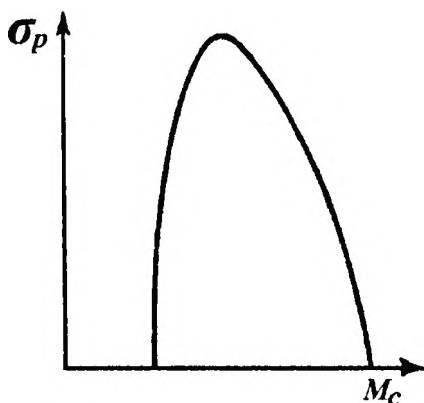


Рис. 3.44. Зависимость прочности натурального каучука от частоты сетки

Существенное значение частота “сшивки” макромолекул волокнообразующих полимеров имеет при придании текстильным материалам свойств несминаемости и малой усадочности. Рассмотрим некоторые теоретические аспекты износостойкости и формоустойчивости тканей из целлюлозных волокон с малосминаемой отделкой.

Одной из характерных особенностей строения целлюлозы является энергетическая

неравноценность связей, за счет которых осуществляется взаимодействие между отдельными макромолекулами. Из их числа выделяют:

- водородные связи с молекулярной внутренней энергией 20,9–33,4 кДж/моль, действующие перпендикулярно оси макромолекул в плоскости пирановых циклов на расстоянии $(2,67 \dots 2,75) \cdot 10^{-4}$ мкм;
- связи Ван-дер-Ваальса с молекулярной внутренней энергией 8,3–12,5 кДж/моль, действующие на расстоянии $(2,75 \dots 6) \cdot 10^{-4}$ мкм и направленные перпендикулярно осям макромолекул между пирановыми циклами;
- β -гликозидные ковалентные связи с молекулярной внутренней энергией 334,9 кДж/моль, действующие вдоль оси макромолекул.

Из трех типов перечисленных выше связей, возникающих между макромолекулами целлюлозы, решающая роль отводится водородным связям, общая энергия которых значительно превосходит энергию обычного межмолекулярного взаимодействия.

Рассматривая проблему смятия целлюлозных материалов, необходимо выделить еще одну особенность ее структуры, а именно возможность ограниченного передвижения поперечных водородных связей. Поэтому целлюлоза способна временно удерживать и сохранять изменение формы, полученное в результате действия внешних сил, другими словами, она способна фиксировать измятость достаточно длительное время.

Для увеличения эластической деформации целлюлозных волокон в

систему водородных связей между соседними макромолекулами целлюлозы необходимо ввести небольшое число ковалентных связей, которые способствуют стабилизации системы и предотвращают подвижное изменение формы под действием внешней нагрузки.

Как видно из данных табл. 3.14 и рис. 3.45, образование ковалент-

Таблица 3.14

Характеристики упругоэластической деформации
хлопчатобумажной ткани

Время замера и вид деформации	Угол раскрытия складки, град, после 1 ч нагрузки на образец:		Степень распрямления образца, % к исходному состоянию	
	неотделанная ткань	отделанная ткань	неотделанная ткань	отделанная ткань
Сразу после снятия нагрузки, упругая деформация	38	111	21,1	61,7
Через 1 час после снятия нагрузки, эластическая деформация	23	17	12,8	9,4

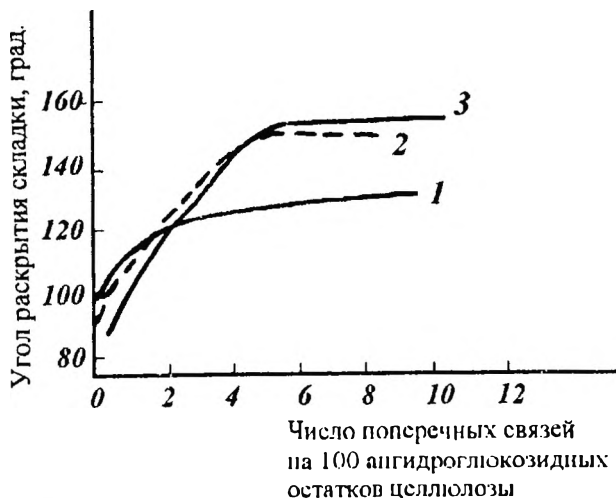


Рис. 3.45. Влияние числа поперечных связей на показатель несминаемости ткани, обработанной формальдегидом (1); диметилолэтиленмочевиной (2); диметилолмочевиной (3)

ных поперечных связей в структуре целлюлозного волокна весьма положительно сказывается на упругоэластических свойствах хлопчатобумажной ткани, отделанной диметилэтиленмочевиной и другими предконденсатами термореактивных смол.

Характер изменения упругоэластических характеристик практически не зависит от типа целлюлозного материала. Во всех случаях увеличение числа поперечных связей в структуре целлюлозы приводит к улучшению показателей несминаемости тканей.

Этого нельзя сказать о механической прочности волокнистого материала. Так, при отделке тканей из гидратцеллюлозных волокон по мере увеличения содержания в них термореактивной смолы (до 10–12 %), а следовательно, и количества поперечных связей между смежными макромолекулами происходит повышение механической прочности материала. Дальнейшее увеличение содержания смолы приводит к падению механической прочности волокна. Такое поведение “сшитой” гидратцеллюлозы находится в полном соответствии с приведенными выше рассуждениями.

При обработке изделий из природных целлюлозных волокон (хлопковое, льняное) предконденсатами термореактивных смол с момента образования первичных поперечных сшивок сразу же начинается падение прочности, которое может достигать 40–50 %. Одной из вероятных причин понижения прочности на разрыв волокон из природной целлюлозы является разрыв большого числа ранее существовавших водородных связей, суммарная энергия которых не компенсируется энергией вновь образованной ковалентной связи.

Кроме разрывной нагрузки в результате модификации целлюлозы вследствие фиксации структуры волокон значительно снижается их разрывное удлинение (растяжимость). Это в свою очередь приводит к резкому снижению устойчивости материала к раздиранию. Последнее обстоятельство обусловлено значительным уменьшением активной зоны разрыва и, следовательно, уменьшением числа структурных элементов, участвующих при раздирании материала.

Значительное снижение устойчивости тканей к истиранию (до 40–60 %) в результате жесткой поперечной сшивки макромолекул целлюлозы исследователи связывают с разными причинами. При этом большинство авторов сходятся на том, что преобладает абразивное истирание волокна частицами разрушенной механическим нагружением смолы, а не усталостный механизм разрушения структуры полимерного материала.

Для уменьшения отмеченных недостатков модифицированной целлюлозы в результате повышения эффекта малосминаемости и малоусадочности материала активно ведутся работы в следующих направлениях:

- поиск новых типов отделочных препаратов, обеспечивающих получение высокого эффекта формоустойчивости без существенного ухудшения свойств готовых изделий;
- совершенствование технологии малосминаемой и малоусадочной отделки;
- оптимизация условий эксплуатации материалов, подвергавшихся поверхностной модификации с использованием предконденсатов термореактивных смол.

Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов

В физике твердого тела большую роль играет учение о дефектах, так как дефекты определяют развитие многих других процессов, протекающих в твердых телах (диффузия, разрушение, деформируемость, электрическая проводимость и т.п.). Для правильного применения полимерных материалов необходимо знать, что представляют собой начальные дефекты в исходном материале и как изменяются их размеры и количество при воздействии технологических и эксплуатационных факторов.

В настоящее время проблемой дефектности полимерных материалов только начинают заниматься и в ее решении нет твердо установившихся взглядов и положений. Имеющиеся классификации дефектности полимеров также не являются вполне завершенными. Ниже приведена попытка ряда авторов суммировать накопленные знания о дефектности полимерных материалов.

Классификация дефектности полимерных материалов проводится по различным признакам. В частности, выделяют несколько уровней дефектов структуры полимерного материала:

- молекулярный уровень: фононы; вакансии и атомы в междоузлиях; примесные атомы; дислокации; нарушения цепи;
- макроструктурный уровень: свободные поверхности; поверхности раздела; границы зерен с большим и малым углом разориентации; дефекты упаковки; аморфные прослойки в фибриллах; межглобулярные прослойки; аморфные прослойки на границах кристаллов;

– дефекты твердого тела: трещины “серебра”; сквозные трещины; магистральные трещины.

Последние классифицируют по *геометрическим размерам*:

- микродефекты с радиусом от 30 до 170 мкм;
- переходные дефекты с радиусом от 170 до 1000 мкм;
- макродефекты с радиусом более 10^3 мкм.

По *технологическим признакам* (синтез, условия переработки) выделяют:

- несквозные микро– и переходные дефекты (определяют всю совокупность физико–химических и механических свойств);
- несквозные макродефекты (влияют на прочность и деформационные, теплоизоляционные и диэлектрические свойства).

По *эксплуатационным признакам* (внешние воздействия) различают:

- несквозные и сквозные микропереходные дефекты;
- несквозные и сквозные макродефекты.

Реальные искусственные и синтетические волокнообразующие полимеры, а не специально приготовленные полимерные сорбенты, как правило, имеют микропористую структуру, в которой выделяют следующие дефекты:

- внутрифибриллярные нерегулярности упаковки, размеры которых меньше 15 мкм;
- межфибриллярные поры, обнаруживаемые методами сорбции, ртутной порометрии, рентгенографии, размеры которых колеблются от 15 до 100 мкм с максимумом распределения по размерам около 30–40 мкм;
- поры, возникающие при набухании полимеров и в случае заторможенности релаксации внутренних напряжений, с размерами порядка нескольких десятков микрон;
- поры, возникающие при деструкции макромолекул в аморфных образцах аморфно–кристаллических полимеров, имеющие размеры от 100 до 1000 мкм.

В исходных полимерных материалах макродефектность должна отсутствовать, если она не создана искусственно (поросодержащие материалы, пенопласты и т.п.). Историческое развитие представлений о дефектности полимерных тел сложилось так, что обширные исследования, касающиеся зарождения и развития субмикротрещин связаны с изучением проблемы прочности и деформируемости полимеров.

При механическом воздействии на изделие из полимерных материалов происходит их растяжение, причем обычно оно начинается

с наиболее напряженных мест. Это явление особенно нежелательно при использовании полимеров в тех областях, где важны их оптические свойства, которые при растрескивании ухудшаются. Вследствие образования множества мельчайших трещин, отражающих и рассеивающих свет, происходит помутнение и так называемое “серебрение” поверхности.

Микротрещины появляются не только на поверхности, но и в объеме образца, и их образование является необратимым процессом: длительный “отдых” образца после снятия нагрузки приводит к уменьшению размера трещин, но не к полному их исчезновению. Оставшиеся трещины при приложении любого растягивающего усилия снова начинают расти.

При деформации прозрачных стеклообразных полимеров в определенном интервале температур наблюдается побеление в месте образования шейки. Это явление также связано с образованием микротрещин.

Причина образования микротрещин и механизм разрушения полимеров хорошо объясняются с помощью флуктуационной теории прочности. Первичным актом разрушения является напряжение химической связи под влиянием механического поля. Тепловые флуктуации, т.е. локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывают разрыв напряженной связи. Вероятность разрыва зависит от температуры и приложенного напряжения. Чем выше температура, и чем сильнее напряжены полимерные молекулы, тем вероятнее разрушение связей и тем скорее тело разрывается.

Перенапряженных связей сравнительно немного, но они играют решающую роль в процессе разрушения. В кристаллических полимерах они возникают в аморфных участках на так называемых “проходных” молекулах, что было доказано с помощью метода рентгеновской дифракции под малыми углами (РДМ). Именно в этих участках, где в основном разрываются макромолекулы, возникают зародышевые трещины, или субмикротрещины с размером от 10 до 10^4 мкм. Трещины имеют дископодобную форму и расположены перпендикулярно направлению нагружения. Они возникают только под нагрузкой и не “залечиваются” после снятия нагрузки. Эти трещины могут сливаться образуя более крупные микротрещины, которые обнаруживаются при рассмотрении поверхности нагруженного полимера в световые микроскопы.

Субмикроскопические и микротрещины возникают не мгновенно

но после приложения нагрузки, а через некоторое время. Затем образуются новые трещины, а появившиеся ранее трещины постепенно разрастаются. Поэтому в образце одновременно имеются трещины самых различных размеров.

Спустя какое-то время трещины перестают возникать, однако их размеры продолжают увеличиваться. В результате в образце появляются значительные по размерам сквозные (магистральные наиболее крупные) трещины, скорость роста которых резко возрастает с увеличением напряжения. Напряжение в вершинах этих трещин значительно больше среднего напряжения. В результате такого перенапряжения трещина прорастает через сечение образца, который разрывается.

Растрескивание происходит под влиянием внешних и внутренних напряжений. Последние возникают в процессе изготовления образца и взаимно уравниваются в нем. Иногда растрескивание полимерного материала происходит только под влиянием внутренних напряжений.

Как уже отмечалось выше, при деформировании под влиянием приложенных напряжений может происходить деструкция полимера. Возникающие при этом свободные радикалы вступают в различные химические реакции, что приводит к образованию разветвленных и даже пространственных полимеров. Вследствие большой вязкости полимеров вероятность столкновения радикалов, способных реагировать друг с другом, мала. Поэтому при однократном нагружении образца процесс структурирования мало вероятен. Многократная деформация полимерного материала повышает вероятность столкновения радикалов и, следовательно, ускоряет структурирование. Чтобы предотвратить *утомление* полимерных материалов, необходимо создать условия, при которых было бы невозможно образование свободных радикалов.

При обработке волокнистых полимерных материалов надо иметь в виду, что развитие дефектности полимеров происходит при совокупном воздействии среды и напряжений. П.А. Ребиндер впервые отметил, что поверхностно-активная среда может сильно влиять на характер деформации и кинетику разрушения твердых тел вокруг устья трещин.

Влияние жидкой среды зависит от взаимодействия ее с полимером как на его поверхности, так и в объеме. Механизм и кинетика разрушения определяются процессами химического и физического деструктивного взаимодействия полимера и жидкой среды в напряженном субмикроробеме.

Процессы развития микродефектности и сквозной дефектности в полимерных телах при их деформации в конечном итоге обуславливают их эксплуатационные свойства. Обычно величина суммарного объема сквозных макродефектов, приходящихся на единицу площади или массы полимера, с увеличением деформации образцов заметно возрастает. В частности, суммарная дефектность фторопласта при растяжении до $\lambda_p = 1,14$ увеличивается более чем в 20 раз:

λ_p	$V_{\text{скв}} \cdot 10^6, \text{ см}^3/\text{г}$
1,06	0,7
1,08	1,3
1,1	7
1,14	14

На рис. 3.46 приведены параметры микродефектности и сквозной

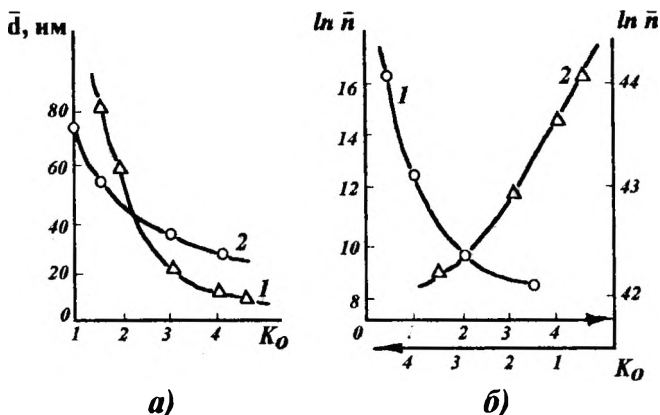


Рис. 3.46. Зависимость параметров микродефектности (1) и сквозной дефектности (2) ПЭТФ от степени технологической вытяжки K_0 (\bar{d} — средний условный диаметр дефектов, \bar{n} — средняя плотность дефектов)

дефектности для образцов полиэтилентерефталата различной степени технологической вытяжки. С увеличением степени технологической вытяжки плотность сквозных дефектов $\bar{n}_{\text{с.д}}$ и микродефектов

$\bar{n}_{\text{м.д.}}$ уменьшаются, причем, как и при деформировании, первая изменяется более интенсивно. Уменьшение плотности дефектов связывают с явлением слияния мелких дефектов в более крупные. Образование сквозных макродефектов имеет особое значение при получении пористых полимерных мембран, а также волокнистых материалов с улучшенными показателями влаго- и воздухопроницаемости.

Влияние наполнителей на механические свойства полимеров

Введение наполнителей в полимерный материал для улучшения свойств готовых изделий используется очень давно (особенно при производстве резиновых технических изделий). Наполнители, повышающие механическую прочность, называются *активными наполнителями*, не повышающие — *неактивными*. Действие активных наполнителей (сажи, силикагель) особенно сильно сказывается на каучуках СКБ, СКН и др. Прочность резин на их основе при введении наполнителя увеличивается в 10–20 раз. Большое значение наполнители имеют также в производстве армированных пластиков, на основе которых изготавливают композиционные материалы с уникальными прочностными и упругоэластическими свойствами. На рис. 3.47 показаны соотношения между удельной прочностью и удельным модулем

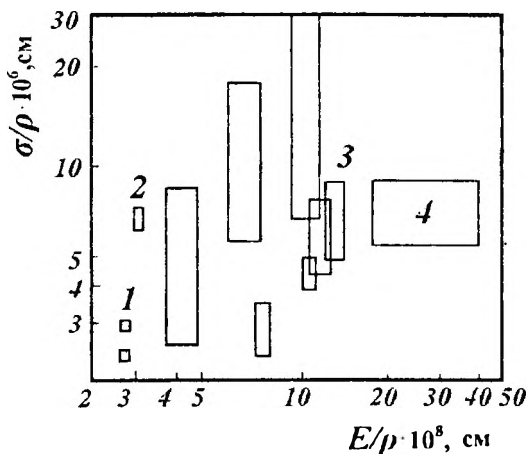


Рис. 3.47. Удельные прочности σ/ρ и удельные модули упругости E/ρ различных материалов:

1 — сталь, титан; 2 — стекло; 3 — боросмола; 4 — углерод

упругости для различных материалов. Из рисунка видно, что область расположения композитов значительно удалена от начала координат в сравнении с обычными материалами, что свидетельствует о лучших механических характеристиках композитов. Детальное рассмотрение механики разрушения полимерных композиционных материалов выходит за рамки настоящего учебного пособия. Интересующимся данным вопросом мы рекомендуем обратиться к специальным монографиям.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каким образом характеризуют механическую прочность полимеров? Важнейшие прочностные характеристики волокнистых материалов.
2. Охарактеризуйте механизм разрушения полимеров. В чем различия процесса разрушения ориентированных и неориентированных полимерных материалов?
3. Каково влияние частоты сетки на механические свойства полимеров?
4. Как влияет дефектность на эксплуатационные свойства волокнообразующих полимеров?
5. Как влияют наполнители на механические свойства полимеров? Снизится ли прочность и долговечность полимера при введении в него пластификатора?
6. Для какого ассортимента текстильных материалов наиболее важны высокие показатели прочности, а для какого — долговечности; для какого — высокая прочность в сочетании с долговечностью?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
2. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. С. 64–84.
3. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. 320 с.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 278 с.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Д. Физика полимеров. Л., 1990. 429 с.
6. Каргин В.А., Соколова Т.И. // Журнал физической химии. 1953. Т. 27. № 8. С. 1208—1216.

7. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон. М., 1975. 206 с.
8. Семак Б.Д. Износостойкость и формоустойчивость одежных тканей с малосминаемой и малоусадочной отделкой. М., 1979. 150 с.
9. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 518 с.
10. Манин В.Н., Громов А.Н., Григорьев В.П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Л., 1986. 180 с.
11. Липатов Ю.С., Шилов В.В. и др. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
12. Гетце К. Производство вискозных волокон /Пер. с нем.; Под ред. А.Т. Сернова М., 1972. 600 с.
13. Фудзин Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов. М., 1982. 180 с.
14. Промышленные полимерные композиционные материалы /Пер. с англ.; Под ред. М. Ричардсона. М., 1980. 471 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЖИДКОСТЬ

В зависимости от уровня взаимодействия полимера и жидкости при их контакте возможно самопроизвольное образование систем следующих типов:

- двухфазная система — чистая жидкость и полимер, несмоченный жидкостью;
- двухфазная система — чистая жидкость и полимер неизменного объема с порами, превышающими по размеру молекулы жидкости, заполненными жидкостью;
- двухфазная система — чистая жидкость и раствор жидкости в полимере;
- двухфазная система — раствор полимера в жидкости и раствор жидкости в полимере;
- однофазная система — раствор полимера в жидкости.

В практике крашения и отделки текстильных материалов не приходится сталкиваться только с системами первого типа; остальные же встречаются постоянно.

Так, системы второго и третьего типов образуются при взаимодействии нитей и волокон с водной красильной ванной; система четвертого типа возникает при мерсеризации (обработке водными растворами щелочи) хлопковых и вискозных волокон в результате вымывания из них низкомолекулярных фракций целлюлозы; к системам пятого типа относятся аппретирующие и шлихтующие составы, а также печатные краски.

Знание закономерностей, которым подчиняется поведение названных систем в различных условиях, является необходимой предпосылкой их грамотного технологического использования. При этом имеется в виду не только достижение максимальной эффективности при проведении самих процессов крашения и отделки, но и учет возможных кратковременно или длительно действующих побочных эффектов, которые в той или иной степени отражаются на эксплуатационных свойствах готовых изделий.

Примерами подобных эффектов могут служить изменения структуры и свойств синтетических волокон при их крашении с использованием органических растворителей, а также загрязнение воз-

духа вследствие того, что в некоторых волокнах удерживаются остаточные количества растворителей, которые затем медленно выделяются из них в течение всего срока службы.

Сегодня не вызывает сомнения, что тип системы, возникающей при контакте жидкости и полимера, и свойства фазы, содержащей полимер, зависят как от степени сродства между компонентами, т.е. от близости их друг другу по характеру межмолекулярного взаимодействия, так и от молекулярной и надмолекулярной организации полимера. Однако достаточно надежное прогнозирование тех или иных свойств таких систем только на основе знания их химического строения возможно лишь в очень редких случаях. Как правило, можно говорить лишь о тенденции изменения поведения системы при изменении ее состава или внешних условий. Тем не менее, при последующем изложении материала внимание акцентируется именно на возможностях хотя бы качественного предсказания взаимосвязи свойств систем полимер — низкомолекулярная жидкость с их составом и молекулярным строением компонентов.

4.1. Межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и полимерах

4.1.1. Взаимодействие в объеме вещества

В суммарном взаимодействии между молекулами органических веществ, в том числе полимеров, при обычных температурах и давлениях можно выделить следующие составляющие:

1) *прямое электростатическое взаимодействие*, обусловленное наличием у обеих взаимодействующих молекул постоянных дипольных моментов μ_A и μ_B .

$$E_{\text{эл}} = -2\mu_A^2\mu_B^2 / 3kTr^6, \quad (4.1)$$

где k — постоянная Больцмана, r — расстояние между молекулами;

2) *индукционное (поляризационное) взаимодействие*, связанное с перераспределением электронной плотности (поляризуемостью α) молекулы в поле другой молекулы, имеющей постоянный дипольный момент,

$$E_{\text{инд}} = -(\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2) / r^6; \quad (4.2)$$

3) *дисперсионное взаимодействие*, объясняемое корреляцией в мгновенных распределениях электронной плотности молекул; оно возникает между любыми молекулами, в том числе и не имеющими постоянных дипольных моментов,

$$E_{\text{дисп}} = -3/2 \alpha_A \alpha_B I_A I_B / (I_A + I_B), \quad (4.3)$$

где I_A и I_B — первые потенциалы ионизации;

4) *взаимодействие, обусловленное переносом заряда*, т.е. перераспределением электронной плотности между взаимодействующими молекулами, $E_{\text{пер.з}}$ — донорно-акцепторное взаимодействие и водородная связь.

Таким образом, в общем случае

$$E = E_{\text{дисп}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{пер.з}} \quad (4.4)$$

В зависимости от природы взаимодействующих молекул некоторые слагаемые в правой части этого уравнения могут быть нулевыми или близкими к нулю.

Прямые электростатические, индукционные и дисперсионные взаимодействия объединяют в общее понятие Ван-дер-Ваальсовых, универсальных, неспецифических. В отличие от них взаимодействия, связанные с переносом заряда, называют специфическими. Они являются промежуточными между Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями и химической связью.

Для характеристики донорно-акцепторных свойств веществ, применяемых в качестве растворителей, предложены различные классификации, опирающиеся на данные об энергии связи в комплексах, константах равновесия, смещении спектральных полос при комплексообразовании и др. Однако все эти оценки в известной степени условны, так как на характеристики донорно-акцепторных взаимодействий влияют многие факторы, и последовательность донорных свойств в ряду молекул может измениться в зависимости от того, по отношению к какому акцептору эти свойства оцениваются.

В наиболее известной классификации Гутмана в качестве меры донорной способности вещества (донорного числа DN) используется

значение энтальпии реакции его комплексообразования со SbCl_5 в дихлорэтановом растворе:



Донорные числа некоторых растворителей имеют по этой классификации следующие значения:

Нитрометан	2,7	Вода	18,0
Нитробензол	4,4	Диэтиловый эфир	19,2
Бензонитрил	11,9	Тетрагидрофуран	20,0
Ацетонитрил	14,1	Диметилформамид	26,6
Изобутиронитрил	15,4	Диметилацетамид	27,8
Пропионитрил	16,1	Диметилсульфоксид	29,8
Этиленкарбонат	16,4	Диэтилформамид	30,9
Метилацетат	16,5	Диэтилацетамид	32,2
Бутиронитрил	16,6	Пиридин	33,1
Ацетон	17,0	Гексаметилфосфор-	38,8
Этилацетат	17,1	-триамид	

Перечисленный ряд сохраняется и по отношению к таким акцепторам, как SbBr_3 , I_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Особым и наиболее важным для молекулярных растворов случаем специфического взаимодействия является *водородная связь* (Н-связь). Она образуется между атомом водорода некоторой группы Х-Н, где Х — химически связанный с Н электроотрицательный атом, и электроотрицательным атомом Y другой молекулы (межмолекулярная Н-связь) или той же самой (внутримолекулярная Н-связь).

Способность атома Y участвовать в водородных связях зависит от наличия у него неподеленной пары электронов. Так, атом азота молекулы пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, имеющий одну неподеленную электронную пару, может участвовать в одной водородной связи, атом же кислорода молекулы воды имеет две неподеленные пары электронов и способен вступать в две водородные связи. Возможны водородные связи с участием π -электронов.

Группу Х-Н, которая содержит атом водорода, способный вступать в водородную связь, называют протодонорной, а группу Y — протонакцепторной (в то же время она является электронодонорной).

Принята следующая классификация соединений по типу водородных связей:

Класс соединений	Протонодонорная группа	Протоноакцепторная группа
A	+	—
B	—	+
AB	+	+
N	—	—

В класс *A* входят галогенсодержащие соединения с числом атомов галогена, достаточным для активации атома водорода: CHCl_3 , CHBr_3 , CH_2Cl_2 и др.

Класс *B* — кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры, третичные амины, олефины, бензол.

Класс *AB* — спирты, кислоты, амиды, оксимы, первичные и вторичные амины, вода.

Класс *N* — соединения, не имеющие групп, способных к образованию водородных связей, насыщенные углеводороды, CS_2 , CCl_4 .

Вещества, относящиеся к классу *AB*, способны к самоассоциации, и поэтому являются ассоциированными жидкостями. Вещества же, имеющие только протонодонорные или только протоноакцепторные группы, в чистом виде не ассоциированы, но способны образовывать смешанные ассоциаты при контакте друг с другом.

Представление о прочности Н-связей различного типа дают следующие цифры:

Тип Н-связи	$-\Delta H$, кДж/моль
O—H...O	11,8–67
O—H...N	22,6–40,6
N—H...O	15,1–17,2
N—H...N	4,9
S—H...O	10,5
C—H...O	18,8
C—H...N	14,2
C—H... π	0,75

В качестве интегральной количественной характеристики уровня межмолекулярного взаимодействия в жидкостях в физической органической химии принята разность внутренних энергий моля жид-

кости и ее пара, отнесенная к мольному объему жидкости V — *плотность энергии когезии (ПЭК)*:

$$ПЭК = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V}, \quad (4.5)$$

где ΔH_v — мольная теплота испарения жидкости; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура*.

Однако практически используется не сама величина ПЭК, а квадратный корень из нее, называемый “параметром растворимости” Гильдебранда

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

В области температур, меньших температуры кипения, δ любых жидкостей подчиняется уравнению:

$$\delta = \delta_0 - bT, \quad (4.7)$$

где δ_0 и b — константы, характеризующие гипотетический параметр растворимости при нуле градусов Кельвина и чувствительность к изменению температуры соответственно.

В свою очередь константа “ b ” подчиняется уравнению:

$$b = 5,4 + 1250/V_0, \quad (4.8)$$

где V_0 — собственный (Ван-дер-Ваальсов) объем жидкости, не зависящий от температуры.

Поэтому, если известно значение δ при одной температуре, например при 298 °К, легко рассчитать его значение и при другой:

$$\delta = \delta_{298} - (5,4 + 1250/V_0)(T - 298). \quad (4.9)$$

В качестве примера в табл. 4.1 приведены значения δ_{298} некоторых жидкостей, относящихся к различным классам.

* $\Delta E_v = \Delta H_v - P\Delta V$; где $\Delta V = V_n - V_{жс}$ — разность мольных объемов пара и жидкости. Так как $V_n \gg V_{жс}$, $\Delta V_{исп} \gg \Delta V_n$, $P\Delta V = PV_n$. При небольших давлениях состояние пара близко к состоянию идеального газа и, следовательно, $PV_n = RT$.

Таблица 4.1

Параметры растворимости и величины поверхностного натяжения
некоторых жидкостей при 298 К

Класс соедине- ния	Соединение	$\delta \cdot 10^{-3}$ (Дж/м ³) ^{1/2}	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²
N	Гексан	14,85	17,89
	Декан	15,69	23,37
	Гексадекан	16,46	27,05
	Тетрахлорметан	17,57	26,43
	Сероуглерод	20,40	—
A	1,2-Дихлорпропан	18,53	28,32
	Трихлорметан	18,67	26,67
	1,3-Дихлорпропан	19,94	33,32
	Дихлорметан	20,20	27,20
	1,2,3-Трихлорпропан	20,44	—
B	Диизопропиловый эфир	14,45	17,27
	Метилпропиловый эфир	15,76	—
	Дибутилкетон	17,10	—
	Этилацетат	18,36	23,39
	Бутиральдегид	18,63	24,36
	Бензол	18,61	28,22
	Ацетон	19,53	24,02
	Метилформиат	20,44	24,36
AB	Уксусная кислота	19,06	27,10
	Масляная кислота	20,30	26,05
	Гексанол	21,73	—
	Этанол	26,03	21,97
	Метанол	29,52	22,12
	Вода	47,92	71,97

Как можно видеть, совершенно различные по своей природе жидкости могут обладать близкими и даже равными величинами параметра растворимости, что, естественно, снижает ценность последнего как интегральной энергетической характеристики органических веществ.

Учитывая это обстоятельство, было предложено (С.И. Хансен, 1969) представлять δ в виде совокупности трех составляющих: дис-

персионной — δ_d , полярной (индукционной) — δ_p и обусловленной Н-связями — δ_h , объединенных между собой соотношением:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}. \quad (4.10)$$

В соответствии с этой концепцией подобными являются жидкости, характеризующиеся близкими значениями как δ , так и отдельных его составляющих.

Возможную степень различия в величинах δ_d , δ_p и δ_h при равенстве δ иллюстрирует табл. 4.2.

Таблица 4.2

Составляющие параметра растворимости, $(\text{Дж/м}^3)^{1/2}$, некоторых жидкостей по Хансену

Соединение	$\delta \cdot 10^{-3}$	$\delta_d \cdot 10^{-3}$	$\delta_p \cdot 10^{-3}$	$\delta_h \cdot 10^{-3}$
Сероуглерод	20,40	20,40	—	—
о-Дихлорбензол	20,42	19,13	6,34	3,27
Бутиронитрил	20,44	15,35	12,48	5,11
1,4-Диоксан	20,48	19,03	1,84	7,37
2-Бутоксиэтанол	20,48	15,88	4,71	12,07

Приведенные в ней цифры интересны также тем, что они указывают на относительность классификации соединений по типу водородных связей, обсуждавшейся выше (стр. 220), и на возможность образования Н-связей даже в соединениях класса *B* (бутиронитрил и 1,4-диоксан). Что же касается о-дихлорбензола, то он, судя по всему, должен быть отнесен к классу *AB*: протоно-донорные группы C—H активированы присутствием двух атомов хлора, а протоно-акцептором является система π -связей бензольного кольца.

О параметре δ как *интегральной энергетической характеристике* межмолекулярного взаимодействия правомерно говорить применительно не только к индивидуальным жидкостям, но и к их смесям.

В общем случае взаимосвязь между параметром растворимости бинарной смеси жидкостей $\delta_{1,2}$ и аналогичными параметрами компонентов δ_1 и δ_2 выражается уравнением:

$$\delta_{1,2} = \left[\frac{x'_1 V_1 \delta_1^2 + (1-x'_1) V_2 \delta_2^2 + \frac{d\Delta h}{dx_1} (x'_1 - x_1) - \Delta h}{V_{1,2}} \right], \quad (4.11)$$

где x_1 и x'_1 — мольные доли компонента 1 в растворе и паре соответственно; V_1, V_2 и $V_{1,2}$ — мольные объемы компонентов и смеси; Δh — энтальпия смешения x_1 моля жидкости 1 с $(1-x_1)$ моля жидкости 2.

Однако, если состав пара идентичен составу жидкости ($x'_1 = x_1$), процесс смешения является атермическим ($\Delta h = 0$), и мольный объем смеси подчиняется правилу аддитивности $V_{1,2} = x_1 V_{1,2} + (1-x_1) V_2$, взаимосвязь между $\delta_{1,2}$, δ_1 и δ_2 существенно упрощается

$$\delta_{1,2} = [\varphi_1 \delta_1^2 + (1-\varphi_1) \delta_2^2]^{1/2} \quad (4.12)$$

Здесь φ_1 — объемная доля 1-го компонента.

Судя по характеру ограничений, необходимых для перехода от уравнения (4.9) к уравнению (4.10), следует полагать, что последнее будет справедливо только для жидкостей класса N с близкими размерами молекул.

Одним из принципиальных отличий высокомолекулярных соединений (полимеров) от низкомолекулярных является отсутствие у первых газообразного состояния. С физической точки зрения этот феномен объясняется весьма просто: с ростом молекулярной массы соединения теплота его испарения возрастает настолько, что становится больше или даже много больше прочности химических связей атомов, образующих макромолекулы, и поэтому переход последних в газовую фазу без разрушения становится невозможным.

Однако с ростом молекулярной массы вещества увеличивается и его мольный объем, в результате чего отношение, стоящее в правой части уравнения (4.5), должно стремиться к некоторой предельной величине, которая и будет являться плотностью энергии когезии полимера.

Так, для нормальных алканов мольный объем и теплота испарения возрастают при 298 °K с увеличением числа атомов углерода в цепи (n) в соответствии со следующими уравнениями:

$$V = (34 + 16,24n) 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (4.13)$$

$$\Delta H_v = 1484 + 4980n \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \quad (4.14)$$

Из уравнений (4.13) и (4.14) следует, во-первых, что уже при $n > 67$ теплота испарения парафина превысит энергию связи С-С, и, во-вторых, что предельно возможное ($n = \infty$) значение параметра растворимости δ_2 (здесь и далее подстрочный индекс 2 указывает на принадлежность того или иного параметра полимеру, а индекс 1 — низкомолекулярной жидкости) аморфного полиэтилена равно $17,54 \cdot 10^3 (\text{Дж/м}^3)^{1/2}$.

Таким образом, несмотря на то, что полимеры в принципе нельзя перевести в газообразное состояние без разрушения макромолекул, уравнение (4.5) не лишено по отношению к ним физического смысла и, следовательно, сопоставление свойств полимеров и низкомолекулярных жидкостей в рамках концепции параметра растворимости вполне правомерно. При этом необходимо, разумеется, учитывать особенности параметра δ , о которых говорилось выше.

Поскольку теплоту испарения полимеров определить невозможно, расчет δ_2 можно выполнить только по данным косвенных экспериментов. В основе всех принятых в настоящее время методов определения δ_2 лежит принятое в теории регулярных растворов полимеров предположение, что максимальная взаимная смешиваемость присуща веществам, имеющим равные значения δ . Считается, что для полимеров, имеющих редкую сетку межмолекулярных химических связей и в силу этого принципиально нерастворимых, δ_2 равно δ жидкости, в которой достигается максимум объемного набухания, а для линейных, т.е. растворимых полимеров, δ_2 равно δ жидкости, в которой достигается максимальное значение характеристической вязкости η (см. раздел 5.1.3).

Трудоемкость, а иногда и неоднозначность, оценки δ_2 на основе экспериментальных данных стимулировали поиски расчетных методов его определения. Известны расчетные схемы П.А. Смолла (1953 г.), Р.Ф. Федорса (1974 г.) и А.А. Аскадского (1977 г.), причем последняя является наиболее совершенной. Рассчитанные с ее

использованием значения параметров растворимости широко используемых полимеров приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Параметры растворимости и величины поверхностной энергии некоторых полимеров

Полимер	Класс со-единения	$\delta_2 \cdot 10^{-3}$ (Дж/м ³) ^{1/2}		$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	
		экспе-римент	расчет	σ_k	σ_n
Полипропилен	N	16,57	16,20	28,3–29,0	30,8
Полиэтилен	N	17,54	16,20	31,0–35,7	34,6
Поливинилхлорид	A	19,58	19,47	39,0–41,5	43,0
Полиэтилентере-фталат	B	21,89	21,30	41,0–53,6	53,8
Полиакрилонитрил	B	29,67	29,88	44,0–58,8	98,9
Поликапроамид	AB	-	27,97	-	87,9
Полигексаметилен-адипамид	AB	27,83	28,0	39,3–46,0	87,0
Целлюлоза	AB	-	29,64	-	98,7
Диацетат целлюлозы	AB	21,30	23,27	-	61,0
Поливиниловый спирт	AB	-	31,43	-	110,9

Достаточно близкое совпадение расчетных и экспериментально найденных значений δ_2 подтверждает правомерность использования расчетной схемы, особенно в тех случаях, когда экспериментальное определение δ_2 затруднено или невозможно, а также для быстрой предварительной его оценки.

4.1.2. Поверхностная свободная энергия жидкостей и твердых тел

В отличие от газов все жидкости и твердые тела обладают визуально наблюдаемой внешней границей или поверхностью, которая по своей физической сути выступает как граница (поверхность) раздела фаз.

В соответствии с тремя состояниями вещества можно выделить следующие типы поверхности раздела: газ — жидкость, газ — твердое тело и твердое тело — твердое тело.

Необходимо подчеркнуть, что в физическом смысле термины *поверхность* и *поверхностный* характеризуют не только локализацию атомов, ионов и молекул, но и их качественное (в энергетическом плане) отличие от частиц, находящихся в объеме вещества. Действительно, для последних сумма действующих на них сил равна нулю, а атомы, ионы и молекулы, находящиеся в поверхностном слое*, оказываются в несимметричном силовом поле, причем равнодействующая сила направлена внутрь фазы. Количественной характеристикой этой асимметрии служит поверхностное натяжение, Н/м, или удельная поверхностная свободная энергия, Дж/м², σ .

В общем случае в отсутствие внутренних напряжений при постоянных температуре и давлении микроскопическому изменению поверхности соответствует работа dW_s :

$$dW_s = d(\sigma S) = Sd\sigma + \sigma dS \quad (4.15)$$

или

$$\frac{dW_s}{dS} = \sigma + S \frac{d\sigma}{dS},$$

где S — площадь поверхности.

Это означает, что удельная работа изменения поверхности тела в точности равна удельной поверхностной свободной энергии только в том случае, если $d\sigma/dS = 0$, т.е. когда увеличение поверхности не сопровождается изменением структуры вещества в ней. Это условие всегда выполняется для жидкостей, но далеко не всегда — для твердых тел. Поэтому для последних следует различать *поверхностное натяжение* (*поверхностную свободную энергию*), равное работе, расходуемой на образование единицы площади поверхности, и *поверхностное напряжение*, включающее еще работу растяжения поверхности.

Физический смысл сказанного можно пояснить следующим образом. Разделим мысленно процесс образования свежей поверхности

*Как показывают расчеты, для жидкостей, межмолекулярное взаимодействие в которых обусловлено силами Ван-дер-Ваальса, толщина поверхностного слоя не превышает нескольких молекулярных диаметров.

одноатомного вещества на две стадии. На первой стадии твердое тело или жидкость делятся на части с образованием новой поверхности, при этом атомы на поверхности фиксируются в тех же положениях, которые они занимали, находясь в объемной фазе. На второй стадии атомы в поверхностном слое перегруппировываются и перемещаются в конечные равновесные положения. В жидкости обе стадии протекают одновременно, тогда как в твердых телах вторая стадия может идти очень медленно вследствие неподвижности атомов поверхностного слоя.

Таким образом, во-первых, поверхностный слой твердого тела можно растянуть или сжать, просто увеличивая или уменьшая расстояние между атомами и молекулами, не изменяя их числа, во-вторых, при экспериментальной оценке σ твердых тел и, в частности, полимеров необходимо учитывать возможность влияния “неравновесности” структуры их поверхности на получаемые результаты.

Необходимо подчеркнуть, что удельную поверхностную свободную энергию можно измерить непосредственно только в условиях обратимого изменения величины поверхности раздела фаз, когда вещество находится в равновесии с собственным паром. Поэтому прямые экспериментальные методы определения σ применимы в основном для систем жидкость — пар и жидкость — жидкость. Поверхностное натяжение чистых жидкостей существенно зависит (см. табл. 4.1) от их молекулярного строения, но взаимосвязь эта является весьма сложной.

Поверхностное натяжение твердых тел обычно определяется косвенно, расчетным путем, исходя из представлений о силах взаимодействия в твердых телах, а также на основании зависимости растворимости малых частиц от их размера и оценки работы диспергирования.

В качестве меры удельной *поверхностной свободной* энергии полимеров принято в настоящее время использовать *критическое поверхностное натяжение смачивания* σ_K , получаемое при экстраполяции зависимости косинуса угла смачивания $\cos\theta$ полимера жидкостью (см. раздел 4.2.1) от поверхностного натяжения последней $\sigma_{ж}$ до значения $\cos\theta = 1$ (рис. 4.1). Вместе с тем, к расчету σ полимеров можно подойти с нескольких позиций, приняв во внимание зависи-

мость σ веществ, состоящих из молекул цепного строения, от величины их мольного объема V .

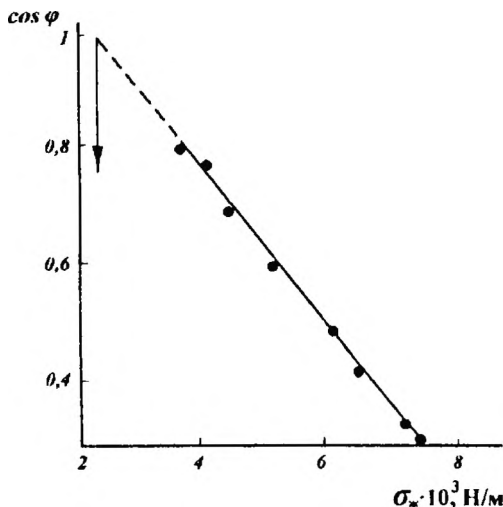


Рис. 4.1. Определение критического поверхностного натяжения смачивания

Как видно из рис. 4.2, σ жидких нормальных алканов от пентана до гексадекана хорошо подчиняется уравнению:

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{K}{V}, \quad (4.16)$$

где σ_{∞} — поверхностное натяжение жидкости с бесконечно большим мольным объемом, а K — коэффициент пропорциональности.

С другой стороны, из уравнений (4.5), (4.13) и (4.14) следует, что подобное соотношение характерно и для параметра растворимости этих соединений

$$\delta^2 = \delta_{\infty}^2 - \frac{k'}{V}. \quad (4.17)$$

При делении выражения (4.16) на (4.17) получается уравнение:

$$\frac{\sigma}{\delta^2} = \frac{\sigma_{\infty}}{\delta_{\infty}^2} - \frac{\kappa''}{V\delta^2}, \quad (4.18)$$

в соответствии с которым для жидкостей с очень большим молярным объемом, т.е. аморфных полимеров, отношение σ/δ^2 является постоянной величиной, равной, как показал анализ экспериментальных данных для соединений различных классов, $(11,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-11}$ м. Исключение составляют карбоновые кислоты, для которых характерно уменьшение поверхностного натяжения с ростом молярного объема.

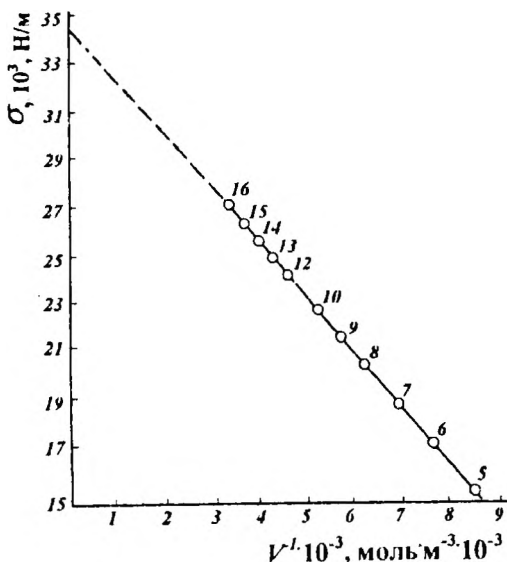


Рис. 4.2. Зависимость поверхностного натяжения нормальных парафинов от их молярного объема (цифры на прямой означают число атомов углерода в молекуле парафина)

Таким образом, для органических полимеров с любым типом молекулярной структуры (кроме полимерных карбоновых кислот), находящихся в жидком фазовом состоянии, удельную поверхностную свободную энергию вполне правомерно рассчитывать из соотношения

$$\sigma_n = 11,23 \cdot 10^{-11} \delta_2^2 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.19)$$

Сопоставление рассчитанных значений σ_n с экспериментально определенными величинами σ_K (табл. 4.3) показывает, что для не-

полярных и неполярных полимеров они достаточно близки, тогда как для полярных $\sigma_n > \sigma_k$ (о причине этого явления см. раздел 4.2).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы основные виды межмолекулярных взаимодействий в органических веществах?
2. На чем основана классификация органических соединений по способности к образованию водородных связей? Приведите примеры соединений различных классов.
3. Что отражают донорное число Гутмана и параметр растворимости Гильдебранда?
4. На чем основано применение понятия “параметр растворимости” к полимерам и каковы методы его определения в этом случае?
5. Что является мерой удельной поверхностной свободной энергии жидкости и твердого тела и чем последняя отличается от поверхностного напряжения?
6. Какова взаимосвязь удельной поверхностной свободной энергии полимера с его параметром растворимости?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 548 с.
2. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 272 с.
4. Мизеровский Л.Н., Белова О.В. К расчету параметра растворимости бинарных смесей жидкостей и сополимеров// Высокомолекулярные соединения. А. 1987. Т.29. №6. С. 1236–1241.
5. Мизеровский Л.Н., Вансяцкая Л.Н. Температурная зависимость параметра растворимости органических жидкостей//Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1988. Т.31. №4. С.51–54.
6. Мизеровский Л.Н. Взаимосвязь поверхностного натяжения с мольной энергией когезии у жидкостей с молекулами цепочечного строения и полимеров//Текстильная химия. 1992. №2. С.56-62.

4.2. Взаимодействие поверхности полимеров с жидкостями

Поскольку поверхность твердых тел, в том числе и полимеров, обладает некоторой избыточной свободной энергией, термодинамически выгодными являются процессы, приводящие к ее уменьшению. К таким процессам, в частности, относятся адсорбция газов и паров и смачивание, т.е. замена фазовой границы твердое тело — газ (пар) фазовой границей твердое тело — жидкость.

В зависимости от степени термодинамического сродства полимера и жидкости процессы смачивания могут быть как единственной, так и первой (при последующем растворении жидкости или пара в полимере) стадией взаимодействия компонентов системы.

В данном разделе речь пойдет о таких системах полимер — жидкость, когда растворением низкомолекулярного компонента в высокомолекулярном можно пренебречь.

4.2.1. Смачивание полимеров жидкостями

С термодинамической точки зрения можно выделить три типа смачивания (рис. 4.3): контактное или адсорбционное, смачивание пропиткой или погружением и смачивание при растекании.

Изменение свободной энергии на единицу поверхности смачиваемого твердого тела определяется следующими выражениями (T — твердое тело; J — жидкость; G — газ; n — пар):

адсорбционное смачивание

$$\Delta G_a = \sigma_{TJ} - \sigma_J + \sigma_{TG}; \quad (4.20)$$

смачивание погружением

$$\Delta G_n = \sigma_{TJ} - \sigma_{TG}; \quad (4.21)$$

смачивание растеканием

$$\Delta G_p = (\sigma_{TJ} - \sigma_{JP}) - \sigma_{TG}. \quad (4.22)$$

Условию смачивания отвечает неравенство $\Delta G < 0$.

Как уже отмечалось, независимое экспериментальное определение величин σ_{TG} и σ_{TJ} практически невозможно, а следовательно, невозможна и строгая теоретическая оценка ΔG . В то же время для

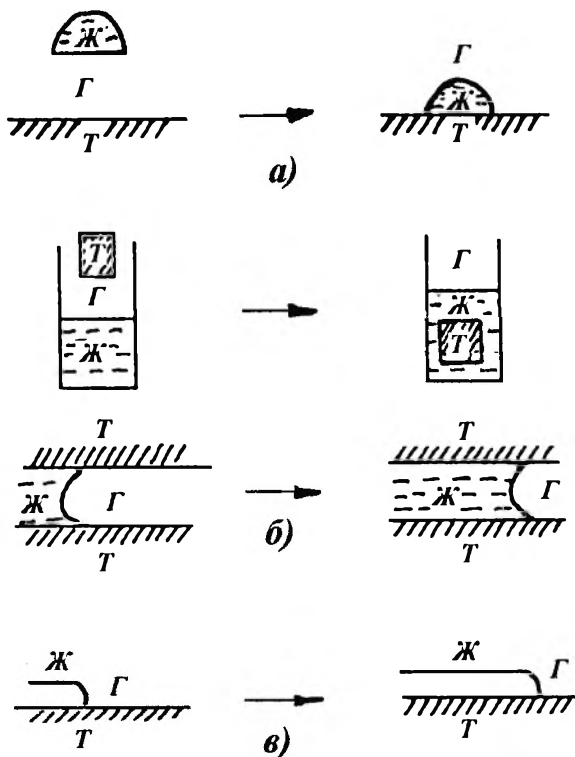


Рис. 4.3. Термодинамическая классификация процессов смачивания:

а — абсорбционное смачивание; *б* — смачивание погружением или пропиткой;

в — смачивание при растекании (Ж — жидкость, Г — газ, Т — твердое тело)

трехфазной системы (рис. 4.4), находящейся в термодинамическом равновесии, справедливо отношение Юнга–Дюпре:

$$\sigma_{\text{тп}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жп}} \cos \theta, \quad (4.23)$$

где θ — так называемый краевой угол смачивания, отсчитываемый от поверхности жидкой фазы.

Вывод уравнения (4.23) можно свести к следующим рассуждениям. Предположим, что при небольшом смещении жидкости поверхность, покрытая каплей, увеличивается на ΔS . При этом изменение свободной поверхностной энергии системы ΔG_s составляет:

$$\Delta G_s = \Delta S(\sigma_{тж} - \sigma_{тп}) + \Delta S \sigma_{жп} \cos(\theta - \Delta \theta); \quad (4.24)$$

В условиях равновесия

$$\lim_{\Delta S \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta S} \right) = 0,$$

$$\sigma_{тж} - \sigma_{тп} + \sigma_{жп} \cos \theta = 0$$

или

$$\sigma_{тп} = \sigma_{тж} + \sigma_{жп} \cos \theta.$$

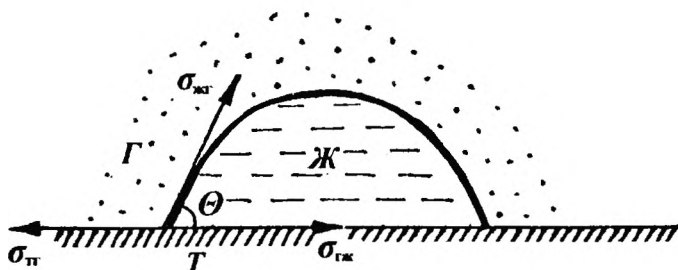


Рис. 4.4. Равновесие между твердой, жидкой и газовой фазами и краевой угол смачивания твердого тела жидкостью (в газовой фазе присутствуют пары жидкой фазы)

Важно помнить, что в рассматриваемой схеме все фазы находятся во взаимном равновесии. В частности, $\sigma_{тп}$ указывает на необходимость равновесия между поверхностью твердого тела и насыщенными парами жидкости, поэтому естественно, что $\sigma_{тп}$ отличается от $\sigma_{тг}$ (удельной поверхностной свободной энергии полимера в системе полимер — воздух) в тем большей степени, чем выше уровень адсорбции паров.

Количество паров, адсорбированных на поверхности твердого тела, определяется выражением:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma_{тп}}{d \ln p}.$$

Следовательно,

$$\Delta\sigma_{\Gamma} = \sigma_{\Gamma\Pi} - \sigma_{\Gamma\Gamma} = -RT \int_{\ell_{np}=0}^{\ell_{np}} \Gamma d\ell_{np}$$

Измеряя количество адсорбированного вещества при переменном парциальном давлении его паров, можно найти $\Delta\sigma_{\Gamma}$ графическим интегрированием. Разность $(\sigma_{\Gamma\Gamma} - \sigma_{\Gamma\Pi})$ называется поверхностным давлением π , используя которое можно записать

$$\sigma_{\Gamma\Pi} = \sigma_{\Gamma\Gamma} - \pi \quad (4.25)$$

Из выражений (4.6) и (4.4) следует:

$$\sigma_{\Gamma\Gamma} - \sigma_{\Gamma\text{Ж}} = \sigma_{\text{Ж}\Pi} \cos\theta + \pi \quad (4.26)$$

Решая совместно уравнение (4.26) и уравнения (4.20—4.22) получим

$$\Delta G_a = \sigma_{\text{Ж}\Pi} (1 + \cos\theta) - \pi; \quad (4.27)$$

$$\Delta G_n = -\sigma_{\text{Ж}\Pi} \cos\theta - \pi; \quad (4.28)$$

$$\Delta G_p = -\sigma_{\text{Ж}\Pi} (1 - \cos\theta) - \pi; \quad (4.29)$$

Все величины, входящие в правые части этих уравнений, можно измерить экспериментально. Знак получаемых величин ΔG определяет характер возможного смачивания.

Если пары жидкости плохо адсорбируются поверхностью твердого тела, величиной π можно пренебречь, и тогда условия смачивания ($\Delta G < 0$) поверхности твердого тела жидкостью выразятся в виде следующих неравенств:

$$\cos\theta > -1 \quad (\theta < 180^\circ) \text{ адсорбционное смачивание;}$$

$$\cos\theta > 0 \quad (\theta < 90^\circ) \text{ смачивание погружением.}$$

Из этих неравенств видно, что твердое тело, не смачиваемое жидкостью при прямом контакте (при $\theta > 90^\circ$ жидкость сама по себе не входит в поры и капилляры), может быть смочено при капиллярной конденсации паров.

Считается, что полное смачивание поверхности твердого тела жидкостью происходит при $\theta = 0$ ($\cos\theta = 1$), но в этом случае уравнение Юнга–Дюпре (4.23) уже не выполняется, так как система оказывается неравновесной в силу стремления жидкости занять всю поверхность твердого тела. Действительно, как следует из уравнения

(4.29), при $\cos\theta=1$ ΔG_p не просто меньше нуля, но равно $-\pi$. Практически это означает, что капля жидкости может растекаться по поверхности твердого тела, когда краевой угол еще не равен нулю.

Если принять, что две находящиеся в контакте фазы А и В взаимно полностью нерастворимы, имеют одинаковые молярные объемы и взаимодействуют только посредством Ван-дер-Ваальсовых сил, причем постоянные взаимодействия подчиняются правилу среднего геометрического, то, как предположили Джирифалко и Гуд, межфазное натяжение в этой системе должно подчиняться уравнению:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - 2(\sigma_A \sigma_B)^{1/2}. \quad (4.30)$$

Объединяя уравнение (4.30) с уравнениями (4.23) и (4.25), получим соотношение:

$$\cos\theta = -1 + 2 \left[\frac{\sigma_{\text{ТГ}}}{\sigma_{\text{ЖП}}} \right]^{1/2} - \frac{\pi}{\sigma_{\text{ЖП}}}, \quad (4.31)$$

в котором слагаемое $\pi/\sigma_{\text{ЖП}}$ предусматривает поправку на адсорбцию паров на поверхности твердого тела. Если соотношению (4.31) придать несколько иной вид:

$$\cos\theta = -1 + \left(2\sigma_{\text{ТГ}}^{1/2} - \pi\sigma_{\text{ЖП}}^{-1/2} \right) \sigma_{\text{ЖП}}^{1/2}, \quad (4.32)$$

то нетрудно придти к выводу, что до тех пор, пока величина π пренебрежительно мала, $\cos\theta$ должен быть линейной функцией квадратного корня из величины, обратной поверхностному натяжению жидкости, угол наклона прямой равен $2\sigma_{\text{ТГ}}^{1/2}$, а значение абсциссы, отвечающее условию $\cos\theta=1$, равно $\sigma_{\text{ТГ}}^{1/2}$. Иначе говоря, в этом случае $\sigma = \sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ЖП}} \equiv \sigma_K$.

Развивая подход Джирифалко и Гуда, Фоукс пришел к выводу, что взаимодействие поверхности полимеров даже с полярными жидкостями осуществляется в основном за счет дисперсионных сил, и поэтому уравнение (4.30) следует записать иначе:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - 2(\sigma_A^d \sigma_B^d)^{1/2}, \quad (4.33)$$

где σ_A^d и σ_B^d — эффективные значения поверхностного натяжения, обусловленные дисперсионными составляющими.

С учетом уравнения (4.33) и пренебрежения величиной π соотношение (4.31) принимает вид:

$$\cos\theta = -1 + 2\left(\sigma_{\tau_2}^d \sigma_{\text{жп}}^d\right)^{1/2} \sigma_{\text{жп}}^{-1}, \quad (4.34)$$

в соответствии с которым следует ожидать линейной зависимости $\cos\theta$ от соотношения $\left(\sigma_{\text{жп}}^d\right)^{1/2} \sigma_{\text{жп}}^{-1}$ с углом наклона, равным $2\left(\sigma_{\tau_2}^d\right)^{1/2}$.

Данные табл. 4.4 дают представление о вкладе дисперсионной составляющей в суммарную величину поверхностного натяжения различных жидкостей.

Таблица 4.4

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей и его дисперсионная составляющая

Жидкость	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$		Жидкость	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$	
	$\sigma_{\text{жп}}$	$\sigma_{\text{жп}}^d$		$\sigma_{\text{жп}}$	$\sigma_{\text{жп}}^d$
Вода	72,8	13,8	Трихлордифенил	45,3	44
Глицерин	63,4	37	α -Бромнафталин	44,6	44
Формамид	58,2	39,5	Трикрезилфосфат	40,9	39,2
Метилиодид	50,8	48,5	Диметилсилоксан	19	16,9

Разумеется, если жидкость неполярная, т.е. $\sigma_{\text{жп}} = \sigma_{\text{жп}}^d$, $\cos\theta$ зависит только от дисперсионной составляющей поверхностной свободной энергии полимера и $\sigma_{\text{жп}}$:

$$\cos\theta = -1 + 2\left(\sigma_{\tau_2}^d / \sigma_{\text{жп}}\right)^{1/2}.$$

Однако о достаточно хорошем согласии между экспериментом и уравнением (4.34) можно говорить лишь применительно к неполярным полимерам. Поведение же капли жидкости на поверхности полярного полимера, строго говоря, не подчиняется ни одному из рассмотренных уравнений.

Вместе с тем для любых полимеров и жидкостей оказывается справедливым следующее формальное уравнение:

$$\cos\theta = -1 + \kappa \left(\sigma_{\text{жп}}^{-1/2} - \sigma_{\kappa}^{*-1/2} \right). \quad (4.35)$$

Уравнение (4.35) означает по сути, что полное несмачивание ($\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$) полимера органической жидкостью должно наблюдаться не при $\sigma_{жп} = \infty$, а при некотором конечном (критическом) значении σ_K^* , которое по аналогии с критическим поверхностным натяжением смачивания σ_K можно назвать критическим поверхностным натяжением несмачивания, помня, разумеется, о том, что в отличие от σ_K параметр σ_K^* является чисто условной величиной.

Поскольку прямая, отвечающая уравнению (4.35), включает и точку с координатами $\cos\theta = 1$; $\sigma_{жп}^{-1/2} = \sigma_K^{-1/2}$, константа пропорциональности K в этом уравнении:

$$K = 2 \frac{\sqrt{\sigma_K^* \sigma_K}}{\sqrt{\sigma_K^*} - \sqrt{\sigma_K}} \quad (4.36)$$

и, следовательно,

$$\cos\theta = -1 + 2 \left(\sqrt{\frac{\sigma_K^*}{\sigma_K}} - 1 \right)^{-1} \left(\sqrt{\frac{\sigma_K^*}{\sigma_{жп}}} - 1 \right). \quad (4.37)$$

В соответствии с уравнением (4.37) для расчета $\cos\theta$ необходимо знать $\sigma_{жп}$ и два характеристичных параметра полимера: σ_K и σ_K^* . Значения последних, полученные статистической обработкой экспериментальных данных, и среднеквадратичные отклонения от экспериментальных значений θ приведены в табл. 4.5. Видно, что независимо от строения полимера вероятная ошибка расчета краевого угла смачивания для жидкостей, отвечающих условию $\sigma_{жп} > \sigma_K$, не превышает $4-7^\circ$.

Что касается жидкостей с $\sigma_{жп} \leq \sigma_K$, которые в соответствии с принятым определением σ_K должны растекаться по полимеру ($\theta = 0$, $\cos\theta = 1$), анализ данных показал, что различие между ожидаемым и экспериментально определенным значением θ может достигать 30° . По-видимому, это происходит в результате того, что для каждой жидкости существует некоторая критическая величина $\cos\theta$, начиная с которой уже неправомерно рассматривать поведение капли на по-

верхности полимера без учета поверхностного давления адсорбционной пленки насыщенных паров [см. уравнение (4.32)]. Иначе говоря, прогнозирование возможности растекания жидкости по поверхности полимера на основе сопоставления $\sigma_{жп}$ с σ_K может иметь только грубо оценочный характер.

Таблица 4.5

Результаты обработки по уравнению (4.35) данных по краевым углам смачивания некоторых полимеров

Полимер	$\sigma_K \cdot 10^3$ Н/м	$\sigma_K^* \cdot 10^3$ Н/м	$\sigma_{жп}^{90} \cdot 10^3$ Н/м	Δ
Полимеритетрафторэтилен	21,6	282	53	4
Полимеритрифторэтилен	29,9	370	72,5	4
Полимеривинилиденфторид	35,5	425	85,5	5
Полимериэтилен	38,2	177	71	6
Полимеривинилфторид	38,5	473	93	4
Поливинилиденхлорид	43,1	254	86	7
Поливинилхлорид	43,3	175	77	7
Полигексаметиленадипамид	44	457	102,5	4
Полистирол	44,4	122	69	7
Полиэтилентерефталат	44,4	203	82	4

Примечание. Δ – среднеквадратичное абсолютное отклонение расчетных значений θ от экспериментально определенных для жидкостей, у которых $\sigma_{жп} > \sigma_K$.

Другое дело — предсказание смачивания полимера погружением ($\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$). Решение этого неравенства применительно к уравнению (4.37) дает

$$\sigma_{жп} \leq \sigma_{жп}^{90} = \frac{4\sigma_K^*}{\left(\sqrt{\frac{\sigma_K^*}{\sigma_K} + 1} \right)^2},$$

где $\sigma_{жп}^{90}$ — поверхностное натяжение жидкости, образующей с поверхностью полимера краевой угол, равный 90° .

Воспользуемся результатами расчетов $\sigma_{жп}^{90}$ (см. табл. 4.5), чтобы предсказать возможность смачивания полимеров, например, водой ($\sigma_{жп} = 72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м).

Из сопоставления $\sigma_{жп}$ и $\sigma_{жп}^{90}$ следует, что из десяти перечисленных в табл. 4.5 полимеров не должны смачиваться водой только четыре — политетрафторэтилен, полиэтилен, полистирол и политрифторэтилен. Действительно, краевые углы смачивания этих полимеров водой составляют соответственно 108, 94, 91 и 92^0 , в остальных случаях θ существенно меньше 90^0 .

Учет поверхностного давления адсорбционной пленки насыщенных паров позволяет также понять, почему для неполярных полимеров σ_K близки значениям $\sigma_{Т2}$, рассчитанным по уравнению (4.19), а для полярных $\sigma_{Т2} > \sigma_K$.

Из уравнения (4.32) следует:

$$\sigma_{Т2} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{\sqrt{\sigma_{жп}}} + (\cos\theta + 1) \sqrt{\sigma_{жп}} \right)^2.$$

Если $\cos\theta = 1$, то $\sigma_{жп} = \sigma_K$ и, следовательно,

$$\sigma_{Т2} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{\sqrt{\sigma_K}} + 2\sqrt{\sigma_K} \right)^2.$$

Для неполярных полимеров величина π , по-видимому, всегда пренебрежительно мала и поэтому $\sigma_{Т2} = \sigma_K$. Для полярных же полимеров она, очевидно, всегда значима и $\sigma_{Т2} > \sigma_K$.

Изложенное выше касалось твердых тел с однородной поверхностью. Рассмотрим теперь случаи, когда эта поверхность *неоднородна*. Неоднородность поверхности может быть обусловлена двумя причинами.

Во-первых, поверхность твердого тела может быть *шероховатой*. Такая поверхность характеризуется коэффициентом шероховатости r , т.е. отношением истинной площади поверхности к ее кажущейся площади. Тогда $\Delta S_{ТЖ}(\text{ист}) = r \Delta S_{ТЖ}(\text{каж})$; $\Delta S_{ТП}(\text{ист}) = r \Delta S_{ТП}(\text{каж})$.

В то же время изменение внешней поверхности капли жидкости ΔS при ее растекании связано с изменением чисто геометрической площади контакта и не зависит от r . Поэтому уравнение (4.24) в применении к шероховатой поверхности запишется следующим образом:

$$\Delta G_s = \Delta S r (\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тп}}) + \Delta S \sigma_{\text{жп}} (\cos \theta_r - \Delta \theta_r).$$

В результате операций, аналогичных указанным на стр. 232, получим

$$\cos \theta_r = r \frac{\sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жп}}} = r \cos \theta_{\text{ист}}. \quad (4.38)$$

Из этого соотношения следует, что если $\theta < 90^\circ$, шероховатость уменьшает θ , т.е. способствует смачиванию; если $\theta > 90^\circ$, шероховатость, наоборот, увеличивает его, т.е. препятствует смачиванию.

Во-вторых, поверхность может быть составной, т.е. состоять из небольших участков различной природы. Если считать, что равновесный краевой угол практически определяется достаточно большими макроскопическими неоднородностями, а $\Delta S_{\text{тж}}$ и $\Delta S_{\text{тп}}$ являются эффективными величинами, то для участков двух сортов, доля которых на всей поверхности составляет f_1 и f_2 , получаем

$$\sigma_{\text{жп}} \cos \theta_c = f_1 (\sigma_{\text{т1п}} - \sigma_{\text{т1ж}}) + f_2 (\sigma_{\text{т2п}} - \sigma_{\text{т2ж}}) \quad (4.39)$$

или

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2. \quad (4.40)$$

Уравнение (4.40) находит интересное применение при исследовании дырчатых или сетчатых материалов. В этом случае f_2 — доля открытой поверхности, $\sigma_{\text{т2п}} = 0$ и $\sigma_{\text{т2ж}} = \sigma_{\text{жп}}$. При этом уравнение (4.40) принимает следующий вид:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (4.41)$$

и показывает, что, например, ткань должна смачиваться труднее, чем пленка из этого же полимера.

Следует подчеркнуть, что уравнения (4.38 — 4.41) являются полуэмпирическими и носят, по мнению А. Адамсона, модельный характер. В частности, не ясно, что следует усреднять в уравнении

(4.40), рассматривая составную поверхность: $\cos \theta$, θ или какую-то другую функцию θ . Коэффициент r также неадекватно характеризует шероховатость поверхности. Так, поверхность, покрытая параллельными бороздками, ведет себя совершенно иначе, чем поверхность, покрытая ячейками.

В заключение кратко рассмотрим явление, называемое *гистерезисом краевого угла смачивания*.

Если капля жидкости находится на наклонной поверхности (рис. 4.5), нередко обнаруживается, что краевые углы натекания θ_1 и оттекания θ_2 совершенно различны. Так, для воды на поверхностях минералов угол натекания иногда на 50° больше угла оттекания, а для ртути на стали эта разность достигает даже 154° .

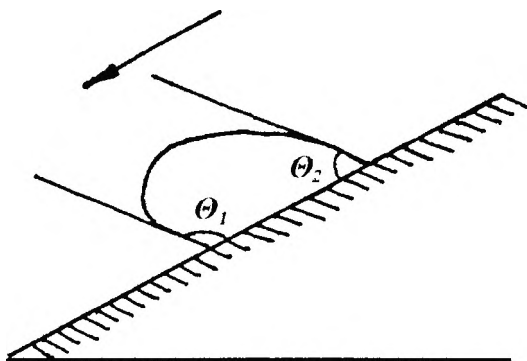


Рис. 4.5. Капля жидкости на наклонной поверхности (θ_1 — угол натекания; θ_2 — угол оттекания)

Причины гистерезиса можно разбить на три группы.

Во-первых, вполне очевидно, что загрязнение поверхности твердого тела или жидкости должно способствовать гистерезису. Предположим, поверхность твердого тела первоначально загрязнена некоторым количеством масла. При контакте с водой значительная часть масла растечется по ее поверхности, в результате освобождающаяся от воды поверхность твердого тела при измерении угла оттекания имеет более низкое значение π или более высокое значение $\sigma_{т2}$,

чем свежая поверхность, на которую вначале натекала жидкость. Анализ уравнения (4.23) показывает, что при этом угол оттекания становится меньше угла натекания.

Специальными опытами на графите и тальке было показано, что тщательная очистка поверхности жидкости и твердого тела практически устраняет гистерезис. Более того, если жидкость чистая, а твердое тело нерастворимо и имеет чистую гладкую поверхность, гистерезис краевого угла вообще отсутствует.

Во-вторых, эффекты гистерезиса определенно связаны с шероховатостью поверхностей.

Третьей причиной гистерезиса является, по-видимому, поверхностная неподвижность в макромолекулярном масштабе. Известно, что на геле агара иодистый метилен обнаруживает значительный гистерезис (66° против 30°), который явно нельзя объяснить шероховатостью поверхности или ее химической неоднородностью (агаровые нити покрыты водой). Но на поверхности геля имеются неподвижные участки, которые тормозят перемещение трехфазной границы. В результате краевого угла является неравновесным, и для смещения трехфазной границы требуется дополнительное усилие.

Если жидкость содержит ПАВ, причиной гистерезиса может быть низкая подвижность пленки адсорбированных паров, проявляющаяся либо в виде медленной ее десорбции с поверхности раздела твердое тело — жидкость в раствор, либо в виде замедленного образования за трехфазной линией. Вместе с тем введение ПАВ наиболее часто используют на практике для регулирования смачиваемости твердых поверхностей чистыми жидкостями и растворами.

Взаимодействие таких веществ с гидрофобными (краевой угол воды больше 90°) и гидрофильными (краевой угол воды меньше 90°) поверхностями схематически показано на рис. 4.6. Из рисунка видно, что в результате адсорбции ПАВ на гидрофобной поверхности она становится гидрофильной (полярные группы молекул ПАВ обращены в сторону раствора), а в результате адсорбции

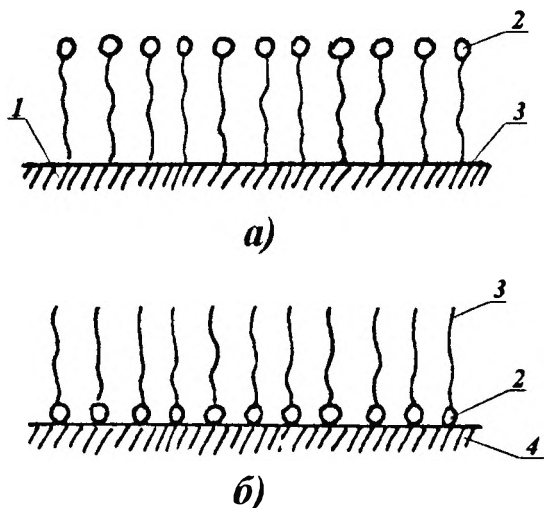


Рис. 4.6. Повышение смачиваемости гидрофобной (а) и понижение смачиваемости гидрофильной (б) поверхности под действием ПАВ:

1 — гидрофобное твердое тело; 2 — гидрофильная поверхность;
3 — гидрофобная поверхность; 4 — гидрофильное твердое тело

на гидрофильной поверхности, наоборот, — гидрофобной (полярные группы молекул ПАВ обращены к поверхности твердого тела).

4.2.2. Капиллярное поднятие жидкостей

Вернемся к введенному в разделе 4.1.2 понятию *поверхностное натяжение* и установим его взаимосвязь с работой изменения площади поверхности при условии, что $d\sigma/dS = 0$. Для этого рассмотрим деформацию мыльной пленки в виде пузыря.

В отсутствие полей (например, гравитационного поля) мыльный пузырь имеет сферическую форму, которая характеризуется минимальной площадью поверхности для данного объема, ограниченного этой поверхностью. Пусть мыльный пузырь имеет начальный радиус R , тогда его общая поверхностная свободная энергия равна $4\pi R^2 \sigma_{жп}$. Если радиус пузыря уменьшить на dR , изменение поверхностной свободной

энергии составит $8\pi R \sigma_{\text{жп}} dR$. Поскольку при сжатии пузыря поверхностная энергия уменьшается, тенденция к сжатию должна компенсироваться увеличением давления на пленку ΔP так, чтобы работа против давления $\Delta P 4\pi R^2 dR$ была в точности равна уменьшению поверхностной свободной энергии. Таким образом,

$$\Delta P 4\pi R^2 dR = 8\pi R \sigma_{\text{жп}} dR$$

или

$$\Delta P = 2\sigma_{\text{жп}} / R \quad (4.42)$$

В более общем виде это уравнение было получено в 1805 г. независимо друг от друга Юнгом и Лапласом:

$$\Delta P = \sigma_{\text{жп}} (1/R_1 + 1/R_2), \quad (4.43)$$

где R_1 и R_2 — радиусы кривизны поверхности.

Для сферы $R_1 = R_2$, и уравнение (4.43) принимает вид (4.42). Для плоской поверхности оба радиуса кривизны бесконечны и, следовательно, $\Delta P = 0$.

Уравнение Юнга–Лапласа позволяет в первом приближении легко интерпретировать явление капиллярного подъема жидкостей.

Если жидкость смачивает стенку капилляра, ее поверхность должна быть параллельна стенке и в целом поверхность жидкости должна иметь вогнутую форму. Разность давлений на поверхности раздела жидкость — газ определяется уравнением (4.43), причем она имеет такой знак, что давление в жидкости меньше, чем в газовой фазе.

Если сечение капилляра круглое и его радиус не слишком велик, мениск имеет форму почти правильной полусферы (рис. 4.7, а). При этом оба радиуса кривизны равны радиусу капилляра, и уравнение (4.43) приводится к уравнению (4.42).

Обозначим h высоту мениска над плоской поверхностью жидкости, для которой ΔP равно нулю. Тогда в уравнении (4.42) ΔP должно быть равно падению гидростатического давления в капилляре. Таким образом, $\Delta P = \Delta \rho g h$ (здесь $\Delta \rho$ — разность плотностей жидкой и газовой фаз, а g — ускорение свободного падения). Теперь уравнение (4.42) принимает следующий вид:

$$\Delta\rho gh = 2\sigma_{жп}/R \quad (4.44)$$

или

$$a^2 = 2\sigma_{жп}/\Delta\rho g = Rh. \quad (4.45)$$

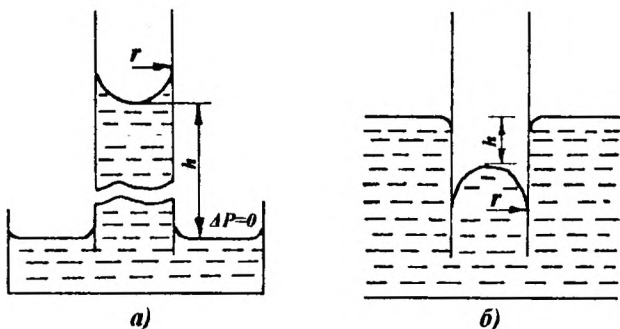


Рис. 4.7. Капиллярный подъем (а) и капиллярное опускание (б) жидкости (капилляр показан в увеличенном масштабе)

Здесь величина a , определяемая уравнением (4.44), называется капиллярной постоянной.

Аналогичное уравнение получается и для жидкости, не смачивающей стенки капилляра ($\theta = 180^\circ$), но тогда наблюдается капиллярное понижение, при этом мениск в капилляре является выпуклым, а h соответствует глубине понижения мениска (рис. 4.7, б).

В общем случае, когда $0^\circ < \theta < 180^\circ$, но мениск все еще имеет сферическую форму, уравнение (4.44) принимает вид:

$$\Delta P = \Delta\rho gh = 2\sigma_{жп} \cos\theta / R \quad (4.46)$$

откуда

$$h = 2\sigma_{жп} \cos\theta / \Delta\rho g R.$$

На явлении капиллярного подъема жидкости основана пропитка пористых и волокнистых материалов, которая осуществляется за счет разности давлений на искривленной поверхности мениска.

При этом следует обратить внимание на сложность задачи увеличения ΔP . Действительно, из уравнения (4.46) видно, что при $R =$

$const \Delta P$ тем больше, чем ближе $\cos \theta$ к 1, т.е. чем меньше $\sigma_{жп}$ по сравнению с $\sigma_{т2}$, и в то же время тем больше, чем больше абсолютная величина поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жп}$. Поэтому выбор ПАВ, обеспечивающих рост ΔP , более сложен, чем выбор обычных смачивателей.

Кроме большой ΔP , при пропитке желательно также, чтобы скорость движения жидкости в капилляре была достаточно велика. В горизонтальных капиллярах и в случае, если силами тяжести можно пренебречь, скорость вытеснения воздуха жидкостью определяется уравнением:

$$V = \frac{R \sigma_{жп} \cos \theta}{4 \eta \ell}, \quad (4.47)$$

где η — вязкость жидкости; ℓ — длина капилляра.

Отношение $\frac{\sigma_{жп} \cos \theta}{\eta}$ имеет размерность скорости и, следовательно, может служить мерой скорости пропитки порошков или пористых тел (например, текстильных материалов) жидкостью.

Разумеется, в реальных процессах пропитки текстильных материалов все параметры, входящие в уравнение (4.47), теряют численную определенность, в силу чего можно ожидать лишь качественного соответствия между теорией и технологической практикой.

4.2.3. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело — жидкость

Адсорбция на поверхности раздела твердое тело — жидкость играет очень важную роль в гетерофазных процессах, к которым относится и крашение натуральных и химических волокон.

Количество вещества, адсорбируемого из раствора поверхностью твердого тела, измеряют по разности концентраций растворенного вещества до и после адсорбции. Найденное количество адсорбированного вещества далее пересчитывают либо на единицу массы адсорбента, либо на единицу его поверхности и получают так называемое кажущееся количество адсорбированного вещества $\Gamma_{каж}$.

Лишь в тех случаях, когда концентрация растворенного вещества мала и растворитель совершенно не адсорбируется, $\Gamma_{каж}$ точно соответствует количеству адсорбированного вещества. А когда кон-

центрация раствора высока и растворитель адсорбируется на той же поверхности, $\Gamma_{каж}$ может соответствовать отрицательной адсорбции.

В качестве примера на рис. 4.8 показана $\Gamma_{каж}$, соответствующая изотерме адсорбции бензола углем (из двухкомпонентного раствора бензол — этанол) во всей области концентраций (мольная доля бензола равна 0–1). При концентрации бензола 0,8–1 мольных долей наблюдается отрицательная адсорбция.

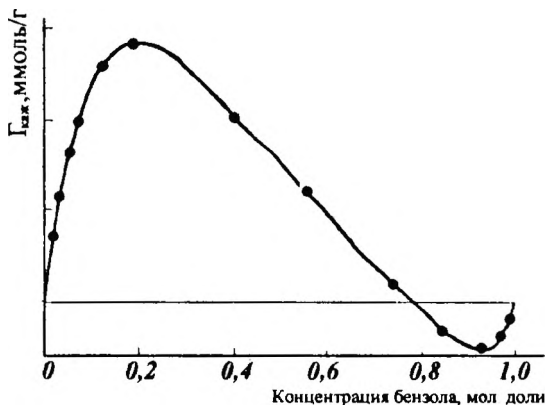


Рис. 4.8. Кажущаяся адсорбция бензола активным углем из двухкомпонентного раствора бензол — этанол

Как же определить абсолютное количество адсорбированного вещества $\Gamma_{адс}$ при наличии растворителя? $\Gamma_{адс}$ не может быть отрицательной величиной при любых видах взаимодействия растворителя и растворенного вещества с адсорбирующей поверхностью. Обычно $\Gamma_{адс}$ находят следующим методом.

Обозначим параметры, относящиеся к растворителю и растворенному веществу, индексами 1 и 2 соответственно. Предположим, что n_1 и n_2 — числа молей компонентов раствора в состоянии адсорбционно-го равновесия, n_1^σ и n_2^σ — числа молей адсорбированных компонентов в расчете на 1 г адсорбента. Пусть m — общая масса адсорбента (изме-

ренная в граммах), n_0 — общее число молей в системе, x_{10} — начальная мольная доля растворителя и x_1 — мольная доля растворителя в условиях установившегося адсорбционного равновесия.

Запишем два следующих уравнения:

$$x_{10} - x_1 = \frac{n_1 + mn_1^\sigma}{n_0} - \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \Delta x_1;$$

$$n_0 = (n_1 + n_2) + m(n_1^\sigma + n_2^\sigma),$$

из которых следует:

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{m} = n_1^\sigma (1 - x_1) + n_2^\sigma x_1;$$

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{m} = n_1^\sigma x_2 + n_2^\sigma x_1. \quad (4.48)$$

На поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой, состоящий из молекул растворителя и растворенного вещества.

Обозначим n_{1m}^σ и n_{2m}^σ количества адсорбированных компонентов, приходящихся на 1 г адсорбента при насыщении. Полагая, что оба вещества образуют насыщенный монослой, можно записать условие

$$\frac{n_1^\sigma}{n_{1m}^\sigma} + \frac{n_2^\sigma}{n_{2m}^\sigma} = 1. \quad (4.49)$$

Величины n_{1m}^σ и n_{2m}^σ можно рассчитать, зная площадки адсорбированных молекул растворенного вещества и растворителя и удельную поверхность адсорбента. Величины $\Delta x_1, x_1$ можно определить опытным путем и, используя их, найти по уравнениям (4.48) и (4.49) значения n_1^σ и n_2^σ , соответствующие $\Gamma_{\text{адс}}$ для растворителя и растворенного вещества.

Следует отметить еще одну особенность адсорбции в системе жидкость — твердое тело. Взаимное сродство растворителя и растворенного вещества может сложным образом влиять на количество адсорбируемого вещества. Обозначим A_{12} сродство растворителя и рас-

творенного вещества и A_{S2} *сродство* адсорбента и растворенного вещества. При $A_{12} > A_{S2}$ часть растворенного вещества задерживается в растворе и количество адсорбируемого вещества уменьшается, при $A_{12} < A_{S2}$ это количество возрастает. На рис. 4.9 показаны изотермы

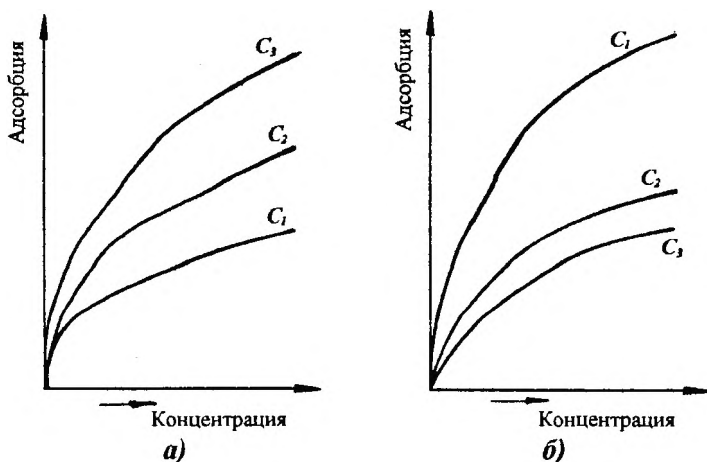


Рис. 4.9. Изотермы адсорбции уксусной (C_1), пропионовой (C_2) и масляной (C_3) кислот: *а* — адсорбция активным углем из водного раствора; *б* — адсорбция силикагелем из раствора толуола

адсорбции трех различных жирных кислот (уксусной, пропионовой и масляной) активированным углем из водного раствора и силикагелем из раствора в толуоле. Расположение изотерм, полученных для разных адсорбентов, как видно из рисунка, существенно различается.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы типы смачивания поверхности твердого тела жидкостями и соответствующие им выражения для изменения свободной энергии смачиваемой поверхности?
2. Уравнение Юнга–Дюпре и термодинамические критерии смачивания с учетом поверхностного давления адсорбционной пленки.

3. Модификация уравнения Юнга–Дюпре в рамках представлений о межфазном натяжении как среднем геометрическом поверхностного натяжения контактирующих фаз; соответствие теории и эксперимента.
4. Критическое поверхностное натяжение смачивания полимеров: физическая сущность, взаимосвязь с поверхностным натяжением полимеров.
5. Напишите уравнение взаимосвязи косинуса краевого угла смачивания полимера с поверхностным натяжением жидкости и характеристическими параметрами полимера. Возможно ли предсказание смачивания полимера погружением и растеканием?
6. В чем особенность смачивания шероховатых и составных поверхностей?
7. Как зависит высота подъема жидкости в капилляре от степени смачивания ею поверхности капилляра?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 272 с.
2. Капиллярная химия / Под ред. К. Тамару. М., 1983.
3. Браславский В.А. Капиллярные процессы в текстильных материалах. М., 1987. 112 с.
4. Мизеровский Л.Н. К расчету краевого угла смачивания полимеров//Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1992. Т.35. № 2. С. 71-74.

4.3. Взаимная растворимость полимеров и жидкостей

Во многих случаях взаимодействие между полимером и жидкостью или ее паром не ограничивается только рассмотренными выше процессами на границе раздела фаз, но развивается в направлении образования сначала раствора жидкости в полимере, а затем и раствора полимера в жидкости.

На рис. 4.10 показаны отдельные этапы процесса перехода от двухфазной системы полимер—жидкость к однофазной — раствору полимера в жидкости.

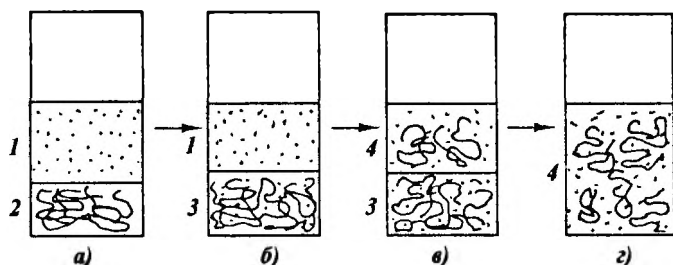


Рис. 4.10. Схема самопроизвольного процесса растворения полимера в жидкости:

1 — чистая жидкость; 2 — полимер; 3 — раствор жидкости в полимере; 4 — раствор полимера в жидкости

Специфика рассматриваемого явления связана с тем, что в исходной двухфазной системе (а) характер кинетически независимых частиц, участвующих в тепловом движении, принципиально различен: в фазе чистой жидкости (1) — это отдельные молекулы, а в фазе полимера (2) — кинетические сегменты макромолекул, т.е. участки цепи, меньшие последней по размерам. Поэтому на начальной стадии процесса может быть только односторонняя диффузия (проникание малых молекул в фазу полимера и возникновение двухфазной системы (б): чистая жидкость (1) — раствор жидкости в полимере (3). При этом объем фазы, содержащей полимер, возрастает, а объем чистой жидкости уменьшается.

Увеличение объема (*набухание*) полимерной фазы является результатом развития высокоэластической деформации (распрямления) макромолекул под влиянием давления набухания, возникающего при проникании молекул жидкости в матрицу полимера. Понятно, что чем реже сетка узлов межмолекулярных связей в полимере и чем слабее последние, тем интенсивнее и глубже идет процесс набухания.

Когда величина набухания достигает некоторого критического значения, наиболее низкомолекулярные фракции полимера обретают трансляционную подвижность (способность к перемещению макромолекул как целого) и возникает двухфазная система (в): раствор полимера в жидкости (4) — раствор жидкости в полимере (3).

В дальнейшем процесс развивается в направлении увеличения степени набухания фазы, являющейся раствором жидкости в полимере.

ре, и вымывания из нее фракций, получивших трансляционную подвижность.

Если взаимодействие между полимером и жидкостью столь интенсивно, что даже самые высокомолекулярные фракции, присутствующие в нем, приобретают кинетическую независимость, то система переходит в однофазную: раствор жидкости в полимере (2).

Процесс взаимодействия полимера и жидкости, останавливающийся на второй или третьей стадии (см. рис. 4.10, б, в) называется ограниченным набуханием, а доходящий до последней стадии (см. рис. 4.10, г) — неограниченным набуханием или растворением полимера.

Из рассмотренной качественной картины перехода от двухфазной к однофазной системе вытекает несколько выводов принципиального порядка.

1. Образование раствора полимера (точнее говоря, переход от второй стадии к третьей и четвертой стадиям) есть не что иное, как фазовый переход второго рода, так как при переносе макромолекулы в раствор система приобретает новую степень свободы, связанную с пространственным перемещением макромолекул как целого.

2. В отличие от растворов низкомолекулярных веществ, когда образованию концентрированного раствора растворенного вещества в растворителе предшествует лишь образование разбавленного раствора первого во втором, растворы полимеров образуются по схеме: разбавленный раствор растворителя в полимере → концентрированный раствор растворителя в полимере → разбавленный раствор полимера в растворителе → концентрированный раствор полимера в растворителе.

3. Двухфазные системы, отвечающие варианту “в”, всегда поликомпонентны, т.к. макромолекулы различной длины переходят из фазы в фазу при различных условиях.

4. Поскольку концентрация узлов сетки межмолекулярных связей и прочность последних при переходе полимера из высокоэластичного состояния в стеклообразное и кристаллическое существенно возрастает, растворимость его в этой последовательности должна ухудшаться.

5. Полимеры, узлы межмолекулярной сетки которых образованы химическими (ковалентными) связями, в принципе нерастворимы.

Необходимо обратить внимание на то, что переход от третьей системы “в” к четвертой системе (см. рис. 4.10, в и г) возможен не только самопроизвольно при улучшении “качества” растворителя, но

и в результате механического разрушения набухшей полимерной фазы (геля) до отдельных макромолекул или их агрегатов, неразличимых визуально. Однако в этом случае возникает не истинный (молекулярный) раствор полимера, а коллоидная система, которая рано или поздно расслоится на две фазы.

Разумеется, механическое воздействие может быть столь интенсивным, что гель не просто распадается на составляющие его макромолекулы или их агрегаты, а подвергается механодеструкции с разрывом макромолекул. Тогда возникшая четвертая система “з” может оказаться истинным раствором, но не исходного, а частично деструктированного полимера.

В этой связи важно подчеркнуть, что перемешивание (в том числе и очень интенсивное), которое всегда используется при получении растворов полимеров, может быть фактором, не только обеспечивающим выравнивание концентрации раствора по его объему, но и определяющим характер структуры и временную (кинетическую) стабильность получаемой системы.

При рассмотрении процессов взаимного растворения полимеров и жидкостей необходимо принимать во внимание два аспекта: термодинамический, связанный с установлением функциональной зависимости между химическим строением полимера и жидкости, с одной стороны, и характером самопроизвольно возникающей системы, — с другой, и кинетический, связанный с описанием зависимости скорости массообменных процессов в первой — третьей системах (см. рис. 4.10, а–в) от тех же параметров.

4.3.1. Термодинамическое описание взаимодействия в системах линейный полимер — жидкость

Как и любой самопроизвольный процесс, взаимное смешение полимера и жидкости при постоянном давлении возможно только при условии, что свободная энергия Гиббса системы убывает, т.е.

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} < 0, \quad (4.50)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$, $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ — изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы в результате смешения компонентов.

Чтобы уравнение (4.50) имело предсказательную силу, необходимо найти взаимосвязь между $\Delta H_{\text{см}}$, $\Delta S_{\text{см}}$, химическим строением смешиваемых компонентов и составом системы.

Если между составными повторяющимися звеньями (СПЗ) цепи полимера и молекулами жидкости нет специфического взаимодействия, молярные объемы их отличаются не очень сильно, а объем смеси подчиняется правилу аддитивности, то величину энтальпии смешения заданных объемов полимера и жидкости можно оценить на основе теории Гильдебранда–Скотта по уравнению:

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta E_{\text{см}} = V_{\text{см}} (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2, \quad (4.51)$$

где $V_{\text{см}}$ — общий объем смеси; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости; φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов в растворе (здесь и далее индекс 1 относится к жидкости, а индекс 2 — к полимеру).

Учтем, что

$$\begin{aligned} V_{\text{см}} &= V_1 N_1 + V_2 N_2 = \frac{M_1}{\rho_1} N_1 + \frac{M_2}{\rho_2} N_2; \\ \varphi_1 &= 1 / \left(1 + \frac{V_2 N_2}{V_1 N_1} \right); \\ n_1 &= \frac{N_1}{N_1 + N_2} = 1 / \left(1 + \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1} \frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2} \right), \end{aligned} \quad (4.52)$$

где $V_1, V_2, N_1, N_2, M_1, M_2, \rho_1, \rho_2, n_1$ и n_2 — молярные объемы, числа молей, молекулярные массы, плотности и молярные доли компонентов в смеси соответственно. Тогда выражение для энтальпии смешения в расчете на один моль смеси примет вид:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_1 \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2}{1 + \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1} \frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2}}. \quad (4.53)$$

С другой стороны, расчеты, проведенные Флори и Хаггинсом в рамках квазикристаллической модели раствора очень гибкого (размер кинетического сегмента макромолекулы мало отличается от размера молекулы жидкости) полимера и предположения об атермичности ($\Delta H_{\text{см}} = 0$) процесса смешения, показали, что комбинаторная (связанная с перестановками по закону случая разнородных молекул в ячейках квазикристаллической решетки) энтропия смешения в расчете на моль раствора (смеси):

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{см}}^{\text{комб}} = -R[n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \ln(1 - \varphi_2)]. \quad (4.54)$$

Учитывая, что $n_1 + n_2 = 1$, и принимая во внимание установленную взаимосвязь между n_1 и φ_2 (4.52), запишем уравнение (4.54) в виде:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \left[\ln \varphi_2 + \ln \left(\frac{1 - \varphi_2}{\varphi_2} \right) \right] / \left(1 + \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1} \frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2} \right). \quad (4.55)$$

Подставляя теперь значения $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ из уравнения (4.53) и (4.55) в выражение (4.50), получим:

$$\Delta G_{\text{см}} = V_1 \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2}{1 + \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1} \frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2}} + RT \left[\ln \varphi_2 + \frac{\ln \left(\frac{1 - \varphi_2}{\varphi_2} \right)}{1 + \frac{M_1 \rho_2}{M_2 \rho_1} \frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2}} \right]. \quad (4.56)$$

Уравнение (4.56) связывает величину $\Delta G_{\text{см}}$ с основными физико-химическими характеристиками смешиваемых компонентов и температурой. Нетрудно видеть, что первый (энтальпийный) член в уравнении либо равен нулю, когда параметры растворимости полимера и жидкости совпадают, либо больше нуля, когда $\delta_1 \neq \delta_2$. Следовательно, для систем полимер — жидкость, удовлетворяющих указанным выше условиям, энтальпийная составляющая $\Delta G_{\text{см}}$ в лучшем случае не препятствует смешению ($\Delta H_{\text{см}} = 0$). Отрицательное же ее влияние возрастает по мере увеличения молекулярной массы и концентрации полимера в системе, а также мольного объема растворителя.

Энтропийная составляющая величины $\Delta G_{\text{см}}$, как это легко показать простым расчетом, меньше нуля при любых значениях φ_2 и M_1/M_2 , хотя ее абсолютная величина очень быстро снижается с уменьшением φ_2 . Влияние M_2 на абсолютное значение $\Delta S_{\text{см}}$ весьма своеобразно: чем ниже M_2 , тем больше $\Delta S_{\text{см}}$ в области $\varphi_2 < 0,5$ и меньше в области $\varphi_2 > 0,5$. Это приводит к тому, что различие в растворимости фракций с различной молекулярной массой проявляется наиболее остро в разбавленных растворах полимера.

Таким образом, теория предсказывает, что в случае неполярных гибкоцепных полимеров выполнение неравенства (4.50) в основном зависит от соотношения абсолютных величин $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$, т.е. $\Delta G_{\text{см}} < 0$, если $|\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|$.

Когда объем смеси не равен сумме объемов компонентов, из первого закона термодинамики следует, что

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta E_{\text{см}} + \rho_i \Delta V_{\text{см}}, \quad (4.57)$$

где ρ_i — внутреннее давление в системе, $\Delta V_{\text{см}}$ — изменение объема системы при смешении. Поскольку ρ_i весьма значительная величина ($\sim (3+4) \cdot 10^8$ Дж/м³), даже небольшие колебания в суммарном объеме приведут к сопоставимым по модулю значениям $\Delta E_{\text{см}}$ и $\rho_i \Delta V_{\text{см}}$ *.

Уменьшение объема системы при смешении (контракция, $\Delta V_{\text{см}}$) способствует тому, что $\Delta H_{\text{см}}$ становится менее положительной или даже отрицательной величиной и, следовательно, улучшает смешиваемость компонентов. Однако контракция возможна только как результат ярко выраженного предпочтительного взаимодействия молекул полимера и жидкости, которое приводит к уменьшению $\Delta S_{\text{см}}$ за счет появления вклада так называемой некомбинаторной энтропии смешения ($\Delta S_{\text{см}}^{\text{неком}}$), связанной с сокращением числа возможных комбинаций в распределении звеньев полимера и молекул жидкости по ячейкам решетки из-за предпочтительного взаимодействия молекул друг с другом. Поэтому положительное влияние сильного взаимодействия полимера и жидкости на $\Delta H_{\text{см}}$ может не только компенсироваться отрицательным влиянием его на $\Delta S_{\text{см}}$, но при определенных условиях приводить к ухудшению смешиваемости компонентов.

* Пусть имеется 100 см³ смеси полимера и жидкости с параметрами растворимости, равными, например, $20 \cdot 10^3$ и $19 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{1/2}. Тогда произведение первых двух членов в уравнении (4.51) будет равно: $100 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^6 = 100$. Поскольку $\sqrt{\rho_i} \approx \delta$, ρ_i смеси можно принять равным $\sim 3,8 \cdot 10^8$ Дж/м³ или $\sim 3,8 \cdot 10^2$ Дж/см³. Следовательно, если уменьшение объема составит всего 0,1 %, второй член в уравнении (4.57) будет значительно больше первого во всей области составов, и процесс смешения вместо того, чтобы быть эндотермическим, окажется экзотермическим.

Изложенное выше относится к полимерам, являющимся с термодинамической точки зрения жидкостями, т.е. к находящимся в высокоэластическом и стеклообразном состояниях.

Для частично кристаллических полимеров выражение (4.50) примет вид:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} + (\Delta H_{\text{пл}} - T\Delta S_{\text{пл}}),$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтальпия и энтропия плавления кристаллической фазы.

Обе последние величины больше нуля, поэтому энтропийная составляющая $\Delta G_{\text{см}}$ становится более отрицательной, а энтальпийная — более положительной. Однако в силу весьма больших абсолютных значений $\Delta H_{\text{пл}}$ (100–300 Дж на 1 см³ кристаллической фазы) рост $\Delta H_{\text{см}}$ превалирует, и растворимость кристаллических полимеров резко ухудшается. Растворение таких полимеров возможно либо при высоких температурах, близких к их температурам плавления (например, полиэтилен в алкилбензолах), либо в очень активных растворителях, характеризующихся сильным специфическим взаимодействием с макромолекулами полимера (например, поликапроамид в соляной и серной кислотах и водном растворе фенола).

Необходимо подчеркнуть, что ни упоминавшаяся выше классическая теория растворов полимеров Флори–Хаггинса, ни более совершенные теории, не позволяют даже полуколичественно оценить $\Delta G_{\text{см}}$ произвольно выбранной пары полимер — жидкость и предсказать степень их взаимной смешиваемости. Что же касается растворимости аморфных неполярных и малополярных полимеров, теория Флори–Хаггинса позволяет предсказать это на основе анализа ее основного уравнения:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1-\varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{P}\right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right], \quad (4.58)$$

связывающего изменение химического потенциала (парциально-мольной свободной энергии Гиббса) растворителя ($\Delta\mu_1$) при переносе его из собственной фазы в раствор полимера данной концентрации со степенью полимеризации полимера P и параметром χ_1 , отражающим изменение свободной энергии при образовании одного моля связей

между молекулами жидкости и звеньями макромолекул (параметр Флори-Хагганса):

$$\chi_1 = \chi_S + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2.$$

Здесь χ_S — энтропийная составляющая этого параметра, равная

$$\chi_S = \frac{1}{z} \left(1 - \frac{1}{P} \right),$$

где z — координационное число ячейки (число ближайших соседних ячеек).

Если $\chi_1 \neq 0$, то при изменении φ_2 от 0 до 1 все три члена уравнения (4.58) меняются так, что на кривой $\Delta\mu_1 = f(\varphi_2)$ появляется максимум и минимум, указывающие на расслоение системы на две фазы: раствор полимера в растворителе и раствор растворителя в полимере.

Для нахождения условий расслоения необходимо производную $\partial\Delta\mu_1/\partial\varphi_2$ приравнять нулю:

$$\frac{\partial\Delta\mu_1}{\partial\varphi_2} = RT \left[-\frac{1}{1-\varphi_2} + \left(1 - \frac{1}{P} \right) + 2\chi_1\varphi_2 \right] = 0. \quad (4.59)$$

Решение уравнения (4.59) относительно φ_2 дает значение объемной доли полимера, в каждой из возникших фаз:

$$\varphi_2 = \frac{2\chi_1\bar{P} - (\bar{P}-1) \pm \sqrt{[2\chi_1\bar{P} - (\bar{P}-1)]^2 - 8\chi_1\bar{P}}}{4\chi_1\bar{P}}. \quad (4.60)$$

Поскольку в критической точке (в начальный момент расслоения) состав фаз одинаков, что возможно только при условии равенства нулю подкоренного выражения в числителе последнего уравнения, то критические значения χ_1 и φ_2 будут соответственно равны:

$$\chi_1^{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{\bar{P}}} \right)^2;$$

$$\varphi_2^{\text{кр}} = \frac{1}{1 \pm \sqrt{\bar{P}}}.$$

Здесь $\varphi_2^{\text{кр}} = (1 - \sqrt{P})^{-1}$ физического смысла не имеет, поэтому окончательно можно записать:

$$\chi_1^{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{P}} \right)^2; \quad (4.61)$$

$$\varphi_2^{\text{кр}} = \frac{1}{1 + \sqrt{P}}. \quad (4.62)$$

Из уравнений (4.61) и (4.62) следуют два существенных вывода: 1) линейный полимер с бесконечно большой молекулярной массой принципиально нерастворим и 2) жидкость, характеризующаяся по отношению к данному полимеру параметром взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_1 \leq 0,5$, будет растворителем по отношению к любой его фракции с конечным значением P . Расчеты по уравнению (4.61) показывают, что при уменьшении P от бесконечности до 100 критическое значение χ_1 возрастает от 0,5 до 0,605, и, следовательно, можно полагать, что растворителями неполярных полимеров являются жидкости с $\chi_1 \leq 0,6$.

Принято считать, что $\chi_s = 0,3 + 0,4$, поэтому условие растворимости полимера в жидкости запишется в виде следующих неравенств

$$|\delta_1 - \delta_2|_{\text{кр}} \leq \sqrt{\frac{0,25RT}{V_1}} \quad \text{для } P \leq 100; \quad (4.63)$$

$$|\delta_1 - \delta_2|_{\text{кр}} \leq \sqrt{\frac{0,16RT}{V_1}} \quad \text{для } P \leq 10000. \quad (4.64)$$

При 298 К и мольном объеме растворителя (50...300) 10^{-6} м³/моль зависимость $|\delta_1 - \delta_2|_{\text{кр}}$ от V_1 и P выражается кривыми, показанными

на рис. 4.11. Видно, что критическая величина $\Delta\delta$ гораздо быстрее убывает с ростом мольного объема растворителя, чем с увеличением P .

Понятно, что достоверность прогноза при использовании неравенств (4.63) и (4.64) зависит от точности, с которой известны параметры растворимости полимера и жидкости.

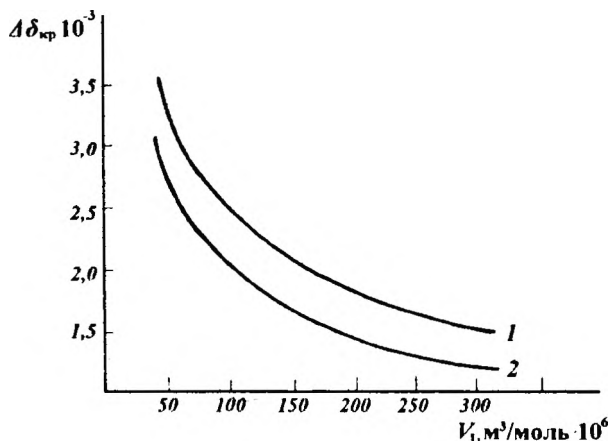


Рис.4.11. Зависимость критической разности параметров растворимости полимера от ее молярного объема:

1 — расчет по неравенству (4.63) при $P = 100$;

2 — расчет по неравенству (4.64) при $P = 10000$

Как показывает анализ литературных данных, средняя ошибка расчета параметра растворимости жидкости по аддитивной схеме составляет $(\pm 0,6) 10^3$, а полимера $(\pm 0,4) 10^3$ (Дж/м³)^{0,5}. Поэтому при использовании этих значений δ_1 и δ_2 ошибка в оценке $\Delta\delta$ может достигать $1 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{0,5}, т.е. быть сопоставимой с величиной $\Delta\delta_{кр}$.

Поэтому при расчетах предпочтительно использовать экспериментально определенные значения δ_1 (см. табл. 4.1) и δ_2 (см. табл. 4.3).

Следует также иметь в виду, что в общем случае χ_1 зависит от концентрации полимера в растворе в соответствии с уравнением:

$$\chi_1 = \chi_1^0 + k_1c + k_2c^2 \dots,$$

формально означающим ухудшение “качества” растворителя по мере концентрирования раствора полимера*.

*В рамках теории Флори–Хаггинса хорошими называются растворители с $\chi_1 < 0,5$, плохими с $\chi_1 > 0,5$ и идеальными с $\chi_1 = 0,5$. Наиболее наглядно различие между ними проявляется на зависимости приведенного осмотического давления разбавленного раствора полимера от его концентрации (см. раздел 5.2.1).

4.3.2. Кинетика растворения жидкостей в полимерах

Рассмотрим, как развиваются во времени переход от первой системы ко второй (см. рис. 4.10, *а* и *б*) и поглощение полимером жидкости. Физическая сущность этих явлений, как следует из изложенного выше, состоит в том, что одновременно протекают два процесса: диффузия малых молекул в фазу полимера и перестройка структуры последней в результате развития либо только высокоэластической деформации (набухание эластомеров), либо высокоэластической деформации и других релаксационных и фазовых переходов (набухание стеклообразных и частично кристаллических полимеров). Поэтому в зависимости от того, какой из этих процессов окажется более медленным, набухание полимера в жидкости или паре в кинетическом смысле может быть или диффузионным и подчиняться законам Фика, или релаксационным и не подчиняться этим законам (так называемая *аномальная* или "*нефиковская*" диффузия жидкостей и паров в полимерах).

Однако даже в том случае, когда проникновение малых молекул в фазу полимера подчиняется законам Фика, оно имеет своеобразие, заключающееся в том, что в силу зависимости структуры полимера от количества сорбированной жидкости (пара) коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества не является константой и, как правило, возрастает с ростом степени набухания.

Фиковская диффузия

Представим, что лист или пленка бесконечно большой площади, имеющий толщину ℓ , помещен в жидкость (рис. 4.12). В этом случае диффузия малых молекул в полимер будет проходить только в направлении оси X от наружных плоскостей A и A' к плоскости симметрии O . Распределение концентрации молекул диффузанта по различным слоям листа будет описываться некими кривыми, меняющимися по времени таким образом, что при $t \rightarrow \infty$ в каждом микрообъеме листа будет достигнута предельная (равновесная) концентрация молекул жидкости.

Изменение концентрации диффузанта в элементарном объеме листа, равном Sdx , где S — площадь листа, а dx — толщина элементарного слоя, описывается уравнением:

$$\frac{dc}{dx} = -D \frac{d^2c}{dx^2},$$

которое является выражением второго закона Фика для однонаправленной диффузии.

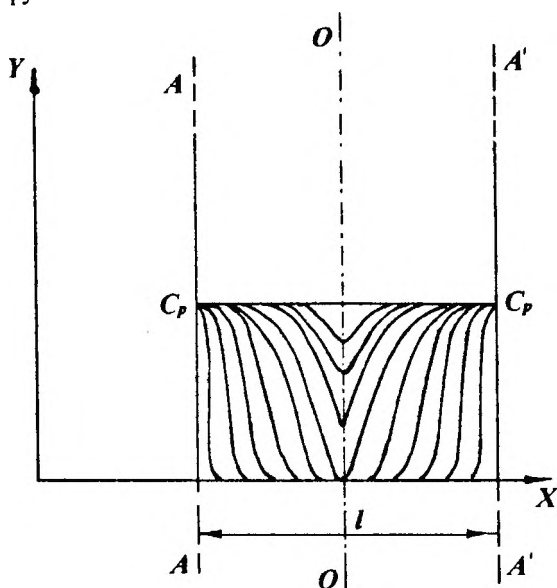


Рис. 4.12. Схема диффузии жидкости в бесконечный лист толщиной ℓ

Если принять, что коэффициент диффузии D постоянен, концентрация диффузанта в поверхностных слоях листа A и A' мгновенно достигает равновесного значения, а во всех слоях в начальный момент времени ($t = 0$) она равна нулю, то решение диффузионной задачи в виде зависимости отношения количества вещества, поглощенного листом в момент времени t (M_t), к количеству вещества, поглощенному при достижении равновесия (M_∞), от параметров системы будет иметь следующий вид:

для больших времен сорбции

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4\ell^2\right]; \quad (4.65)$$

для малых времен сорбции

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{\ell^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(1 - \frac{1}{\pi^{1/2}} \right)^{2\sqrt{Dt}} \int_0^{\frac{n\ell}{2\sqrt{Dt}}} \exp\left(-\frac{\ell^2}{16Dt}\right) d\ell \right]. \quad (4.66)$$

Допустим далее, что в пределах ошибок эксперимента зависимость M_t/M_∞ от t можно описать, используя только первое слагаемое ($n=0$) из стоящих под знаком суммы, получим:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-D\pi^2 t / 4\ell^2\right]; \quad (4.67)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi\ell^2}} \sqrt{t}. \quad (4.68)$$

В соответствии с уравнениями (4.67) и (4.68) экспериментальные данные должны ложиться на прямые в координатах $\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) - t$ и $\frac{M_t}{M_\infty} - \sqrt{t}$, причем отношение угла наклона прямой, отвечающей уравнению (4.67), к квадрату угла наклона прямой, отвечающей уравнению (4.68), должно быть равно 1,935.

Следует иметь в виду, что если для достижения равновесной растворимости жидкости в поверхностных слоях A и A' требуется какое-то конечное время, кинетическая кривая сорбции будет подчиняться уравнениям (4.67) и (4.68), начиная только с некоторого времени, и поэтому прямые в указанных выше координатах будут пересекать ось ординат не в точках $\ln \frac{8}{\pi^2}$ и 0 соответственно, а несколько ниже.

Из уравнения (4.68) также следует, что при представлении экспериментальных данных в координатах $M_t/M_\infty - \sqrt{t} \cdot 1^{-1}$ угол наклона прямой не должен зависеть от толщины исходного образца.

Уравнения (4.67) и (4.68) пригодны для описания кинетики сорбции не только жидкостей, но и их паров и термодинамически активного по отношению к полимеру компонента из его раствора в не-

активном. Причем в обоих этих случаях условием стационарности процесса является постоянство концентрации сорбируемого компонента в поверхностных слоях (A , A') образца полимера.

В случае полимерного тела, имеющего форму цилиндра бесконечной длины (нитей), решение диффузионной задачи для малых времен процесса при тех же граничных условиях, что и в случае бесконечно плоского листа (пленки), имеет вид:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{a^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{3/2} + \dots,$$

где a — радиус цилиндра.

Как уже отмечалось выше, коэффициент диффузии малых молекул в фазу полимера, как правило, возрастает с увеличением степени их сорбции. Однако формально это не нарушает характера взаимосвязи M_t/M_∞ и \sqrt{t} , хотя чем более резко выражена зависимость D от M_t , тем при меньших значениях \sqrt{t} начинают наблюдаться отклонения экспериментальных точек от прямой, описываемой уравнением (4.68). В этой связи коэффициент диффузии, рассчитываемый с использованием данного уравнения, рассматривают обычно как средний и обозначают \bar{D} .

Растворение органических жидкостей в полимерах характеризуется коэффициентами диффузии (10^{-8} – 10^{-7} см²с⁻¹), которые возрастают с увеличением температуры в соответствии с уравнением

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \exp(-E_D / RT),$$

где E_D — энергия активации диффузии (равная нескольким десяткам килоджоулей).

В первом приближении можно также считать, что в ряду жидкостей, значительно отличающихся друг от друга по параметру растворимости, \bar{D} возрастает параллельно уменьшению разности между δ полимера и жидкости, а в ряду жидкостей с близкой полярностью — параллельно уменьшению вязкости жидкости. Отмечена также корреляция с поляризуемостью и полярностью диффузанта.

Для описания кинетики набухания полимеров, помимо уравнений (4.67) и (4.68), довольно часто используются эмпирические соотношения, наиболее удачным из которых следует, по-видимому, считать уравнение Думанского (1947 г.):

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \exp(-k t^\alpha), \quad (4.69)$$

где Q_t и Q_∞ — степени набухания полимера, соответствующие времени t и состоянию равновесия, k и α — некоторые константы, и уравнение:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \left[1 - \exp\left(\frac{4}{3} k' \frac{S_0}{m} t\right) \right]^{3/4}, \quad (4.70)$$

где k' — константа, а S_0 и m — площадь поверхности и масса исходного образца, полученное М.И. Мазелем и П.Н. Ермоленко (1953 г.) в предположении, что скорость диффузии жидкости в полимер (в частности в вулканизат эластомера) пропорциональна разности осмотического давления раствора жидкости в полимере и силы сопротивления, возникающей в результате развития высокоэластической деформации макромолекул, и поверхности образца.

Нефиковская диффузия

Нефиковская диффузия характерна для стеклообразных и кристаллических полимеров, а также для достаточно густых трехмерных сеток. При этом явлении кинетические кривые набухания полимерного тела явно не подчиняются уравнению (4.68), что позволяет сделать заключение о зависимости \bar{D} от времени сорбции.

Применительно к этому случаю второй закон Фика запишется в виде

$$\frac{dc}{dx} = \bar{D}(t) \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (4.71)$$

а решение диффузионной задачи оказывается невозможным без априорного знания вида функции $\bar{D} = f(t)$.

Первоначально для объяснения зависимости \bar{D} от t были выдвинуты три гипотезы. Согласно первой, суть эффекта состоит в том, что равновесная поверхностная концентрация диффузанта достигается не мгновенно, а с некоторой конечной скоростью, но внешне это воспринимается как зависимость \bar{D} от t . Вторая основана на предположении, что значение коэффициента диффузии реально никогда не

достигает истинного равновесного значения при данной концентрации, но асимптотически стремится к нему, когда полимер находится в контакте с диффузантом. И, наконец, третья связывает явление нефиковской диффузии с эффектами деформации полимера в процессе набухания.

Действительно, во многих случаях вещество диффундирует в полимер в виде резкого фронта. Поэтому та часть полимера, в которую проник диффузант, сильно набухает, а остальная не подвергается действию жидкости (пара). Набухшая (внешняя) область полимера оказывает давление на ненабухшую (внутреннюю), стремясь увеличить свой объем, а внутренняя, наоборот, играет роль сдерживающей (сжимающей) силы по отношению к внешней области.

В силу того, что коэффициент диффузии уменьшается при сжатии, по мере протекания диффузии и уменьшения объема ненабухшей области он будет возрастать до значения, соответствующего отсутствию напряжений.

В настоящее время большинство исследователей, занимающихся проблемой нефиковской диффузии в полимерах, считают, что факторами, определяющими зависимость D от t , являются именно напряжения, вызываемые набуханием, и их релаксация.

Возможен вариант, когда фиковская и нефиковская диффузия накладываются друг на друга. В частности, это явление имеет место при набухании эластомеров с различной густотой вулканизационной сетки: с ее увеличением наблюдается тенденция перехода от фиковской диффузии к аномальной.

Математическое наложение двух видов диффузии выражается уравнением:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} - uc \right],$$

где u – массовая скорость набухания, которую связывают со скоростью движения фронта растворителя.

4.3.3. Фазовое равновесие полимер — жидкость

Для фазовых равновесий в полимерных системах характерно наличие разных видов диаграмм состояния полимер — растворитель (рис. 4.13). На этих диаграммах заштрихованная область отвечает со-

стоянию несовместимости компонентов системы, т.е. сосуществованию двух фаз.

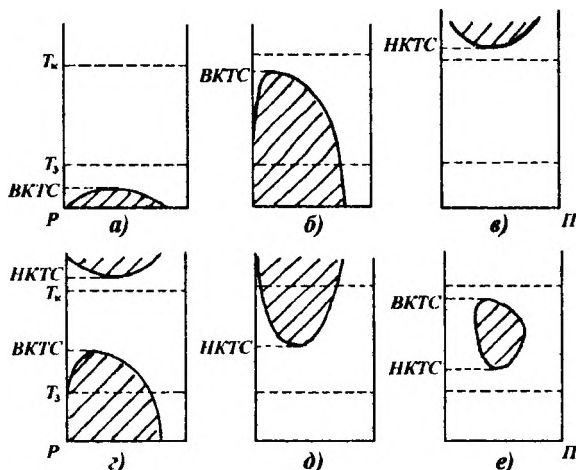


Рис.4.13. Основные виды диаграмм фазового равновесия систем полимер — растворитель (Π — полимер; P — растворитель; T_k — температура кипения растворителя; T_3 — температура замораживания растворителя; $BKTC$ — верхняя критическая температура смешения; $HKTC$ — нижняя критическая температура смешения)

Наиболее часто для волокно- и пленкообразующих полимеров встречается диаграмма, приведенная на рис. 4.14. На ней точка с координатами T_k ; $X_{кр}$ соответствует $BKTC$, точки X'_2 и X''_2 характеризуют состав фаз в области температуры замораживания растворителя. Кривая текучести 2 показывает температурную границу перехода фазы, богатой полимером, из твердого (стеклообразного или кристаллического состояния) в жидкое (текущее). С учетом этой особенности системы следует иметь в виду, что при температуре T_1 разбавленный раствор полимера в растворителе находится в равновесии с жидким раствором растворителя в полимере, а при температуре T_2 — в равновесии с твердым раствором растворителя в полимере.

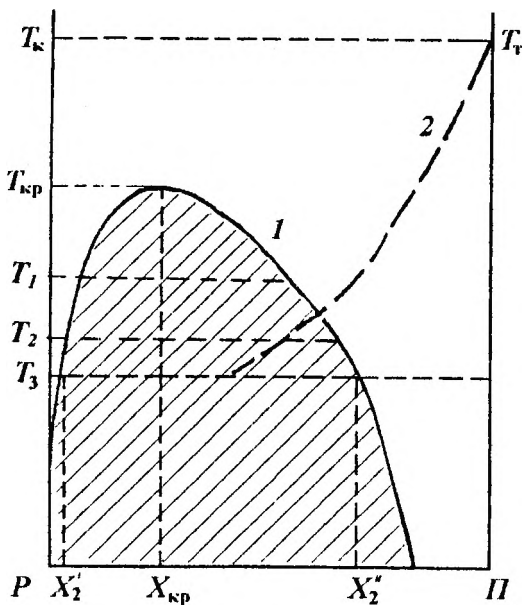


Рис. 4.14. Основной вид диаграмм фазового равновесия системы полимер — растворитель (1) и кривой текучести (2)

В некоторых случаях совместимость наблюдается только выше нормальной температуры кипения растворителя. Многие жесткоцепные полимеры не удается перевести в раствор именно по указанной причине.

В связи с тем, что подобрать индивидуальный растворитель для полимера иногда не удается, приходится использовать смеси низкомолекулярных веществ.

Диаграмму состояния трехкомпонентной системы при постоянной температуре выражают равносторонним треугольником (рис. 4.15), вершины которого соответствуют 100 % содержанию компонентов A , B и C . Точки a , b , c , лежащие на сторонах треугольника, отвечают составам двойных смесей $A-B$, $B-C$ и $A-C$. Состав трехкомпонентной системы выражается точкой внутри треугольника, например, точкой O . Отрезки Oa , Ob и Oc , параллельные сторонам треугольника, соответствуют долям компонентов A , B и C . Их сумма равна стороне треугольника.

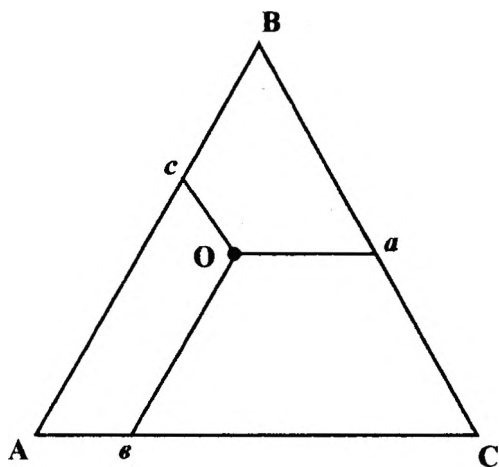


Рис. 4.15. Диаграмма состояния трехкомпонентного раствора при постоянной температуре

Для построения диаграммы точную навеску полимера растворяют в определенном количестве хорошего растворителя и к прозрачному раствору постепенно добавляют плохой для этого полимера растворитель до появления устойчивого помутнения. Зная количества всех трех компонентов в образовавшейся смеси, откладывают их доли на одной из сторон треугольника и через эти точки проводят линии, параллельные его сторонам. Точка их пересечения отвечает составу трехкомпонентного раствора.

Таким путем Бренстедом впервые были получены диаграммы состояния систем полимер — жидкость I — жидкость II. На рис. 4.16 представлены диаграммы состояния тройных систем на основе полистирола. Сплошная линия отделяет область гомогенных растворов от гетерогенной области. Ноды соединяют точки, отвечающие составам двух сосуществующих слоев, один из которых представляет собой бинарную смесь жидкостей. Размер области неограниченного смешения зависит от природы компонентов. Так, если взяты две жидкости, в одной из которых полимер набухает неограниченно, а в другой ограниченно, то область неограниченного смешения велика (рис. 4.16, а). Если в одной жидкости полимер набухает неограниченно, а с другой совсем не взаимодействует, то область неограниченного смешения мала. Эта область еще меньше, если в одной жидкости полимер набухает ограниченно, а с другой совсем не взаимодействует (рис. 4.16, б).

Для трехкомпонентных систем характерен также случай расслаивания (представленный на рис. 4.16, в): полимер в обеих жидкостях набухает ограниченно. Но существует область составов, в которой наблюдается неограниченное смешение трех компонентов. Такие

смеси часто используются на практике. Например, нитрат целлюлозы, содержащий 10–12 % азота, ограниченно набухает в этиловом спирте и этиловом эфире. Смесь же этих жидкостей, взятых в определенном соотношении, неограниченно растворяет нитрат целлюлозы, что и используется для получения коллодия.

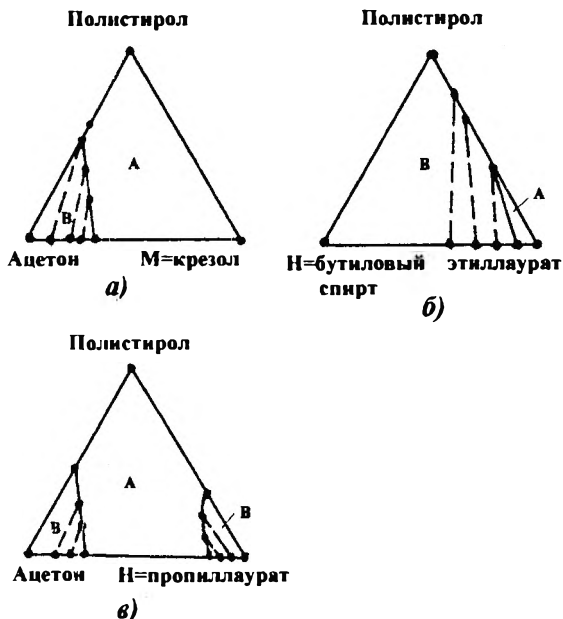


Рис. 4.16. Диаграмма состояния растворов полистирола (А — область неограниченного смешения; В — область ограниченного смешения)

Следует указать, что для большинства систем аморфный (частично кристаллический) полимер — жидкость характерно наличие верхней критической температуры смешения (ВКТС).

Однако имеются и системы с нижней критической температурой смешения (НКТС) или как с той, так и с другой. Примеры подобных систем приведены в табл. 4.6.

Для систем, характеризующихся наличием ВКТС, перевод полимера в раствор может быть осуществлен тремя способами (рис. 4.17).

Таблица 4.6

Критические температуры смешения некоторых полимеров
и жидкостей

Полимер	Молеку- лярная масса	Раствори- тель	НКТС, °C	ВКТС, °C
Полиэтилен	$\sim 10^6$	н-Гексан Циклогексан	127 163	— —
Полипропилен	$(1,6-2,0) \cdot 10^4$ $(1,2-2,0) \cdot 10^6$	н-Пентан н-Пентан	152 105	202 204
Поливиниловый спирт (2,3 % аце- татных групп)	$4,6 \cdot 10^4$ $8,4 \cdot 10^4$	Вода Вода	242 231	— —
Ацетат целлюлозы (54,7 % ацетиль- ных групп)	$5,4 \cdot 10^4$	Ацетон	162	—

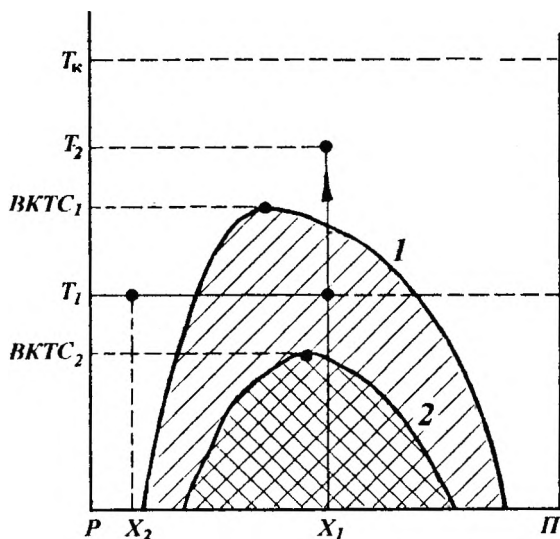


Рис. 4.17. Диаграмма возможных процессов перевода полимера в раствор:

1 — первоначальная кривая фазового равновесия;

2 — кривая фазового равновесия после изменения состава растворителя

Первым возможным способом растворения является такое изменение концентрации системы полимер - растворитель при постоянной температуре, чтобы точка, отвечающая ее новому составу, оказалась левее области несовместимости (процесс от точки x_1T_1 до точки x_2T_1). Однако при этом способе растворение протекает весьма медленно и концентрация раствора более низкая, чем это необходимо для переработки.

Вторым возможным способом является повышение температуры выше кривой фазового равновесия. Это соответствует протеканию процесса от точки x_1T_1 до точки x_1T_2 . Для увеличения скорости процесса растворения требуется поднять температуру как можно ближе к температуре кипения растворителя T_K .

Третьим возможным способом является изменение состава растворителя (переход от кривой 1 к кривой 2 на рис. 4.17).

4.3.4. Кинетика растворения полимеров в жидкостях

Процесс растворения полимера как таковой начинается в тот момент, когда система “б” начинает переходить в систему “в” (см. рис. 4.10, б и в).

В принципе возможны два механизма перехода макромолекул из набухшего поверхностного слоя в фазу чистой жидкости: постепенный (посегментальный) отрыв их от поверхности раздела фаз и непрерывное разбавление геля за счет диффузии молекул растворителя. Однако подвижность (коэффициент диффузии) макромолекул и молекул низкомолекулярной жидкости различаются очень сильно, поэтому считается, что полимер растворяется исключительно по второму механизму.

В этом случае скорость растворения полимера, равная количеству полимерного вещества dm , перешедшего за единицу времени dt через единицу поверхности раздела твердый полимер — набухший гель в раствор, определяется по формуле:

$$\frac{dm}{dt} = \left(\frac{D}{\delta} \right) \varphi_S, \quad (4.72)$$

где D — суммарный средний коэффициент диффузии, равный произведению среднего коэффициента диффузии растворителя

$$\bar{D}_S = \frac{1}{\Delta c} \int_{c_2}^{c_1} D(c) dc$$

на объемную долю полимера в набухшем поверх-

ностном слое; φ_S — объемная доля растворителя в растворе; δ — толщина набухшего поверхностного слоя.

Из уравнения (4.72) следует, что скорость растворения полимера тем выше, чем больше коэффициент диффузии растворителя, меньше толщина поверхностного набухшего слоя и концентрация полимера в растворе, контактирующем с ним.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В чем заключается принципиальная особенность процесса растворения полимеров?
2. Как зависят энтальпийная и энтропийная составляющие процесса растворения полимера в жидкости от молекулярных характеристик полимера и состава системы?
3. Как влияют кристалличность полимера и неаддитивность изменения объема системы при смешении на величину $\Delta G_{см}$?
4. Расскажите, как можно предсказать растворимость полимера с помощью параметров растворимости полимера и жидкости и теории Флори–Хаггинса.
5. Чем различаются фиковская и нефиковская диффузия жидкостей в полимеры?
6. Назовите возможные варианты фазовых диаграмм для бинарных систем полимер – жидкость.
7. Какие возможны варианты фазовых диаграмм для тройных систем полимер – смесь двух жидкостей?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 548 с.
2. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М., 1981. 220 с.
3. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. М., 1978.
4. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

5.1. Реологические свойства растворов полимеров

Перевод полимеров в текучее состояние путем растворения их в низкомолекулярных жидкостях является широко используемым технологическим приемом, который позволяет применять полимеры в самых разнообразных технических целях. При этом важнейшим показателем такой бинарной системы полимер — жидкость (в данном случае полидисперсный полимер можно рассматривать как один компонент, свойства которого зависят от средней молекулярной массы макромолекул и характера молекулярно-массового распределения) оказывается ее вязкость, определяющая в конечном счете уровень энергетических затрат на транспортирование и переработку растворов и качество получаемых из них изделий.

Очевидно, что реологические свойства, т.е. поведение при течении, такой бикомпонентной системы должны зависеть как от свойств дисперсионной среды (растворителя), так и от характеристик растворяемого полимера и его концентрации в растворе. Причем последний параметр имеет принципиально важное значение, так как определяет тип структурной организации, а следовательно, и реологическое поведение раствора полимера.

Действительно, если концентрация полимера в жидкости столь мала, что макромолекулы не контактируют друг с другом, раствор можно рассматривать как некоторую непрерывную среду, имеющую определенную структуру, в которой диспергированы очень мелкие частицы второго компонента. Естественно, присутствие последних скажется на текучести жидкости, но их влияние закономерно рассматривать как некоторый возмущающий фактор, не затрагивающий, однако, общего характера движения слоев жидкости при течении. Совсем иная картина должна наблюдаться в том случае, когда макромолекулы взаимодействуют друг с другом и образуют некоторую собственную структуру, наличие которой приводит уже к принципиальным изменениям в поведении системы при необратимой деформации (*течении*). В другом крайнем случае, т.е. в случае очень концентрированного раствора полимера, можно говорить уже о том, что исходная структура полимера искажена присутствием молекул растворителя и,

естественно, закономерности течения такой системы должны в еще большей степени отличаться от закономерностей течения низкомолекулярной жидкости и разбавленных растворов.

В связи со сказанным при анализе реологических свойств растворов полимеров целесообразно воспользоваться последовательностью: чистая жидкость \rightarrow разбавленный раствор \rightarrow концентрированный раствор.

5.1.1. Вязкость чистых жидкостей и ее измерение

Вязкой называется жидкость, в которой имеются силы притяжения между соседними элементами. Любое перемещение одной частицы жидкости относительно другой тормозится этими силами притяжения. Очевидно, что все жидкости должны быть вязкими, так как наличие сил притяжения является предпосылкой для существования жидкого состояния. Реальные газы также являются вязкими, но их вязкость значительно меньше вязкости жидкости.

При теоретическом рассмотрении вязкости жидкость представляется в виде бесструктурной непрерывной среды. Рассмотрим два примыкающих объемных элемента такой среды (рис. 5.1). Если эти два элемента находятся в покое относительно друг друга, суммарная сила между ними должна быть равна нулю; если это не соблюдается, элементы будут двигаться под действием силы. Однако если один из элементов перемещается относительно другого под действием внешней силы, между ними возникают силы, которые препятствуют такому перемещению, стараясь вернуть элементы в их положение равновесия. Эта препятствующая сила называется силой трения.

Предположим, один из объемных элементов (см. рис. 5.1) движется со скоростью du относительно второго элемента. Можно ожидать, что сила трения будет пропорциональна относительной скорости du и площади контакта dA между соседними элементами объема и обратно пропорциональна расстоянию dx между центрами элементов. Константа пропорциональности, связывающая силу и эти переменные, называется *коэффициентом вязкости* или *вязкостью* η . Обозначим силу трения через F_f , тогда

$$dF_f = \eta \left(\frac{du}{dx} \right) dA. \quad (5.1)$$

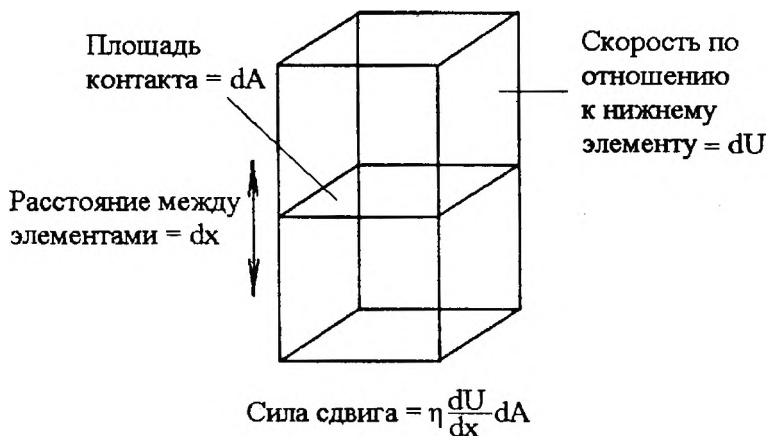


Рис. 5.1. Определение коэффициента вязкости η
 (dA — площадь контакта, dx — расстояние между элементами, du — скорость верхнего элемента по отношению к нижнему элементу)

Если жидкость находится в движении, одним из результатов действия вязкой силы является предотвращение всякого резкого изменения скорости с расстоянием. Согласно уравнению (5.1), чем больше du/dx , тем больше сила, стремящаяся уменьшить этот градиент. Из данного факта вытекают два важных следствия.

1. Когда жидкость перемещается вдоль трубки, стенки трубки являются по определению неподвижными. Поскольку силы притяжения существуют между материалом стенки и жидкостью, элементы объема, которые непосредственно соприкасаются со стенками, могут иметь только очень маленькую скорость; элементы, слегка удаленные от них, могут иметь немного большую скорость и т.д. Поэтому в трубке повсюду имеются градиенты скорости. Максимальная скорость должна быть в центре трубки.

2. Если рассматривать движение твердой частицы в неподвижной жидкости, будет наблюдаться та же ситуация. Элементы жидкости, непосредственно соприкасающиеся с частицей, будут двигаться почти с той же скоростью, что и сама частица; элементы, немного удаленные от частицы, будут двигаться с несколько меньшей скоростью

и т.д. Жидкость должна находиться в движении вплоть до значительного расстояния от частицы, и общая сила трения будет снова включать главным образом трение между примыкающими элементами жидкости. Поэтому сопротивление движению не зависит от материала, из которого сделана частица, а зависит только от вязкости жидкости.

Коэффициент вязкости, вычисленный по уравнению (5.1), определяется как константа пропорциональности и, таким образом, не зависит от действительной скорости потока. Однако это положение не всегда верно. Для некоторых жидкостей само явление течения приводит к ориентации образующих жидкость молекул, что в свою очередь изменяет тормозящую силу между соседними элементами. Можно ожидать, что этот эффект ориентации особенно сильно проявляется в жидкости, содержащей очень асимметричные или легкодеформируемые молекулы при высоких градиентах скорости. Такие жидкости называются *неньютоновскими*; если же поток жидкости может быть описан вязкостью, не зависящей от градиента скорости, такая жидкость называется *ньютоновской*.

Когда жидкость медленно течет по трубе без препятствий, наблюдаются *струйные* картины потока, и такое течение называется *ламинарным*. При достаточно высоких скоростях или вблизи препятствий картина потока нарушается: могут появиться вихри, и вообще большие массы жидкости будут двигаться как одно целое, обладая при этом как скоростью в направлении потока, так и вращательной скоростью; такое возмущенное течение называется *турбулентным*. В цилиндрических трубках переход от ламинарного течения к турбулентному происходит, когда число Рейнольдса (безразмерная величина, равная $2\rho au/\eta$, где ρ , u и η — плотность, средняя скорость и вязкость жидкости, текущей через капилляр радиуса a) превышает 2200.

Согласно закону Пуазейля, в случае ламинарного течения жидкости в однородном капилляре радиуса a и длиной ℓ объемная скорость течения жидкости, см³/с, ее вязкость и приложенное давление P взаимосвязаны следующим образом:

$$u = \frac{\pi P a^4}{8\eta \ell}. \quad (5.2)$$

Уравнение (5.2) является основой для одного из наиболее распространенных методов определения вязкости жидкости с использованием капиллярного вискозиметра. В этом случае измеряемой величиной является время t , за которое данный объем жидкости проходит через капилляр под действием собственного веса. Фиксируется начальный h_1 и конечный h_2 уровни жидкости. Скорость течения жидкости изменяется, когда уровень жидкости h опускается от h_1 к h_2 , и P падает соответственно от ρgh_1 до ρgh_2 (здесь g — ускорение силы тяжести, а ρ — плотность жидкости).

Объем жидкости dV , протекающий через капилляр за время dt в тот момент времени, когда жидкость находится на уровне h_1 , будет равен по уравнению (5.2) $dV = udt$. Общее время, необходимое для понижения уровня жидкости от h_1 до h_2 :

$$t = \int_{h_1}^{h_2} \frac{dV}{u} = \frac{8\eta l}{\pi g \rho d^4} \int_{h_1}^{h_2} \frac{dV}{h}. \quad (5.3)$$

Интеграл в правой части уравнения (5.3) является константой вискозиметра, как и все другие параметры, кроме η и ρ , т.е.

$$t = k \frac{\eta}{\rho}. \quad (5.4)$$

Произведение $t\rho$ служит, очевидно, мерой вязкости, причем произведение констант, обозначенное k , определяется измерением времени истечения жидкости с известными η и ρ в том же самом вискозиметре (нужно заметить, что изменение только одного времени истечения дает величину η/ρ , которая называется *кинематической вязкостью*).

При таком определении игнорируется тот факт, что жидкость, вытекающая из капилляра, имеет большую кинетическую энергию, чем жидкость, входящая в него. Поэтому эффективная разность давлений, движущая жидкость через капилляр, в действительности меньше, чем ρgh , так как часть этой разности приходится на ускорение жидкости. Поправка, учитывающая это различие, должна быть введена для вискозиметров с малыми временами истечения жидкости. Обычно считает-

ся, что если время истечения превышает 80–100 с, кинетической поправкой можно пренебречь.

Другой метод измерения вязкости жидкостей, так называемый метод “падающего шарика”, основан на законе Стокса, согласно которому коэффициент трения сферы f при ее движении в жидкости:

$$f = 6\pi\eta R, \quad (5.5)$$

где R – радиус сферы.

Однако при падении шарика в жидкости с постоянной скоростью должно выполняться условие:

$$u = F/f, \quad (5.6)$$

где F — сила, вызывающая движение шарика и равная разности между силой тяжести $\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{\text{ш}} g$ и выталкивающей силой $\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{\text{ж}}$.

Если шарик за время t проходит в жидкости путь ℓ , то $u = \ell/t$. Учитывая уравнения (5.5) и (5.6), получим:

$$\eta = \frac{2}{9} R^2 \frac{t}{\ell} (\rho_{\text{ш}} g - \rho_{\text{ж}} g) = \frac{2}{9} R^2 \frac{t}{\ell} \rho_{\text{ж}} \left(g \frac{\rho_{\text{ш}}}{\rho_{\text{ж}}} - 1 \right), \quad (5.7)$$

где $\rho_{\text{ш}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности шарика и жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Для измерения вязкости жидкостей широко используют также ротационный вискозиметр Куэтта, состоящий из двух concentрических цилиндров, один из которых вращается, а другой закреплен неподвижно. Линии тока жидкости являются круговыми, причем скорость $u = 0$ на поверхности закрепленного цилиндра и имеет максимальную величину на поверхности вращающегося. Вязкость жидкости линейно связана с вращающим моментом, действующим на подвижный цилиндр при данной скорости вращения.

5.1.2. Вязкость суспензий

Когда в жидкости суспендированы твердые частицы, намного большие, чем молекулы растворителя, но все же гораздо меньшие, чем размеры экспериментальной аппаратуры (такой, как капиллярные трубки), микроскопическая вязкость остается постоянной, т.е. вяз-

кость растворителя по-прежнему регулирует силы трения между смежными элементами объема.

Однако если такой суспензии дать возможность протекать через капилляр или использовать любой другой из макроскопических методов измерения вязкости, наблюдаются изменения в искомых величинах. Это происходит вследствие того, что суспендированная частица, значительно большая, чем молекула растворителя, проходит через большее число линий потока и поэтому должна искажать его картину. Эффект, производимый сферической частицей, был впервые рассчитан А. Эйнштейном в 1906 г.

Для любого числа суспендированных частиц, достаточно удаленных друг от друга, чтобы исключалось взаимное влияние нарушений линий потока, вызываемых каждой индивидуальной частицей, этот эффект выражается уравнением:

$$\eta' = \eta(1 + 2,5\varphi), \quad (5.8)$$

где η' — макроскопическая вязкость суспензии; η — вязкость растворителя; φ — отношение объема всех частиц дисперсной фазы к общему объему системы.

Распространение выводов Эйнштейна на асимметричные частицы приводит к результату, что вязкость зависит от ориентации частиц, если таковая отчетливо проявляется в процессе течения. Если же градиент скорости мал, этой ориентацией можно пренебречь, и тогда, как показал Р. Симха (1940 г.), для частиц, являющихся эллипсоидами вращения, справедливо уравнение

$$\eta' = \eta(1 + \nu\varphi), \quad (5.9)$$

причем для вытянутого (стержнеобразного) эллипсоида

$$\nu = \frac{J^2}{15(\ell n 2J - 3/2)},$$

для сплюснутых (дискообразных) эллипсоидов

$$\nu = \frac{16}{15} \frac{J}{\arctg J},$$

где J — отношение полуосей эллипсоида a/b .

5.1.3. Разбавленные растворы полимеров

Разбавленными растворами считаются такие, в которых взаимодействие между молекулами растворенного вещества отсутствует. В практике исследования растворов полимеров этого состояния добиваются, как правило, не путем применения растворов с исчезающе малой концентрацией полимера, а экстраполяцией данных, полученных при нескольких конечных концентрациях, к концентрации, равной нулю. При этом используют не абсолютные значения вязкости, а относительные, которые получают следующим образом.

При использовании капиллярного вискозиметра вязкость истекающей жидкости определяют из уравнения (5.4):

$$\eta = t\rho / k.$$

Если растворитель с вязкостью η_0 и раствор с вязкостью η вытекают из одного и того же вискозиметра, *относительная* вязкость

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0};$$

для очень разбавленного раствора ($\rho = \rho_0$)

$$\eta/\eta_0 = t/t_0.$$

Прирост вязкости или *удельная* вязкость:

$$\eta_{уд} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} - 1.$$

Отношение удельной вязкости к концентрации, при которой она определена, т.е. $\eta_{уд}/c$, называется *приведенной* вязкостью $\eta_{прив}$.

Если раствор столь разбавлен, что макромолекулы не только не соприкасаются, но и не пересекают траектории друг друга при течении раствора в капилляре, то $\eta_{прив}$ была бы постоянной величиной, как это следует из уравнений (5.8) и (5.9).

В большинстве случаев приведенная вязкость подчиняется уравнению типа:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = a + bc, \quad (5.10)$$

и, следовательно, только $\lim(\eta_{\text{уд}}/c)_{c \rightarrow 0}$ является величиной, независимой от концентрации. Она называется *характеристической вязкостью* $[\eta]$.

В зависимости от жесткости цепи макромолекула может принимать в растворе различную форму: от жесткого стержня до клубка. Причем в последнем случае существенное влияние на макровязкость системы должна оказывать степень свободы молекул растворителя, находящихся внутри свернутой макромолекулы. Если эти молекулы перемещаются со скоростью клубка, макромолекулу можно рассматривать как твердую частицу и применить к раствору уравнение (5.8) и (5.9). Если же растворитель внутри клубка является свободным и передвигается с собственной скоростью, т.е. полимерная молекула “свободно проницаема”, то сходство с твердой суспендированной частицей мало и упомянутые уравнения неприменимы.

По современным представлениям при любой гибкости цепи макромолекулярный клубок имеет практически непроницаемое ядро и рыхлую проницаемую периферию. Поэтому для описания его влияния на вязкость растворителя вводится понятие некоторой эффективной гидродинамической сферы радиуса R_e , пропорционального радиусу инерции молекулы R_G :

$$R_e = \xi R_G ,$$

который, в свою очередь, равен

$$R_G = \alpha \beta \sqrt{M/6M_0} ,$$

где α — коэффициент, отражающий изменение размера клубка при переходе от θ -растворителя* к любому другому; β — эффективная длина сегмента; M — молекулярная масса макромолекулы; M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена.

* θ или идеальным растворителем называется такой, в котором силы притяжения между молекулами жидкости, звеньями полимера и молекулами жидкости и звеньями полимера одинаковы, а размер макромолекулярного клубка равен таковому в аморфном полимере. Для θ -растворителя параметр взаимодействия Флори–Хаггинса χ_1 и параметр “ a ” в уравнении (5.11) равны 0,5.

В соответствии с уравнением (5.8) удельная вязкость раствора шарообразных частиц при бесконечном разбавлении $\eta_{уд} = 2,5\varphi$.

При концентрации полимера C , г/см³, объемная доля эффективных гидродинамических сфер

$$\varphi = \frac{4}{3}\pi N_A C \alpha^3 \beta^3 \xi^3 \frac{M^{1/2}}{(6M_0)^{3/2}},$$

а приведенная или, точнее, характеристическая вязкость

$$[\eta] = \frac{10\pi N_A \alpha^3 \beta^3 \xi^3}{3(6M_0)^{3/2}} M^{1/2} = KM^{1/2}.$$

Следовательно, для клубков, обтекаемых растворителем, теория предсказывает пропорциональность характеристической вязкости корню квадратному из молекулярной массы полимера. В действительности показатель степени меняется от 0,6 до 1.

Расхождение теории с опытом объясняется объемным эффектом, т.е. тем, что $\alpha = 1$ только в θ -растворителе. Во всех остальных случаях его можно представить в виде функции $\alpha = K'M^x$ и, следовательно,

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5.11)$$

Для стержнеобразных молекул, которые можно аппроксимировать вытянутым эллипсоидом, $\alpha \sim 1,8$.

Таким образом, в зависимости от жесткости цепи макромолекулы и термодинамического качества растворителя показатель α в уравнении (5.11) может меняться в довольно широких пределах, приводя соответственно к различным значениям характеристической вязкости при одной и той же молекулярной массе.

Характеристическая вязкость может возрастать с температурой и уменьшаться, что прямо связано с температурным коэффициентом термодинамического сродства растворителя к полимеру. Если термодинамическое сродство улучшается при повышении температуры, клубок разбухает больше, и $[\eta]$ с повышением температуры увеличивается. Это характерно для систем с ВКТР. Если же термодинамиче-

ское сродство уменьшается, клубок разбухает меньше, $[\eta]$ с повышением температуры снижается, что наблюдается у систем в НКТР. В системах, обладающих ВКТР и НКТР, клубок сжимается и при повышении, и при понижении температуры, а $[\eta]$ изменяется с температурой экстремально.

В заключение отметим, что уравнение (5.10), отражающее зависимость η разбавленных растворов от концентрации полимера, обычно имеет вид

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + [\eta]^2 k' C, \quad (5.12)$$

где k' — вискозиметрическая константа Хаггинса, отражающая в некоторой степени влияние природы растворителя и степени разветвленности макромолекул.

5.1.4. Вязкость концентрированных растворов полимеров

Как уже отмечалось, в концентрированных растворах макромолекулы взаимодействуют друг с другом, образуя некоторую более или менее развитую и прочную собственную структуру. Понятно, что появление и развитие этих структур происходит постепенно по мере возрастания концентрации полимера в растворе, и говорить о какой-либо реально существующей границе между разбавленным и концентрированным раствором не приходится. Она (эта граница) условна.

В частности, Дж. Ферри предложил называть *концентрированными* такие растворы полимеров, относительная вязкость которых составляет величину, по крайней мере, порядка 100. Нижний предел концентрации полимера в них может колебаться от доли процента для жестких цепей до 10 % для гибких полимеров низкой молекулярной массы; верхним пределом является неразбавленный полимер. Концентрированные растворы условно подразделяются на умеренно концентрированные и высококонцентрированные. Последние включают растворы, объемная доля полимера в которых $\varphi_2 \geq 0,3$.

Поскольку отличительным признаком концентрированных растворов полимеров является образование *флуктуационной сетки* из макромолекул, вполне очевидно, что поведение их при течении должно существенно зависеть от достигаемых при этом градиентов скоростей или напряжений сдвига σ_t , т.е. отношений силы, вызываю-

щей деформацию, к площади поверхности соприкасающихся слоев жидкости, поскольку эти флуктуационные структуры разрушаются в процессе течения тем значительнее, чем выше du/dx и σ_r .

Иными словами, правомерно ожидать, что концентрированные растворы полимеров должны быть, как правило, *неньютоновскими жидкостями*. Если удастся провести реологический эксперимент в очень широком (несколько десятичных порядков) интервале σ_r , то получают характерную для неньютоновских жидкостей зависимость η от σ_r (рис. 5.2), состоящую из трех участков. На первом, реализуемом при очень малых напряжениях сдвига, вязкость максимальна и не зависит от σ_r . Эта вязкость называется *наибольшей ньютоновской вязкостью* $\eta_{\text{нб}}$ и отражает сопротивление необратимой деформации исходной недеформированной структуры раствора. На третьем участке, реализуемом, наоборот, при очень больших напряжениях сдвига, вязкость также постоянна, но минимальна по своему абсолютному значе-

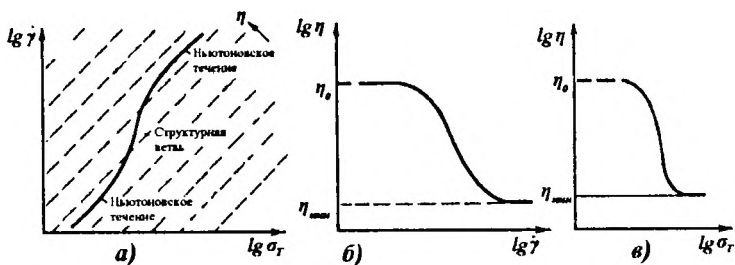


Рис. 5.2. Зависимость вязкости неньютоновской жидкости от напряжения сдвига

нию. Она называется *наименьшей ньютоновской вязкостью* $\eta_{\text{мин}}$ и отражает состояние раствора с предельно деформированной (разрушенной) структурой. Центральный участок кривой, на котором вязкость изменяется от $\eta_{\text{нб}}$ до $\eta_{\text{мин}}$, представляет собой так называемую структурную ветвь, отражающую процесс разрушения флуктуационной сетки раствора под действием возрастающего напряжения сдвига.

Понятно, что в плане выяснения взаимосвязи между составом концентрированного раствора и его структурной организацией осо-

бый интерес представляет определение $\eta_{\text{нб}}$ и выяснение факторов, влияющих на нее.

Что же касается чисто технологических аспектов переработки растворов полимеров, рис. 5.2 иллюстрирует возможность резкого повышения текучести раствора за счет увеличения напряжения сдвига.

Рассмотрим основные факторы, влияющие на наибольшую ньютоновскую вязкость концентрированных растворов полимеров. Очевидно, что таких фактора четыре: концентрация раствора, природа растворителя, молекулярная масса и температура.

Из уравнения (5.12) следует, что даже в случае разбавленных растворов вязкость весьма быстро возрастает с концентрацией. По мере повышения концентрации этот эффект еще более усиливается, и вязкость раствора полимера оказывается пропорциональна φ_2^5 и даже φ_2^{11} и φ_2^{17} . Поэтому уравнение (5.12) неприменимо даже к умеренно концентрированным (10-20 %) растворам полимеров, концентрационная зависимость которых описывается уравнением Мартина:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] \exp(K_m [\eta] C), \quad (5.13)$$

где K_m — постоянная Мартина, зависящая от термодинамического качества растворителя.

В частности, если термодинамическое качество растворителя выражено через параметр взаимодействия Флори–Хаггинса χ_1 , то $1/K_m$ оказывается его линейной функцией χ_1 :

$$1/K_m = 1/K_m^0 - k\chi_1,$$

угол наклона которой тем больше, чем более полярна полимер.

Зависимость логарифма вязкости концентрированных растворов полимеров от логарифма средней степени полимеризации описывается прямыми типа:

$$\lg \eta = a + b \lg P. \quad (5.14)$$

При этом в области, где $\bar{P} < \bar{P}_{\text{кр}}$, параметр b зависит от концентрации полимера в растворе, а в области, где $\bar{P} \geq \bar{P}_{\text{кр}}$, он постоянен и равен 3,4.

Считается, что $\bar{P}_{\text{кр}}$ — это критическая степень полимеризации полимера, при которой в растворе начинает образовываться флукуа-

ционная сетка межмолекулярных зацеплений. $\bar{P}_{кр}$ зависит от концентрации полимера в растворе, тогда как для данного полимера произведение $\bar{P}_{кр}C$ является практически постоянной величиной подчеркивая то обстоятельство, что начало структурообразования в растворе определяются моментом, когда молекулярные клубки начинают перекрываться. Понятно, что чем жестче макромолекула полимера, тем меньше абсолютное значение этого произведения. Действительно, для растворов гибкоцепного полиизобутилена оно равно 180, а для растворов поливинилового спирта только 80.

При обсуждении влияния термодинамического качества растворителя на значение характеристической вязкости растворов полимеров было отмечено, что улучшение качества растворителя всегда приводит к росту $[\eta]$, а ухудшение — к уменьшению $[\eta]$, поскольку $[\eta]$ однозначно связана с размером клубка макромолекулы в растворе.

При переходе к концентрированным растворам полимеров, в которых клубки взаимодействуют друг с другом, такая однозначная трактовка влияния качества растворителя на вязкость раствора исключается.

Дело в том, что при наличии контактов между клубками изменение качества растворителя влияет сразу на два параметра: размер клубка и прочность флуктуационной сетки, имеющейся в растворе. Поэтому, например, с ухудшением качества растворителя вязкость должна уменьшаться в результате сжатия клубка и в то же время возрастать в результате упрочнения флуктуационной сетки, так как прочность контактов между десольватированными клубками больше, чем между сольватированными.

В зависимости от того, какой из этих эффектов преобладает, вязкость раствора с ухудшением качества растворителя может уменьшаться, расти или оставаться постоянной. Чем меньше гибкость макромолекулы, тем в большей степени будет проявляться эффект упрочнения сетки и тем больше вероятность роста вязкости концентрированного раствора с ухудшением качества растворителя. Для умеренно жестких и жесткоцепных полимеров вязкость концентрированных растворов в “плохих” растворителях всегда больше, чем в “хороших”, и это различие может достигать 2–4 десятичных порядков.

Абсолютные значения наибольшей ньютоновской вязкости растворов полимеров с повышением температуры уменьшаются, т.е. наблюдается та же картина, что и у низкомолекулярных жидкостей. Однако в отличие от последних в растворах полимеров повышение температуры проявляется через два фактора: увеличение интенсивности теплового движения и изменение качества растворителя. Первый фактор должен всегда приводить к снижению вязкости растворов с повышением температуры, характер же влияния второго зависит от того, обладает ли система ВКТР или НКТР, и как качество растворителя сказывается на вязкости раствора.

Для систем с ВКТР повышение температур сопровождается улучшением качества растворителя, поэтому оба указанных фактора действуют одинаково — способствуют снижению вязкости концентрированного раствора полимера.

Для систем с НКТР повышение температур приводит к ухудшению качества растворителя, что в большинстве случаев должно уменьшать эффект снижения вязкости раствора полимера за счет роста интенсивности теплового движения.

Можно также отметить, что в целом повышение температуры в большей степени сказывается на вязкости растворов полимеров в “плохих” растворителях.

Количественно температурная зависимость вязкости растворов полимеров выражается уравнением Френкеля-Эйринга:

$$\eta = A e^{\Delta G_{\eta} / RT},$$

где A — предэкспонента; ΔG_{η} — свободная энергия активации процесса вязкого течения; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

По своему физическому смыслу параметр A соответствует вязкости раствора при бесконечно большой температуре. Однако в силу того, что вязкость всех жидкостей при приближении к температуре кипения стремится к значению 10^{-4} Па·с, так же как и вязкость газов при высокой температуре, принимают, что $A = 10^{-4}$ Па·с. Тогда

$$\Delta G_{\eta} = RT(9,21 + \ell n \eta), \quad (5.15)$$

$$\frac{\Delta G_{\eta}}{RT} = -\frac{\Delta S_{\eta}}{R} + \frac{\Delta H_{\eta}}{R} \frac{1}{T}.$$

По уравнению (5.15) можно рассчитать величину ΔG_{η} , зная вязкость раствора, а из графической зависимости $\frac{\Delta G_{\eta}}{RT}$ от обратной температуры — энтальпию ΔH_{η} и энтропию ΔS_{η} активации вязкого течения.

Параметры активации вязкого течения очень чувствительны к структуре раствора: энтальпия активации дает информацию о прочности структуры, а энтропия активации — об ее упорядоченности.

Так, для растворов неполярных и малополярных полимеров в широком диапазоне температур характерна прямолинейная зависимость $\ln \eta = f(1/T)$. Это означает, что ΔH_{η} и ΔS_{η} в изученном интервале температур от температуры не зависят. При этом их значения невелики, что свидетельствует о малой прочности и разупорядоченности структуры.

Для растворов полярных полимеров график зависимости $\ln \eta = f(1/T)$ часто криволинеен. В этом случае ΔH_{η} рассчитывают из наклона касательных, проведенных к каждой точке, а ΔS_{η} — по разности между ΔG_{η} и ΔH_{η} .

С увеличением молекулярной массы ΔH_{η} раствора сначала незначительно возрастает, затем остается практически постоянной. А ΔS_{η} непрерывно возрастает, что является причиной непрерывного возрастания ΔG_{η} и, следовательно, самой вязкости. Другими словами, рост вязкости раствора с ростом молекулярной массы полимера носит почти исключительно энтропийный характер.

Влияние на вязкость концентрированных растворов полимеров температуры, природы растворителя и концентрации взаимно компенсируются, т.е. наблюдается суперпозиция всех этих эффектов. Математически это выражается в том, что кривые течения, полученные при различных условиях можно привести к некоторой одной обобщенной кривой. Один из удачных вариантов такого приведения за-

ключается в представлении экспериментальных данных в координатах $\eta_{уд}/C[\eta] - K_M C[\eta]$, (K_M — константа Мартина).

В этом случае концентрационная зависимость вязкости каждого полимера в различных растворителях выражается единой кривой, по которой можно рассчитать вязкость раствора любой концентрации в любом растворителе. Как видно, метод основан на использовании двух параметров приведения: $[\eta]$ и K_M . Первый из них учитывает влияние растворителя на размер молекулярного клубка, т.е. на конформацию, а второй — на степень агрегирования.

До сих пор мы говорили о наибольшей ньютоновской вязкости, фиксируемой при очень малых напряжениях сдвига. По мере повышения σ , как уже отмечалось, вязкость раствора полимера начинает более или менее быстро уменьшаться. Это явление получило название аномалии вязкости. Изменения, происходящие при этом в структуре раствора, выражаются в разрушении имеющейся сетки и в возникновении новых структурных образований, обусловленных распрямлением макромолекул и их взаимной ориентации.

Для разбавленных растворов всех полимеров наблюдаются полные кривые течения, т.е. четко оформляются два участка ньютоновской вязкости и структурная ветвь. Уменьшение вязкости в этом случае объясняется ориентацией макромолекул в потоке, и достигнутые значения η_{min} связывают с предельно ориентированными цепями.

Вид кривых течения более концентрированных растворов полимеров зависит от природы цепи. Так, на кривых течения растворов гибкоцепных полимеров по мере возрастания концентрации третий участок вырождается, и наблюдается только точка перегиба, которая затем также исчезает, и остаются только два участка. Это явление связано в основном с тем, что в условиях деформирования макромолекулы не успевают перемещаться в пространстве относительно друг друга. У них сохраняется способность только к быстрым изменениям конформации. В таких условиях линейный полимер ведет себя как квазисшитая система с ограниченной деформируемостью. Это приводит к тому, что при высоких напряжениях сдвига течение сменяется скольжением полимера относительно твердой стенки, с которой он соприкасается.

Для растворов полимеров с умеренно жесткими цепями, например для растворов ацетатов и нитратов целлюлозы, полные кривые

течения наблюдаются во всей области концентраций. Причем эта закономерность сохраняется вне зависимости от температуры и термодинамического качества растворителя.

Имеются и промежуточные случаи, когда вид кривой течения зависит от качества растворителя и температуры. Так, для растворов полистирола в “хороших” растворителях, разрушающих все структуры полимера, наблюдаются неполные кривые течения; растворы же этого полимера в “плохих” растворителях характеризуются полными кривыми, третий участок которых исчезает при нагревании или добавлении хорошего растворителя.

Необходимо подчеркнуть, что аномалия вязкости концентрированных растворов полимеров, так же как и расплавов, выражена тем сильнее, чем шире молекулярно-массовое распределение полимера. Растворы мономолекулярных гибкоцепных полимеров в широком интервале концентраций ведут себя как ньютоновские жидкости.

5.2. Использование свойств разбавленных растворов полимеров для определения размеров макромолекул

5.2.1. Определение молекулярной массы

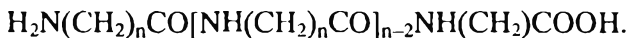
Макромолекулу полимера, находящегося в растворе, можно охарактеризовать двумя показателями, отражающими ее размеры: молекулярной массой и среднеквадратичным расстоянием между концами цепи.

Первый показатель не зависит от природы растворителя и является константой (хотя и среднестатистической) данного образца полимера, а второй зависит как от абсолютных размеров цепи, т.е. ее молекулярной массы, так и от термодинамического качества растворителя: чем лучше растворитель, тем больше в нем набухает макромолекулярный клубок и тем больше среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

Рассмотрим сначала методы определения молекулярной массы полимера. Их можно условно разделить на два типа: химические и физико-химические.

Суть первых сводится к определению числа (концентрации) макромолекул в данном объеме раствора известной массовой концентрации путем установления тем или иным способом содержания характерных концевых звеньев (или групп) макромолекул. Ясно, что таким способом находится среднечисленная молекулярная масса полимера \bar{M}_n .

Например, полиамиды, получаемые по реакции поликонденсации аминокислот или диаминов и дикарбоновых кислот (при эквимольном соотношении последних) содержат макромолекулы, имеющие на одном конце аминогруппу, а на другом карбоксильную:

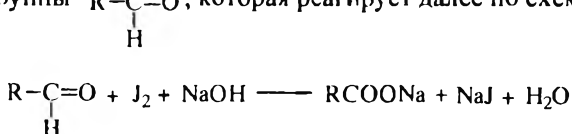


Поэтому их молекулярную массу можно легко определить обычным кислотно-основным титрованием раствора полимера в подходящем растворителе:

$$M_n = \frac{1000V_0C_0}{(V_1 - V_2)N}, \quad (5.16)$$

где V_0 — объем раствора полимера с концентрацией C_0 , г/см³, взятый на анализ; V_1 и V_2 — объемы титранта (щелочи или кислоты), пошедшие на титрование раствора и холостой пробы; N — концентрация титранта, г-экв/л.

Так же можно определить молекулярную массу целлюлозы, если обработать ее щелочным раствором йода, а затем оттитровать избыток последнего тиосульфатом. Дело в том, что макромолекула целлюлозы содержит на одном конце остаток β -D-глюкопиранозы (глюкозы), способный в щелочной среде расщепляться с образованием альдегидной группы $\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$, которая реагирует далее по схеме:



Помимо кислотно-основного или окислительно-восстановительного титрования при данном способе определения молекулярной массы полимера можно использовать другие специфические реакции,

а также прямое определение концентрации концевых звеньев методами спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой или ИК-области.

По своей сути химические методы определения молекулярной массы являются абсолютными, т.е. не требуют предварительной калибровки по полимеру с известной молекулярной массой. Однако они достаточно надежны только в том случае, когда большинство макромолекул отвечает приписываемой ей структуре, а в ходе самого определения исключены побочные реакции, способные влиять на получаемый результат.

В рассмотренном выше примере определения молекулярной массы целлюлозы такой побочной реакцией может быть окисление йодом спиртовых групп, что приводит к заниженным значениям молекулярной массы.

Кроме того, по мере увеличения молекулярной массы полимера даже раствор, содержащий достаточно большую навеску полимера, становится очень разбавленным по концентрации концевых групп, что приводит к существенному повышению относительной ошибки определения. В силу этого химические методы определения молекулярной массы используют, как правило, для полимеров с $M_n \leq 30000$.

Все физико-химические методы определения молекулярной массы полимеров основаны в конечном счете на исследовании свойств предельно разбавленных растворов, в которых можно пренебречь взаимодействием между отдельными клубками макромолекул. Причем состояние предельной разбавленности раствора достигается не экспериментальным путем, а методом экстраполяции зависимости приведенного значения исследуемого параметра (отношение абсолютного значения параметра к концентрации полимера в растворе, при которой он получен) от концентрации раствора C_2 до $C_2 \rightarrow 0$.

В качестве измеряемого параметра раствора полимера можно использовать депрессию температур замерзания и повышения температуры кипения, осмотическое давление, рассеяние света, вязкость, скорость оседания (седиментации) макромолекул в центробежном поле.

Методы, основанные на измерении этих и других величин, подробно изложены в специальной литературе, поэтому ниже кратко рассмотрим только наиболее простые и доступные из них.

Из классической теории растворов неэлектролитов следует, что взаимосвязь между активностью растворителя a_1 в разбавленном растворе и понижением температуры плавления или повышением температуры кипения раствора выражается уравнениями

$$\ln a_1 \approx -\frac{L_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}^2} (T_{\text{пл}} - T); \quad (5.17)$$

$$\ln a_1 \approx -\frac{L_{\text{кип}}}{RT_{\text{кип}}^2} (T - T_{\text{кип}}), \quad (5.18)$$

где $L_{\text{пл}}$ и $L_{\text{кип}}$ — скрытые теплоты плавления и испарения при температуре кипения; $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения чистого растворителя.

С другой стороны, согласно теории Флори-Хаггинса, для разбавленного раствора полимера правомерно записать:

$$\ln a_1 = -\frac{V_1}{V_2} \varphi_2 + \left(\chi_1 - \frac{1}{2}\right) \varphi_2^2, \quad (5.19)$$

где V_1 и V_2 — мольные объемы растворителя и полимера соответственно.

Учтем, что $V_1 = M_1/\rho_1$; $V_2 = M_2/\rho_2$; $\varphi_2 = C_2 \rho_1/\rho_2$ (если концентрация полимера в растворе C_2 выражена в граммах на грамм растворителя) и $\varphi_2 = C_2 \rho_1/1000\rho_2$ (если C_2 выражена в граммах на 1000 г растворителя).

Тогда

$$\frac{M_1}{M_2} \frac{C_2}{1000} - \left(\chi_1 - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^2 10^{-6} C_2^2 = -\frac{L_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}^2} \Delta T_{\text{пл}},$$

$$\frac{M_1}{M_2} \frac{C_2}{1000} - \left(\chi_1 - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^2 10^{-6} C_2^2 = \frac{L_{\text{кип}}}{RT_{\text{кип}}^2} \Delta T_{\text{кип}}.$$

Окончательно получим

$$\frac{\Delta T_{\text{пл}}}{C_2} = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{1000L_{\text{пл}}} \frac{M_1}{M_2} - \frac{RT_{\text{пл}}^2}{L_{\text{пл}}} \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^2 10^{-6} C_2, \quad (5.20)$$

$$\frac{\Delta T_{\text{кип}}}{C_2} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{1000L_{\text{кип}}} \frac{M_1}{M_2} - \frac{RT_{\text{кип}}^2}{L_{\text{кип}}} \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^2 10^{-6} C_2. \quad (5.21)$$

Отношение $RT_{\text{пл}}^2 M_1 / 1000L_{\text{пл}}$ называется *криоскопической* постоянной растворителя $K_{\text{кр}}$, а отношение $RT_{\text{кип}}^2 M_1 / 1000L_{\text{кип}}$ — *эбулиоскопической* $K_{\text{эб}}$ (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные
некоторых жидкостей

Растворитель	$K_{\text{эб}}$	$T_{\text{кип}}^{\circ\text{C}}$	$K_{\text{кр}}$	$T_{\text{зам}}^{\circ\text{C}}$
Анилин	3,22	184,4	5,87	-6,15
Бензол	2,58	80,1	5,1	5,53
Диоксан	3,27	101,3	4,63	11,80
Камфара	6,09	209,1	49,5	178
Нафталин	5,8	218,0	6,90	80,29
Тетралин	5,58	207,6	—	-35,80
Тетрахлорэтилен	5,5	121,9	—	—
Трихлорэтилен	4,43	87,2	—	-86,40
Циклогексан	2,75	80,7	20,2	6,55
Циклогексанол	—	161,6	38,2	25,15

Из уравнений (5.20) и (5.21) следует, что зависимости приведенной депрессии температуры плавления или повышения температуры кипения от концентрации раствора полимера должны описываться прямыми линиями, знак угла наклона которых отрицателен, если $\chi_1 > 1/2$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, однозначно связан с молекулярной массой полимера:

$$M_2 = K(C_2 / \Delta T)_{C \rightarrow 0}. \quad (5.22)$$

Если учесть, что современная техника позволяет измерить $\Delta T_{\text{кип}} \approx 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ K}$, то при концентрациях полимера в растворе 0,1 % (т.е. $\sim 1 \text{ г}$ на 1000 г растворителя) это позволяет определять молекулярную массу полимера ($50 \dots 150$) 10^3 .

Метод осмометрии

Осмотическое давление растворов неэлектролитов π связано с активностью растворителя соотношением:

$$\ell n a_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT}, \quad (5.23)$$

где \bar{V}_1 — парциально-молярный объем растворителя, равный для разбавленных растворов молярному объему чистого растворителя.

Подставив значение $\ell n a_1$ из уравнения (5.19), будем иметь:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} - (\chi_1 - 1/2) \frac{RT}{M_1} \frac{\rho_1}{\rho_2^2} C_2 \quad (5.24)$$

при условии, что концентрация полимера выражена в граммах на см^3 растворителя. Из уравнения (5.24) видно, что приведенное осмотическое давление является линейной функцией концентрации полимера в растворе, угол наклона которой, как и в случае крио- и эбулиоскопических измерений, зависит от того, насколько χ_1 отличается от $1/2$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение M_2 :

$$M_2 = RT(C_2/\pi)_{C_2 \rightarrow 0}. \quad (5.25)$$

Необходимо отметить, что осмотическое давление и депрессия температуры плавления (повышение температуры кипения), создаваемые отдельными фракциями полимера, складываются аддитивно, т.е.

$$\pi = \frac{RT}{M_2} \bar{C}_2 = RT \sum \frac{C_{2i}}{M_{2i}}. \quad (5.26)$$

Из выражения (5.26) следует, что

$$\bar{M}_2 = \frac{1}{\sum \frac{C_{2i}}{C_2} \frac{1}{M_{2i}}} = \frac{1}{\sum \frac{f_i}{M_{2i}}} = \bar{M}_n,$$

где f_i — весовая доля фракции с молекулярной массой M_{2i} .

Иными словами, методами осмометрии, криоскопии и эбулиоскопии находят среднечисленную молекулярную массу полимера*

Осмотическое давление растворов полимеров измеряют в специальных приборах — осмометрах (рис.5.3). Принцип действия их заключается в том, что растворитель, отделенный от раствора полупроницаемой мембраной 1, проникает через нее в раствор до тех пор, пока уровень последнего в капилляре 2 не перестанет изменяться. При этом вес гидростатического столба раствора равен осмотическому давлению. Однако подъем жидкости в капилляре происходит также под действи-

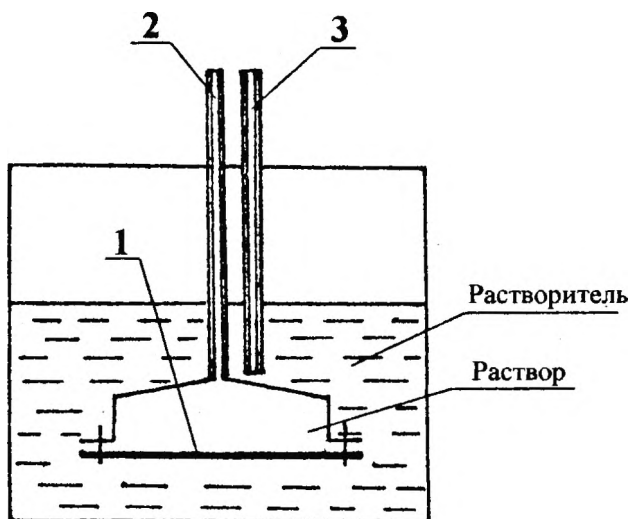


Рис. 5.3. Схема осмометрической ячейки:

1 — полупроницаемая мембрана; 2 — рабочий капилляр; 3 — капилляр сравнения

* Среднемассовую молекулярную массу определяют только методом светорассеяния.

ем капиллярных сил. Для учета последних рядом с рабочим капилляром осмометра помещается капилляр 3 такого же радиуса, опущенный в растворитель. Разность уровней в капиллярах является мерой осмотического давления.

При осмометрических измерениях обычно пользуются двумя методами — статическим и динамическим.

Приборы, предназначенные для измерения осмотического давления статическим методом, очень просты по устройству, и в этом заключается их преимущество перед осмометрами других типов. Однако они имеют общий недостаток — длительность установления равновесия, в процессе которого может увеличиться концентрация раствора вблизи мембраны вследствие адсорбции полимера, что не учитывается и приводит к ошибкам в определении молекулярной массы.

Статический метод обычно не рекомендуется для определения молекулярной массы полимеров, которые могут структурироваться.

При динамическом методе измеряют скорость подъема жидкости в капилляре как функцию приложенного противодавления P . Затем строят график зависимости v от P , и экстраполяцией на $v \rightarrow 0$ находят осмотическое давление.

Основным достоинством динамического метода является быстрота измерений, но используемые при этом приборы весьма сложны по конструкции.

Надежность осмометрических измерений в значительной мере зависит от правильного выбора мембраны, проницаемой для растворителя и непроницаемой для растворенного вещества. Во-первых, мембрана не должна сильно набухать в растворителе, во-вторых, она должна быть достаточно тонкопористой для того, чтобы свободно пропускать только молекулы растворителя.

В настоящее время для изготовления мембран применяется целлофан и соответствующим образом обработанные пленки из денитрованного нитрата целлюлозы. Применение необработанного целлофана осложнено очень малым радиусом пор и, следовательно, весьма длительным временем установления равновесия. Обработка целлофана раствором аммиака или другими реагентами очень незначительно увеличивает размер пор. Поэтому целлофан обычно применяется для измерения молекулярной массы очень низкомолекулярных полимеров.

При определении молекулярной массы методами осмометрии, крио- и эбулиоскопии полимер надо тщательно очищать от примесей. Это обычно достигается его пересаживанием. Обычно работают с растворами, содержащими менее 1 мас. % полимера.

Метод определения молекулярной массы по данным измерения осмотического давления является одним из наиболее точных. Однако из-за его трудоемкости его нельзя использовать в качестве экспресс-метода.

Методом осмометрии можно измерять молекулярные массы от 10^4 до 10^6 .

Метод вискозиметрии

Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимеров основано на использовании уравнения Марка-Хаувинка-Куна

$$[\eta] = KM^a, \quad (5.27)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора; K и a — постоянные, характеризующие систему полимер-жидкость, теоретическое обоснование которых дано в предыдущем параграфе; M — молекулярная масса полимера.

Характеристическую вязкость определяют экстраполяцией зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера к $C_2 \rightarrow 0$ в соответствии с уравнением:

$$\eta_{уд} / C_2 = [\eta] + k'[\eta]^2 C_2,$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; k' — вискозиметрическая константа Хаггинса.

Так как теоретический расчет K и a для каждой конкретной пары полимер-жидкость невозможен, использование уравнения (5.27) предполагает проведение предварительной работы по экспериментальному определению входящих в него констант.

Суть процедуры такого определения становится очевидной, если уравнение (5.27) представить в логарифмической форме:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M.$$

Сначала получают несколько фракций одного и того же полимера и осмометрическим или другим абсолютным методом определяют

их молекулярные массы. Затем для этих же фракций определяют значение характеристической вязкости в выбранном растворителе и строят зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$, угол наклона которой дает значение a , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — $\lg K$.

Значения K и a для основных полимеров, с которыми приходится иметь дело химикам-технологам, занимающимся отделкой текстильных материалов, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Константы уравнения Марка–Хаувинка–Куна
для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	T °C	$M \cdot 10^{-3}$
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	1,49	0,82	25	21–390
Карбоксил-метилцеллюлоза	2 % водный раствор NaCl	2,33	1,28	25	—
	6 % водный раствор NaCl	73	0,93	25	—
Полиакрилонитрил	Диметилсульфоксид	3,21	0,75	20	90–400
	Диметилформамид	3,07	0,76	20	20–400
	Этиленкарбонат	2,95	0,718	50	7–400
Поливинилацетат	Ацетон	1,90	0,66	25	43–1300
	Диоксан	1,02	0,75	25	40–340
	Метанол	3,8	0,59	25	40–220
	Метилэтилкетон	1,35	0,71	25	246–3460
	Толуол	1,08	0,53	25	40–150
Поливиниловый спирт	Вода	5,95	0,63	25	11,6–195
		5,9	0,67	50	44–1100
Поликапроамид	Крезол	32	0,62	25	0,5–5
	85 % HCOOH	7,5	0,70	20	4,5–16
	40 % H ₂ SO ₄	5,92	0,686	25	3–13
	Концентрированная H ₂ SO ₄	12	0,67	20	0,4–5
Полипропилен изотактический	Декалин	1,58	0,77	135	3,75–100
		1	0,8	135	121–625
	Тетралин	0,25	1	135	20–110
		0,8	0,80	135	40–650
	Ксилол	9,6	0,63	85	48–950

Полиэтилен	Декалин	3,378	0,738	70	до 200
		4,6	0,73	135	25–640
	Ксилол	1,65	0,83	105	125–1376
	Тетралин	1,62	0,83	105	125–1376
Полиэтилен-оксид	Вода	1,66	0,82	35	0,4–4
		1,25	0,78	30	100–1000
Полиэтилен-терефталат	М-крезол	0,077	0,95	25	0,4–12
	Фенол–дихлорэтан (40:60)	0,92	0,85	20	9–35
	Фенол–тетрахлор-тан (50:50)	2,1	0,82	25	5–25
Сополимер акрилонитрила и винилацетата	Диметилформамид	1,356	0,78	25	7–535
Сополимер акрилонитрила и винилхлорида	Ацетон	3,8	0,68	20	44,7–127

Метод определения молекулярной массы измерением вязкости растворов предельно прост, удобен и быстр, поэтому он широко используется в качестве экспресс-метода как в научных исследованиях, так и в технологической практике.

Однако следует помнить, что получаемые таким методом значения молекулярной массы полимера не всегда достаточно точны. Это объясняется тем, что вязкость разбавленного раствора зависит от размера клубка макромолекулы, являющегося функцией как молекулярной массы, так и степени набухания в данном растворителе. Последняя же зависит от особенностей строения макромолекулы и, например, заметно изменяется при переходе от линейного полимера к разветвленному или от не имеющего в цепи инородных звеньев к имеющему таковые и т.п.

Вместе с тем важным преимуществом вискозиметрического способа оценки молекулярной массы полимера является возможность использования для получения относительных данных самой величины $[\eta]$ или даже $\eta_{огн}$, измеренной при некоторой стандартной концентрации полимера в растворе.

5.2.2. Определение размеров молекулярного клубка

При определении размеров молекулярного клубка, характеризующихся среднеквадратичным расстоянием между концами цепи, используются методы светорассеяния и вискозиметрии.

Остановимся только на втором из них.

Характеристическая вязкость зависит от качества растворителя, т.е. от его термодинамического сродства к полимеру. Впервые на это было обращено внимание Алфреем, Бартовисом и Марком (1942 г.). Макромолекулярный клубок в различных растворителях набухает по-разному. Чем лучше качество растворителя, тем больше он набухает, тем больше его размеры и гидродинамическое сопротивление потоку, тем больше $[\eta]$.

Взаимосвязь среднего квадрата расстояния между концами цепи в Θ -растворителе $\langle h^2 \rangle_\Theta$ и характеристической вязкостью раствора полимера в нем $[\eta]_\Theta$ была установлена П. Флори и Т. Фоксом (1951 г.)

$$\langle h^2 \rangle_\Theta = \left(\frac{[\eta]_\Theta M}{\Phi_0} \right)^{2/3}, \quad (5.28)$$

где Φ_0 – универсальная вискозиметрическая постоянная, равная для всех полимеров $2,84 \cdot 10^{23}$ или $2,84 \cdot 10^{21}$ в зависимости от того, выражена ли $[\eta]_\Theta$ в мл/г или дл/г; M – молекулярная масса полимера.

Расстояние между концами цепи в неидеальном растворителе в α раз больше, чем в идеальном. Поэтому

$$\langle h^2 \rangle = \alpha^2 \langle h^2 \rangle_\Theta = \left(\frac{[\eta] M}{\Phi_0} \right)^{2/3}, \quad (5.29)$$

Следует заметить, что величины $\langle h_\Theta^2 \rangle$, рассчитанные по уравнению (5.28) и определенные из данных по светорассеянию, не всегда совпадают. Кроме того, может наблюдаться несовпадение данных и по размерам макромолекул, полученных при изучении свойств разбавленных растворов в различных Θ -растворителях.

Это объясняется тем, что в Θ -растворителях, являющихся, как правило, бинарными смесями жидкостей, в результате избирательной

сорбции одного из компонентов смеси макромолекулярные клубки могут иметь размеры, заметно отличающиеся от невозмущенных.

Определение размеров клубка позволяет вычислить среднюю плотность полимера в нем. Так, для фракции поли-2-винилнафталина с $M_w = 2,4 \cdot 10^5$ $\langle h \rangle_\Theta = 4 \cdot 10^{-8}$ м.

Поскольку взаимосвязь между квадратом среднего радиуса инерции клубка $\langle R_G^2 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle_\Theta$ выражается простым соотношением:

$$\langle h^2 \rangle_\Theta = G \langle R_G^2 \rangle_\Theta,$$

объем клубка ν рассматриваемой фракции будет равен

$$\nu = \frac{4}{3} \pi \langle R_G \rangle_\Theta^3 = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{\langle h \rangle_\Theta}{\sqrt{G}} \right]^3 = 1,82 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3,$$

а его плотность

$$\rho = \frac{G}{\nu} = \frac{M \cdot 10^{-3}}{\nu N_a} = \frac{2,4 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,82 \cdot 10^{-23}} = 21,9 \text{ кг/м}^3.$$

Сопоставление этой величины с плотностью полимера (1136 кг/м^3) позволяет сделать вывод, что звенья данной полимерной цепи занимают только $\sim 1,9 \%$ объема ее клубка; остальной же объем занимают молекулы растворителя, если речь идет о растворе полимера в Θ -растворителе, или звенья других макромолекул, если речь идет об аморфном (высокоэластическом или стеклообразном) полимере.

5.2.3. Студни или гели полимеров

В отечественной научной и технической литературе применяются два термина: *гель* и *студень*. Оба эти термина равнозначны, поскольку первый происходит от латинского слова *gelo*—застываю. Однако во многих случаях название *гель* употребляется как обобщающее, охватывающее системы, возникающие и при коагуляции коллоидных растворов, и при застудневании растворов полимеров. К студням же относят системы лишь второго типа.

Студни — это поликомпонентные системы, состоящие из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преоб-

ладающим содержанием последней и проявляющие способность к высокой обратимой деформации при практическом отсутствии текучести.

Отсутствие текучести может быть объяснено только наличием относительно устойчивых связей между частицами вещества, не нарушающихся при наложении на систему внешнего силового поля. Наличие устойчивого взаимодействия между макромолекулами или их агрегатами обуславливает создание пространственной сетки (каркаса), в которой отдельные элементы ее не имеют кинетической самостоятельности. В текущих растворах или суспензиях также существует взаимодействие между частицами растворенного или суспензированного вещества, но оно создает лишь небольшой энергетический барьер для перехода из одного равновесного положения в другое (вязкое течение), и необратимая деформация оказывается преобладающим видом деформации даже в короткие сроки наблюдения. Студни отличаются от растворов наличием очень прочных связей между частицами растворенного вещества, и скорость необратимой деформации у них столь мала, что может практически считаться равной нулю при конечных сроках наблюдения за системой.

Другими словами, если рассматривать студни с точки зрения характера теплового движения макромолекул, следует признать, что в них имеет место лишь сегментальная подвижность, тогда как перемещение макромолекул как таковых, т.е. трансляционная подвижность, отсутствует. Именно в этом и заключается их принципиальное отличие от растворов полимеров.

В зависимости от того, в какой мере изменение температуры влияет на характер теплового движения макромолекул или их агрегатов в студне, последние делятся на два типа.

Студни первого типа — это системы полимер-низкомолекулярная жидкость, в которых пространственная сетка образована химическими связями между макромолекулами. Эти связи при нагревании не разрушаются, и такие студни ни при каких температурах не плавятся, т.е. не переходят в состояние, при котором возможна необратимая деформация системы (течение) в результате перемещения макромолекул или их агрегатов как целого.

Нагревание этих студней выше определенной температуры приводит вследствие термической деструкции к необратимому разрушению всей системы. Поэтому такие студни называют термонеобратимыми.

Студни второго типа представляют собой системы, в которых пространственная сетка образована межмолекулярными связями различной природы. В определенных условиях эти связи устойчивы, но при изменении условий (температуры, природы жидкости, механического напряжения и др.) они могут распадаться. При этом образуется гомогенный истинный раствор или квазигомогенная система. При возвращении к первоначальным условиям снова образуются прочные межцепные связи — система застудневает. Такие студни называются термообратимыми.

Студни первого типа образуются в следующих процессах:

- при самопроизвольном набухании пространственно сшитых полимеров;
- при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе;
- в химических реакциях сшивания, происходящих в присутствии растворителя.

В студнях, пространственная сетка которых образована за счет химических связей между макромолекулами, последние не могут перемещаться относительно друг друга. Состояние, когда система теряет текучесть в процессе полимеризации или поликонденсации в растворе и из вязкой массы переходит в студень, называется точкой гелеобразования или гель–точкой.

Примером студней первого типа являются набухшие вулканизаты каучуков, набухшие сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола и др. Набухание их происходит самопроизвольно, в результате чего образуются равновесные термодинамически устойчивые однофазные студни. Равновесная степень набухания таких систем зависит от степени сшивания полимера, характеризующей молекулярной массой участка цепи между двумя узлами сетки M_c , температуры и природы растворителя. Ее можно рассчитать по полученному П.Флори и Ренером (1943 г.) уравнению, описывающему взаимосвязь изменения химического потенциала растворителя при переходе его из собственной фазы в фазу трехмерного полимера:

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{V_1 \rho_2}{M_c} (\varphi_2^{1/3} - \varphi_2/2) \right], \quad (5.30)$$

где φ_2 — объемная доля полимера в набухшем студне; χ_1 — константа взаимодействия Флори–Хаггинса; V_1 — мольный объем растворителя; ρ_2 — плотность полимера.

При равновесии $\Delta\mu_1=0$ и, следовательно,

$$\frac{\ell n(1-\varphi_2^\infty)}{(\varphi_2^\infty)^2} + \frac{1}{\varphi_2^\infty} + \frac{V_1\rho_2}{M_c} \left[(\varphi_2^\infty)^{5/3} - \frac{1}{2\varphi_2^\infty} \right] = -\chi_1. \quad (5.31)$$

Анализ уравнения (5.31) показывает, что для каждого значения χ_1 существует критическая величина M_c^* , начиная с которой выполнение условия $M_c \geq M_c^*$ означает, что третье слагаемое в левой части уравнения практически равно нулю, и трехмерная сетка ведет себя по отношению к жидкости как линейный полимер бесконечно большой молекулярной массы, подчиняясь уравнению:

$$\frac{\ell n(1-\varphi_2^\infty)}{(\varphi_2^\infty)^2} + \frac{1}{\varphi_2^\infty} = -\chi_1.$$

Иначе говоря, наличие в трехмерном полимере узлов химических связей проявляется только при взаимодействии его с жидкостями, которые являются растворителями по отношению к линейному полимеру с молекулярной массой, равной или большей M_c .

Уравнение (5.31) можно использовать для расчета φ_2^∞ , если известны величины M_c и χ_1 ; для расчета M_c , если известны φ_2^∞ и χ_1 , и, наконец, для расчета χ_1 , если известны φ_2^∞ и M_c .

Молекулярную массу участка цепи между узлами химических связей можно рассчитать также из анализа деформационных свойств трехмерного полимера в соответствии с уравнением:

$$M_c = \frac{RT\rho_2}{\sigma(\lambda - \lambda^{-2})}, \quad (5.32)$$

где ρ_2 — плотность полимера; σ — напряжение в полимере, равное отношению деформирующей нагрузки к площади первоначального сечения образца; λ — равновесная (при данной нагрузке) степень растяжения, равная отношению длины образца при равновесии, к его начальной длине.

Студни второго типа образуются при взаимодействии линейных или разветвленных полимеров, имеющих дифильные (различающиеся

по полярности) группы, с не очень хорошими в термодинамическом смысле растворителями, которые взаимодействуют только с одним типом групп и не взаимодействуют с другим. В среде очень хорошего для данного полимера растворителя студни, как правило, не образуются.

Однако студнеобразование становится возможным при изменении условий в направлении уменьшения растворяющей способности среды. Это может быть изменение температуры или добавление к раствору полимера в хорошем растворителе плохого. При этом следует ожидать расслоения системы на две фазы. Однако часто вследствие кинетических затруднений такое макрорасслоение не происходит, и образуется студень. В данном случае студень — это неравновесная система, состоянию равновесия которой отвечает образование двух фаз. Следовательно, студни второго типа являются двухфазными или, как формулирует это состояние С.П. Папков, системами с незавершенным расслоением.

Протекающий во времени процесс микро- и макрорасслоения студня второго типа на две фазы называют синерезисом.

Состояние студней второго типа характеризуют диаграммы, представленные на рис.5.4, *а* — для систем, обладающих ВКТР, и рис.5.4, *б* — для систем, обладающих НКТР. Левую ветвь кривой строят методом точек помутнения, полученных при постепенном охлаждении и нагревании системы. Помутнение проявляется вследствие микросинерезиса, т.е. образования микрон неоднородностей, являющихся центрами рассеяния света. Правая ветвь кривой обычно составляет совокупность точек, отвечающих равновесной степени набухания полимера при различных температурах.

Справа от правой ветви кривой находится область, отвечающая однофазным неравновесным студням, способным при данной температуре поглощать еще какое-то количество жидкости. При определенной температуре они плавятся. Область внутри кривой отвечает двухфазным студням, в которых во времени идет процесс синерезиса, т.е. наблюдается отделение фазы чистой жидкости или очень разбавленного раствора. В конечном итоге такая система должна расслоиться на две фазы, содержащие φ_2' и φ_2'' объемных долей полимера при некоторой температуре T_1 .

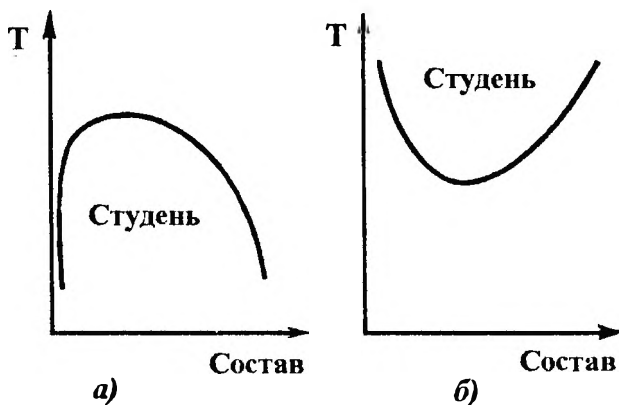


Рис. 5.4. Диаграммы состояния студней второго типа

Классическим примером двухфазного студня являются студни желатины, образующиеся при охлаждении ее растворов. Устойчивая флуктуационная сетка в них создается, по-видимому, связями между гидрофобными углеводородными участками и прочными водородными связями между группами —NH—CO— соседних цепей, которые при обычной температуре вода не разрушает. Двухфазные студни образуются также при охлаждении растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде, ацетата целлюлозы в бензиловом спирте и т.д.

Если полимер способен кристаллизироваться, образующийся студень имеет кристаллическую структуру. Это наблюдается, например, при охлаждении раствора поливинилового спирта в этиленгликоле или глицерине и растворов полиэтилена в ксилолах. Причем кристаллизация идет тем совершеннее, чем ближе химическая природа жидкости и звена в цепи полимера.

Студнеобразование может быть вызвано присутствием в полимере или добавлением в его раствор неорганических солей. Явление ухудшения растворимости полимеров в присутствии солей получило название *высаливание* полимера, а улучшения растворимости — название *всаливание*.

В частности, хорошо известно, что добавление LiCl в амидные растворители существенно улучшает растворимость в них ароматических полиамидов, а концентрированные водные растворы роданидов (KCNS , NaCNS и др.) являются растворителями такого труднорастворимого полимера, как полиакрилонитрил.

В связи с самопроизвольным образованием студней первого типа при набухании трехмерных полимерных сеток и студней второго типа на начальных стадиях растворения полимеров необходимо обратить внимание на роль макромолекул этого же или другого полимера, присутствующих в жидкости, контактирующей со студнем.

По законам равновесия химические потенциалы любого компонента в студне μ'_1 и во внешней среде μ''_1 должны быть равны.

Если химический потенциал растворителя во внешней среде μ''_1 уменьшается за счет растворения в ней линейного полимера, то соответственно должен понизиться и химический потенциал растворителя в студне μ'_1 . Это должно произойти благодаря изменению конформации цепей между узлами межмолекулярной сетки и уменьшению степени набухания полимера.

Практически это означает, что степень набухания трехмерного полимера, содержащего растворимые в данной жидкости линейные фракции, будет меньше, чем не содержащего таких фракций, а вымывание из линейного полимера низкомолекулярных фракций может не только замедлять процесс его растворения в соответствии с уравнением (4.72), но и привести к остановке последнего в результате снижения степени набухания высокомолекулярных фракций до уровня, при котором трансляционная подвижность макромолекул становится невозможной или незаметной.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы причины возникновения и способы измерения вязкости чистых жидкостей? В чем состоит различие между ньютоновскими и неньютоновскими жидкостями?
2. Какой раствор полимера считают разбавленным? Какова взаимосвязь характеристической вязкости раствора полимера с молекулярной массой последнего, исходя из уравнения Энштейна для вязкости суспензий?
3. Как зависит вязкость разбавленных растворов полимеров от их концентрации и температуры? К каким параметрам системы полимер–жидкость чувствительна вискозиметрическая константа Хаггинса?
4. В чем принципиальная разница между разбавленным и концентрированным раствором полимера и можно ли провести четкую кон-

- центрационную границу между ними? Раствор полимера–ньютоновская жидкость — это правило или исключение?
5. Можно ли описать зависимость вязкости концентрированного раствора полимера от концентрации и степени полимеризации последнего?
 6. Температурная зависимость вязкости: можно ли на ее основе судить об особенностях структуры раствора полимера?
 7. Каковы причины и физическая сущность аномалии вязкости растворов полимеров?
 8. Получите соотношения для зависимости температуры кипения и замерзания раствора полимера от его (полимера) молекулярной массы.
 9. Химические методы определения молекулярной массы полимеров: физическая сущность, примеры реализации.
 10. Как определяют молекулярную массу полимера методом осмометрии?
 11. Можно ли определить молекулярную массу полимера вискозиметрическими измерениями?
 12. Виды и причины возникновения полимерных студней.
 13. Как можно определить величину молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки в студне?
 14. Зависит ли степень набухания студня от присутствия макромолекул полимера в контактирующей с ним жидкости?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М. 1978.
2. Рафиков С.Р., Павлова С.Л., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов по полидисперсности высокомолекулярных соединений. М. 1963.
3. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М. 1974.
4. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. Л. 1991.

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

6.1. Влияние на температуры плавления и стеклования полимеров

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что присутствие в полимере молекул жидкостей приводит к понижению температур его плавления и стеклования, причем степень этого понижения зависит от природы жидкости и ее термодинамического сродства к полимеру.

В частности, основываясь на допущении о нерастворимости жидкости в кристаллической фазе полимера, П. Флори еще в 1949 г. показал, что равновесная температура плавления частично кристаллического полимера должна понижаться в присутствии жидкости от начального значения $T_{\text{пл}}^0$ до некоторого нового значения $T_{\text{пл}}$ в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} (\varphi_1 - \chi_1 \varphi_1^2), \quad (6.1)$$

где R — газовая постоянная; V_2 и V_1 — молярные объемы повторяющегося звена полимера и жидкости соответственно; φ_1 — объемная доля растворителя; χ_1 — константа взаимодействия Флори-Хаггинса; ΔH_2 — теплота плавления чистого полимера в расчете на моль повторяющегося звена.

Во многих случаях уравнение (6.1) записывают в виде:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \left(\varphi_1 - \frac{BV_1}{RT_{\text{пл}}} \varphi_1^2 \right), \quad (6.2)$$

считая, что

$$\chi_1 = BV_1 / RT_{\text{пл}},$$

где B — параметр, характеризующий энергию взаимодействия пары полимера-жидкость, равный $(\delta_1 - \delta_2)^2$. При этом предполагается, что

энтропийной составляющей параметра взаимодействия можно пренебречь.

Уравнения (6.1) и (6.2) позволяют построить график зависимости $\left[\left(1/T_{\text{пл}} \right) - \left(1/T_{\text{пл}}^0 \right) \right] / \varphi_1$ от φ_1 или $\varphi_1/T_{\text{пл}}$. Если уравнение выполняется, получают фундаментальный параметр ΔH_2 из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, и параметр взаимодействия χ_1 (или B) из угла наклона прямой.

Важной особенностью уравнений (6.1) и (6.2) является предположение, что в системе присутствуют только две фазы (аморфная с растворителем и кристаллическая). В общем случае растворитель может образовывать отдельную фазу, что приводит к большим отклонениям от теории.

Взаимосвязь между температурами стеклования T_c чистого полимера и полимера, содержащего молекулы низкомолекулярных жидкостей, рассматривалась неоднократно, исходя из различных представлений о механизме пластифицирующего действия* последних.

Первая попытка теоретического осмысления процесса пластификации принадлежит С.Н. Журкову (1945 г.), который полагал, что в случае полярных полимеров и полярных пластификаторов снижение температуры стеклования ΔT_c должно быть пропорционально числу молей (мольному проценту) n введенного пластификатора

$$\Delta T_c = kn, \quad (6.3)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

При этом он исходил из того, что при небольших различиях в размерах молекул жидкостей и условий, их полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$ и др.) могут сольватировать только одну полярную группу цепи полимера, число последних, исключенных из взаимодействия друг с другом, должно зависеть именно от числа молей введенной жидкости.

*Пластификация — практический прием введения в полимеры различных жидкостей или твердых тел (пластификаторов), улучшающих эластичность и морозостойкость материалов, а также облегчающих их переработку. Физико-химическая сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости макромолекул и подвижности надмолекулярных структур, что и приводит к понижению температуры стеклования и текучести, а также к изменению всего комплекса физико-механических, диэлектрических и других свойств материалов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что правило Журкова, или правило мольных концентраций, соблюдается далеко не всегда. При наличии одних и тех же полярных групп в молекуле пластификатора изменение T_c все-таки зависит от размера и формы молекулы, что проявляется еще отчетливее при пластификации неполярных полимеров неполярными пластификаторами.

Для малополярных и неполярных полимеров В.А. Каргиним и Ю.М. Малинским (1950 г.) было предложено уравнение, получившее название правила объемных концентраций

$$\Delta T_c = k \varphi_1, \quad (6.4)$$

где φ_1 — объемная доля пластификатора.

Это уравнение также соблюдается довольно редко, но оно совершенно правильно акцентирует внимание на том, что эффективность пластификаторов должна быть тесно связана с их удельным объемом, который является суммой двух составляющих — собственного, или Ван-дер-Ваальсового, V и свободного V_f объема.

На концепции свободного объема основано предложенное Гордоном и Тэйлором (1952 г.) уравнение, в соответствии с которым температура стеклования смеси полимера и пластификатора T_c зависит от температур стеклования компонентов T_{c2} и T_{c1} , их массовых долей в смеси W_2 , W_1 и параметра K ,

$$T_c = \frac{KW_1T_{c1} + W_2T_{c2}}{KW_1 + W_2}. \quad (6.5)$$

Параметр K определяется соотношением

$$K = \frac{\Delta \alpha_2}{\Delta \alpha_1}.$$

Здесь

$$\Delta \alpha_i = \alpha_{m_i} - \alpha_{g_i},$$

где α_{m_i} и α_{g_i} — термические коэффициенты объемного расширения i -го компонента в расплавленном и стеклообразном состоянии.

Близкое по форме и сути уравнение было предложено Ф. Келли и Ф. Бики (1961 г.)

$$T_c = \frac{\alpha_1 \varphi_1 T_{c1} + \alpha_2 \varphi_2 T_{c2}}{\alpha_1 \varphi_1 + \alpha_2 \varphi_2}, \quad (6.6)$$

где α_1 , α_2 , φ_1 , φ_2 , T_{c1} , T_{c2} — термические коэффициенты объемного расширения, объемные доли и температуры стеклования жидкости и полимера соответственно.

Характерной особенностью уравнений (6.3 – 6.6) является то, что они не содержат членов, учитывающих взаимодействие между жидкостью и полимером, что часто служит причиной несоответствия теории и эксперимента.

Взаимодействие между компонентами смеси учитывает теория Канига (1963 г.), также основанная на представлениях о свободном объеме. Согласно данной теории, расплав полимера рассматривается как жидкость, насыщенная пустыми местами, а пластифицированный полимер — как трехкомпонентный раствор, состоящий из полимера, пластификатора и пустот. При этом учитывается только дисперсионное взаимодействие, т.е. считается, что взаимной ориентацией молекул можно пренебречь. Вводится понятие *термодинамического сродства* между всеми видами молекул: A_{pp} — сродство между молекулами полимера; A_{ww} — сродство между молекулами пластификатора; A_{pw} — сродство между молекулами полимера и пластификатора. В результате уравнение для понижения температуры стеклования ΔT_c имеет вид:

$$\Delta T_c = k_1 \frac{T_{c2}}{V_{f1w}} + k_2 (A_{pp} - A_{pw}) + k_3 (A_{pp} - A_{ww}), \quad (6.7)$$

где T_{c2} — температура стеклования полимера; V_{f1w} — свободный объем пластификатора; k_1 , k_2 и k_3 — величины, сложным образом зависящие от состава раствора и свободных объемов компонентов.

Поскольку вычисление k_1 , k_2 и k_3 очень сложно, уравнение (6.7) нельзя использовать для расчетов ΔT_c , однако качественно оно показывает важные закономерности:

1. При одинаковом сродстве между всеми компонентами, т.е.

$$A_{pp} = A_{ww} = A_{pw},$$

второй и третий члены уравнения (6.7) становятся равными нулю, и пластифицирующее действие определяется только свободным объемом пластификатора. В этом случае уравнение (6.5) упрощается и принимает вид:

$$\Delta T_c = k_1 \frac{T_{c2}}{V_{f_1w}}. \quad (6.8)$$

Согласно уравнению (6.8), чем больше V_{f_1w} , тем меньше ΔT_c .

Каниг полагает, что свободный объем V_{f_1w} возрастает с увеличением размера молекулы пластификатора. Следовательно, его теория предсказывает уменьшение пластифицирующего действия с увеличением молекулярной массы пластификатора.

2. Сродство между компонентам неодинаково, т.е.

$$A_{pp} \neq A_{ww} \neq A_{pw},$$

при этом $A_{pp} > A_{ww}$ и $A_{pp} > A_{pw}$. Тогда, согласно уравнению (6.7), при одинаковом размере молекул пластификатора ($V_{f_1w} = \text{const}$) снижение температуры стеклования должно быть тем больше, чем больше разности $A_{pp} - A_{ww}$ и $A_{pp} - A_{pw}$, т.е. чем более резко различаются значения сродства между молекулами полимера и пластификатора.

Другими словами, теория предсказывает, что хорошим пластификатором, вызывающим относительно большое снижение температуры стеклования, может быть и соединение, которое плохо растворяет данный полимер — плохо с ним совмещается. Однако в силу того, что растворимость такого соединения в полимере будет мала, область применения уравнения (6.7) резко ограничится. Поэтому ожидать больших абсолютных значений ΔT_c при использовании пластификаторов, резко отличающихся по полярности от полимера, нет основания. Случаи так называемой межструктурной пластификации, когда T_c полимера резко уменьшается при введении малых количеств пла-

стификатора, а далее не зависит от его концентрации, наглядно это подтверждает.

Очень большое влияние на температуру стеклования пластифицированной системы оказывают также конфигурация и конформация молекул пластификатора (жидкости). Количественно это впервые показано в работах Дж. У. Гиббса и Ди Марцио (1958 г.), из которых следует, что при прочих равных условиях значительно эффективнее пластификаторы с гибкими молекулами, способными принимать различные конформации. В гомологических рядах пластификаторов, когда гибкость молекул постоянна, пластифицирующее действие понижается с увеличением молекулярной массы.

6.2. Структурно–морфологические изменения в полимерах, индуцированные растворителями

Учитывая, что химики–технологи, занимающиеся отделкой текстильных материалов, имеют дело с субстратами, являющимися главным образом аморфно-кристаллическими (частично кристаллическими) полимерами, в данном и следующем разделах внимание сосредоточено на поведении в присутствии жидкостей именно таких систем.

Частично кристаллический полимер принято рассматривать как сложную двухфазную систему, в которой кристаллические домены в основном диспергированы в аморфной матрице. При этом для ориентированных систем, особенно волокон, предполагается существование двух типов аморфных доменов: 1) неупорядоченных, связывающих соседние кристаллиты внутри микрофибрил; 2) ориентированных, разделяющих микрофибриллы и сформированных из макромолекул, вытянутых в направлении, параллельном оси волокна. Эти вытянутые аморфные домены аналогичны вытянутым или межфибриллярным связанным молекулам, постулированным А. Петерлином (1971 г.), и их можно рассматривать как главные элементы фибриллярной структуры, определяющие ее прочность и процессы деформации.

Как отмечалось выше, жидкости растворяются прежде всего в аморфных областях полимера и, следовательно, структурно–морфологические изменения в описанной двухфазной системе должны начинаться с изменений в ориентированных аморфных доменах.

Структура полимерной матрицы в большинстве полимерных материалов (изделий) термодинамически неравновесна, но кинетически

вполне устойчива, если температура окружающей среды ниже T_c , так как в этом случае из-за отсутствия сегментальной подвижности структура изменяется с бесконечно малой скоростью. Появление в полимерной матрице молекул жидкости приводит к снижению T_c и, следовательно, способствует “размораживанию” сегментов макромолекул при значительно более низких температурах окружающей среды, чем это наблюдается для чистого полимера.

Результатом нарушения кинетической заторможенности сегментов в аморфных областях полимера, сорбировавшего молекулы жидкости, являются три макроскопических эффекта:

- изменение линейных размеров (усадка) изделий, содержащих области с ярко выраженной ориентацией макромолекул;
 - кристаллизация полимеров, способных к образованию трехмерноупорядоченных структур;
 - образование волосяных трещин (крейзов).
- Рассмотрим кратко эти эффекты.

6.2.1. Усадка, индуцированная растворителями

В зависимости от строения использованной жидкости значение ΔT_c аморфной фазы может быть весьма различным, и поэтому усадка, индуцированная растворителями, наблюдается как при повышенной, так и при комнатной температуре.

В качестве примера на рис. 6.1 показаны результаты определения усадки вытянутых ПЭТФ-волокон в ацетонитриле и диметилформамиде при температуре 303–333 К. Из рисунка видно, что скорость усадки (наклон кривой) меняется в зависимости от времени обработки, температуры и растворителя. Определение температурной зависимости максимальной скорости усадки (если предположить, что скорость процесса подчиняется уравнению первого порядка) показывает, что эта зависимость подчиняется простому уравнению Аррениуса. Интересно, что энергия активации усадки, индуцированной растворителем, примерно в 2–3 раза выше энергии активации термической усадки. Это позволяет предположить, что усадка, индуцированная растворителем, отличается от термического процесса тем, что подвижной или сокращающейся единицей является сольватированный сегмент большого объема, для движения которого требуется преодоление более высоких энергетических барьеров.

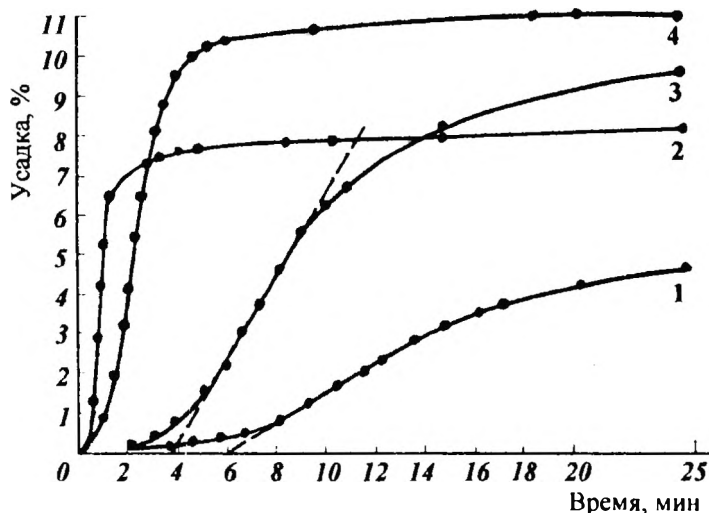


Рис. 6.1. Зависимость усадки от времени для ПЭТФ-волокон в ацетонитриле (1, 2) и диметилформамиде (3, 4) при постоянном напряжении 58 мкН/текс и температуре, К: 1 – 303; 2 – 333; 3 – 316,8; 4 – 333,5

Если эксперимент по определению усадки волокна в жидкости проводится не в изотермическом режиме, а при некоторой постоянной скорости нагрева, то получаются весьма характерные кривые (рис.6.2) так называемой динамической усадки.

Показанная кривая типична для растворителей, активных по отношению к полимеру. Предполагается, что первый (крутой) участок кривой характеризует диффузию в ориентированном образце; второй (практически линейный) соответствует фазе процесса, когда скорость усадки немного превышает скорость нагрева, и поэтому “предельная” величина усадки достигается при каждой температуре (участок высокоэластической деформации); а третий, на котором скорость усадки резко возрастает, — разрушению кристаллических областей и растворению полимера.

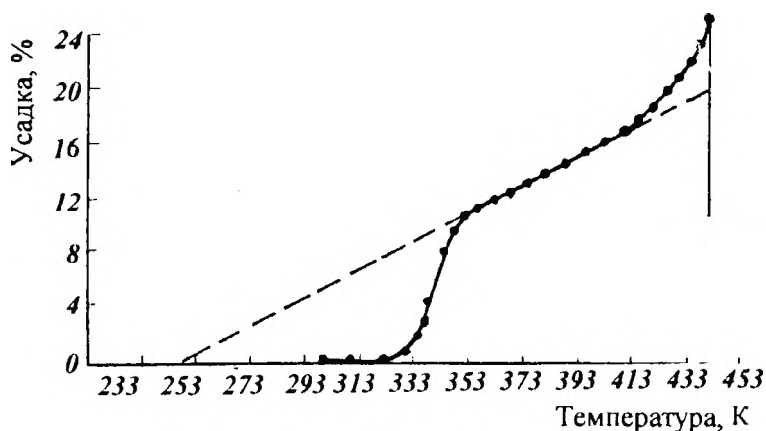


Рис. 6.2. Динамическая усадка ПЭТФ-нити в γ -бутиролактоне при скорости нагрева $3,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ и постоянном напряжении 58 мкН/текс

Экстраполяция линейного участка до нулевой усадки дает значение температуры, которая, как предполагается, соответствует T_c системы полимер-растворитель. Хотя это значение в некоторой степени зависит от скорости нагрева, было показано, что при скоростях нагрева порядка $3\text{--}5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ значения, полученные экстраполяцией к нулевой усадке, хорошо согласуются со значениями, полученными из измерений усадки в изотермических условиях.

Характер кривой динамической усадки существенно изменяется при переходе к жидкостям, неактивным по отношению к полимеру. Особенно наглядно это проявляется при сравнении усадки волокон с различной степенью вытяжки (рис.6.3).

С ростом степени вытяжки усадка закономерно возрастает, но температура, найденная путем экстраполяции к нулевой усадке, практически одинакова для степеней вытяжки больше двух. При этой же степени вытяжки наблюдается лишь незначительная усадка. Волокно, которое не подверглось ориентационному вытягиванию и имело ориентацию, возникшую только на стадии формования, несколько увеличивается в объеме за счет обратимого набухания в растворителе.

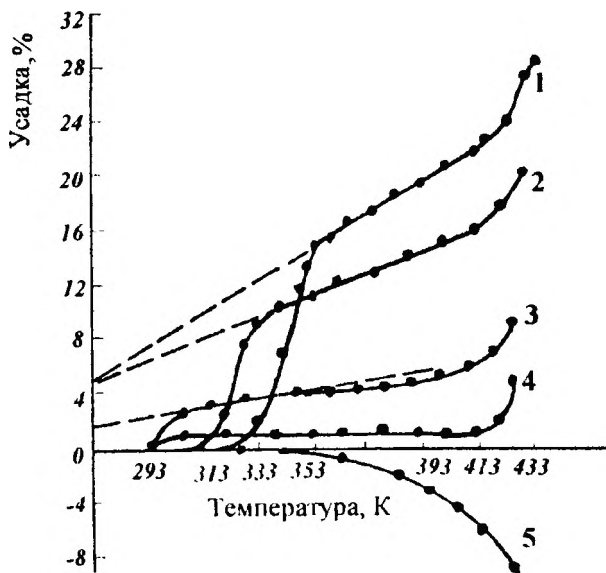


Рис. 6.3. Динамическая усадка ПЭТФ-нитей в диметилформамиде (при скорости нагрева $4,3 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ и постоянном напряжении 40 мкН/текс) с различной степенью вытяжки:

1 — 4,52; 2 — 3,54; 3 — 2,56; 4 — 2; 5 — 1

Совсем иная картина наблюдается при нагреве тех же ПЭТФ-волокон в воде (рис.6.4). Здесь, наоборот, усадка резко возрастает при переходе от сильно вытянутого к невытянутому волокну. Это связано, вероятно, с тем, что в присутствии воды преобладают процессы дополнительной кристаллизации полимера в неориентированном и мало ориентированном волокнах.

Преобладание кристаллизации, индуцированной растворителем, над усадкой в ориентированном полимере, ярко иллюстрирует поведение поликарбоната, подвергнутого холодной вытяжке, который не подвергается усадке при действии ацетона при температуре 298 К , а быстро кристаллизуется с образованием неориентированной сферолитной структуры.

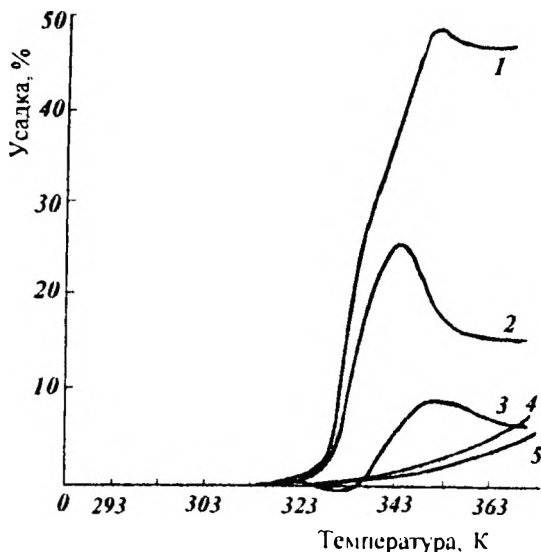


Рис. 6.4. Динамическая усадка ПЭТФ-нитей в воде (при скорости нагрева $0,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ и постоянном напряжении 40 мкН/текс) с различной степенью вытяжки:
 1 — 1,0; 2 — 2,0; 3 — 2,56; 4 — 4,52; 5 — 3,54

6.2.2. Кристаллизация, индуцированная растворителями

Кристаллизация (КР) полимеров, индуцированная растворителями, формально отличается от термокристаллизации двумя признаками: она может проходить при температурах более низких, чем T_c чистого полимера; кинетика процесса описывается не S -образными кривыми, а как правило, кривыми, показанными на рис. 6.5.

Основываясь на результатах исследования КР методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и измерения плотности полимера, можно считать, что процесс является результатом именно сорбции растворителя, а глубина и скорость его протекания зависят от того, в какой мере присутствие молекул жидкости в аморфной фазе полимера снижает температуры его стеклования и плавления.

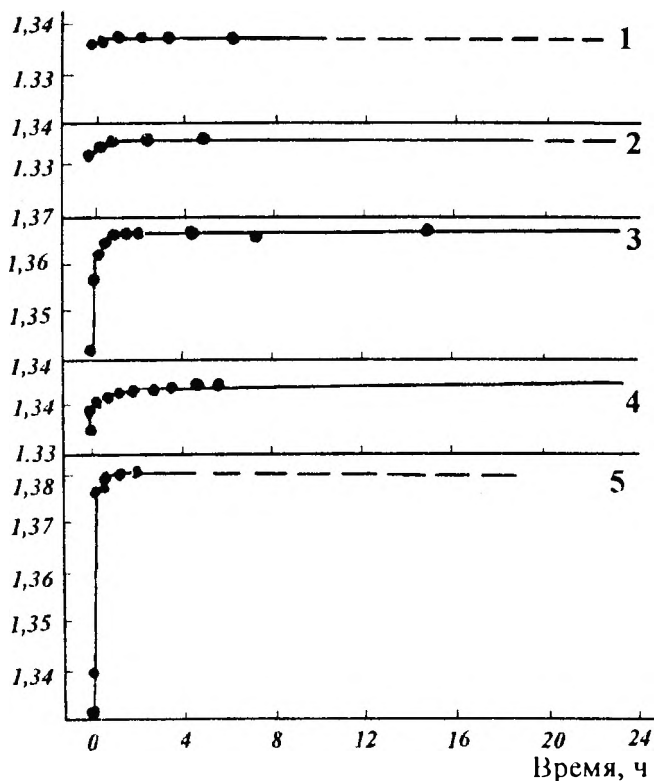
$\rho, \text{г/мл}$ 

Рис. 6.5. Кинетические кривые кристаллизации (изменение плотности при температуре 303 К) аморфного ПЭТФ в среде различных жидкостей:

1 — метанол при 298 К; 2 — бензол при 298 К; 3 — нитрометан при 302 К;
4 — ацетон при 299 К; 5 — концентрированная HNO_3 при 319 К

В частности, было показано, что изменение плотности ПЭТФ при выдерживании в метилпропилкетоне при температурах на 15–45 К ниже его температуры стеклования (343 К) линейно зависит от корня квадратного из времени обработки, как и количество сорбируемой полимером жидкости в случае подчинения этого процесса законам фиковской диффузии.

Прямое же микроскопическое наблюдение роста сферолитов изотактического полистирола, содержащего в качестве пластификатора бензофенон, показало, что кривая, описывающая зависимость скорости кристаллизации от температуры, сдвигается в область более низких температур и расширяется по мере уменьшения объемной доли полимера, а максимальная скорость роста сферолитов проходит через максимум при изменении состава смеси. Более того, оказалось, что в широком интервале составов смесей кривые роста сферолитов почти совпадают друг с другом, если строить зависимость скорости роста от приведенной температуры, определяемой формулой:

$$\Theta = \frac{T - T_c}{T_{пл} - T_c},$$

где T — температура кристаллизации; $T_{пл}$ и T_c — соответствующие значения температуры плавления и стеклования смеси данного состава.

В процессе КР неориентированных полимеров образуется в подавляющем большинстве случаев сферолитная структура, причем температура процесса мало сказывается на размере сферолитов, но заметно влияет на их оптическую анизотропию. Данные рентгенографии свидетельствуют также о том, что концентрация кристаллитов, образующихся в результате КР, высока, но размеры кристаллитов относительно малы.

В то время как в недеформированных аморфных материалах в результате КР возникает ярко выраженная недеформированная сферолитная морфология, в аморфном материале, предварительно подвергнутом холодной вытяжке, может возникнуть несферолитная кристаллическая структура. Если предварительно ориентированный образец имеет некоторую степень кристалличности перед действием растворителя, то в процессе обработки им может наблюдаться дальнейшая кристаллизация (или плавление и рекристаллизация). Однако в зависимости от природы растворителя первоначальная ориентация кристаллитов может частично или полностью исчезнуть вследствие молекулярной релаксации, которая происходит в результате эффекта пластификации, вызванного присутствием растворителя.

Поэтому на конечную морфологию волокна, возникающую в результате КР, существенное влияние оказывает состояние (свободное или натянутое) волокна в растворителе.

Специфической особенностью КР является образование большого количества пустот на поверхности полимера и отчасти в его толще. Предполагается, что эти пустоты образуются в результате: действия анизотропных сил, вызванных набуханием; растрескивания и (или) образования микротрещин под действием напряжений, возникающих под влиянием растворителя; образования сферолитов в результате кристаллизации, которая приводит к локальному повышению плотности. Глубина образующихся пустот зависит от температуры КР, времени обработки и природы растворителя, но, по-видимому, никогда не превышает 100 мкм. В ориентированных (вытянутых при комнатной температуре) пленках или волокнах ПЭТФ образования пустот на поверхности не наблюдалось, хотя абсорбция растворителя и кристаллизация имеют место.

Следует также отметить, что после КР почти невозможно удалить из полимера весь растворитель либо из-за прочного связывания его с полимером, либо вследствие того, что растворитель оказывается захваченным внутри или между кристаллитами. Это обстоятельство необходимо учитывать в технологической практике использования органических растворителей для обработки волокнистых материалов.

6.2.3. Образование волосяных трещин

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что волосяные трещины (крейзы) в полимерном материале не являются трещинами в обычном смысле этого слова. Они представляют собой тонкие пластинчатые участки пористого, пластически деформированного полимера, в то время как обычные трещины не содержат полимерного материала. Наиболее заметный эффект растворителя, связанный с образованием крейзов, состоит в том, что он понижает критическое значение деформации, необходимой для образования крейза. Следовательно, при данной определенной деформации крейзы начинают раньше образовываться в присутствии растворителя, чем в "сухом" полимере.

Чтобы возникла стабильная волосяная трещина, требуется образование центров, от которых образуются пустоты. При помощи электронной микроскопии было показано, что рост волосяной трещины происходит путем образования дискретного углубления на расстоянии $\sim 10^{-8}$ м от конца старой волосяной трещины и их распространение навстречу друг другу до соединения. Причем, исходя из значения

энергии активации этого процесса, можно полагать, что углубления в волосяной трещине образуются в результате разделения сегментов, а не разрыва цепи.

По-видимому, крейзы развиваются также от поверхностных царапин и от соответствующих точек концентрации напряжений в тех случаях, когда напряжение влияет на абсорбцию растворителя. В ряде работ было отмечено, что скорость абсорбции органических жидкостей действительно возрастает с ростом напряжения в полимере и что поверхностные дефекты способствуют увеличению абсорбции.

Для объяснения роли растворителя в образовании и росте крейзов первоначально были выдвинуты две гипотезы. Первая предполагает, что растворитель снижает поверхностную свободную энергию образования стабильной волосяной трещины в результате смачивания поверхности полимера. Вторая, касающаяся роли растворителей в инициировании образования волосяных трещин при наличии напряжений, рассматривала пластифицирующее влияние этих растворителей на полимер: так как пластификация снижает T_c полимера, впитавшего растворитель, напряжение, приложенное к системе, вызовет течение полимера, аналогичное течению жидкостей в направлении приложенного напряжения; это увеличение подвижности и облегчит возможность образования волосяных трещин в полимере.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные свидетельствуют о справедливости второй гипотезы.

В частности, веским подтверждением роли пластификации, как доминирующего фактора при образовании волосяных трещин в присутствии растворителей, является то, что критическое напряжение, необходимое для инициирования образования крейзов, уменьшается с повышением температуры и с понижением температуры стеклования системы полимер-растворитель. При этом критическое напряжение снижается до тех пор, пока T_c системы полимер — жидкость не достигнет комнатной температуры, точнее температуры измерения. За этой точкой значение критического напряжения остается чрезвычайно низким и постоянным.

После того, как растворитель снизит T_c системы до комнатной и ниже, крейзы больше не развиваются, но полимер скорее растрескивается.

Образование крейзов под действием растворителей может происходить в стеклообразных полимерах и в отсутствие приложенного извне напряжения. Экспериментально это было показано на примере

атактического полистирола и объяснено наличием внутренних напряжений при набухании. При высокой активности растворителя образование крейзов определяется условиями релаксации полимерного материала на границе между набухшей областью и той областью, куда еще не проник растворитель.

Действительно, анализ явления нефиковской диффузии показал, что напряжения, концентрирующиеся на границе диффузионного фронта, могут вызывать даже разрушение полимера.

6.3. Влияние жидкостей на механические свойства полимеров

В рамках рассмотренной в разделе 6.2 модели двухфазной структуры частично кристаллического полимера вполне очевидно, что влияние растворителя на физико-механические свойства полимера должно быть связано прежде всего с набуханием и, следовательно, пластификацией аморфных доменов. При относительно небольшой сорбции растворителя допущение, что он не проникает в кристаллиты и не влияет на их механические свойства, вполне справедливо.

Увеличение подвижности сегментов в аморфных доменах, которое происходит в результате набухания в растворителях, выражается в снижении температуры стеклования полимера. Соответствующее повышение подвижности сегментов в аморфных доменах можно получить и при повышении температуры. Однако имеется существенное различие между характером деформации кристаллического полимера в присутствии агента, вызывающего набухание, и характером деформации при соответствующей (при равной подвижности сегментов в аморфных доменах) более высокой температуре в отсутствие агента набухания. Повышение температуры увеличивает подвижность сегментов в аморфных доменах в большей степени аналогично тому, как это происходит в присутствии растворителя, но более высокая температура влияет также и на деформацию кристаллической решетки, на которую не влияет растворитель. Поэтому, например, вытяжка в присутствии растворителя и вытяжка при повышенной температуре могут привести к различиям в свойствах подвергнутого вытяжке полимерного материала как во время, так и после деформации.

гут привести к различиям в свойствах подвергнутого вытяжке полимерного материала как во время, так и после деформации.

Набухание аморфного полимера в жидкости сопровождается, с одной стороны, уменьшением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами и, следовательно, начального модуля упругости, а с другой, повышением гибкости цепей, облегчением возможности их ориентации под действием внешней силы и, следовательно, упрочнением материала в процессе деформации. Поэтому результирующий эффект будет определяться соотношением этих тенденций, а зависимости разрушающего напряжения и максимального удлинения при растяжении от степени набухания могут быть весьма сложными.

В свете этих данных представляется вполне очевидным, что поведение при деформации частично кристаллического полимера, в котором аморфные домены пластифицированы жидкостью, предсказать в деталях едва ли возможно, хотя в большинстве случаев, по-видимому, правомерно ожидать снижения начального модуля и повышения деформируемости.

На рис. 6.6 показаны кривые нагрузка-удлинение для ПЭТФ-волокон в ряде активных по отношению к ним жидкостей. Из рисунка видно, что усилие при разрыве практически не зависит от характера среды, в которой происходит деформация волокон, тогда как разрывное удлинение возрастает при деформации в нитробензоле, ацетоне и, особенно, диметилформамиде. Что же касается начального модуля и связанной с ним способности волокна деформироваться при малых нагрузках, он заметно снижается во всех использованных жидкостях, в том числе и в диоксане, в котором разрывные характеристики волокон практически идентичны показателям, полученным при деформации на воздухе.

Еще более рельефно влияние строения молекулы жидкой среды на деформационные свойства ПЭТФ-нитей демонстрируют кривые нагрузка-удлинение, полученные в хлорированных углеводородах (рис.6.7). Если тетрахлорэтилен практически никак не влияет на деформируемость ПЭТФ-нитей, то дихлорметан и тетрахлорэтан проявляют ярко выраженный эффект пластификации, приводя к очень резкому снижению начального модуля и росту разрывного удлинения. При этом несколько снижается и разрывная нагрузка.

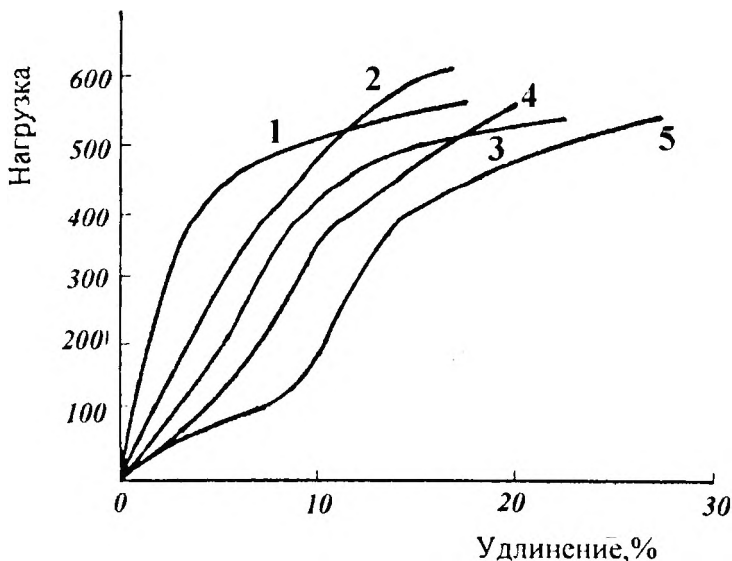


Рис. 6.6. Кривые нагрузка — удлинение ПЭТФ-нитей в отсутствие растворителя (1), в диоксане (2), ацетоне (3), нитробензоле (4) и диметилформамиде (5) при температуре 298 К

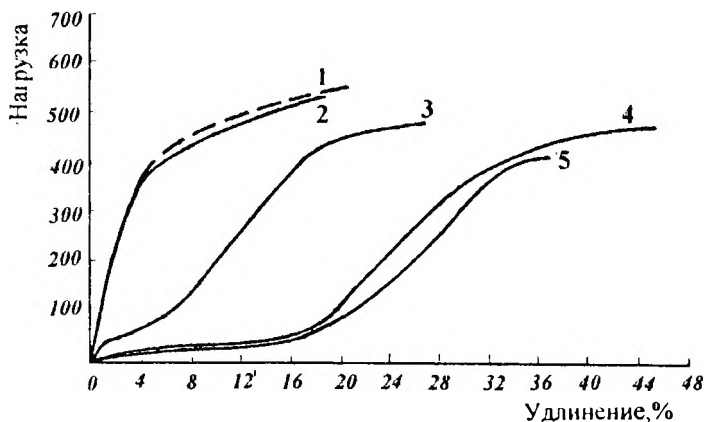


Рис. 6.7. Кривые нагрузка — удлинение ПЭТФ-нитей в отсутствие растворителя (1), в тетрахлорэтилене (2), трихлорэтилене (3), дихлорметане (4) и тетрахлорэтаноле (5) при температуре 294 К

Сопоставление строения молекул хлорпроизводных с их влиянием на деформационные свойства ПЭТФ-нитей позволяет прийти к выводу, что эффективность пластифицирующего действия этих соединений возрастает с увеличением в молекуле числа атомов водорода, способных к образованию водородных связей. Соединение же, не имеющее таких атомов (тетрахлорэтилен), напротив, совершенно неактивно. Однако не всегда можно удалить растворитель простым высушиванием, поэтому неполностью восстанавливаются первоначальные механические свойства ПЭТФ-волокна.

Исследование влияния растворителей на механические свойства других волокон также показало, что взаимодействие между полимером и жидкостью может приводить к существенному изменению механических свойств полимера при начальных (небольших) деформациях. Иногда снижение начального модуля сопровождается не ростом, а уменьшением деформируемости волокна, оцениваемой по значению разрывного удлинения при растяжении.

Такой вариант влияния растворителя характерен для деформации вязкого волокна в среде углеводородов. Например, при переходе от *O*-ксилола к толуолу, метилциклогексану и гексану закономерно уменьшается не только разрывное удлинение, но и разрушающее напряжение. При удалении же растворителей механические свойства волокна восстанавливаются.

Предполагается, что подобное поведение вязкого волокна связано с проявлением гидрофобных взаимодействий* между слоями, в которых находятся связанные сильными водородными связями цепи целлюлозы. При этом обратимость механического поведения волокон свидетельствует о доступности гидрофобных доменов для неполярных растворителей и отсутствии влияния водородных связей.

* Имеются в виду взаимодействия между неполярными фрагментами макромолекул целлюлозы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как согласно теории Флори должна изменяться температура плавления аморфно-кристаллического полимера по мере растворения жидкости в его аморфной фазе?
1. Какова взаимосвязь температуры стеклования полимера со строением и концентрацией пластификатора? Чем принципиально отличается уравнение Канига от других соотношений?
2. Почему нити из аморфно-кристаллических полимеров изменяют линейные размеры при контакте с жидкостями? Поясните кинетические особенности этого процесса.
3. От чего зависит способность полимеров к кристаллизации в присутствии жидкостей и каков механизм этого процесса?
4. Назовите причину образования крейзов и практические последствия этого процесса.
5. Можно ли говорить об аналогии во влиянии жидкостей и температуры на механические свойства аморфно-кристаллических полимеров?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.1978.
2. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М. 1982.
3. Rebenfeld L. et al.// Macromolec. Sci. 1976.C. Vol.15. №2. P.279.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение в химию и физику полимеров	6
1.1. История становления химии и физики полимеров как науки	6
1.2. Основные понятия и определения физикохимии волокнообразующих полимеров	14
1.2.1. Терминология и номенклатура полимеров	14
1.2.2. Принципы классификации полимеров	23
Глава 2. Химия волокнообразующих полимеров	29
2.1. Основные принципы получения и структура волокнообразующих полимеров	29
2.1.1. Гомоцепные полимеры. Реакции цепной полимеризации	29
2.1.2. Гетероцепные полимеры. Реакции ступенчатой полимеризации	38
2.2. Основные технологические способы получения синтетических полимеров	48
2.3. Важнейшие химические реакции полимеров	60
2.3.1. Принципы классификации реакций полимеров	60
2.3.2. Деструкция полимеров	62
2.4. Стабилизация полимеров	93
2.5. Реакции функциональных групп. Химическая модификация волокнообразующих полимеров	101
2.6. Межмакромолекулярные реакции сшивания полимеров	103
2.7. Направленная модификация структуры и свойств волокнообразующих полимеров	106
Глава 3. Структура и физико-механические свойства полимеров	116
3.1. Особенности молекулярной структуры изолированных полимерных цепей	116
3.1.1. Конфигурация и размеры молекул полимеров	116
3.1.2. Гибкость цепи, понятие о конформациях полимерных молекул	128
3.1.3. Термодинамическая и кинетическая гибкость цепи	134
3.1.4. Типы конформаций полимерных молекул	139
3.2. Надмолекулярная структура полимеров в конденсированном состоянии	141

3.2.1. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Взаимное расположение макромолекул	141
3.2.2. Современные представления о структуре полимеров	146
3.2.3. Методы исследования надмолекулярной структуры полимеров	163
3.3. Специфика надмолекулярной структуры волокнистых полимеров	168
3.3.1. Надмолекулярная структура целлюлозы	168
3.3.2. Надмолекулярная структура кератина шерсти и фиброина шелка	172
3.4. Влияние надмолекулярной структуры на технологические свойства волокна	175
3.5. Фазовые и физические состояния и переходы полимеров	179
3.5.1. Агрегатные и фазовые состояния веществ	180
3.5.2. Кристаллизация и стеклование полимеров. Физическое состояние полимеров	185
3.5.3. Свободный объем полимера и коэффициенты упаковки макромолекул	192
3.5.4. Теория стеклования и методы определения температуры стеклования	196
3.6. Деформационные свойства полимеров	208
3.6.1. Высокоэластическое состояние полимеров	209
3.6.2. Релаксационная природа высокоэластичности	215
3.7. Механическая прочность полимеров	234
3.7.1. Важнейшие прочностные характеристики полимерных материалов	234
3.7.2. Механизм разрушения полимеров	236
3.7.3. Механическая прочность и структура полимеров	242
Глава 4. Взаимодействие в системах полимер –низкомолекулярная жидкость	257
4.1. Межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и полимерах	258
4.1.1. Взаимодействие в объеме вещества	258
4.1.2. Поверхностная свободная энергия жидкостей и твердых тел	267
4.2. Взаимодействие поверхности полимеров с жидкостями	273
4.2.1. Смачивание полимеров жидкостями	273
4.2.2. Капиллярное поднятие жидкостей	285
4.2.3. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело–жидкость	288

4.3. Взаимная растворимость полимеров и жидкостей	292
4.3.1. Термодинамическое описание взаимодействия в системах линейный полимер – жидкость	295
4.3.2. Кинетика растворения жидкостей в полимерах	303
4.3.3. Фазовое равновесие полимер – жидкость	308
4.3.4. Кинетика растворения полимеров в жидкостях	314
Глава 5. Растворы полимеров	316
5.1. Реологические свойства растворов полимеров	316
5.1.1. Вязкость чистых жидкостей и их измерение	317
5.1.2. Вязкость суспензий	321
5.1.3. Разбавленные растворы полимеров	323
5.1.4. Вязкость концентрированных растворов полимеров	326
5.2. Использование свойств разбавленных растворов полимеров для определения размеров макромолекул	333
5.2.1. Определение молекулярной массы	333
5.2.2. Определение размеров молекулярного клубка	344
5.2.3. Студни или гели полимеров	345
Глава 6. Влияние жидкостей на структуру и свойства полимеров	353
6.1. Влияние на температуры плавления и стеклования полимеров	353
6.2. Структурно–морфологические изменения в полимерах, индуцированные растворителями	358
6.2.1. Усадка, индуцированная растворителями	359
6.2.2. Кристаллизация, индуцированная растворителями	363
6.2.3. Образование волосяных трещин	366
6.3. Влияние жидкостей на механические свойства полимеров	368
Оглавление	373

Блиничева Ирина Борисовна
Мизеровский Лев Николаевич
Шарнина Любовь Викторовна

Физика и химия волокнообразующих полимеров

Учебное пособие

Под редакцией доктора технических наук,
профессора Б.Н.Мельникова

Редактор О.А.Соловьева

Подписано в печать 17.03.05. Формат 60х84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л.16,05. Уч.-изд. л. 17,80. Тираж 500 экз. Заказ

ГОУПВО Ивановский государственный химико-технологический университет
153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Типография ГОУ СПО Ивановского энергоколледжа
153025, г. Иваново, ул. Ермака, 41.