

547
Т-13

A

А. А. ТАГЕР

314263

ФИЗИКО - ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ

*Допущено Министерством высшего и
среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химических и химико-технологических спе-
циальностей высших учебных заведений*

БИБЛИОТЕКА БТИ
ИМЕНИ С. М. КУРОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“ МОСКВА 1968

А. А. Тагер. Физико-химия полимеров

В книге изложены основы физико-химии полимеров: учение о фазовых состояниях, теория растворов полимеров, рассмотрены их механические и электрические свойства, вопросы пластификации полимеров. Отдельные разделы посвящены газопроницаемости полимеров, полимерным сорбентам и ионитам.

Книга предназначается в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов. Она может быть полезна научным и инженерно-техническим работникам различных отраслей промышленности, связанных с производством и переработкой полимерных материалов, — синтетических каучуков, пластических масс, химических волокон и др.

В книге приводится 240 рисунков, 35 таблиц и 430 библиографических ссылок.

2-5-3

181-68

Анна Александровна Тагер

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Издательство „Химия“. М., 1968 г.

536 с.

Редактор *А. А. Рогойлина*

Художник *А. Л. Михайлов*

Технический редактор *З. И. Яковлева*

Корректоры *Н. С. Онищенко, Л. Е. Хохлова*

Т-13801. Подписано к печати 5/IX 1968 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Уч. изд. л. 33,85+0,36 вкл. Печ. л. 33,5+0,5 (вкл.) Тираж 21 000 экз. Цена 1 р. 42 к. Тип. бум. № 2. Тем. план 1968г. № 181. Заказ 1273.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию	10
Предисловие ко второму изданию	12
Глава I.	
Химическое строение мономеров и полимеров	13
Основные понятия и номенклатура полимеров	13
Особенности строения полимеров	16
Регулярные и нерегулярные полимеры	17
Неоднородность полимеров по химическому составу	21
Неоднородность полимеров по молекулярному весу. Полимолекулярность	21
Полярные и неполярные полимеры	22
Классификация полимеров	23
Органические и элементоорганические полимеры	25
Неорганические полимеры	33
Некоторые природные высокомолекулярные вещества, применяемые в промышленности	36
Литература	37
Глава II.	
Синтез полимеров	38
Полимеризация	38
Цепная полимеризация	38
Ступенчатая полимеризация	44
Влияние различных факторов на скорость полимеризации	45
Способы проведения полимеризации	46
Поликонденсация	48
Основные закономерности реакции поликонденсации	51
Синтез привитых и блоксополимеров	52
Синтез полимеров с неорганическими главными цепями	53
Литература	54
Глава III.	
Химические превращения полимеров	56
Реакции деструкции	56
Действие на полимеры высоких температур	57
Механические превращения полимеров	63
Действие на полимеры света и ионизирующих излучений	64
Химическая деструкция	64
Реакции сшивания	67
Вулканизация каучуков	68
Отверждение пластических масс	72
Реакции функциональных групп	72

Реакции внутримолекулярных перегруппировок	74
Стабилизация полимеров	74
<i>Литература</i>	75
Глава IV.	
Гибкость цепи полимера	77
Внутреннее вращение в молекулах. Потенциальный барьер вращения .	77
Конфигурация и конформация молекул	81
Факторы, определяющие гибкость цепи полимера	89
Конфигурация и конформация макромолекул	93
Практическое значение представлений о гибкости цепи	96
<i>Литература</i>	97
Глава V.	
Методы исследования структуры полимеров	98
Методы рентгеновского анализа	99
Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах	99
Рентгенография жидкостей и твердых аморфных веществ	104
Электроннография	105
Рентгеноструктурный анализ полимеров	106
Изучение структуры кристаллических областей	107
Дифракция под малыми углами	116
Электронно-микроскопические методы	117
Двойное лучепреломление	121
Определение плотности полимеров	123
<i>Литература</i>	123
Глава VI.	
Фазовые состояния и структура полимеров	125
Общие представления о фазовых состояниях и фазовых переходах полимеров	125
Агрегатные и фазовые состояния веществ	125
Фазовые переходы	127
Кристаллизация и стеклование	128
Особенности упорядоченного состояния полимеров	129
Способность полимеров к кристаллизации	132
Механизм и кинетика кристаллизации	134
Температура плавления полимеров	133
Теплота и энтропия плавления	142
Надмолекулярные структуры в полимерах	143
Свободный объем и плотность упаковки полимеров	146
Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимера	151
<i>Литература</i>	152
Глава VII.	
Высокоэластическое состояние полимеров	153
Упругая деформация	154
Необратимая деформация течения	157
Упруго-вязкие и вязко-упругие тела	159
Высокоэластическая деформация	162
Эластичность идеального каучука	162
Эластичность реального каучука	165

Релаксационные процессы	166
Релаксационный характер высокоэластичности. Эквивалентность времени и температуры	168
Принцип температурно-временной суперпозиции. Метод приведе- ния Ферри	173
Ползучесть полимерных материалов	176
Связь высокоэластической деформации со строением полимеров	178
Практическое значение релаксационных процессов	179
<i>Литература</i>	181
 <i>Глава VIII.</i>	
Переход полимеров из высокоэластического в стеклообразное и вязкотекучее состояние	182
Методы определения температуры стеклования полимеров	182
Измерение удельного объема (дилатометрический метод)	182
Измерение теплоемкости	185
Измерение модуля упругости	187
Измерение величины деформации	187
Структурное и механическое стеклование	189
Релаксационный характер процесса стеклования	189
Механизм процесса стеклования	191
Химическое строение полимеров и температура стеклования	193
Влияние молекулярного веса полимера на температуру стеклования	196
Термомеханический метод исследования полимеров	197
Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров	197
Влияние молекулярного веса полимера на температуру текучести	198
Влияние полимолекулярности и полярности полимеров на температу- ру текучести	200
Термомеханическая кривая кристаллических полимеров	200
Термомеханическая кривая сетчатых полимеров	202
Оценка кинетической гибкости цепи по термомеханическим кривым	203
Практическое значение термомеханического метода	204
<i>Литература</i>	206
 <i>Глава IX.</i>	
Деформационные свойства и механическая прочность полимеров	208
Деформационные свойства полимеров	209
Деформационные свойства стеклообразных полимеров	209
Кристаллические полимеры	217
Механическая прочность и долговечность полимеров	221
Механизм разрушения полимеров. Флюктуационная теория прочности	227
Механическая прочность и структура полимеров	230
Влияние ориентации на механические свойства полимеров	230
Влияние размеров и формы надмолекулярных структур на прочность полимеров	234
Влияние наполнителей на механические свойства полимеров	235
Влияние частоты сетки на прочность полимеров	237
<i>Литература</i>	239
 <i>Глава X.</i>	
Механические (реологические) свойства полимеров в вязкотекучем состоянии	241
Параметры, характеризующие режимы течения полимеров	241
Простейшие случаи деформирования полимеров. Развитие установивше- го течения	243

Вязкость	247
Зависимость вязкости от скоростей и напряжений сдвига	248
Наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем	251
Эффективная вязкость	256
Температурно-инвариантная характеристика вязкости	259
Нормальные напряжения и высокоэластичность полимерных систем	260
Динамические свойства и релаксационный спектр	262
Растяжение	265
Всестороннее сжатие	267
Литература	269
 <i>Глава XI.</i>	
Электрические свойства полимеров	270
Электрические свойства диэлектриков	270
Электрические свойства полимеров	275
Время релаксации и его температурная зависимость	278
Влияние химического строения полимера на диэлектрические потери	279
Диэлектрические потери сополимеров	283
Влияние стереорегулярности на диэлектрические потери	284
Влияние кристаллизации на диэлектрические потери полимеров	286
Прочие факторы, влияющие на диэлектрические потери полимеров	286
Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров	287
Литература	294
 <i>Глава XII.</i>	
Электрические и магнитные свойства органических полупроводников — полимеров с системой сопряженных связей	296
Электрические свойства твердых тел	296
Магнитные свойства твердых тел	300
Метод электронного парамагнитного резонанса	301
Органические полупроводники	303
Особенности поведения органических полупроводников	303
Полимеры с системой сопряженных связей	306
Механизм электропроводности	310
Природа сигнала ЭПР	311
Литература	313
 <i>Глава XIII.</i>	
Истинные растворы полимеров	314
Признаки истинного раствора	314
Растворение и набухание полимеров	316
Степень набухания и кинетика набухания	319
Растворы полимерных электролитов	320
Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров	321
Применение правила фаз к растворам полимеров	325
Трехкомпонентные системы	329
Кинетические свойства растворов полимеров	331
Фракционирование полимеров	333
Взаимодействия в растворах полимеров	336
Сольватация в растворах полимеров	338

Ассоциация и процессы структурообразования в растворах полимеров	338
Устойчивость полимерных материалов к растворителям	342
Литература	343

Глава XIV.

Термодинамика растворов полимеров	345
Парциальные молярные (удельные) величины. Методы определения парциальных величин	345
Идеальные и неидеальные растворы	350
Давление пара над растворами полимеров	352
Осмотическое давление растворов полимеров	354
Давление набухания	357
Термодинамический критерий растворимости полимеров. «Качество» растворителя	358
Интегральные теплоты растворения и разбавления полимеров	359
Дифференциальные теплоты растворения и разбавления полимеров	363
Энтропия смешения	365
Термодинамика растворения и строение полимеров	366
Термодинамика растворения высокоэластических полимеров	366
Термодинамика растворения стеклообразных полимеров	368
Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения	369
Термодинамика растворения сополимеров	370
Термодинамика растворения кристаллических и высокоориентированных аморфных полимеров	371
Изменение объема при растворении полимеров	372
Оценка гибкости цепи и плотности упаковки полимеров	374
Влияние температуры на растворимость полимеров	375
Литература	377

Глава XV.

Теория растворов полимеров	379
Основные положения теории растворов	379
Растворы полимеров. Теория Флори — Хаггинса	382
Энтропия смешения при получении атермического раствора	382
Изменение изобарно-изотермического потенциала при растворении полимеров	386
Фазовое равновесие в растворах полимеров	389
Теория разбавленных растворов полимеров	391
Статистическая теория набухания сетчатых полимеров	395
Достоинства и недостатки современной теории растворов полимеров	397
Теория Пригожина	399
Чистые жидкости с цепными молекулами	400
Принцип, или закон, соответственных состояний	402
Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами	404
Литература	406

Глава XVI.

Механические свойства растворов и студней полимеров	407
Разбавленные растворы полимеров	408
Абсолютная, относительная, приведенная и характеристическая вязкость	408

Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров	411
Механизм течения разбавленных растворов полимеров	412
Влияние молекулярного веса полимера и формы молекул на вязкость разбавленных растворов	414
Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных растворов	416
Концентрированные растворы полимеров	416
Наибольшая ньютоновская вязкость	417
Неньютоновское течение концентрированных растворов полимеров	423
Студни полимеров	426
Исследование механических свойств студней	428
Влияние электролитов на механические свойства студней	431
<i>Литература</i>	433
 <i>Глава XVII.</i>	
Пластификация	435
Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть полимеров	435
Влияние пластификаторов на механические свойства полимеров	439
Влияние пластификаторов на диэлектрические свойства полимеров	441
Совместимость пластификаторов с полимерами	443
Механизм пластификации	445
Теории пластификации	447
Влияние химического строения молекул пластификатора, их размера и формы на пластифицирующее действие	451
Пластификация полимера полимером	455
Физико-механические свойства смесей, приготовленных на основе разных полимеров	455
Определение совместимости полимеров в растворах	458
Факторы, определяющие совместимость полимеров	459
<i>Литература</i>	461
 <i>Глава XVIII.</i>	
Методы определения размеров и формы молекул в растворах	462
Методы определения молекулярных весов	462
Осмометрический метод	462
Метод вискозиметрии	465
Метод диффузии	467
Метод ультрацентрифугирования	470
Метод светорассеяния	473
Определение молекулярно-весаго распределения полимеров	478
Кривые распределения	478
Определение формы молекул полимеров в разбавленных растворах методом двойного лучепреломления	481
Двойное лучепреломление в потоке	481
Двойное лучепреломление в растворах полимеров	484
<i>Литература</i>	486
 <i>Глава XIX.</i>	
Проницаемость полимеров	487
Газопроницаемость полимеров	487
Методы определения проницаемости	489

Проницаемость и природа полимера	490
Влияние природы газа на проницаемость полимеров	492
Влияние различных факторов на газопроницаемость полимеров	493
Сорбция паров полимерами	494
Сорбция полимерами неинертных паров	498
Сорбция полимерами инертных паров	501
Расчет удельной поверхности сорбента	502
Расчет суммарного объема пор сорбента	504
<i>Литература</i>	
 <i>Глава XX.</i>	
Ионообменные высокомолекулярные соединения	506
Минеральные сорбенты	506
Сорбенты органического происхождения. Ионообменные смолы	507
Пористость стандартных ионообменных смол	510
Макропористые ионообменные смолы	513
Термодинамика ионного обмена	518
Применение ионообменных смол	520
<i>Литература</i>	520
Предметный указатель	522

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В основу данной книги положен курс лекций, читаемый автором на протяжении ряда лет на химическом факультете Уральского государственного университета им. А. М. Горького.

Автор старался изложить в своей книге основы физико-химии полимеров так, чтобы после их усвоения читатель мог самостоятельно работать с оригинальной периодической литературой, посвященной этой области науки о полимерах. Наибольшее внимание в книге уделено тем разделам физико-химии полимеров, которые особенно важны для создания научных основ переработки полимерных материалов.

Технологию полимерных материалов можно условно разделить на три этапа. Первый этап — синтез самих полимерных веществ. Второй этап — получение полимерного материала, так как полимеры в чистом виде почти не применяются, и при изготовлении материалов на их основе необходимо добавлять различные вспомогательные вещества (стабилизаторы, пластификаторы и т. д.). Третий этап — придание полимерному материалу определенной формы — превращение его в пленки, волокна, изделия.

Формование изделий, т. е. переработка полимеров, до настоящего времени проводилось довольно примитивно. В действительности же технология переработки полимеров — это сложная область, требующая знания физико-химических основ процесса, понимания характера взаимодействия полимеров с вспомогательными веществами, умения придать этому полимерному материалу определенную структуру.

Получение полимеров определенной структуры является одной из главных задач современной химии и физики полимеров. Структурой полимера определяются наиболее выгодные эксплуатационные свойства изделий. Поэтому в процессах формования (каландрование, экструзия, прессование, литье и др.) помимо формы, материалу должна придаваться и определенная структура.

Первые три главы книги являются вводными; они содержат основные понятия химии полимеров.

В главах IV, V и VI рассмотрены вопросы, связанные с гибкостью полимерных цепей, фазовыми состояниями полимеров, особенностями упорядоченности макромолекул, а также изложены методы исследования структуры полимеров. В главах VII, VIII, IX, X освещены механические и реологические свойства полимеров,

находящихся в эластическом твердом и вязко-текучем состояниях. В главах XI и XII изложены современные представления об электрических и магнитных свойствах полимеров.

Большое место в книге занимает рассмотрение теории растворов полимеров. Это вызвано, во-первых, тем, что волокна и пленки часто формируются из концентрированных растворов, в которых возникают структуры, определяющие свойства изделия. Во-вторых, процессы растворения и набухания лежат в основе взаимодействия полимеров с различными веществами (жидкостями и парами). Знание теории разбавленных растворов очень важно для понимания методов определения молекулярного веса и формы молекул полимера. Значительное внимание, уделенное растворам полимеров, объясняется также и тем, что автор книги сам работает в этой области.

Автор стремился показать в книге специфику высокомолекулярных веществ, обусловленную большим размером молекул, а также подчеркнуть связь между полимерами и низкомолекулярными веществами, т. е. место полимеров среди всех остальных материалов. Поэтому все главы начинаются с краткого изложения общих закономерностей того или иного явления, а затем рассматривается специфика полимеров.

Рентгенографические методы исследования (глава V) написаны Д. Я. Цванкиным; глава XI написана Т. И. Борисовой и Л. Л. Бурштейн и отредактирована Г. П. Михайловым; глава XII написана А. А. Слинкиным и А. А. Дуловым.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность акад. В. А. Каргину, профессорам А. А. Берлину, Г. В. Виноградову, А. И. Китайгородскому, Ю. С. Лазуркину, Г. П. Михайлову, А. Г. Пасынскому, И. Л. Поддубному, С. А. Рейтлингеру и М. И. Темкину, принявшим участие в обсуждении ряда глав рукописи. Автор выражает также благодарность своим товарищам по работе М. В. Цилипоткиной, В. Е. Древалю и А. И. Суворовой за помощь, оказанную при оформлении рукописи.

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

А. А. Тагер

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

С момента выхода первого издания прошло 5 лет. За это время в науке о полимерах были достигнуты значительные успехи. Это касается прежде всего развития структурной механики и реологии полимеров, теории растворов, методов электронно-микроскопического исследования растворов высокомолекулярных веществ и т. д.

Поэтому возникла необходимость в переработке и дополнении предыдущего издания книги. Задача эта облегчалась тем, что за истекший период было опубликовано много работ, посвященных вопросам прочности полимеров, их упруго-вязким свойствам, структуре макромолекул в растворах и т. д., что позволило в некоторых разделах не излагать полностью материал, а сослаться на соответствующие руководства. Поэтому разные разделы книги переработаны в различной степени.

При подготовке второго издания автор учел замечания, сделанные при обсуждении книги, которое было организовано по инициативе секции физико-химии полимеров ВХО им. Д. И. Менделеева. В результате были сокращены главы, касающиеся растворов. За счет этого расширены главы, посвященные рассмотрению механических и реологических свойств полимерных материалов. Глава «Механические (реологические) свойства полимеров в вязко-текучем состоянии» заново написана проф. Г. В. Виноградовым.

При изложении материала автор старался, с одной стороны, дать ряд общих представлений, таких, как представления о свободном объеме, принципе соответственных состояний, методов приведения, термодинамическом подходе к явлениям и др. и, с другой стороны, показать специфические особенности полимеров, зависимость их свойств от гибкости цепи, плотности упаковки, физического и фазового состояния, формы и размера надмолекулярных структур.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. В. А. Кабанову, А. Я. Малкину, В. М. Андреевой и М. В. Цилипоткиной за помощь, оказанную при подготовке второго издания.

Все критические замечания по содержанию нового издания книги будут внимательно рассмотрены.

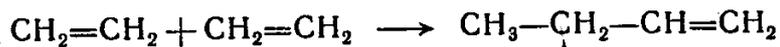
А. А. Тагер

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

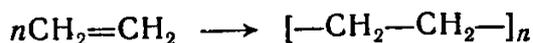
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ПОЛИМЕРОВ

Полимерами называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи. В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Наиболее полно изучены органические соединения этого класса и поэтому именно на их примере целесообразно рассмотреть основные закономерности строения полимеров.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен — продукт полимеризации этилена. Этилен — ненасыщенный углеводород, легко вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество — этилен — называется *мономером*, образующийся бутилен — *димером*. При соединении трех молекул этилена образуется *тример*, четырех — *тетрамер* и т. д. Если соединятся n молекул мономера, образуется *полимер* (от слова «поли» — много):



Множественно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются *звеньями*, или *мономерными звеньями*; большая молекула, составленная из звеньев, называется *макромолекулой* или *полимерной цепью*.

Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации* и обозначается буквами n или P . Произведение степени полимеризации n на молекулярный вес звена $M_{\text{зв}}$ равно молекулярному весу полимера:

$$M_{\text{пол}} = nM_{\text{зв}} \quad (1)$$

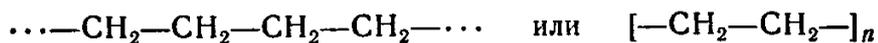
Величина степени полимеризации может варьировать в широких пределах: от n , равного нескольким единицам, до n , равного 5000—10 000 и даже больше. Полимеры с высокой степенью полимеризации называются *высокополимерами*, полимеры с низкой степенью полимеризации — *олигомерами*. Высокополимеры имеют очень большие значения молекулярных весов, порядка 10^4 — 10^6 .

Поэтому высокополимерные вещества являются и высокомолекулярными.

Однако не каждое высокомолекулярное вещество имеет полимерное строение. Принципиально возможно существование веществ с очень большим молекулярным весом, в молекулах которых не наблюдается чередования одинаковых группировок атомов. Эти высокомолекулярные вещества, строго говоря, нельзя называть полимерами. Примером таких веществ являются некоторые белки.

Наибольшее значение имеют полимерные соединения с высокой степенью полимеризации — *высокополимеры*. Эти соединения обладают специфическими свойствами, рассмотрению которых посвящена настоящая книга.

При большом молекулярном весе полимера концевые группы цепи можно не принимать во внимание и записывать химические формулы молекул полимеров без них, ограничиваясь несколькими звеньями или даже одним звеном. Так, формулу продукта полимеризации этилена можно записать следующим образом:



Название полимера обычно складывается из названия мономера и приставки «поли». Например, продукт полимеризации этилена называется полиэтиленом*, стирола — полистиролом, метилметакрилата — полиметилметакрилатом и т. д.

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

Остатки мономеров могут соединяться в макромолекуле друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного или сетчатого (пространственного) строения.

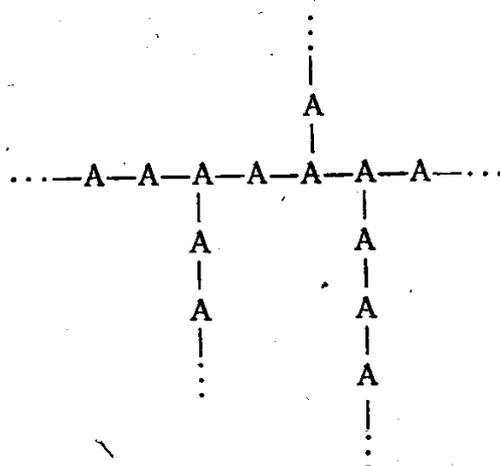
Линейными полимерами называются полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если в общем виде остаток мономера обозначить буквой А, то формулу линейного полимера можно схематически записать следующим образом:



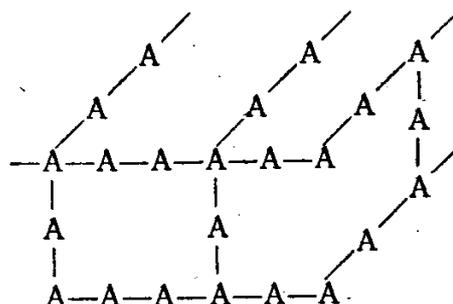
Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь (называемую обычно *главной*, или *основной*) с боковыми ответвле-

* Полиэтилен иногда называют полиметиленом, так как повторяющимся звеном является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$.

ниями (*боковые цепи*), причем число этих ответвлений и их длина могут варьировать в очень широких пределах:



Сетчатыми, или *пространственными*, называются полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями:

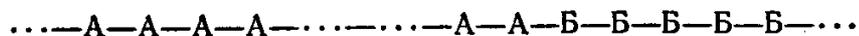


Сополимеры также могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми.

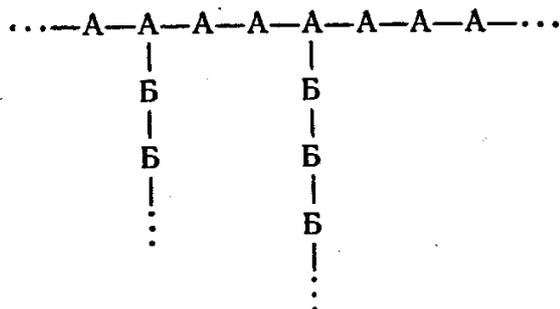
Иногда пространственные полимеры неправильно называют «трехмерными молекулами». Между тем общеизвестно, что молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекула состоит из одинаковых или различных атомов, соединенных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

В молекулах сополимеров остатки мономеров могут располагаться в цепи беспорядочно, по закону случая, или регулярно. Первые сополимеры называются *статистическими (нерегулярными)*, вторые — *регулярными*.

Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (*блоки*), называются *блоксополимерами*:

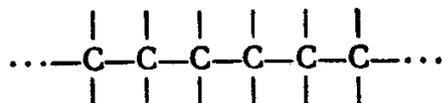


Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются *привитыми сополимерами*:

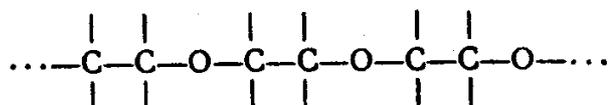


По строению главной цепи все полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные.

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



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



ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Главная особенность строения полимерного соединения — это наличие цепных молекул, в которых последовательно связано большое число атомов. Для такого соединения характерны два типа связей — химические и межмолекулярные, резко различающиеся по энергии и длине. В самой цепи атомы соединяются между собой прочными химическими связями длиной порядка 1—1,5 Å. Между цепями действуют значительно более слабые межмолекулярные силы на расстояниях порядка 3—4 Å (глава IV).

В сетчатых (пространственных) полимерах между цепями имеются химические связи. Если число поперечных связей намного меньше числа связей между атомами в главной цепи, или, что то же самое, отрезки цепи между узлами пространственной сетки достаточно велики, соединение сохраняет свойства полимера. Если атомы соединены только химическими связями, как, например, в алмазе, где каждый атом углерода соединен ковалентными химическими связями с четырьмя другими углеродными атомами, удаленными от него на расстояние 1,5 Å, вещество не обладает типичными «полимерными» свойствами. По-видимому, такие предельные типы пространственных кристаллических и даже некристаллических структур нецелесообразно относить к полимерам. Это обычные твердые тела, не обладающие полимерными свойствами.

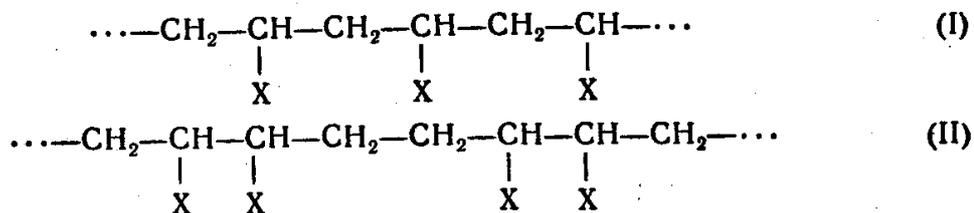
Структура, характерная для графита и многих неорганических соединений, отвечает структуре кристаллической слоистой решетки, в которой энергии связи между атомами в плоскости и энергии связи их между плоскостями значительно различаются. Поэтому соединения с графитоподобной структурой можно считать полимерными соединениями.

Полимеры могут быть регулярными и нерегулярными, химически однородными и неоднородными, а также моно- и полимолекулярными (моно- и полидисперсными).

Регулярные и нерегулярные полимеры

Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, т. е. соблюдается совершенный, дальний порядок звеньев по цепи, то полимер построен *регулярно*. Нарушение этого порядка ведет к *нерегулярности* строения цепи полимера. Нерегулярность цепи может обуславливаться разными причинами.

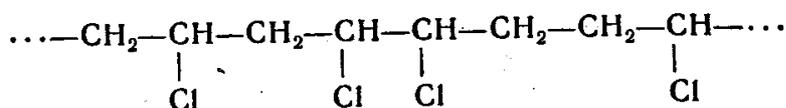
Во-первых, нерегулярность цепи может явиться следствием различного способа последовательного присоединения друг к другу одних и тех же мономерных звеньев. Так, при реакции полимеризации звенья могут соединяться по схеме I или по схеме II:



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

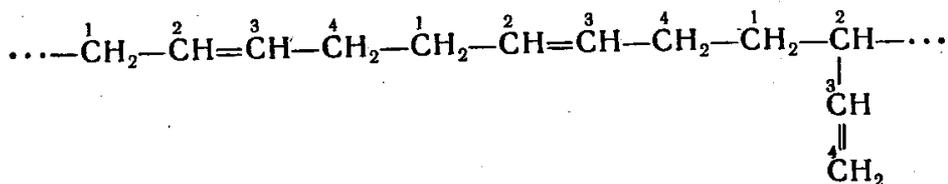
При полимеризации мономеры большей частью соединяются по типу «голова к хвосту», однако отдельные мономеры в некоторых участках цепи могут соединяться по второму типу, что нарушает

регулярность цепи. Такая нерегулярность цепи встречается, например, у поливинилхлорида



полистирола и др.

Нерегулярность цепи, связанная с разным способом присоединения мономеров друг к другу (положения 1, 4 и 1, 2), наблюдается также у полиенов:



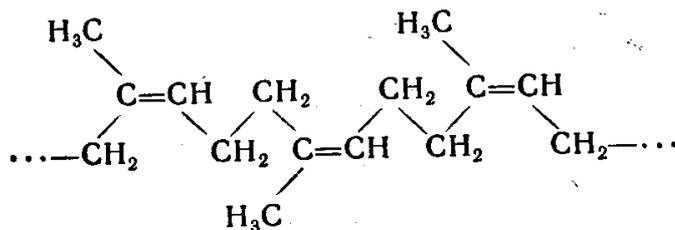
Во-вторых, нерегулярность цепи может обуславливаться разной степенью разветвленности, так как места присоединения боковой цепи, число ответвлений и их длина могут быть различными. Разветвленные полимеры построены очень нерегулярно.

В-третьих, нерегулярность цепи может быть следствием беспорядочного чередования мономеров различного химического строения. Этот вид нерегулярности в большинстве случаев наблюдается у сополимеров, так как при совместной полимеризации остатки мономеров могут соединяться хаотически.

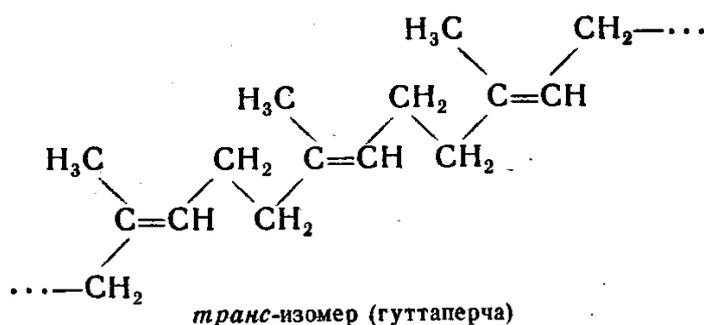
Большое значение имеет стереорегулярность полимеров.

Стереорегулярными называются полимеры, у которых все звенья и все заместители расположены в пространстве в каком-либо определенном порядке. Если такой порядок в пространственном расположении отсутствует, то полимер стереонерегулярен. При неодинаковом пространственном расположении звеньев или заместителей возникает конфигурационная изомерия полимеров (стр. 81), к которой относятся *цис-транс*- и *L-, D*-изомерия.

Цис-транс-изомерия характерна для полимеров, содержащих в главной цепи двойные связи. В *цис*-изомерах цепи атомы углерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и ту же сторону, в *транс*-изомерах — по разные:

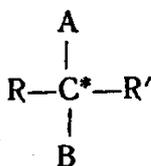


цис-изомер (натуральный каучук)



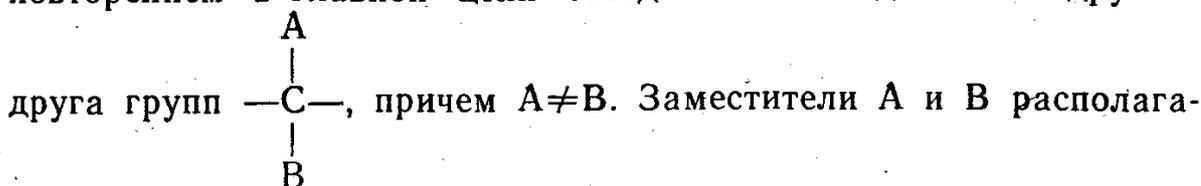
Оба соединения являются стереорегулярными. Полимер, в цепи которого остатки диена соединены беспорядочно в *цис*- и *транс*-положениях, стереонерегулярен.

Вторым типом конфигурационной изомерии является *L*-, *D*-изомерия, обусловленная наличием асимметрического атома углерода в цепи полимера:

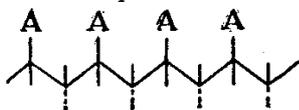


Асимметрия определяется неодинаковой длиной и возможными различиями в пространственной конфигурации обеих частей молекулярных цепей, связанных с каждым атомом углерода ($\text{R} \neq \text{R}'$), при наличии двух разных заместителей А и В. Полимеры, у которых все соседние асимметрические углеродные атомы, по крайней мере на протяжении одной макромолекулярной цепи, обладают одинаковой пространственной конфигурацией, называются *изотактическими полимерами*. Полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев с противоположной пространственной конфигурацией каждого следующего асимметрического углеродного атома в цепи, называются *синдиотактическими полимерами*.

Можно дать и другое определение изотактического и синдиотактического полимеров. Изотактическим в широком смысле можно назвать строение, которое характеризуется периодическим повторением в главной цепи соседних или отделенных друг от друга групп



ются в пространстве так, что при перемещении вдоль цепи они накладываются один на другой при совмещении углеродных атомов скелета двух соседних звеньев цепи: -



Для синдиотактического строения такое совмещение заместителей возможно не для соседних звеньев, а только для звеньев,

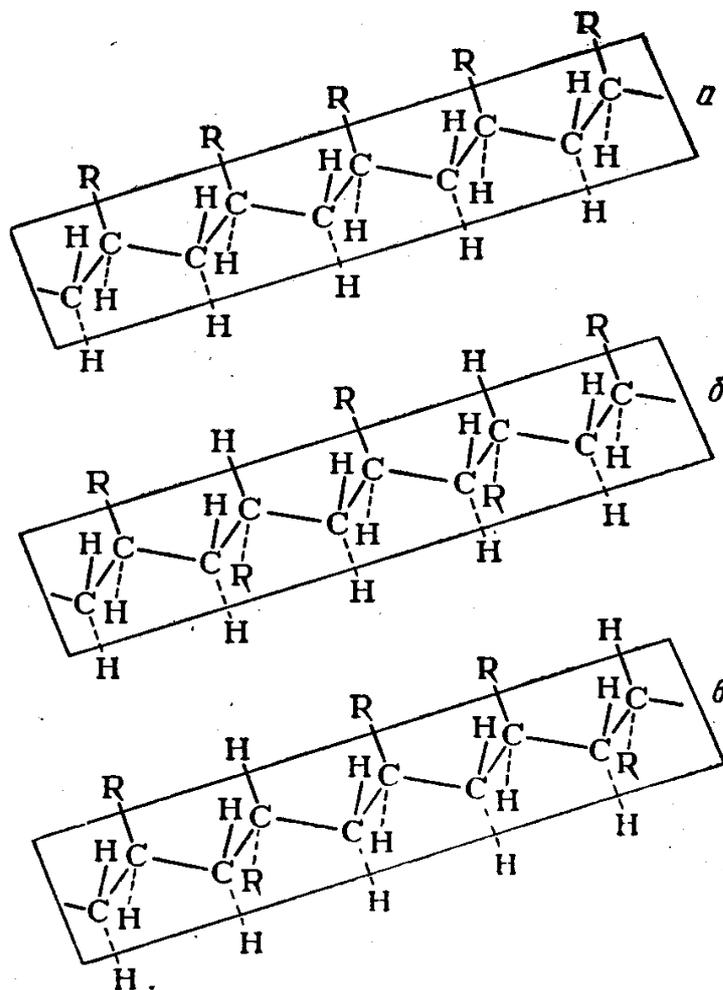
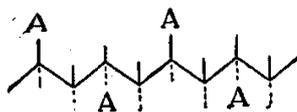


Рис. 1. Изотактические (а), синдиотактические (б) и атактические (в) полиолефины.

между которыми в цепи находится одно звено противоположной пространственной конфигурации:



Полимеры, у которых группы $\begin{array}{c} \Lambda \\ | \\ -C- \\ | \\ B \end{array}$ расположены в пространстве не регулярно, называются *атактическими*. На рис. 1 схемати-

чески изображены молекулы изотактических, синдиотактических и атактических полиолефинов.

Неоднородность полимеров по химическому составу

Неоднородность полимера по химическому составу заключается в том, что в одной и той же цепи содержатся звенья различного состава. Например, у промышленных образцов вторичных ацетатов целлюлозы* одни звенья могут быть проэтерифицированы полностью, в то время как в других звеньях имеются свободные гидроксильные группы. Химическая неоднородность наблюдается у всех промышленных образцов эфиров целлюлозы, поливинилового спирта и некоторых других полимеров. Химический состав таких полимеров принято характеризовать средним процентным содержанием имеющихся в них функциональных групп (например, ацетильных) или содержанием азота и т. д.

В триацетате целлюлозы содержание ацетильных групп, выражаемое отношением $\frac{M_{\text{ОСОСН}_3}}{M_{\text{ЗВ}}}$, равно 61,5%. В промышленности применяют ацетаты целлюлозы, содержащие 54—58% групп ОСОСН_3 . При таком среднем составе число проацетилованных гидроксильных групп в разных звеньях может значительно различаться.

Теоретическое количество азота в тринитрате целлюлозы составляет 14%. На практике применяются нитраты целлюлозы, содержащие в среднем от 10 до 13,5% азота (отдельные звенья содержат разное число нитратных групп).

Неоднородность полимеров по молекулярному весу. Полимолекулярность **

Как уже отмечалось, наиболее характерной чертой полимерных соединений является высокое значение молекулярного веса, т. е. очень большой размер молекул. Однако практически не существует таких полимеров, у которых все молекулы имели бы строго одинаковые размеры, или, другими словами, одинаковую степень полимеризации. Наряду с очень большими молекулами в полимере могут быть и небольшие (молекулярный вес порядка 1000), и молекулы промежуточных размеров. Следовательно, любой полимер в той или иной степени неоднороден по величине молекулярного веса или, как говорят, *полимолекулярен*. Поэтому в химии полимеров пользуются понятием *среднего молекулярного веса* (стр. 478).

* Вторичными называются ацетаты целлюлозы, полученные частичным омылением триацетата целлюлозы и содержащие меньше, чем в триацетате, количество ацетильных групп.

** Иногда пользуются термином «полидисперсность».

Ряд полимерных соединений одинакового химического строения, отличающихся только по молекулярным весам, называется *полимергомологическим* рядом.

Полярные и неполярные полимеры

Химическая связь может быть полярной и неполярной. Предельно полярной связью является ионная связь, т. е. связь, образованная разделенными зарядами, как, например, в молекуле Na^+Cl^- . Предельно неполярной связью является ковалентная связь, образованная одинаковыми атомами, например в молекулах H_2 ; O_2 ; Cl_2 . В первом случае электрон переходит от одного атома к другому, а во втором — электронное облако совершенно симметрично относительно ядер обоих атомов. Все остальные связи занимают промежуточное положение. Так, ковалентная связь, образованная различными атомами, например HCl или HF , полярна, так как вероятность пребывания электронов, образующих связь, в поле ядер разных атомов неодинакова, поскольку атомы имеют разное сродство к электрону. Атом хлора имеет большее сродство к электрону, чем атом водорода, поэтому средняя плотность электронного облака у атома хлора выше, чем у атома водорода. Вследствие этого молекула приобретает определенный электрический, или *дипольный момент* μ_0q , численно равный произведению электрического заряда q на расстояние между зарядами l :

$$\mu_0 = ql$$

Расстояние между зарядами равно приблизительно 10^{-8} , а величина самих зарядов — около 10^{-10} эл.-ст. ед. Поэтому дипольные моменты молекул имеют величины порядка $10^{-8} \cdot 10^{-10} = 10^{-18}$ эл.-ст. ед. \cdot см (1 *дебай*). Значения дипольных моментов могут лежать в пределах от нуля до 10 *дебай*.

У симметрично построенных молекул (H_2 , Cl_2 , CH_4 , C_2H_6 и др.) дипольный момент равен нулю ($\mu_0 = 0$). Все алифатические углеводороды построены симметрично, поэтому их дипольный момент равен нулю (*неполярные* молекулы). Молекула воды построена несимметрично, это дипольная (*полярная*) молекула. Ее дипольный момент равен $1,84 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. \cdot см.

В связях $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{COOH}$, $\text{C}-\text{NH}_2$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{F}$ электронная плотность распределена несимметрично — это так называемые *полярные* связи. При введении в молекулу таких полярных связей (если они взаимно не компенсируются) соединение приобретает дипольный момент.

Полимерные углеводороды неполярны. К их числу относятся: полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полиизопрен, полиизобутилен. К наиболее полярным полимерам относятся поливиниловый спирт, целлюлоза, крахмал, содержащие большое число полярных

групп ОН, полиакрилонитрил, содержащий большое число сильно-полярных групп CN, полиакриловые и полиметакриловые кислоты (группы COOH). Поливинилхлорид, содержащий связи C—Cl, ацетат целлюлозы и нитрат целлюлозы (группы OCOCH₃, ONO₂) по полярности занимают промежуточное положение. Еще менее полярны полимерные эфиры (например, полиакрилаты и полиметакрилаты).

Однако наличие в молекуле полярных групп не всегда свидетельствует о полярности молекулы в целом. Если полярные связи в молекуле расположены симметрично, то их электрические поля компенсируются, и дипольный момент молекулы равен нулю. В молекуле четыреххлористого углерода связи C—Cl полярны, но эти связи расположены симметрично, поэтому $\mu_0 = 0$. То же самое относится и к некоторым полимерам. Так, связь C—F полярна, но в молекуле политетрафторэтилена эти связи расположены симметрично, поэтому электрическое поле звена симметрично, и вся макромолекула неполярна, несмотря на большое количество связей C—F.

Таким образом, о полярности полимера можно судить по степени полярности групп, входящих в его состав, с учетом симметрии расположения этих групп в пространстве, а также частоты их размещения вдоль цепи.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Способность элемента образовывать полимерные соединения зависит от его положения в периодической системе Д. И. Менделеева.

Элементы первой группы, а также одновалентные элементы других групп (водород, галогены) вообще не способны образовывать полимеры, так как для образования цепи элемент должен иметь по крайней мере две валентности. Все остальные элементы могут давать гомоцепные или гетероцепные полимерные соединения, устойчивость которых зависит от прочности связи между атомами.

Таблица 1

Энергия связи между одинаковыми атомами
(гомоцепные полимеры)

Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль
C—C	80,0	Se—Se	50,0	Ge—Ge	39,2
S—S	63,0	Te—Te	49,0	As—As	39,0
P—P	53,0	Si—Si	45,0	N—N	37,0
		Sb—Sb	42,0	O—O	34,0

Таблица 2

Энергия связи между разными атомами
(гетероцепные полимеры)

Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль
B—O	119,3	P—O	81,7	Al—C	61,6
B—N	104,3	C—O	79,0	C—S	61,5
Si—O	89,3	C—N	66,0	Si—S	60,9
B—C	89,0	As—O	64,5	C—Si	57,6

В табл. 1 и 2 приведены значения энергий связи между одинаковыми и разными атомами.

Из табл. 1 видно, что наиболее прочными являются связи между атомами углерода и наименее прочными — между атомами азота и кислорода. Невозможность получения гомоцепных полимерных соединений кислорода и азота объясняется, по-видимому, малой прочностью связей N—N и O—O.

Все остальные элементы могут образовывать гомоцепные полимеры.

В образовании гетероцепных полимерных соединений может участвовать значительно большее число элементов. Значения энергий связи между атомами в гетероцепных соединениях выше, чем во многих гомоцепных соединениях (см. табл. 2). Особенно прочные связи образует бор с кислородом и азотом, кремний с кислородом.

Полимерные соединения с такими связями — высокопрочные и высокоплавкие вещества.

Выше указывалось, что полимеры делятся на органические, элементоорганические и неорганические. Однако точное разграничение этих трех классов очень затруднительно, так как между ними имеется много различных промежуточных соединений. В основу используемого в данной книге деления полимеров положена классификация по химическому составу, предложенная А. А. Берлиным и В. П. Парини.

К *органическим* полимерам относятся соединения, содержащие, кроме атомов углерода, атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов, даже в том случае, если кислород, азот или сера входят в состав главной цепи.

К *органическим* полимерам относятся также полимерные вещества, в состав молекул которых могут входить и другие элементы, если атомы этих элементов не образуют главную цепь и не соединены непосредственно с атомами углерода (например, соли органических поликислот и др.).

К *элементоорганическим* полимерам относятся:

а) соединения, цепи которых построены из атомов углерода и гетероатомов (за исключением атомов азота, серы и кислорода);

б) соединения с неорганическими цепями, если они содержат боковые группы с атомами углерода, присоединенными непосредственно к цепи;

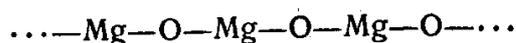
в) соединения, главная цепь которых состоит из атомов углерода, а в боковые группы входят гетероатомы (за исключением атомов азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с углеродными атомами цепи.

Неорганические полимеры — это полимеры, не содержащие атомов углерода.

В настоящее время вопрос о том, какие неорганические соединения следует относить к полимерам, не совсем ясен. По-видимому, при решении его следует учитывать прежде всего тип связи, характерной для соединения. Например, металлы не относят к полимерам, для металлов характерна так называемая металлическая связь, под которой подразумевают соединение ионов в кристалле при помощи свободных подвижных электронов. Обычные соли также не относятся к полимерам, так как, несмотря на наличие ионных химических связей, соли в разбавленных растворах диссоциируют на ионы.

К неорганическим полимерным соединениям следует относить соединения, цепи которых построены из разных атомов, соединенных химическими связями, в то время как между самими цепями действуют более слабые межмолекулярные силы.

Как уже указывалось, элементы I группы не образуют полимерных соединений; элементы II группы (бериллий, кадмий и т. д.) образуют гетероцепные полимеры. Окись магния, например, имеет следующее полимерное строение:



Особенно большое значение имеют гетероцепные полимерные соединения элементов III и IV групп периодической системы Д. И. Менделеева.

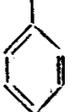
Ниже приведены важнейшие органические, элементоорганические и неорганические полимеры, физико-химические свойства которых рассматриваются в дальнейшем изложении.

Органические и элементоорганические полимеры

Органические полимеры в соответствии с принятой в органической химии классификацией можно разделить на следующие классы (табл. 3).

Таблица 3

Органические и элементоорганические полимеры

Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
Карбоцепные полимеры			
<i>Полимерные предельные углеводороды</i>			
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	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 CH_3	Бутилен	$\text{CH}_2=\text{CH}$ C_2H_5 CH_3
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ CH_3	Изобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}$ CH_3
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$  CH_3	Стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}$  CH_3
Поли-α-метилстирол	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ 	α-Метилстирол	$\text{CH}_2=\text{C}$ 
<i>Полимерные непредельные углеводороды</i>			
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полиизопрен	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3	Изопрен	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3
<i>Галогидсодержащие полимеры</i>			
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$

Продолжение табл. 3

Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Тетрафторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Политрифторхлорэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	Трифторхлорэтилен	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$
Полихлоропрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Хлоропрен	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
<i>Полимерные спирты и их производные</i>			
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	—	—
Полиаллиловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Аллиловый спирт	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Поливиниловые простые эфиры	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Виниловые простые эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Поливиниловые * сложные эфиры	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOR}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Виниловые сложные эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOR}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
<i>Полимерные альдегиды и кетоны</i>			
Полиакролеин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CHO}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Акролеин	$\text{CH}_2=\underset{\text{CHO}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Полиметилвинилкетон	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Винилкетон	$\text{CH}_2=\underset{\text{COCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$
<i>Полимерные кислоты и их производные</i>			
Полиакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Акриловая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Полиметакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	Метакриловая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{C}}}$

* Названия сложных поливиниловых эфиров производятся от названия остатка кислоты: поливинилформат, поливинилацетат, поливинилбутират и т. д.

Продолжение табл. 3

Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
Полимеры эфиров акриловой кислоты (полиакрилаты)*	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Акрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полимеры эфиров метакриловой кислоты (полиметакрилаты)*	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Метакрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$
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	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$

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

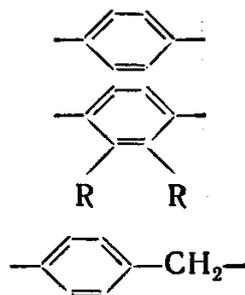
Полимер	Строение звена
---------	----------------

Полимерные ароматические соединения

Полифенилены

Замещенные полифенилены

Полиметиленилены

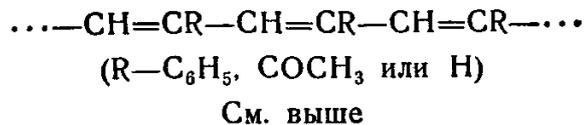


Полимер	Строение цепи полимера
---------	------------------------

Полимеры с системой сопряженных связей (см. стр. 307)

Полиацетилены (поливинилены)

Полифенилены

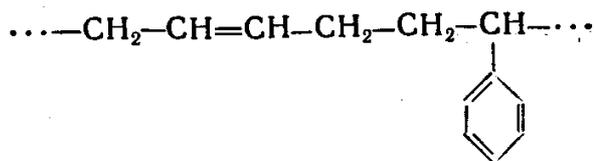


Продолжение табл. 3

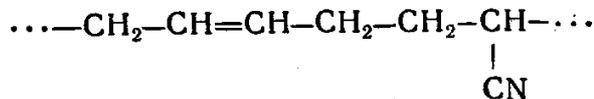
Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
Полимеры, содержащие азот в боковой цепи			
Поливиниламин	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Виниламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Поливинилкарбазол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \end{array}$	N-Винилкарбазол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \end{array}$
Поливинилпирролидон	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	N-Винилпирролидон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$
Полимер	Строение цепи полимера		

Сополимеры

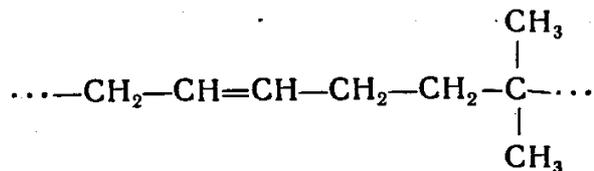
Сополимеры бутадиена и стирола



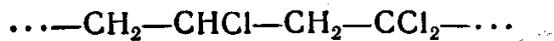
Сополимеры бутадиена и акрилонитрила



Сополимеры бутадиена и изобутилена

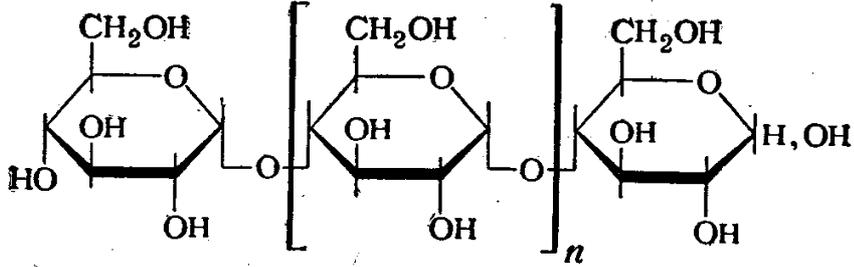
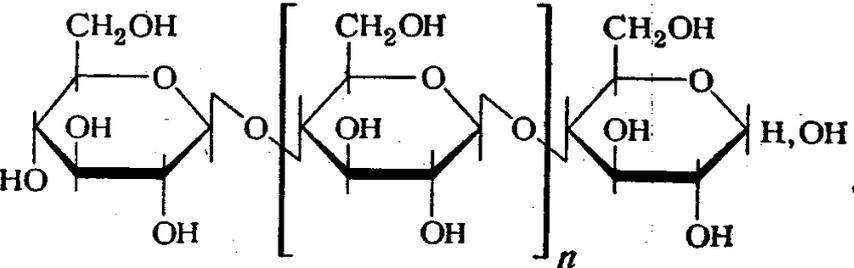
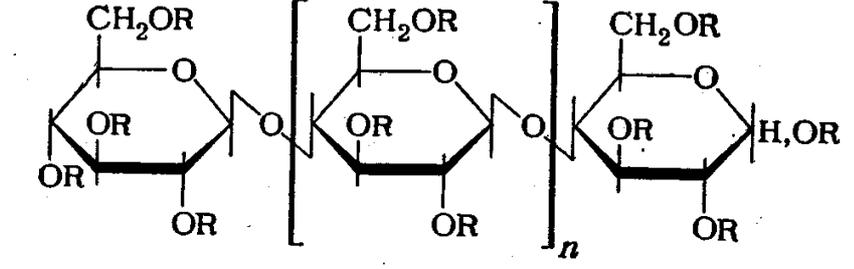
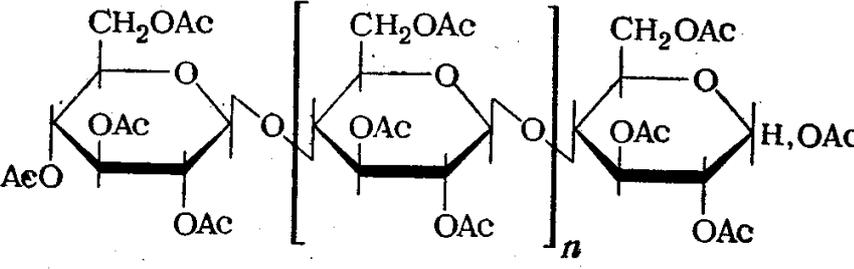


Сополимеры винилхлорида и винилденхлорида

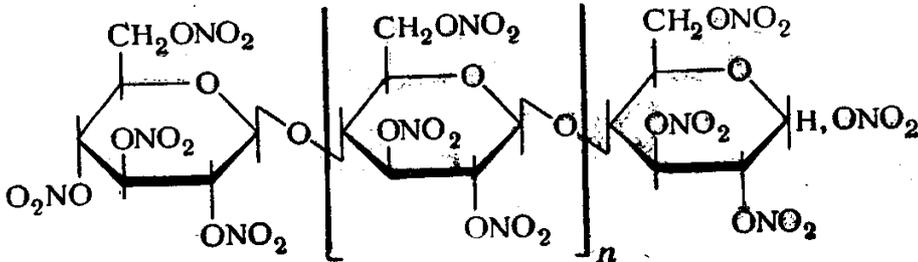


Продолжение табл. 3

Полимер	Строение цепи полимера
Сополимеры винилхлорида и винилацетата	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OSCOCH}_3}{\text{CH}} - \dots$
Сополимеры метилметакрилата и акрилонитрила	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \dots$
Гетероцепные полимеры	
<i>Полимеры, содержащие кислород в главной цепи</i>	
Простые полиэфиры Полиформальдегид Полипропиленоксид	$\dots - [\text{CH}_2]_n - \text{O} - [\text{CH}_2]_m - \text{O} - \dots$ $\dots - \text{CH}_2\text{O} - \dots$ $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} - \dots$
Сложные полиэфиры	$\dots - [\text{CH}_2]_m - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - [\text{CH}_2]_n - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \dots$
Поликарбонаты	$\dots - \text{O} - \text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \dots$
Полиарилаты	$\dots - \text{O} - \text{Ar} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \dots$
Полиангидриды	<p>(R — алифатический или ароматический радикал)</p> $\dots - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \dots$
Эпоксидные полимеры	$\dots - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \dots$
<i>Полимеры, содержащие азот в главной цепи</i>	
Полиамиды	$\dots - \text{NH} - [\text{CH}_2]_x - \text{NH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - [\text{CH}_2]_y - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \dots$
Полиуретаны	$\dots - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - [\text{CH}_2]_x - \text{NH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - [\text{CH}_2]_y - \text{O} - \dots$

Полимер	Строение цепи полимера
<p>Полимеры, содержащие серу в главной цепи</p>	<p>...—R—[S]_x—R'—[S]_x—...</p>
<p>Полисульфиды</p>	
<p>Полицетали</p>	
<p>Крахмал</p>	
<p>Целлюлоза</p>	
<p>Простые эфиры целлюлозы</p>	
<p>Сложные эфиры целлюлозы</p>	
<p>где Ac = —COCH₃</p>	

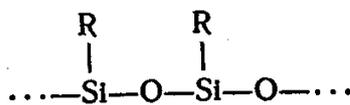
Продолжение табл. 3

Полимер	Строение цепи полимера
	

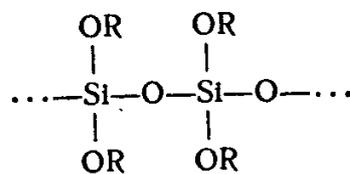
Элементоорганические соединения

Кремнийорганические полимеры

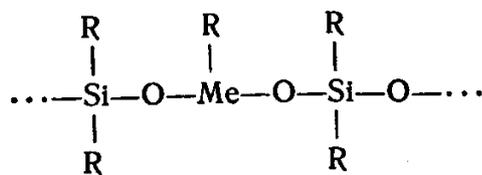
Полисилоксаны



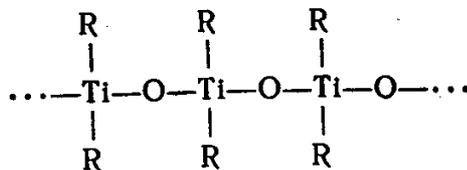
Полимерные эфиры ортокремниевой кислоты



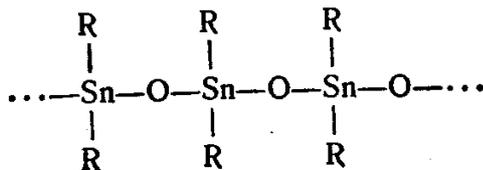
Полиорганометаллсилоксаны



Полититаноксаны



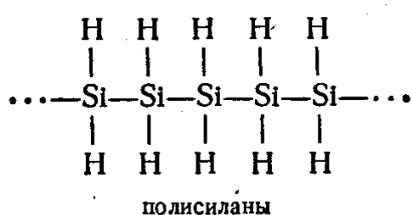
Полистананоксаны



Неорганические полимеры

Неорганические полимеры еще очень мало изучены, и в настоящее время разделение их на классы затруднительно. Поэтому ниже перечислены только наиболее типичные неорганические полимеры, содержащие элементы IV—VI групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Гомоцепные полимеры элементов IV—VI групп. Все элементы IV группы могут образовывать линейные цепи, аналогичные цепям полиэтилена:



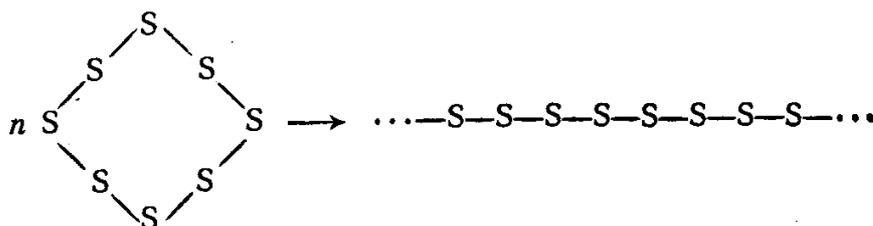
Элементы V группы обычно существуют в виде низкомолекулярных соединений, но при определенных условиях они могут превратиться в полимер.

Белый фосфор состоит из молекул P_4 , построенных в форме тетраэдра. При нагревании он переходит в полимер. *Красный фосфор* получается при нагревании белой модификации до 500°C . Это менее упорядоченная форма полимерного фосфора. Наиболее упорядоченной формой является *черный фосфор*, образующийся при нагревании белого фосфора при 200°C и давлении $12\,000\text{ ат}$. Это полимерное соединение, имеющее подобно графиту слоистую решетку.

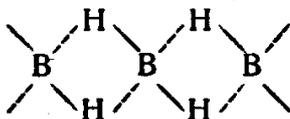
Мышьяк при нагревании полимеризуется, образуя при сравнительно низких температурах аморфный полимерный мышьяк, а при 270°C — ромбоэдрический кристаллический полимерный мышьяк. Известны полимерные формы сурьмы, аналогичные красному фосфору и аморфному мышьяку.

Очень склонны к образованию линейных гомоцепных полимерных соединений *сера* и *селен* (VI группа).

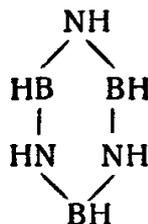
Обычная *ромбоэдрическая сера* имеет циклические молекулы, содержащие 8 атомов серы. При нагревании серы в расплавленном состоянии происходит превращение цикла в линейный полимер:



Гетероцепные полимеры. Ниже перечислены некоторые гетероцепные полимеры элементов III и IV групп периодической системы. Так, например, полимерное строение имеет *бороводород*

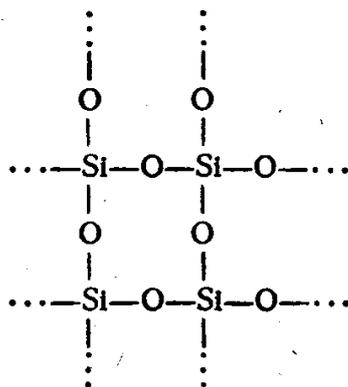


Нитрид бора представляет собой полимер графитоподобной структуры. *Боразол*

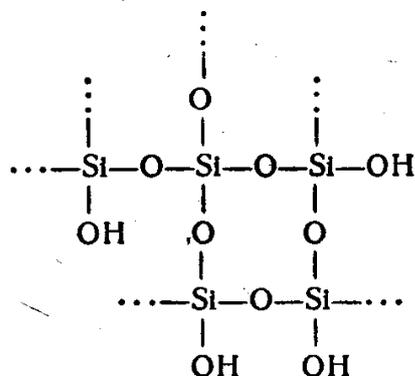


при комнатной температуре полимеризуется с образованием полимера.

Типичными полимерными веществами являются аморфные *двуокись кремния*



и *поликремневая кислота*



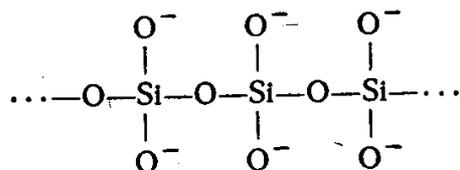
Такие неорганические соединения, как *карбид бора* B_4C , прокаливая окись алюминия (*корунд*) Al_2O_3 , карбид кремния (*карборунд*) SiC , нецелесообразно относить к полимерам. Эти веще-

ства, имеющие высокие температуры плавления (2000—2600° С), близки по структуре и свойствам к алмазу и являются обычными твердыми кристаллическими телами.

Полимерным строением обладают также природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты.

Силикаты — это соли кремневых кислот общей формулы $xЭ_nO_m \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, где Э — атомы Na, Ca, Al, Mg и т. д.

У большинства силикатов атомы в цепи соединены ковалентными связями, а цепи между собой — ионными связями



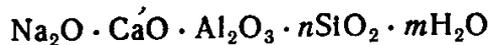
Такая цепь называется *пироксеновой*.

Силикаты могут иметь слоистую или трехмерную кристаллическую структуру (например, кварц). К слоистым силикатам относятся *тальк* $Si_8O_{20}Mg_6(OH)_4$, разновидности *природного асбеста*, например хризотил-асбест $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O$.

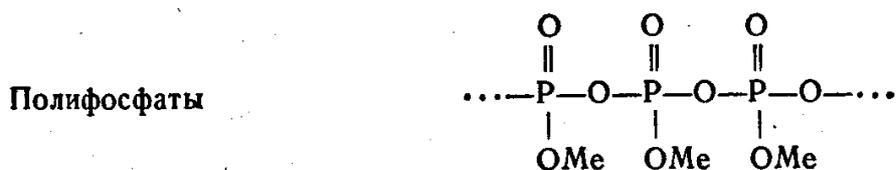
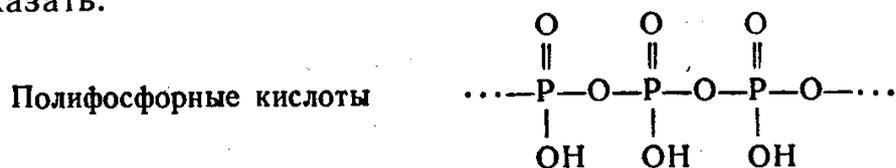
Полимерное строение имеют силикатные стекла, основной составной частью которых является SiO_2 . Наличие в стекле металлов (K и Na) приводит к нарушению его кристаллической структуры, поэтому при обычных условиях силикатные стекла аморфны.

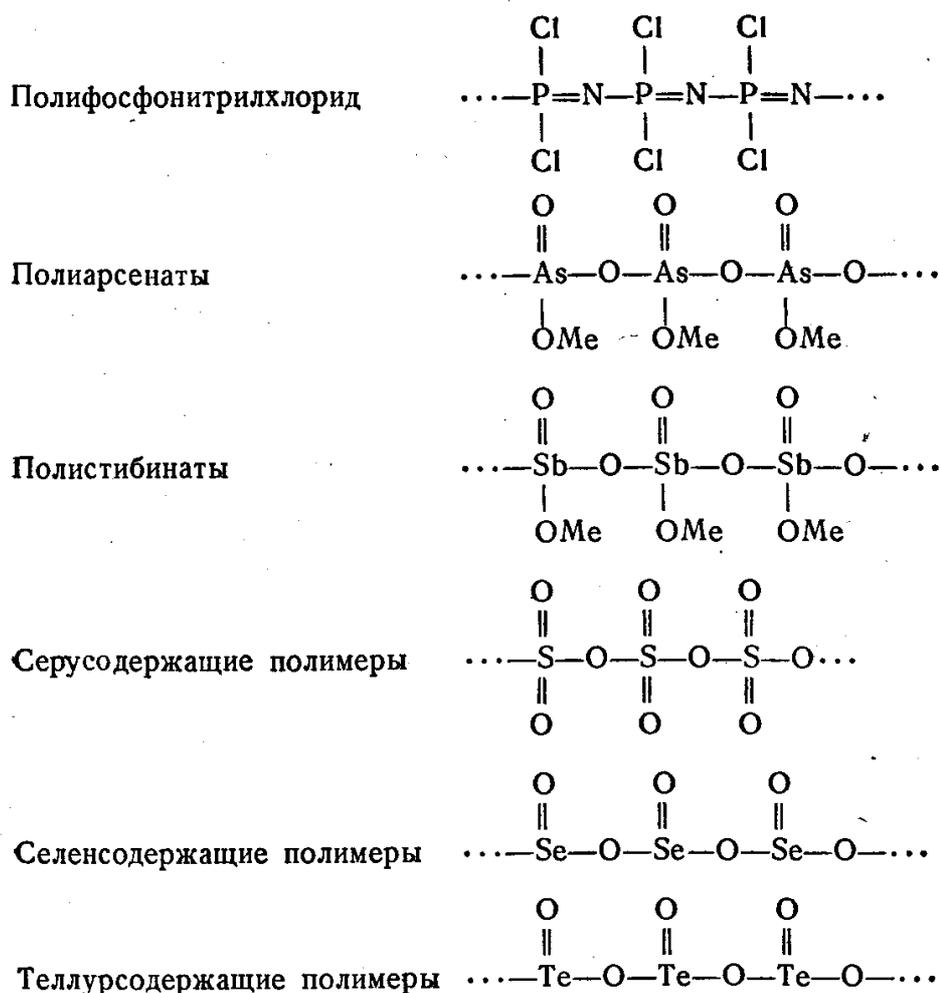
Из полимерных соединений этого типа, следует упомянуть *цемент* (общее название многочисленных минеральных вяжущих веществ), состоящий главным образом из различных силикатов, и *бетон*.

К природным алюмосиликатам со слоистой структурой относятся *каолиниты*, *монтмориллониты* и *цеолиты*. Синтетические цеолиты называются *пермутитами*; примером синтетических цеолитов может служить натриевый пермутит



Из полимерных неорганических соединений V и VI групп следует указать:





Некоторые природные высокомолекулярные вещества, применяемые в промышленности

Наиболее типичными природными высокомолекулярными веществами являются натуральный каучук и гуттаперча, макромолекулы которых построены из остатков изопрена, различные полисахариды (целлюлоза, крахмал и др.) и белки. Химическое строение натурального каучука (полиизопрен), целлюлозы, крахмала и их производных хорошо известно. Формулы этих соединений приведены на стр. 26—31.

Ниже очень кратко описаны некоторые природные высокомолекулярные соединения, применяемые в промышленности, химическое строение которых полностью не изучено. Большинство из них представляет собой белковые вещества.

Из простых белков следует назвать альбумин и глобулин. К более сложным белкам относятся казеин, кератины и коллаген.

Казеин — сложный белок, образующийся из казеиногена (важнейшая составная часть молока, творога и сыра) при его свертывании.

вании под действием ферментов. Кроме атомов углерода, водорода, кислорода и азота в казеине содержится фосфор.

Кератины — белковые вещества, являющиеся главной составной частью тканей, выполняющих в животных организмах покровные и защитные функции (кожа, рог, волос, шерсть). Кератины характеризуются высоким содержанием серы.

Коллаген — белковое вещество, являющееся главной составной частью соединительной ткани; в частности, очень много коллагена содержится в костях животных.

Специальной обработкой костей, рога и кожи животных в промышленности получают *желатин* — смесь белковых веществ животного происхождения. В промышленности наряду с желатином широко применяется *агар-агар* — продукт, выделяемый из некоторых видов морских водорослей, в котором содержится до 85—90% углеводов, главным образом полисахаридов (пентозаны, гексозаны, галактаны).

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Изд. «Химия», 1964.
А. А. Стрепихеев, В. А. Деревницкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», 1966.
А. А. Берлин, В. П. Парини, Усп. хим., 18, 546 (1949).
К. А. Андрианов, Хим. и техн. полим., № 7—8, 26 (1960).
Е. Тило, Хим. и техн. полим., № 7—8, 73 (1960).
В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Усп. хим., 28, 783 (1959).
В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, Изд. «Наука», 1965.
Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под редакцией В. В. Коршака, Изд. «Наука», 1966.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений по реакциям полимеризации и поликонденсации, а также путем химического превращения других природных и синтетических полимеров (см. стр. 72).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

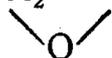
Полимеризация — это реакция соединения нескольких молекул (мономеров), не сопровождающаяся выделением побочных продуктов и протекающая без изменения элементарного состава.

Различают цепную и ступенчатую полимеризацию.

Цепная полимеризация

Теория цепной полимеризации была разработана С. С. Медведевым и другими исследователями на основе теории цепных реакций, созданной Н. Н. Семеновым.

Цепная полимеризация характерна для соединений с кратными связями (например, для этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) или неустойчивых циклов, содержащих гетероатомы (например, для окиси этилена CH_2-CH_2).



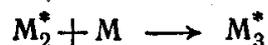
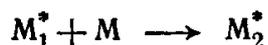
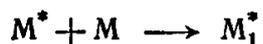
Характерной особенностью реакции цепной полимеризации является то, что развитие кинетической цепи сопровождается ростом молекулярной цепи.

Процесс цепной полимеризации состоит из трех основных стадий:

1. Возбуждение, или иницирование, молекул мономера:



2. Рост цепи:



.....



3. Обрыв цепи:



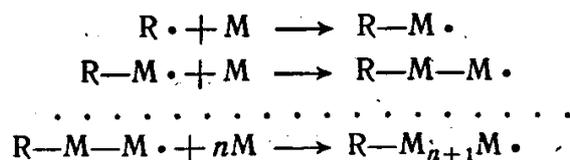
Активным центром в реакциях цепной полимеризации может быть свободный радикал или ион, в зависимости от чего различают радикальную и ионную полимеризацию.

Радикальная полимеризация

При *радикальной полимеризации* под влиянием физического или химического воздействия возникает свободный радикал:



Этот первичный свободный радикал реагирует с двойной связью невозбужденной молекулы мономера и, присоединяясь к ней, образует новый радикал, способный к дальнейшему взаимодействию с исходными мономерами (реакция роста цепи):

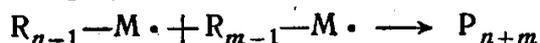


Полученный макрорадикал может превращаться в неактивную молекулу полимера (обрыв цепи) следующими путями:

рекомбинация первичных радикалов



рекомбинация макрорадикалов



рекомбинация макрорадикала с первичным радикалом



реакция диспропорционирования.

Способы возбуждения мономера. Процесс возбуждения мономера, т. е. превращение его в первичный радикал, требует затраты энергии. Этот процесс может происходить под влиянием тепла, света, ионизирующего излучения (α -, β - и γ -лучи), а также при введении в систему извне свободных радикалов или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (инициаторов). В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную полимеризацию и полимеризацию под влиянием химических инициаторов.

Термическая полимеризация — это полимеризация, при которой возбуждение молекул мономера происходит под действием тепла. Этот вид полимеризации имеет большое значение, так как на

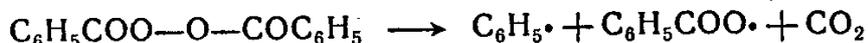
практике процесс очень часто проводится при нагревании. Однако в чистом виде термическая полимеризация мало вероятна; обычно она сопровождается полимеризацией под влиянием катализирующих или иницирующих веществ.

Фотохимическая полимеризация — это полимеризация, при которой возбуждение молекулы происходит за счет поглощения ею световой энергии. В результате прямого поглощения кванта света фотохимическая полимеризация может происходить при температурах, при которых полимеризация, иницируемая другими методами, не протекает.

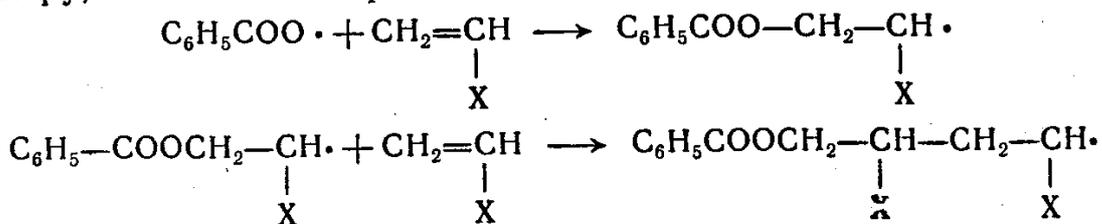
Радиационная полимеризация — это полимеризация, при которой возбуждение молекул (образование свободных радикалов) происходит под действием ионизирующих излучений.

Затем процесс протекает по радикальному механизму.

Полимеризация под влиянием химических инициаторов — один из наиболее распространенных методов полимеризации, состоит в возбуждении молекул мономера веществами, способными при нагревании разлагаться с образованием свободных радикалов. К таким веществам относятся неорганические и органические перекиси (перекись водорода, перекись бензоила), гидроперекиси, диазосоединения и др. Широко применяемый инициатор — перекись бензоила — легко распадается при нагревании на два свободных радикала:



Эти радикалы играют роль активных центров; присоединяясь к мономеру, они вызывают рост цепи:



В этом случае остатки молекулы инициатора входят в состав растущей цепи полимера.

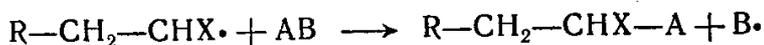
При полимеризации часто используется *окислительно-восстановительное иницирование*. В результате окислительно-восстановительной реакции образуются свободные радикалы, иницирующие полимеризацию, например



Окислительно-восстановительные реакции протекают со значительно меньшей энергией активации по сравнению с термическим распадом перекисных соединений на свободные радикалы (~10 ккал/моль вместо 30—35 ккал/моль). Это позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

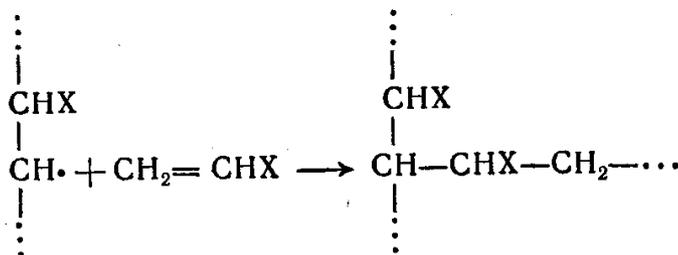
Рост реакционной цепи. Реакции роста и обрыва цепей не зависят от способа возбуждения мономера. Рост цепи полимера осуществляется путем присоединения к свободным радикалам молекул мономера (образование макрорадикалов). Реакция роста цепи определяет скорость процесса полимеризации, молекулярный вес полимера и строение полимерной цепи, т. е. характер последовательного присоединения мономеров («голова к хвосту» или «голова к голове»), степень разветвленности и т. д.

Реакции цепной полимеризации могут сопровождаться реакциями передачи (переноса) цепи, а также взаимодействием макрорадикалов с двойной связью цепи полимера. Реакции *передачи цепи* заключаются во взаимодействии растущего полимерного радикала с насыщенной молекулой АВ, в результате чего происходит обрыв молекулярной цепи



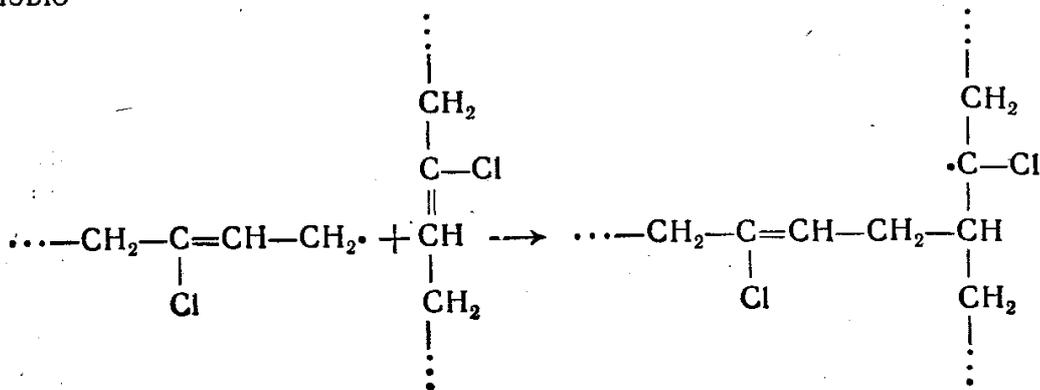
с одновременным образованием нового радикала В \cdot , начинающего цепь.

Реакции передачи цепи протекают обычно при взаимодействии активных центров с молекулами мономера, полимера или растворителя. Новый активный центр может образовываться в середине цепи, что приводит к ее разветвлению:



Наличием реакций передачи цепи объясняется, например, образование разветвленных продуктов при радикальной полимеризации этилена.

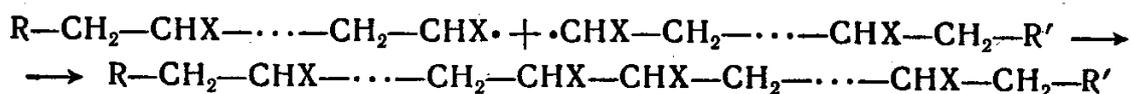
При полимеризации диеновых соединений большое значение имеет реакция взаимодействия полимерного радикала с двойной связью



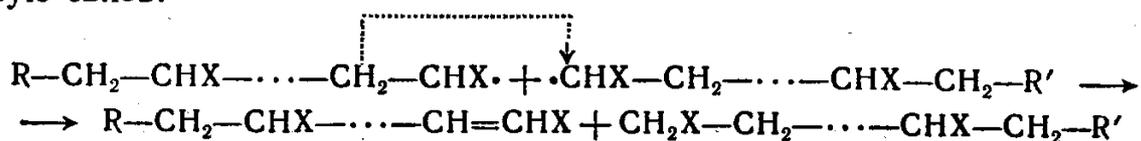
В результате этой реакции получают сильно разветвленные полимеры, а многократное повторение этих реакций приводит к образованию сетчатых структур.

Обрыв реакционной цепи. Обрыв реакционной цепи связан с насыщением (деактивацией) макрорадикала и может осуществляться путем рекомбинации свободных радикалов, по реакции диспропорционирования или в результате реакций передачи цепи.

Реакция *рекомбинации* состоит во взаимном насыщении двух макрорадикалов или макрорадикала и низкомолекулярного свободного радикала:



Реакция *диспропорционирования* состоит в переходе атома водорода одного макрорадикала к другому, в результате чего образуются две макромолекулы, одна из которых имеет на конце двойную связь:



Химические вещества, обладающие способностью вступать в реакции со свободными радикалами и, таким образом, обрывать реакционную цепь, называются *ингибиторами* полимеризации (к таким веществам относятся, например, гидрохинон, тринитробензол и др.). Химические соединения, которые являются только агентами передачи цепи, т. е. не влияют на скорость полимеризации, но определяют молекулярный вес полимера, называются *регуляторами* полимеризации. Эти вещества вводят в реакционную смесь в строго дозированных количествах.

Чистота исходного мономера. Большое влияние на скорость реакции радикальной полимеризации и свойства получаемого продукта оказывают примеси, присутствующие в мономере. Они могут играть роль инициаторов и ингибиторов. Поэтому для получения однородного полимера высокого качества при полимеризации следует применять мономер высокой степени чистоты.

Ионная полимеризация

При *ионной полимеризации* активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов.

В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная, или карбониевая, полимеризация протекает с образованием иона карбония — полярного соединения с трехвалент-

ным атомом углерода, несущим положительный заряд. При карбоновой полимеризации катализаторами служат соединения, являющиеся сильными акцепторами электронов (хлористый алюминий, четыреххлористое олово, четыреххлористый титан, фтористый бор и т. д.), а полимеризующийся мономер является донором электронов (например, стирол в присутствии SnCl_4).

Анионная, или карбанионная, полимеризация протекает с образованием карбаниона — соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Анионная полимеризация происходит в присутствии катализаторов, легко отдающих электроны, т. е. доноров электронов; это — амид натрия, трифенилметилнатрий, щелочные металлы, алкилы щелочных металлов и т. д. По карбанионному механизму полимеризуются мономеры, содержащие электроотрицательные заместители у одного из углеродных атомов, соединенных двойной связью; это — акрилонитрил, метилметакрилат и др.

Ионная полимеризация может протекать в присутствии не одного, а нескольких катализаторов (*сокатализаторов*), например в присутствии алкилметаллов и хлоридов металлов переменной валентности (TiCl_3 , TiCl_4).

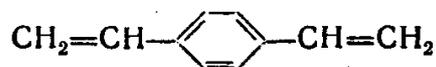
Стереоспецифическая полимеризация

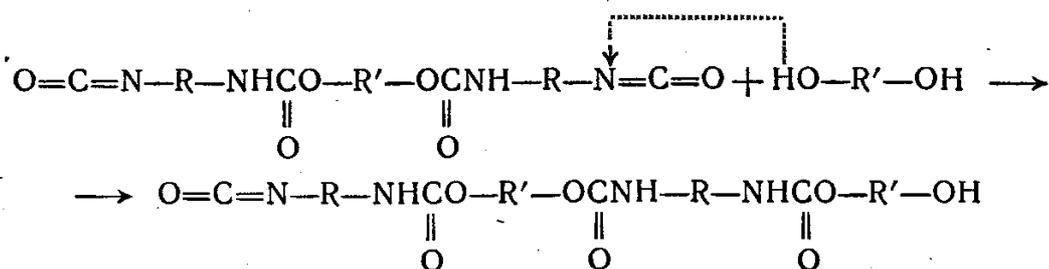
Стереоспецифической называется полимеризация, при которой образуются стереорегулярные полимеры. Она может происходить как по ионному, так и по радикальному механизму. Стереоспецифическая полимеризация была открыта итальянским ученым Натта.

Сополимеризация

Сополимеризацией или *совместной полимеризацией* называется полимеризация двух или большего числа мономеров разного строения. Подбирая различные соотношения мономеров, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых полимеров. Кроме того, некоторые непредельные соединения, неспособные к отдельной полимеризации, легко полимеризуются совместно с другими непредельными соединениями.

При совместной полимеризации можно получать полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. Так, сетчатые полимеры образуются в том случае, если молекула одного из мономеров, прибавленного даже в очень незначительном количестве, содержит две двойные связи. Такие мономеры называются «сшивающими агентами». Например, если к стиролу добавить незначительное количество дивинилбензола





и т. д.

При взаимодействии диизоцианатов с трехатомными спиртами (например, с глицерином или триметилпропаном) получают полимеры сетчатого строения. Сетчатые полиуретаны образуются также и при избытке диизоцианата.

Влияние различных факторов на скорость полимеризации

Влияние температуры. Обычно при радикальной полимеризации скорость реакции с повышением температуры увеличивается.

Изменение температуры влияет также на строение образующихся продуктов. Так, при полимеризации бутадиена при повышенных температурах образуется главным образом циклический димер, а не цепные молекулы. Поэтому полимеризацию бутадиена проводят при температурах не выше 60°С. Однако и ниже этой температуры размеры и строение цепи зависят от температуры. Установлено, что из большинства мономеров при более низких температурах образуются полимеры более высокого молекулярного веса. Например, из изобутилена можно получить продукты высокого молекулярного веса только при —80°С, а из α-метилстирола при —130°С.

С повышением температуры степень разветвленности полимера увеличивается.

Влияние давления. С повышением давления значительно увеличивается скорость полимеризации, так как при этом возрастает число столкновений активных центров с мономерами. Повышение давления позволяет понизить температуру полимеризации, а следовательно, получить продукты с более высоким молекулярным весом. Процесс полимеризации бутадиена при 7000 ат и 48°С продолжается 46 ч (на 95%), при 61°С — всего 19 ч, а при 1 ат полимеризация продолжается сотни суток (в отсутствие катализатора). Однако вопрос о применении повышенных давлений при полимеризации должен решаться всегда совместно с выбором катализаторов. Так, полиэтилен, получавшийся ранее только под давлением 1000—2000 ат (полиэтилен высокого давления), может быть получен по способу Циглера при использовании в качестве катализаторов триэтилалюминия и хлоридов титана и при низком давлении (полиэтилен низкого давления).

Способы проведения полимеризации

Известно несколько способов полимеризации:

1. Полимеризация в газовой фазе.
2. Блочная полимеризация, или полимеризация в массе.
3. Полимеризация в растворе.
4. Эмульсионная полимеризация.
5. Полимеризация в твердой фазе.

Полимеризация в газовой фазе. Полимеризацией в газовой фазе называют процессы, в которых мономер находится в газообразном состоянии. Образование полимера начинается на стенках реакционного сосуда и происходит на поверхности или в объеме частиц уже получившегося полимера. Полимеризация в газовой фазе используется, например, для получения натрий-бутадиенового каучука.

Блочная полимеризация. Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенном давлении и температуре. Если образующийся полимер растворим в мономере, то постепенно по мере полимеризации вязкость среды увеличивается, и в результате образуется сплошной монолитный блок полимера. Если полимер нерастворим в мономере, то полимер получается в виде порошка или пористого тела.

Блочным способом можно получать полибутадиен, полистирол, полихлоропрен, полиметилметакрилат и другие полимеры. Существенным недостатком этого способа является плохой теплообмен в системе, а так как полимеризация — сильноэкзотермический процесс, то возникают значительные местные перегревы продукта, вследствие чего получается полимер, неоднородный по молекулярному весу. Кроме того, при блочной полимеризации мономер не полностью превращается в полимер, а присутствие мономера вредно сказывается на свойствах полимера.

Полимеризация в растворе. По этому способу в качестве среды применяют растворители (главным образом органические); кроме того, вводят инициатор и регулятор полимеризации. Возможны два варианта этого способа:

1. В растворителе растворяется и мономер, и образующийся полимер. При полимеризации 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 жидкости, в которой нерастворим образующийся полимер. По мере образования полимер выпадает в осадок, который затем отделяют от жидкости.

При полимеризации в растворе образуются полимеры меньшего молекулярного веса, однако этот способ обладает рядом преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: интенсивное

перемешивание существенно улучшает теплообмен, поэтому получаемый полимер более однороден по молекулярному весу и, кроме того, значительно легче отмывается от мономера.

Образование полимеров пониженного молекулярного веса связано с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя, если последние содержат подвижные атомы или атомные группировки. При этом возникают главным образом малоактивные радикалы, неспособные инициировать рост новой цепи. При соударении радикалов рост цепи прекращается, что приводит к образованию полимеров более низкого молекулярного веса. Подбирая растворители и условия процесса (температуру, давление, концентрацию мономера, природу и концентрацию инициатора), можно значительно увеличить скорость реакции передачи цепи и получить полимеры со степенью полимеризации от 2 до 15.

Такой метод синтеза называется *теломеризацией*, а вещества, способные легко передавать цепь, — *телогенами*.

Эмульсионная полимеризация. При полимеризации в эмульсии жидкий мономер диспергируется в не смешивающейся с ним жидкости, образуя эмульсию. Обычно в качестве дисперсионной среды применяется вода. Эмульсии термодинамически неустойчивы и поэтому в случае концентрированных эмульсий в систему вводят *эмульгатор*. Эмульгаторы — это поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз (вода — мономер). Роль эмульгатора сводится к образованию механически прочных адсорбционных слоев, предотвращающих слияние (коалесценцию) капель мономера или полимера. Поэтому в качестве эмульгаторов обычно применяются вещества, содержащие полярную группу и сравнительно большой углеводородный радикал. К таким веществам относятся мыла (соли высших органических кислот), органические сульфокислоты и их соли и т. д.

Эмульсии полимера в воде, полученные в результате эмульсионной полимеризации, называются *синтетическими латексами*. Латексы применяют непосредственно или выделяют из них полимер обычными способами коагуляции коллоидных систем. На практике коагуляцию латексов производят различными электролитами.

Полимеризация в твердой фазе. Многие мономеры способны полимеризоваться не только в жидкой фазе, но и в кристаллическом состоянии, ниже температур плавления. Такую полимеризацию называют *твердофазной*. Чаще всего ее иницируют, облучая кристаллы мономера рентгеновскими или γ -лучами, быстрыми электронами и другими частицами высокой энергии. Кристаллическая решетка мономера может оказывать влияние на скорость роста цепей, на строение образующихся макромолекул и на их взаимную упаковку.

При приближении к температуре плавления (даже если она весьма низка) скорость полимеризации твердого мономера резко возрастает и часто оказывается больше скорости полимеризации этого 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).

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсацией называется процесс соединения нескольких молекул одинакового или различного строения, сопровождающийся, как правило, выделением простейших низкомолекулярных веществ. Исходные мономеры должны содержать в молекуле не менее двух функциональных групп (группы OH, COOH, NH₂ и др.). Функциональность исходных соединений оказывает большое влияние на строение и свойства получаемых полимеров. Так, монофункциональные соединения образуют лишь низкомолекулярные продукты. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а из три- и тетрафункциональных соединений — полимеры пространственного строения.

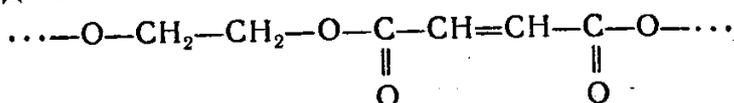
При поликонденсации двухатомных спиртов получают линейные простые полиэфиры:



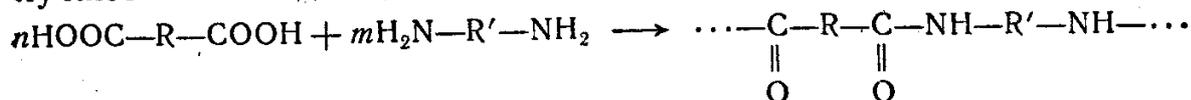
При взаимодействии двухатомных спиртов и дикарбоновых кислот образуются сложные полиэфиры общего строения:



На практике большое значение имеют ненасыщенные полиэфиры, образующиеся при поликонденсации двухатомных спиртов с ненасыщенными кислотами или их ангидридами, например, с малеиновым ангидридом:

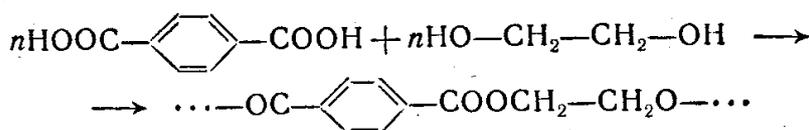


При поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами получают полиамиды:

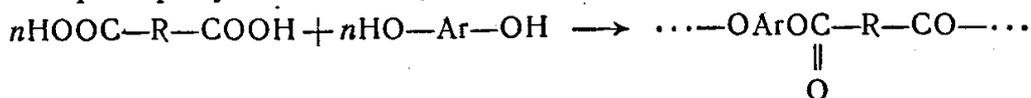


В последнее время для реакции поликонденсации часто применяют ароматические соединения. Например, при поликонденсации

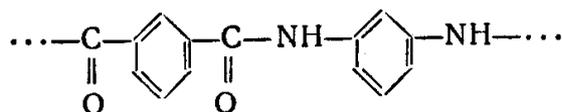
этиленгликоля и терефталевой кислоты получается полиэтилентерефталат:



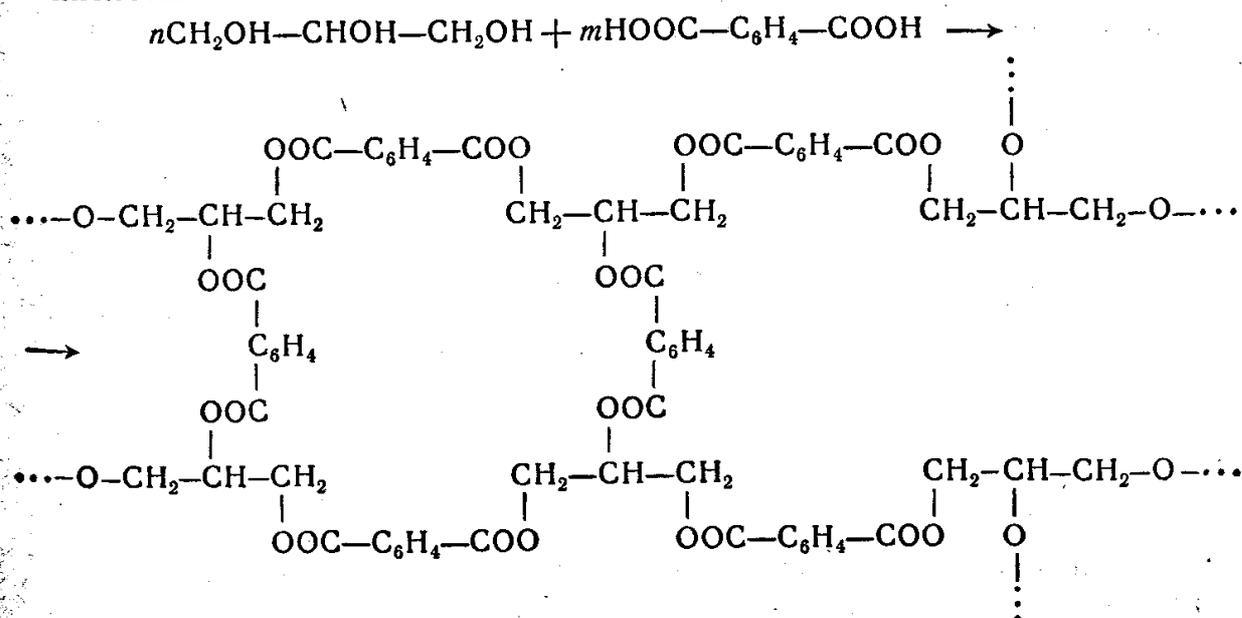
При поликонденсации дикарбоновых кислот и ароматических двухатомных фенолов типа гидрохинона, резорцина, фенолфталеина и др. образуются *полиарилаты*:



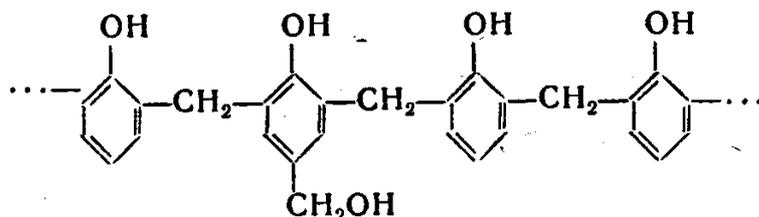
При поликонденсации дикарбоновых ароматических кислот и ароматических диаминов получают термостойкие волокнообразующие полимеры. Так, при поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты и *m*-фенилендиамин образует полимер, называемый полифенилоном:



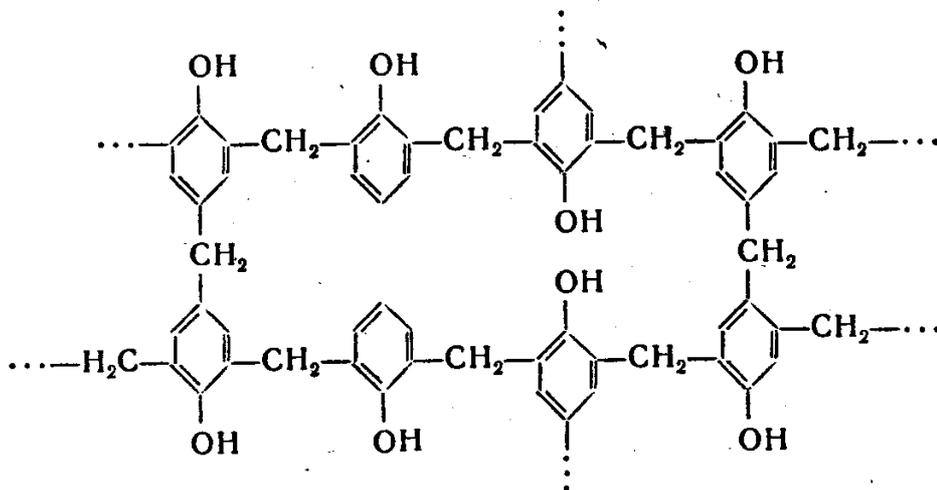
При поликонденсации соединений с функциональностью, равной трем и более, а также при введении специальных реагентов (отвердителей), образующих поперечные химические связи, получаются полимеры пространственного строения. Поликонденсация трехатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами может быть рассмотрена на примере поликонденсации глицерина и фталевой кислоты:



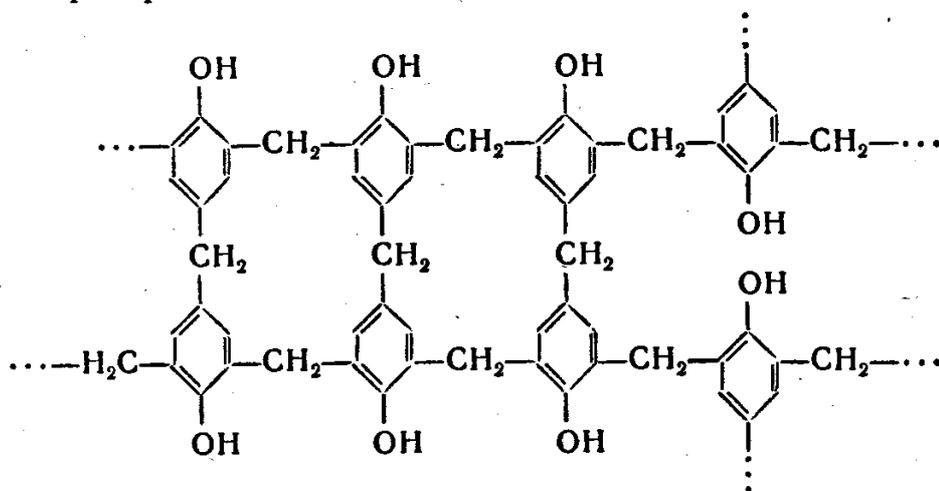
Классическим примером образования полимера пространственного строения является поликонденсация фенолов с альдегидами. Так, при взаимодействии фенола с формальдегидом образуются линейные или разветвленные низкомолекулярные продукты — так называемые *резолы*



которые при дальнейшем нагревании легко переходят в *резитолы* — полимеры с редкой пространственной сеткой:



Конечная стадия процесса — образование *резитов* — полимеров с частой пространственной сеткой:



Аналогично протекают реакции образования мочевино-альдегидных и меламина-альдегидных полимеров.

Основные закономерности реакции поликонденсации

Реакция поликонденсации обратима. Это значит, что одновременно протекают два процесса: образование продуктов конденсации и их деструкция.

Деструкция (глава III) может протекать под действием функциональных групп исходных мономеров, а также в результате взаимодействия продукта конденсации с низкомолекулярными побочными продуктами реакции (H_2O , HCl и др.).

Вследствие обратимости процесса поликонденсации при некоторых условиях устанавливается равновесие, которому соответствует образование полимерного продукта с определенным молекулярным весом.

Как правило, продукты поликонденсации имеют меньший молекулярный вес (20 000—50 000) по сравнению с продуктами полимеризации.

Для получения полимеров более высокого молекулярного веса необходимо, во-первых, удалить из системы низкомолекулярные побочные продукты и, во-вторых, применять строго эквивалентные соотношения функциональных групп (т. е. исходных веществ). Избыточное количество одного из исходных веществ всегда приводит к образованию низкомолекулярных продуктов. Так, при взаимодействии фенола или крезола с альдегидами при десятикратном избытке фенола образуется только диоксифенилметан (высокомолекулярные продукты не образуются). На рис. 2 показано влияние избытка компонентов реакции на молекулярный вес полимера.

Реакцию поликонденсации можно проводить в расплаве, растворе, эмульсии, суспензии, в твердой фазе и на границе раздела фаз как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов.

Если исходные компоненты и полимер устойчивы при температуре плавления, поликонденсацию проводят в расплаве при температуре порядка 200—300° С. Для уменьшения вероятности протекания побочных реакций (окисления, деструкции, декарбоксилирования и др.) процесс проводят в атмосфере инертного газа и заканчивают обычно в вакууме (для более полного удаления выделяющихся веществ).

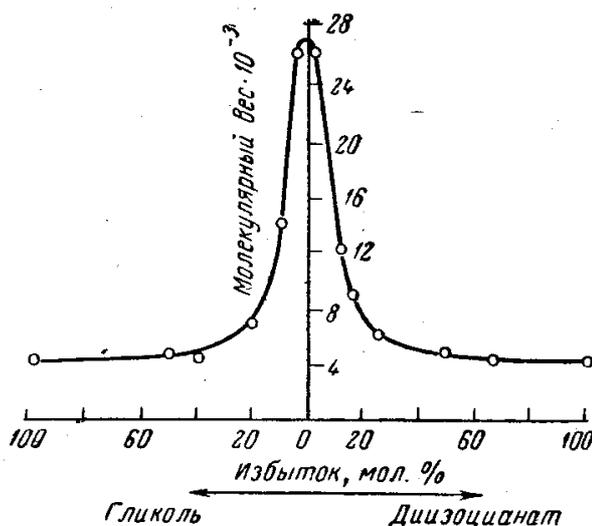


Рис. 2. Влияние избытка одного из компонентов на молекулярный вес продукта поликонденсации.

При проведении поликонденсации на границе раздела фаз (*межфазная поликонденсация*) реагирующие компоненты растворяются раздельно в двух несмешивающихся жидкостях. Как правило, одной из жидкостей служит вода, а другой — органическое вещество. Обычно одним из компонентов реакции является дихлорангидрид дикарбоновой кислоты, другим — диамин, диол и т. д. При соприкосновении жидкостей на границе раздела происходит образование полимера, а побочный продукт, растворяясь в одной из жидкостей, удаляется из сферы реакции. Поэтому межфазная поликонденсация — необратимый процесс и соблюдение эквимольности бифункциональных веществ не является необходимым. При межфазной поликонденсации можно получать линейные полимеры с высоким молекулярным весом (вплоть до 500 000). Пленка полимера, образующаяся на границе раздела, непрерывно удаляется. Скорость протекания реакции не очень велика; ее можно увеличить путем перемешивания. В этом случае поверхность раздела между каплями полимера и средой резко возрастает.

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ И БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

Получение привитых и блоксополимеров методами прямой сополимеризации двух различных мономеров затруднительно. Для их получения в качестве исходных веществ применяются либо различные по химическому строению гомополимеры, либо гомополимер и мономер, отличающийся по химическому составу от звена взятого полимера.

В настоящее время известны три группы методов синтеза привитых и блоксополимеров:

1. Метод передачи цепи через полимер.
2. Метод активации молекулы полимера.
3. Метод введения в полимер функциональных групп.

Метод передачи цепи через полимер основан на уже рассмотренной реакции передачи цепи (стр. 41). Исходными веществами являются гомополимер и мономер, полимеризующийся в присутствии данного полимера, например полиметилметакрилат и стирол. Растущий макрорадикал полистирола отрывает атом водорода от цепи полиметилметакрилата и дезактивируется. В цепи полиметилметакрилата возникает при этом активный центр (атом углерода, несущий неспаренный электрон), к которому присоединяется («прививается») цепь полимеризующегося стирола. При возникновении активного центра (свободного радикала) на конце цепи образуется блоксополимер. Если же активный центр возникает в середине цепи, образуется привитой сополимер.

Метод активации молекулы полимера заключается в образовании активного центра в цепи гомополимера под влиянием какого-

либо физического воздействия (тепловой, механической или световой энергии, а также ионизирующего излучения). Этот метод более подробно рассмотрен в главе III.

Третий метод состоит во введении в макромолекулу гомополимера групп, легко распадающихся при нагревании или облучении с образованием свободных радикалов, которые инициируют полимеризацию второго мономера. При этом растущая цепь «прививается» к активному центру цепи гомополимера.

При получении привитых и блоксополимеров полимеризующийся мономер образует также гомополимер, который в случае необходимости можно отделить от сополимера.

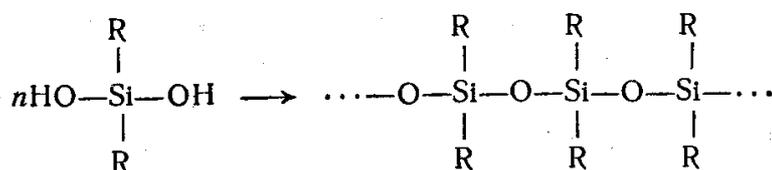
Привитые и блоксополимеры в отличие от сополимеров, полученных обычными способами, обладают свойствами обоих гомополимеров. Так, привитой сополимер крахмала и стирола обладает свойствами крахмала и полистирола. Блок- и привитые сополимеры получают в промышленном масштабе, например привитые сополимеры акрилонитрила с целлюлозой и натуральным каучуком.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ

Полимеры с неорганическими главными цепями, например полиорганосилоксаны, полиметаллоорганосилоксаны и др., представляют очень важный класс элементоорганических полимеров.

Методы их получения могут отличаться от обычно применяемых методов проведения полимеризации и поликонденсации. Так, в основе метода синтеза полиорганосилоксанов лежит реакция гидролиза замещенных галогенсиланов или эфиров ортокремневой кислоты с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза — силандиолов $\text{RSi}(\text{OH})_2$ или силантриолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$.

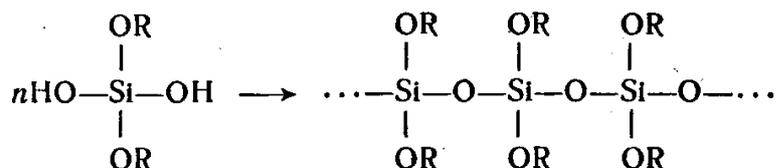
При поликонденсации силандиолов образуются линейные полимеры общего строения:



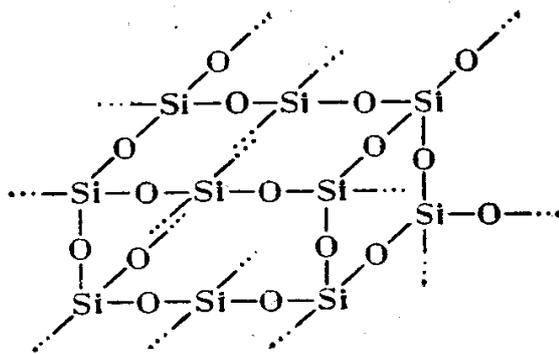
Связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ называется *силоксановой* связью. В качестве боковых заместителей могут быть любые алкильные или арильные радикалы.

Полимеры, в главных цепях которых содержатся атомы кремния, образующие химическую связь с органическими радикалами, называют *кремнийорганическими*. Известны также высокомолекулярные соединения, в которых органические радикалы соединены

с атомами кремния не непосредственно, а через атом кислорода. Такие полимеры получаются, в частности, из арилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты общей формулы R_nSiX_{4-n} , где X — группа OR. Эти вещества легко гидролизуются и вступают в реакцию поликонденсации с образованием силоксановых связей. При поликонденсации бифункциональных соединений этого типа также образуются полимеры линейного строения:



Три- или тетрафункциональные производные кремневой кислоты образуют пространственные неорганические полимеры:



Образование полимеров с неорганическими главными цепями может сопровождаться реакциями циклизации. Если реакции поликонденсации органических мономеров приводят, как правило, к образованию линейных, разветвленных или пространственных полимеров, то при синтезе полимеров с неорганическими главными цепями часто образуются циклические полимеры.

Циклическая структура полиалюмосилоксанов доказана методом инфракрасной спектроскопии и подтверждается способностью таких циклических полимеров полимеризоваться под влиянием катализаторов с раскрытием силоксановых связей в циклических молекулах.

ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
 G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).
 П. М. Хомиковский, *Усп. хим.*, **27**, 1025 (1958).
 В. В. Коршак, *Методы высокомолекулярной органической химии*, т. I, Изд. АН СССР, 1953, стр. 429.

- А. А. Берлин, Хим. пром., № 2, 102 (1960); Усп. хим., 29, 1189 (1960).
К. А. Андрианов, Хим. и техн. полим., № 7—8, 26 (1960).
В. Керн, Р. Браун, Б. Шульц, Хим. и техн. полим., № 7—8, 166 (1960).
З. А. Роговин, Хим. и техн. полим., № 7—8, 174 (1960).
Г. Сметс, Хим. и техн. полим., № 7—8, 258 (1960).
Н. Н. Семенов, Хим. и техн. полим., № 7—8, 196 (1960).
Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Издатинлит, 1962.
Итоги науки, т. 6. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1961.
П. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, Изд. «Химия», 1966.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

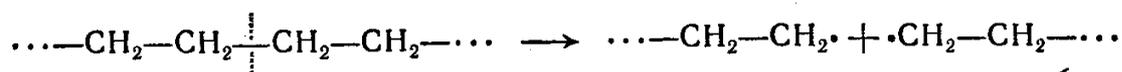
В химии полимеров различают следующие типы химических реакций:

1. Реакции деструкции.
2. Реакции сшивания.
3. Реакции функциональных групп.
4. Реакции внутримолекулярных перегруппировок.

На практике очень часто эти реакции протекают одновременно. Так, например, под влиянием каких-нибудь воздействий на полимер может начаться реакция деструкции, которая сопровождается реакциями сшивания, и т. д.

РЕАКЦИИ ДЕКТРУКЦИИ

Реакциями деструкции называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции полимеров: радикальный, ионный и ионно-радикальный. При наличии ковалентной связи между атомами главной цепи разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных макрорадикалов*:



В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую и химическую деструкцию. *Физическая деструкция* подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкцию под влиянием ионизирующего излучения. *Химическая деструкция* протекает под действием различных химических агентов. Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолиз.

В процессе переработки и при эксплуатации изделий из полимерных материалов последние подвергаются, как правило, механическому, тепловому, световому и другим видам воздействия одновременно. На практике сразу протекает несколько реакций деструкции различного типа. Например, очень часто полимер одновременно окисляется и нагревается (термоокислительная де-

* Наличие свободных радикалов может быть обнаружено при помощи метода электронного парамагнитного резонанса (стр. 301).

струкция); свет катализирует реакции химической деструкции (фотоокислительная деструкция) и т. д.

Образовавшиеся в процессе деструкции макрорадикалы могут вступать в различные реакции (стр. 41), в результате которых получают конечные продукты линейного, разветвленного или сетчатого строения. Свободные макрорадикалы могут инициировать реакцию деструкции. Так, например, при добавлении макрорадикалов, возникших при деструкции крахмала, к недеструктивному крахмалу происходит деструкция последнего.

Если реакция протекает в условиях, в которых образующиеся макрорадикалы дезактивируются, то конечным продуктом деструкции являются более короткие цепи, т. е. молекулярный вес полимера понижается. В зависимости от интенсивности и длительности воздействия можно получать макрорадикалы различной длины, следовательно, возможна разная степень деструкции.

Деструкция, в результате которой происходит отщепление мономера, называется *деполимеризацией*.

Процессы деструкции имеют большое практическое значение, так как свойства полимерных материалов в сильной степени зависят от длины цепей (т. е. от величины молекулярного веса).

Если расщепить молекулу низкомолекулярного вещества так, чтобы ее молекулярный вес уменьшился вдвое, то, очевидно, получится новое вещество, свойства которого резко отличаются от исходного. Если же расщепить высокомолекулярное соединение так, чтобы его молекулярный вес уменьшился тоже в два раза (например, от 600 000 до 300 000), то на некоторых его свойствах это никак не скажется. Заметное изменение свойств полимера обнаруживается при уменьшении молекулярного веса приблизительно в 10 раз, например от 600 000 до 60 000.

Поскольку полимеры и полимерные материалы в процессе переработки и эксплуатации подвергаются разнообразным воздействиям, вполне вероятно, что в результате деструкции полимера может произойти резкое изменение его свойств. В то же время реакции деструкции используют иногда специально для получения продуктов с более низким молекулярным весом. Следовательно, очень важно знать механизм и закономерности процессов деструкции, чтобы уметь ими управлять. Кроме того, реакции деструкции имеют большое теоретическое значение для изучения строения высокомолекулярных соединений.

Ниже рассматриваются химические превращения полимеров под действием различных агентов.

Действие на полимеры высоких температур

При нагревании полимеры подвергаются разнообразным химическим и физическим превращениям, сопровождающимся образованием газообразных и жидких продуктов, изменением окраски

и т. д. Устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах определяет его *термостойкость* (термостабильность, термоустойчивость) *.

Обычно термостойкость оценивается по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера, по продуктам разложения и по кинетике процесса.

Наиболее важные работы по термическому разложению полимеров принадлежат Грасси, Мадорскому, Елинеку, Нейману, Коварской и др.

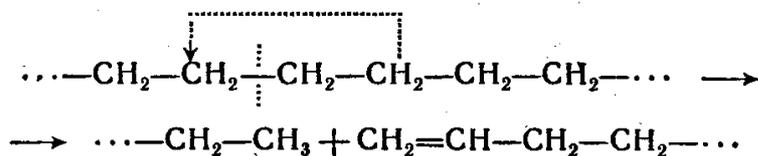
Химические реакции полимеров при повышенных температурах можно разделить на две основные группы: реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы (собственно реакции деструкции), и реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекулы.

Реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы. При нагревании полимера, вследствие флюктуаций** тепловой энергии в некоторых местах системы энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, и связь разрывается. Очевидно, что очень важным фактором, определяющим термостойкость полимера, является величина энергии 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, например, высокомолекулярные углеводороды и некоторые их производные обладают сравнительно невысокой термостойкостью и при нагревании легко деструктируются.

Разрыв химических связей между атомами углерода может происходить по двум механизмам:

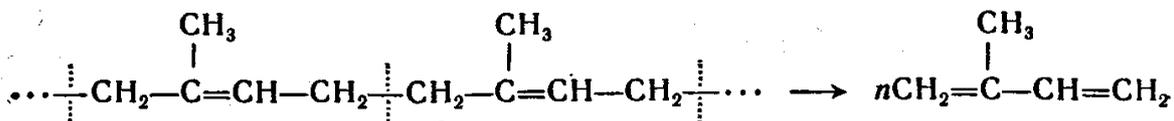
1) с внутримолекулярной миграцией атомов водорода, в результате которой образуются два осколка цепи: один с насыщенным концевым звеном, а другой с ненасыщенным. Эти так называемые случайные разрывы химических связей характерны, например, для полиэтилена:



* Термостойкость следует отличать от *теплостойкости*, отражающей способность полимеров сохранять при повышенных температурах твердость, обуславливающую работоспособность изготовленных из них изделий (стр. 151).

** Флюктуации — статистические отклонения от равномерного распределения.

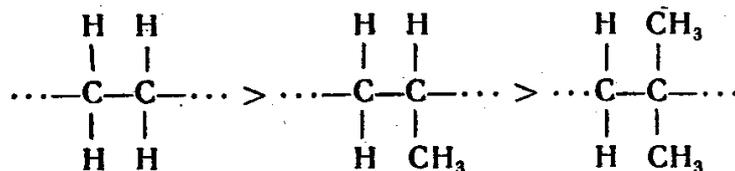
2) с разрывом цепи не в случайных местах, а у концов макромолекулы, в результате которого образуются мономеры или продукты, близкие по молекулярному весу к мономерам. Такая деструкция характерна для полиеновых соединений, полистирола, полиметилметакрилата и др. Так, полиизопрен деструктируется до изопрена по схеме:



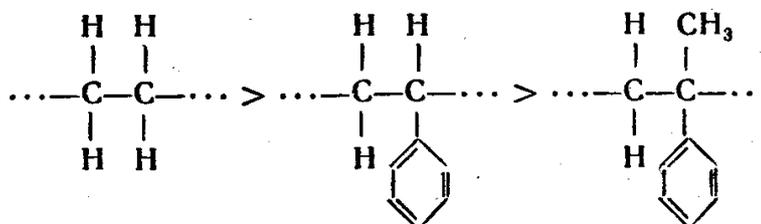
Вероятный механизм разрыва цепей предопределяется строением деструктирующего полимера и условиями процесса. Так, при нагревании в глубоком вакууме полиметилметакрилат полностью разлагается до мономера, полистирол образует до 65% мономера, а полиэтилен ~1%.

Исследование многих карбоцепных насыщенных соединений при нагревании в глубоком вакууме позволило выяснить влияние ряда факторов на термостойкость. Было установлено, что на прочность связи С—С влияет степень разветвленности полимеров и наличие заместителей в макромолекуле. У разветвленных полимеров связи С—С между боковыми цепями и главной цепью менее прочны, чем связи С—С в главной цепи. Поэтому разветвленные полимеры всегда менее термостойки, чем неразветвленные. Изотактические полимеры более термостойки, чем атактические.

Большое влияние на термостойкость высокомолекулярных соединений оказывают заместители. По мере увеличения числа заместителей (например, метильных групп) в цепи² энергия связи С—С уменьшается. Полиэтилен является более термостойким материалом по сравнению с полипропиленом и полиизобутиленом:



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



Однако не все заместители понижают термостойкость полимеров. При замещении атомов водорода на атомы фтора термостойкость полимера повышается. Например, политетрафторэтилен —

термостойкий полимер, не разлагающийся до 400°С. При более высоких температурах он деструктируется до мономера.

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

Ниже приведены показатели термостойкости некоторых полимеров, по данным Мадорского и Страуса (T — температура, при которой полимер теряет половину своей первоначальной массы в течение первых 30 мин нагревания):

	$T, ^\circ\text{C}$
Полипропиленоксид атактический	295
Полипропиленоксид изотактический	312
Полиэтиленоксид	345
Полипропилен	387
Полиэтилен	404

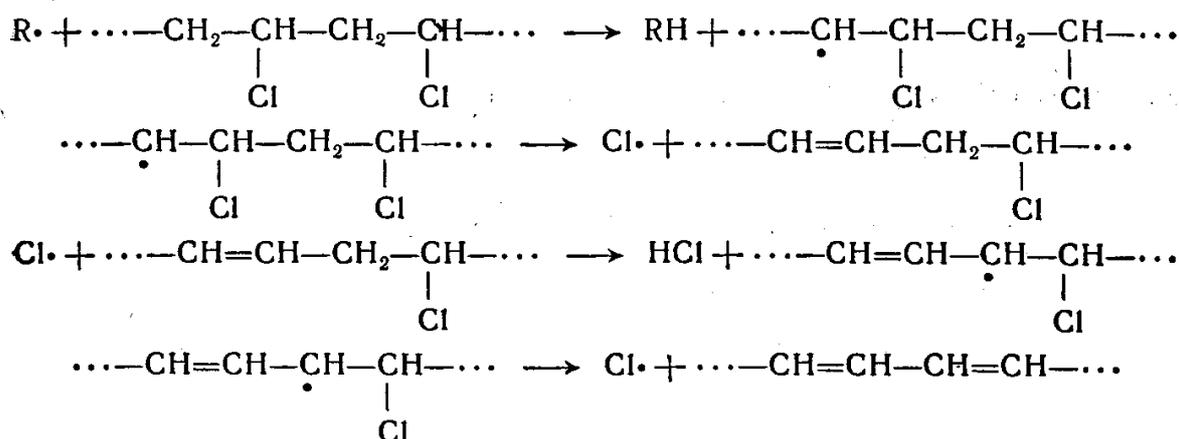
Из приведенных данных следует, что полимеры окиси этилена и окиси пропилена менее термостойки по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом. В общем случае более термостойкими являются менее разветвленные, и в особенности стереорегулярные полимеры.

Реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекулы. Многие полимеры при повышенной температуре претерпевают значительные химические и физические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в цепи. При нагревании таких полимеров происходит отщепление боковых заместителей, приводящее к образованию более термостойких продуктов. В некоторых случаях продукты термической обработки теряют растворимость. Так, например, при нагревании полимерных хлорпроизводных углеводородов (поливинилхлорид, перхлорвиниловая смола*, поливинилиденхлорид) до температур, не превышающих 130°С, происходит отщепление хлористого водорода. При этом полимер постепенно теряет растворимость. При нагревании этих продуктов в течение нескольких часов при 170°С получают почти полностью нерастворимые продукты вследствие образования сетчатой структуры. Скорость отщепления хлористого водорода у поливинилиденхлорида примерно в 3 раза выше, чем у поливинилхлорида.

Термический распад поливинилхлорида протекает, по-видимому, по свободнорадикальному механизму. Реакции распада могут быть вызваны следами инициатора, использованного при полимеризации, или радикалами, возникающими в процессе нагрева. При отрыве этими радикалами атома водорода от метиленовой группы макромолекулы поливинилхлорида образуется свободный макрорадикал.

* Перхлорвиниловой смолой называется продукт дополнительного хлорирования поливинилхлорида.

Лабильный атом хлора, находящийся в β-положении по отношению к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, отщепляется в виде легкоподвижного радикала Cl·, способного передавать свой неспаренный электрон углеродному атому другой метиленовой группы, и т. д. В результате нагревания поливинилхлорида образуется продукт, содержащий систему сопряженных двойных связей:

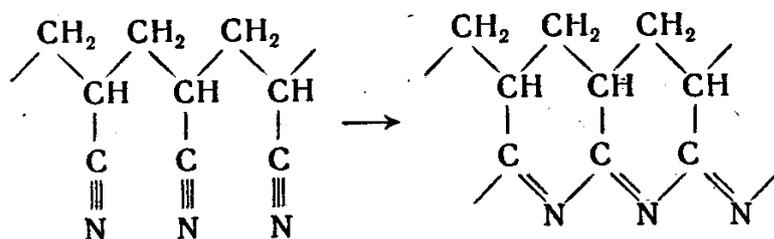


Вероятно, реакции сшивания, которые могут быть следствием рекомбинации двух образовавшихся полимерных радикалов или взаимодействия полимерного радикала одной цепи с ненасыщенной связью другой цепи, также протекают по свободнорадикальному механизму.

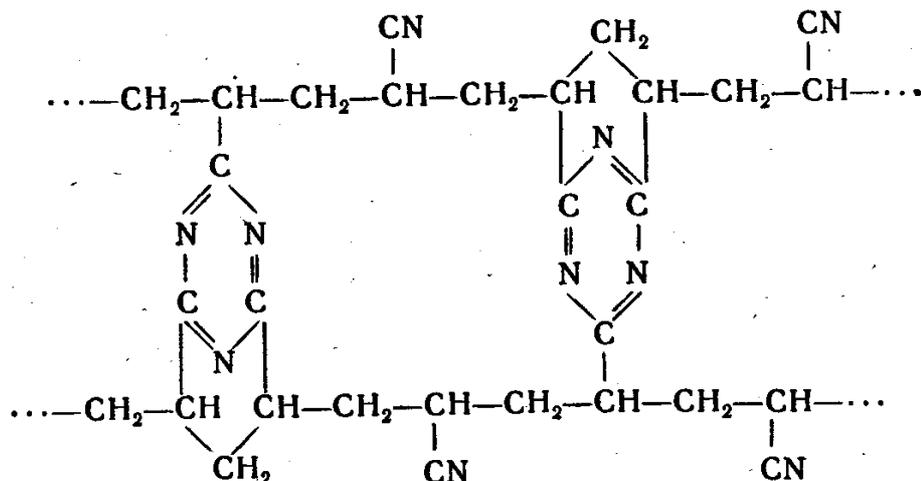
Реакции, не сопровождающиеся разрывом главной цепи, могут протекать и по внутримолекулярному механизму. Примером такой реакции является термический распад поливинилацетата, который протекает с выделением уксусной кислоты¹. Возникающая двойная связь C=C активировывает соседнюю метиленовую группу в молекуле поливинилацетата, и в результате происходит образование системы сопряженных двойных связей.

При нагревании нитрильных производных протекают реакции совершенно иного типа. Так, при нагревании полиакрилонитрила на воздухе до температуры не выше 200°С заметных изменений не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры происходит постепенное изменение окраски полимера (от желтой, красной, коричневой до черной), выделение небольших количеств NH₃ (до 210°С) и HCN (при более высоких температурах) и уменьшение растворимости материала в диметилформамиде. Инфракрасный спектр окрашенных образцов показывает, что при нагревании уменьшается интенсивность полосы поглощения, отвечающей связи —C≡N, и увеличивается интенсивность полосы поглощения, соответствующей сопряженным связям —C=N—C=N—. Полученные данные позволяют предположить, что при повышенных темпе-

ратурах нитрильные группы полиакрилонитрила могут реагировать между собой внутримолекулярно с образованием циклов:



или межмолекулярно с образованием сетчатых структур:



Внутримолекулярное образование циклов не сопровождается потерей растворимости полимеров. Потеря растворимости полиакрилонитрила при нагревании может объясняться только образованием пространственных сеток.

Продукты внутримолекулярной циклизации обладают повышенной термостойкостью и полупроводниковыми свойствами (глава XII).

Из всего изложенного следует, что наименее термостойкими карбоцепными полимерами являются полиизопрен, полиметилметакрилат, полиизобутилен. Более термостоек по сравнению с этими соединениями полистирол и еще более термостоек полиэтилен. Одним из наиболее термостойких карбоцепных соединений является политетрафторэтилен. Многие гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в цепи связи С—О, например целлюлоза и ее эфиры (ацетат целлюлозы, этилцеллюлоза, нитрат целлюлозы), характеризуются невысокой термостойкостью.

Проблема создания термостойких полимеров — одна из наиболее важных проблем современной науки. На этом пути достигнуты большие успехи. Весьма термостойкими органическими высокомолекулярными соединениями являются многоядерные ароматические соединения типа поли-*n*-фениленов, полиарилаты, полиимиды,

термостойкость которых в отдельных случаях достигает 800—900° С.

Термостойкие полимеры получают также синтезом элементоорганических и неорганических полимеров, в частности содержащих в главной цепи атомы Al, Ti, B, Sn и др.

Механохимические превращения полимеров

Механическая деструкция — это реакция разрыва цепи, протекающая под влиянием различных механических воздействий, которым подвергается полимер при его переработке (измельчение, вальцевание, смешение, продавливание вязких растворов или расплавов полимеров через капиллярные отверстия и др.) и при эксплуатации изделий. Так, при интенсивном механическом измельчении целлюлозы, крахмала, полистирола, полиизобутилена и других полимеров наблюдается понижение их молекулярного веса.

Механическая деструкция полимеров, как и вообще их разрушение под действием внешнего механического воздействия, обусловлена флюктуациями тепловой энергии. Приложенное напряжение создает возможность накопления флюктуаций и обеспечивает направленность процесса разрыва химических связей в основной цепи полимера (глава X).

Деструкция полимеров может происходить при самых разнообразных механических воздействиях, например при действии на полимер ультразвуковых колебаний высокой частоты.

Ультразвуком называют упругие колебания с частотой выше 20 000 гц. Теоретически область ультразвуковых колебаний должна простирается до частот 10^{13} — 10^{14} гц, выше которых распространение упругих волн невозможно, так как длина волны становится соизмеримой с межмолекулярными расстояниями в твердых телах и жидкостях или с длиной свободного пробега молекул в газах. В настоящее время наиболее высокие ультразвуковые колебания удалось наблюдать при частоте 10^9 гц. Ультразвуковые колебания создают поля огромной интенсивности и очень большие звуковые давления. Так, интенсивности поля 10 вт/см² в воде соответствует звуковое давление порядка 6,5 ат.

Образующиеся при этом макрорадикалы обладают высокой реакционной способностью и могут вступать в различные химические реакции, характерные для макрорадикалов. Поэтому конечными продуктами механической деструкции также являются разные вещества — соединения более низкого молекулярного веса, линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

Таким образом, при механическом воздействии на полимеры происходят химические превращения веществ, — механическая энергия переходит в химическую.

Механохимические превращения имеют большое значение при переработке полимеров и эксплуатации изделий из них (с ними связаны явления усталости полимерных материалов, получение привитых и блоксополимеров и т. д.).

А. А. Берлин с сотр. обнаружили очень интересный вид механохимических превращений полимеров. При замораживании растворов полимеров возникающие давления настолько велики (в особенности в водных растворах), что вызывают механическую деструкцию материала, которую авторы назвали *криолизом*. В результате криолиза образуются макрорадикалы, способные при оттаивании вступать в реакции, типичные для свободных радикалов.

Действие на полимеры света и ионизирующих излучений

Фотохимической деструкцией называется процесс деструкции, происходящий под действием световой энергии. Степень фотохимической деструкции зависит от длины волны ультрафиолетового света (энергии квантов), интенсивности облучения, условий опыта и строения исследуемого полимера. При облучении некоторых полимеров ультрафиолетовым светом (при повышенных температурах) происходит деполимеризация с выделением мономера. Этот процесс получил название *фотолиза*.

В последнее время большое значение приобрело изучение деструкции под действием излучений высокой энергии (рентгеновские лучи, α -, β - и γ -излучение). При поглощении β - или γ -излучения происходит возбуждение молекулы полимера и диссоциация ее либо на свободные радикалы, либо на радикал и ион. Продолжительность жизни образующихся ионов чрезвычайно мала, поэтому в разнообразные химические реакции (радиохимические превращения) вступают в основном свободные радикалы. Конечными продуктами деструкции могут быть полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения.

В зависимости от поведения полимеров при облучении их можно разделить на две группы:

1. Полимеры, деструктирующиеся под действием γ -излучения и рентгеновских лучей в твердом состоянии и в растворах любых концентраций (например, полиметакриловая кислота, винилиденхлорид).

2. Полимеры, деструктирующиеся только в разбавленных растворах (концентрации порядка десятых долей процента); при действии ионизирующих излучений на эти же полимеры в твердом состоянии и в концентрированных растворах протекают реакции сшивания* (полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, полиакриламид, поливинилпироллидон и др.).

Химическая деструкция

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов; таких, как вода, кислоты, амины, спирты или

* Более подробно о реакциях сшивания см. на стр. 67.

кислород. Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция и деструкция под действием протонсодержащих веществ.

Окислительная деструкция

Окислительная деструкция полимеров — это деструкция под действием кислорода воздуха и других окислителей.

Устойчивость полимера к действию окислителей зависит от его строения и прежде всего от наличия легкоокисляющихся групп и связей в макромолекуле. Из карбоцепных высокомолекулярных соединений окисляются ненасыщенные углеводороды, например натуральный и бутадиеновый каучуки.

Окислительная деструкция протекает более интенсивно на свету и при нагревании.

Установлено, что двойные связи в главных цепях более активны при окислении, чем двойные связи в боковых винильных группах. Поэтому окислительной деструкции подвержены главным образом полиены линейного строения. Разветвленные полиены, полученные в результате присоединения диенов в положении 1, 2, при окислении не деструктируются, а образуют пространственную структуру.

Энергичным окисляющим агентом является озон. При действии на натуральный каучук озона (на свету) происходит его сильная деструкция, что следует учитывать при эксплуатации изделий из натурального каучука.

Карбоцепные насыщенные полимерные соединения (полиэтилен, полиизобутилен, полистирол) более устойчивы к окислению. Так, при комнатной температуре эти полимеры практически не окисляются кислородом воздуха; они могут деструктироваться только при нагревании.

При введении в полимер хлора и фтора в качестве заместителей стойкость соединения к окислению повышается. Наиболее устойчив к действию окислителей политетрафторэтилен.

Гетероцепные соединения под влиянием окислителей также деструктируются. В наибольшей степени подвержены окислительной деструкции соединения, имеющие ацетальные связи, например целлюлоза, которая деструктируется даже под действием кислорода воздуха.

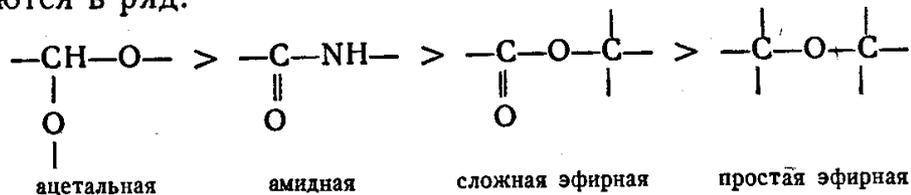
Деструкция под действием различных химических агентов

Химическая деструкция протекает под действием таких веществ, как вода, кислоты, амины, спирты и т. д.

Гидролиз. Гидролиз — это деструкция, протекающая под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей,

сопровождающаяся присоединением молекул воды по месту разрыва связи.

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 и ее производные (ацетальная связь) и белки (амидная связь).

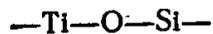
Помимо природы гетеросвязи полимера, большое значение имеет гидролизующий агент. Так, целлюлоза (в отсутствие кислоты) практически не гидролизуеться щелочью, тогда как разбавленные кислоты довольно агрессивны по отношению к ацетальной связи. Наиболее сильными гидролизующими агентами являются серная, хлористоводородная, фтористоводородная кислоты, которые омыляют целлюлозу до глюкозы.

В процессе промышленного получения ацетата целлюлозы при взаимодействии целлюлозы со смесью уксусного ангидрида и серной кислоты одновременно протекает ацетилирование и гидролиз. При длительном действии этой смеси на целлюлозу образуется октаацетат целлобиозы, и даже пентаацетат глюкозы.

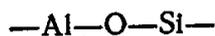
Следующее место после ацетальной связи по чувствительности к гидролизу занимает амидная связь. При нагревании полиамидов в концентрированных растворах серной, соляной и муравьиной кислот протекает гидролиз амидной связи с образованием амино- и карбоксильной групп:



Элементоорганические и неорганические полимеры также подвержены гидролизу. Установлено, что по отношению к действию концентрированной соляной кислоты (10—30%-ной) наиболее устойчива связь



затем связь

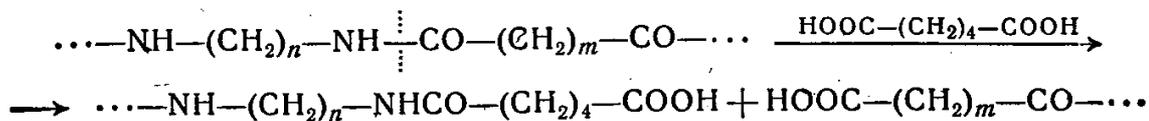


и наименее устойчива связь



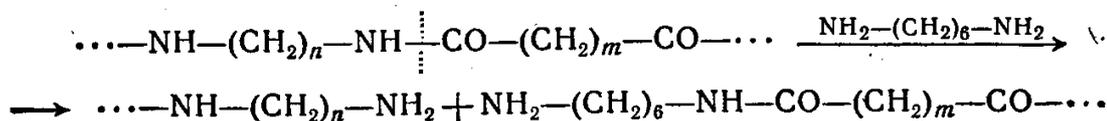
В одних и тех же условиях связь —Al—O—Si— в полиалюмосилоксане расщепляется труднее, чем в каолине (алюмосиликат).

Ацидолиз и аминализ. *Ацидолиз* — это деструкция под действием карбоновых кислот, протекающая с образованием более низкомолекулярных продуктов, например:



Было показано, что степень деструкции продуктов, подвергшихся ацидолизу, пропорциональна количеству взятой для реакции дикарбоновой кислоты. При этом особенно подвержены ацидолизу наиболее длинные цепи. В результате ацидолиза получают продукты, близкие по молекулярным весам.

Аминализ — это деструкция, протекающая под действием аминов. Примером может служить взаимодействие полиамидов при нагревании с гексаметилендиамином:



В приведенной реакции степень деструкции полимера пропорциональна количеству взятого для реакции диамина.

РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ

Реакциями сшивания (структурирования) называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого строения. Реакции могут протекать в процессе синтеза полимеров, а также при переработке уже полученных линейных полимеров. При синтезе полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом получают нерастворимые и неплавкие продукты, которые трудно извлечь из реактора. Поэтому при полимеризации и поликонденсации обычно получают полимеры линейного или разветвленного строения. При изготовлении из таких полимеров изделий часто специально проводят реакции сшивания (структурирования). В резиновой промышленности эти реакции называются *вулканизацией*, в промышленности пластических масс — *отверждением*. Такие реакции могут протекать при нагревании или при действии ионизирующих излучений.

Сшивание полимеров под влиянием ионизирующих излучений называется *радиационным сшиванием*. Этот процесс наиболее полно изучен на примере полиэтилена, при облучении которого происходит выделение водорода с одновременным увеличением степени ненасыщенности молекулы. Механизм процесса сводится к следующему. При действии на молекулу полиэтилена γ -лучей генерируются свободные радикалы, которые, реагируя с молекулой или

с другим макрорадикалом, образуют разветвление, или мостик (сшивка). В результате отрыва атома водорода от метиленовой группы образуются двойные и поперечные мостиковые связи.

По количеству выделяющегося водорода можно определить число сшивок.

Радиационное сшивание полиэтилена и других полимеров позволяет получать материалы с повышенной термостойкостью, нерастворимые в органических растворителях и обладающие рядом других ценных свойств. Этот процесс имеет большое практическое значение.

Радиационно-химические превращения используются также для получения привитых и блоксополимеров.

При небольшом числе поперечных связей (редкая сетка) получают мягкие эластичные продукты; по мере увеличения числа мостиковых связей жесткость полимерного материала увеличивается. Образование очень частой сетки приводит к получению совершенно твердых материалов.

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

Полимеры, образующие пространственные сетки, принято называть *термореактивными*, или *термоотверждаемыми*.

Полимеры, у которых при нагревании не образуется поперечных химических связей и которые при некоторой определенной температуре размягчаются и переходят из твердого в пластическое состояние, называются *термоплавкими*, или *термопластичными*.

Иногда сам полимер не является термореактивным, а смесь такого полимера с вулканизирующим агентом (отвердителем) термореактивна. В термореактивных полимерах (или смесях) поперечные связи могут образовываться и при комнатных температурах, но скорость сшивания очень невелика. Это имеет большое значение для хранения термореактивных смесей.

С повышением температуры скорость большинства известных реакций сшивания резко увеличивается. Поэтому на практике реакции вулканизации и отверждения проводят обычно при нагревании. В настоящее время известны системы полимер — вулканизирующий агент, отверждающиеся с высокими скоростями и на холоду (холодная вулканизация, холодное отверждение).

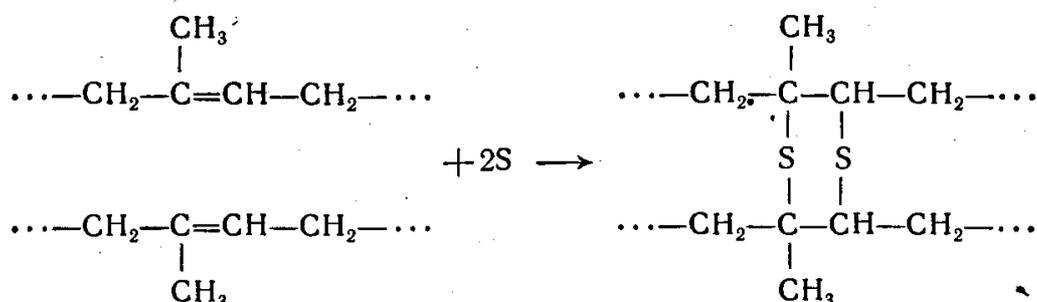
Ниже рассматриваются наиболее важные в техническом отношении реакции сшивания.

Вулканизация каучуков

Многие природные и синтетические каучуки сами по себе не являются термореактивными материалами. Для придания им про-

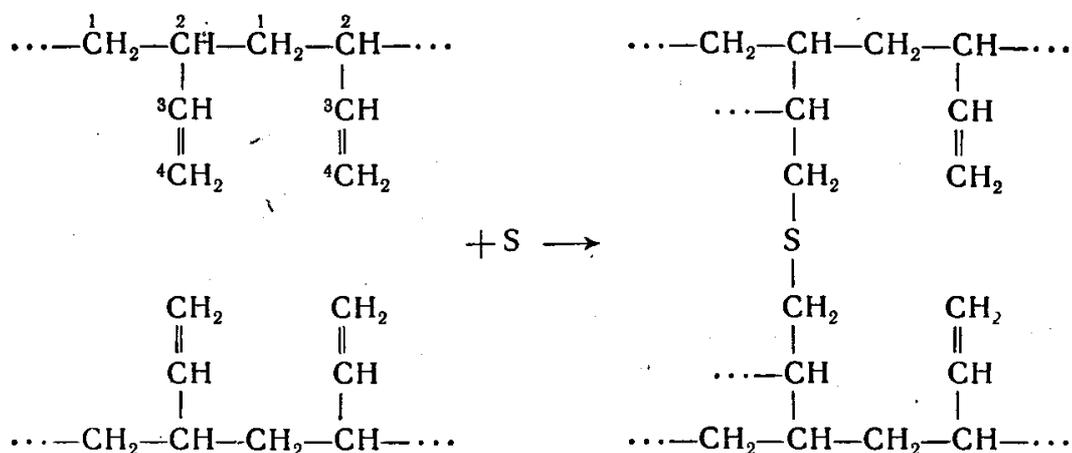
странственной структуры используют взаимодействие каучуков со специальными вулканизирующими агентами (обычно с серой).

При взаимодействии серы с двумя макромолекулами каучука происходит присоединение серы по месту раскрытия двойных связей с образованием так называемого серного мостика:



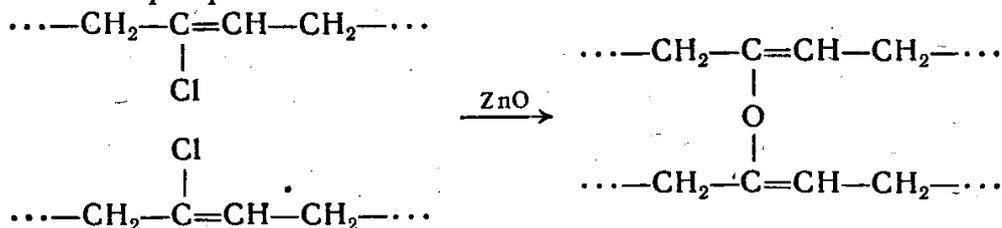
В качестве вулканизирующих агентов могут применяться также селен, теллур, кислород. На практике для вулканизации натурального и синтетических изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильных каучуков, бутилкаучука применяется сера. При небольшом содержании серы (2—3 вес. %) получается мягкая эластичная резина, при содержании серы, равном 32 вес. %, образуется твердый продукт — эбонит.

Вулканизация полибутадиена отличается от вулканизации натурального каучука. Так, если в молекуле полибутадиена звенья соединены в положении 1,2, то сера взаимодействует по месту раскрытия двойных связей винильных боковых групп, например:



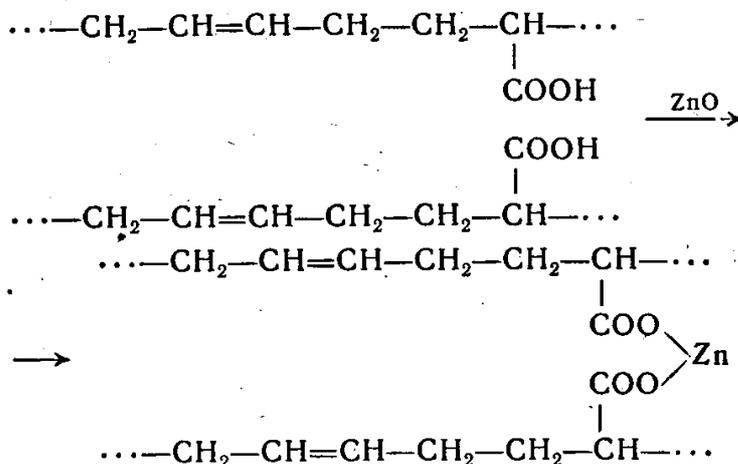
При взаимодействии макромолекул бутадиенового каучука с кислородом воздуха в результате реакций сшивания образуются кислородные мостики между винильными группами. Было показано, что структурирование каучуков может происходить даже в отсутствие кислорода (в вакууме) при нагревании. На этом основано получение термоэбонита и эскапона (бутадиеновый каучук сетчатого строения).

Реакции сшивания могут протекать и без раскрытия двойных связей (реакции замещения). Пример такой реакции — вулканизация полихлоропрена окислами металлов:



При вулканизации полихлоропрена ненасыщенность его не изменяется.

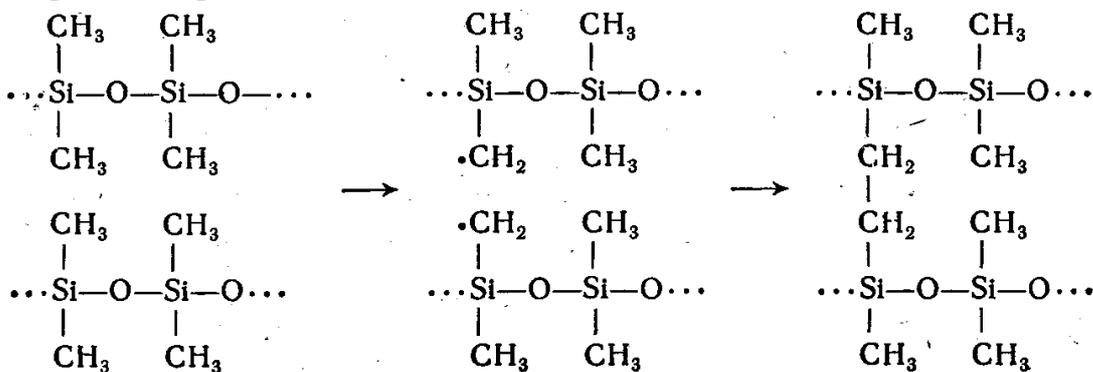
Ниже приведена в качестве примера реакция вулканизации карбоксилатных каучуков окислами многовалентных металлов:



Особый интерес представляет вулканизация силиконовых каучуков. Эти каучуки являются насыщенными соединениями и поэтому серой не вулканизуются. Известны три способа их сшивания.

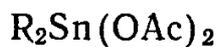
По первому способу, наиболее распространенному в промышленности, вулканизацию силиконовых каучуков проводят в присутствии перекиси бензоила, легко распадающейся при нагревании на свободные радикалы.

Процесс протекает по радикальному механизму:



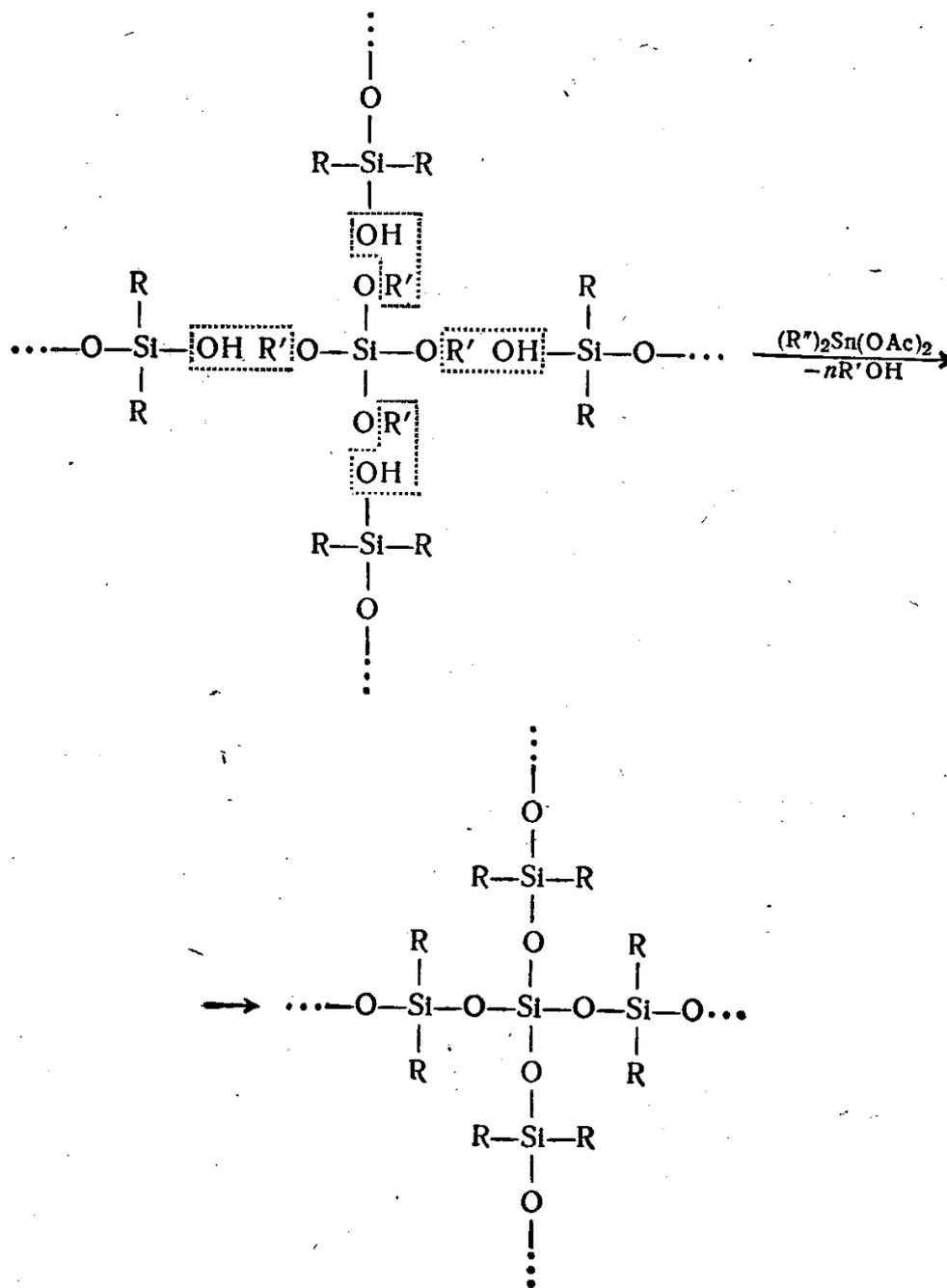
По второму способу вулканизацию силиконовых каучуков осуществляют путем радиационного сшивания.

По третьему способу вулканизацию силиконовых каучуков проводят на холоду с помощью тетраэтоксисилана и оловоорганических соединений общей формулы



где R — этильный или бутильный радикал;
Ac — ацетил, каприл или стеарил.

Реакция, по-видимому, протекает по схеме ¹⁵:

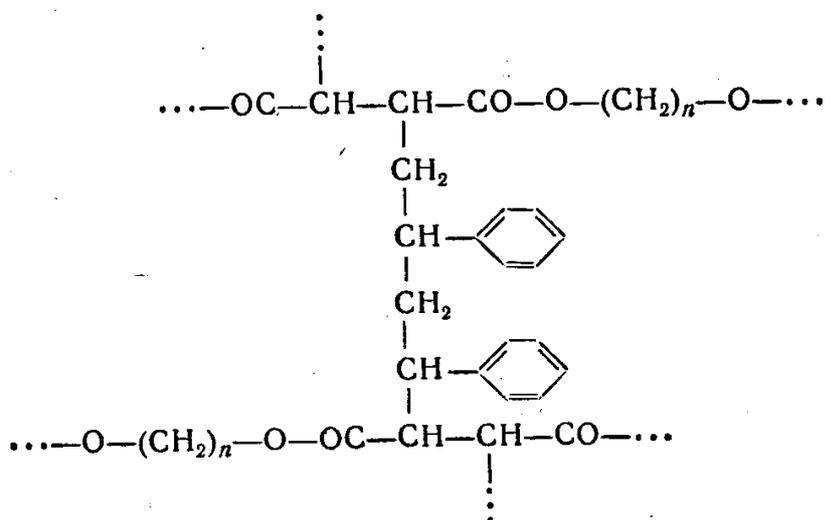


Отверждение пластических масс

В промышленности пластических масс для получения твердых изделий (т. е. с частой пространственной сеткой) отверждают главным образом продукты поликонденсации линейного строения невысокого молекулярного веса. Такие продукты при повышенных температурах представляют собой жидкости, переходящие при охлаждении в хрупкий твердый материал. Полученный материал измельчается в так называемый прессовочный порошок и загружается в форму. При нагревании этого порошка протекают реакции сшивания, в результате которых образуется твердый неплавкий и нерастворимый продукт. Так, феноло-формальдегидные полимеры при нагревании легко переходят из резольной формы в резитолы — эластичные продукты с редкой пространственной сеткой, которые при дальнейшем нагревании превращаются в резиты — твердые продукты с частой сеткой.

В качестве отвердителей для феноло-формальдегидных смол применяют, например, гексаметиленetetрамин (уротропин).

В последнее время для отверждения широко используются реакции полимеризации. Например, можно проводить полимеризацию мономера в присутствии низкомолекулярных ненасыщенных полиэфиров. При этом растущие макрорадикалы взаимодействуют с двойными связями полиэфира, в результате образуются полимеры сетчатого строения:

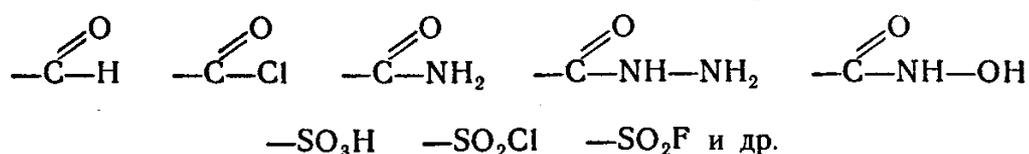


РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

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 приобретает син-

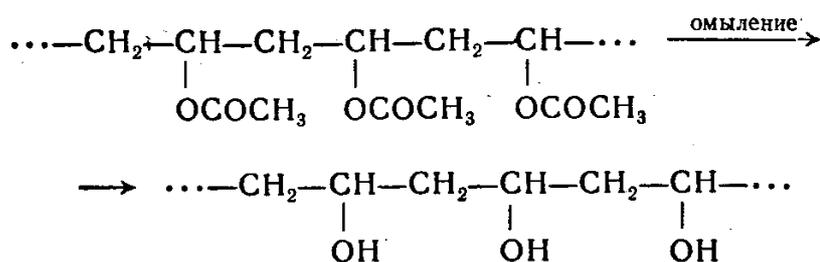
тез полимеров из других высокомолекулярных соединений, содержащих реакционноспособные группы. Для проведения этого синтеза условия реакции должны подбираться так, чтобы предотвратить возможность деструкции молекулярных цепей. Тогда в результате химических превращений происходит изменение химического состава полимера без существенного уменьшения степени полимеризации. Такие реакции были названы Штаудингером *полимераналогичными превращениями*.

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



На этом методе основаны промышленные способы получения многих 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 $-\text{ONO}_2$. Помимо известных простых и сложных эфиров целлюлозы, в последнее время получены феноловые эфиры целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OC}_6\text{H}_5]_n$, эфиры целлюлозы с аминокислотами $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]_n$, с фосфорсодержащими кислотами и др.

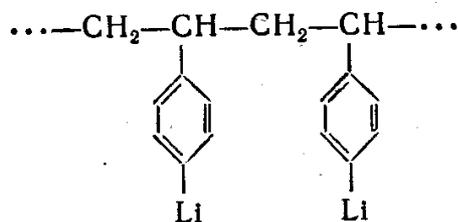
Поливиниловый спирт также получается уже из готового полимера кислотным или щелочным омылением поливинилацетата;



Восстановлением полиакролеина получают полиаллиловый спирт. Из полиакролеина можно получить также полимерные оксими, гидразон, фенилгидразон и другие аналоги соответствующих низкомолекулярных органических веществ.

Очень интересна реакция получения высокомолекулярных соединений, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, например синтез поли-*n*-литийстирола. Сначала изотактический кри-

сталлический полистирол превращают в поли-*n*-иодстирол, который, реагируя с бутиллитием, образует поли-*n*-литийстирол:



Таким образом, полимераналогичные превращения дают возможность создавать новые классы полимеров и в широком диапазоне изменять свойства и области применения готовых продуктов.

РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

Эти реакции уже были рассмотрены в главе II и частично в данной главе. К их числу относятся реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида, приводящие к образованию поливиниленов, реакции внутримолекулярной циклизации полиакрилонитрила и некоторые другие, заключающиеся в перегруппировках внутри самой цепи полимера.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Вопросы, изложенные в данной главе, имеют большое значение для переработки полимеров и эксплуатации готовых полимерных изделий. Процесс переработки — это не только придание материалу определенной формы. Это создание качества, которое в значительной степени зависит от химических процессов, протекающих под влиянием различных воздействий: механических, нагревания, кислорода воздуха, света и т. д. При этом происходит деструкция, окисление, структурирование. Возникающие свободные радикалы вступают во вторичные реакции, образуются разветвления, сетки. Термоокислительные и механохимические превращения, неизбежные в условиях переработки, в конечном счете вызывают резкое ухудшение качества полимерного материала. Переработка полимеров всегда связана с их частичным разрушением, и задача технолога-переработчика состоит в том, чтобы по возможности замедлить химические процессы, приводящие к разрушению полимера.

Это можно сделать двумя путями: применением очень чистых мономеров и добавлением специальных веществ, называемых *стабилизаторами*.

Соединения, применяемые в качестве стабилизаторов, являются, как правило, замедлителями цепных реакций распада полимера, т. е. акцепторами свободных радикалов.

Несмотря на разнообразие явлений, происходящих при разрушении полимеров, основную роль в них играют цепные процессы

окисления и распада макромолекул. Как было показано выше, 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 сами, всегда плохо перерабатываются. Но 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 (стр. 182) полимера нецелесообразно, так как это привело бы к понижению теплостойкости (глава VIII) материала и ухудшению его эксплуатационных качеств. 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. Вследствие многообразия химических процессов, протекающих при разрушении полимеров, стабилизация всех полимеров не может быть осуществлена единым приемом. Для каждого полимера должны применяться свои специфические стабилизаторы. Но, поскольку все реакции распада являются цепными реакциями, для их замедления могут быть использованы три метода:

- 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 в большинстве случаев используется первый метод.

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Издатинлит, 1959.
С. Л. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, Изд. «Мир», 1967.
S. L. Madorsky, J. Pol. Sci., 9, 133 (1952); 11, 491 (1953); 13, 185 (1954);
S. L. Madorsky, S. Straus, J. Pol. Sci., 36, 183 (1959).
А. А. Берлин, И. И. Денкер, ЖПХ, 24, 308 (1951).
D. E. Winkler, J. Pol. Sci., 35, 3 (1959).
W. J. Burlaut, I. L. Parsons, J. Pol. Sci., 22, 249 (1956); H. Bayzer,
J. Schurz, W. Skoda, J. Phys. Chem., 210, 35 (1959).

- А. А. Берлин, Е. А. Пенская, ДАН СССР, 110, 585 (1956).
A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A, 125, 187 (1952); 217, 122, 245 (1955);
A. Charlesby, P. Alexander, J. Chim. Phys., 52, 699 (1955).
- С. Л. Эггеруол, О. Дж. Свитинг, Усп. хим., 27, 1115 (1958).
- А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
- В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева, ДАН СССР, 48, 430 (1945).
- В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
- К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
- Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947.
- Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизакин, А. А. Берлин, ДАН СССР, 122, 603 (1958).
- В. Керн, Р. Шульц, Д. Браун, Хим. и технол. полимеров, № 7—8, 166 (1960).
- Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
- Старение и стабилизация полимеров, под ред. Б. М. Коварской, Изд. «Наука», 1964.
- Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, Изд. «Химия», 1966.
- Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, ГНТИ химической литературы, Москва, 1963.
- В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, Москва, 1963.

ГИБКОСТЬ ЦЕПИ ПОЛИМЕРА

Физические свойства полимеров определяются их химическим строением. Однако взаимосвязь между физическими свойствами и химическим строением полимеров очень сложна. Для понимания этой связи необходимо прежде всего рассмотреть такое понятие, как *гибкость цепи полимера*.

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

Эти представления не были научно обоснованы.

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

**ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ.
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР ВРАЩЕНИЯ**

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

В молекуле этана атомы углерода связаны с атомами водорода ковалентными связями (σ -связями). Это обуславливает тетраэдрическое расположение заместителей, причем угол между направлениями σ -связей (валентный угол) составляет $109^{\circ}28'$.

Схематическое изображение молекулы этана представлено на рис. 3.

Вант-Гофф высказал предположение о возможности неограниченного свободного вращения обеих групп CH_3 вокруг направления соединяющей их химической связи. Такое вращение одной части молекулы относительно другой получило название *внутреннего вращения* в молекуле.

Свободное вращение — это вращение без изменения энергии молекулы. В молекуле этана все атомы водорода равноценны и

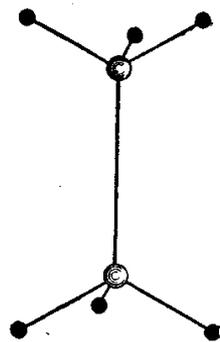


Рис. 3. Модель молекулы этана.

поэтому можно предположить, что при любом их расположении в пространстве потенциальная энергия молекулы должна быть одинаковой, т. е. что вращение свободно. Однако в действительности внутреннее вращение в молекуле этана не свободно, вследствие

взаимодействия между химически не связанными друг с другом соседними атомами.

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

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

Предположим, что при расположении атомов в молекуле этана так, как показано на рис. 4, а, величина потенциальной энергии молекулы рав-

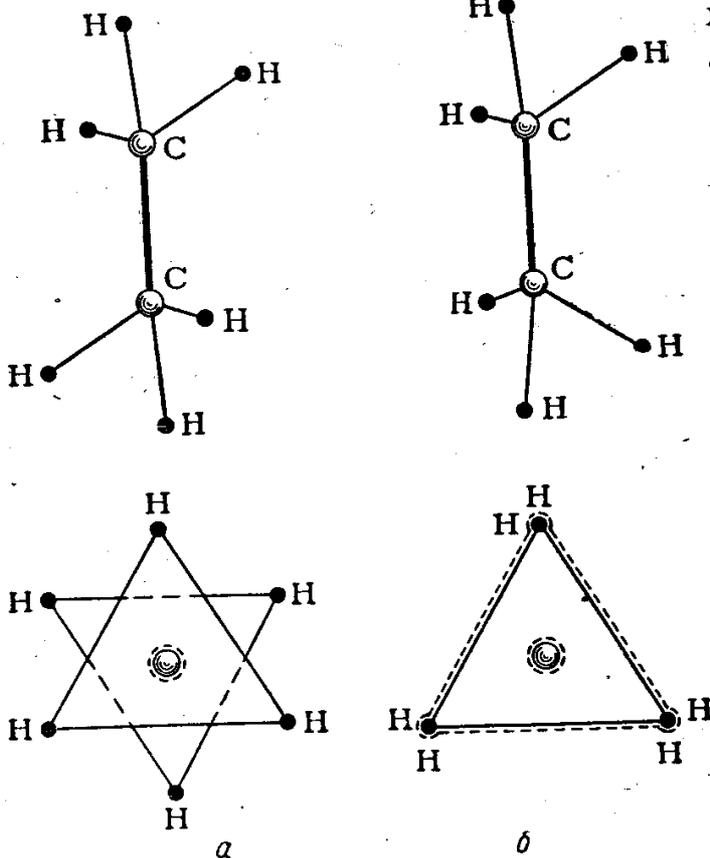


Рис. 4. Различное пространственное расположение атомов водорода в молекуле этана (внизу проекции молекулы):

а — транс-положение; б — цис-положение.

на U_1 . Чтобы перейти в новое положение, предельно отличное от данного, одна группа CH_3 должна повернуться относительно другой на 60° (рис. 4, б). Этому новому расположению соответствует значение потенциальной энергии, равное U_2 . При следующем повороте группы CH_3 на 60° молекула снова воспроизводит положение, представленное на рис. 4, а.

Из рассмотрения этого примера очевидно, что $U_1 \neq U_2$, т. е. различные положения одной метильной группы относительно другой оказываются энергетически неравноценными. Самым невыгодным является положение, при котором атомы водорода двух метильных групп располагаются точно друг над другом так, как это показано на рис. 4, б, потому что в этом случае между ними проявляются силы отталкивания, стремящиеся перевести эти атомы в наиболее

энергетически выгодное, устойчивое положение, изображенное на рис. 4, а. Если принять потенциальную энергию молекулы при расположении атомов, отвечающем рис. 4, а, равной нулю, то потенциальная энергия, соответствующая модели на рис. 4, б, имеет максимальное значение.

Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота φ метильной группы представлена на рис. 5. Для молекул меньшей степени симметрии по сравнению с молекулой этана, таких, как *n*-бутан или дихлорэтан, кривая $U=f(\varphi)$ имеет более сложную форму (рис. 6). На этой кривой имеется три минимума, отвечающие углам $\varphi=0, 120$ и 240° , но глубина этих минимумов неодинакова. На рис. 7 показаны формы молекул, соответствующие этим минимумам энергии. Самый глубокий минимум соответствует плоской, так называемой *транс*-форме, которая обладает центром симметрии.

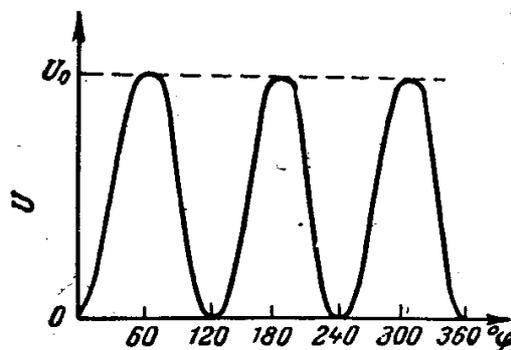


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота метильной группы.

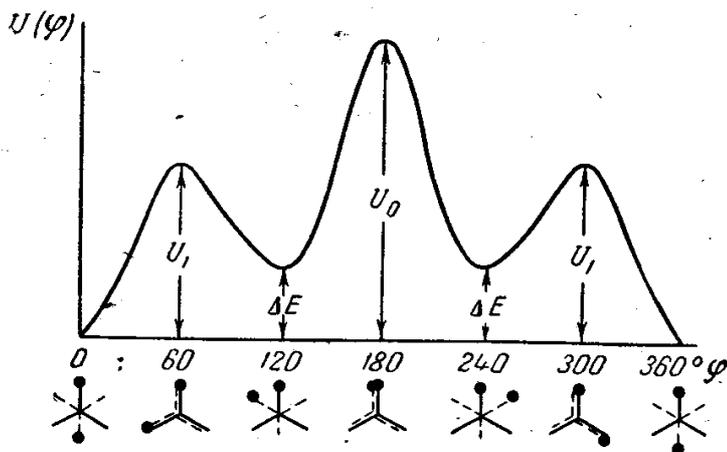


Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии молекулы 1,2-дихлорэтана *n*-бутана, от величины угла поворота φ . Внизу показаны проекции молекулы, соответствующие разному расположению атомов хлора (или CH_3) и водорода в пространстве; жирные точки — атомы хлора (или CH_3).

Два других минимума соответствуют скошенным формам, или *гош*-формам.

Они получаются из *транс*-формы поворотом на $\pm 120^\circ$ и являются зеркальным отображением друг друга.

Энергии двух *гош*-форм одинаковы и превышают энергию *транс*-формы примерно на 500—800 кал/моль.

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

Вследствие наличия потенциального барьера, вращение групп в молекуле этана или 1,2-дихлорэтана становится неравномерным. В обычных условиях молекула стремится перейти из энергетически наименее выгодного положения в наиболее выгодное. Переход же из наиболее выгодного положения (потенциальная яма) в наименее выгодное положение (горб) возможен только в том случае, если кинетическая энергия молекулы превышает величину потенциального барьера.

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

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

Величины потенциальных барьеров вращения U_0 рассчитаны на основе термодинамических свойств газов, т. е. для изолированных молекул. Приведенные ниже расчетные значения U_0 показывают, что для большинства органических соединений величина потенциального барьера вращения составляет 1—4,5 ккал/моль:

	U_0 ккал/моль		U_0 ккал/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	2,8	$\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_3$	$3,70 \pm 0,45$
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	3,40	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	1,07
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,95	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	1,06
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3,90	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	1,90
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4,40	$\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$	1,70
		$\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$	4,35

Для молекулы этана потенциальный барьер сравнительно невелик, и при комнатной температуре кинетическая энергия достаточна для осуществления свободного вращения. Поэтому этан фактически представляет собой смесь молекул, атомы которых могут занимать различное пространственное положение. Переход из одного положения в другое осуществляется $\sim 10^{10}$ раз в секунду, т. е.

очень быстро, поэтому выделить молекулы этана с разным расположением атомов практически невозможно. Однако спектроскопическими методами можно доказать реальность их существования.

Повышенные значения потенциального барьера вращения наблюдаются при увеличении числа групп CH_3 в молекуле, а также в

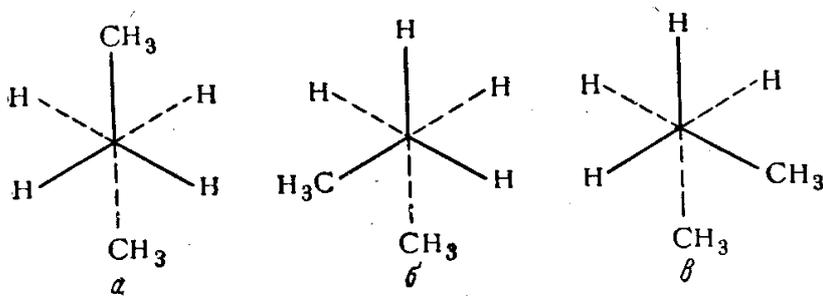


Рис. 7. Поворотные изомеры *n*-бутана (проекция на плоскость, перпендикулярную центральной связи $\text{C}-\text{C}$):
a — транс-форма; *б, в* — гауз-формы.

присутствии атомов хлора или фтора, расположенных несимметрично. Эти значения понижаются, если рядом с ординарной связью, вокруг направления которой происходит вращение, находится двойная связь (см., например, бутан и бутилен). Потенциальные барьеры вращения вокруг связей $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{S}$, $\text{C}-\text{Si}$ сравнительно невелики.

КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Молекула любого вещества имеет химическое строение, которому соответствует строго определенное пространственное расположение атомов — определенная *конфигурация*.

На рис. 8 схематически изображена конфигурация молекулы этилена.

Двойная связь осуществляется двумя парами электронов, принадлежащими связываемым углеродным атомам. Одна пара электронов при этом образует обычную ковалентную σ -связь, вторая пара — так называемую π -связь. Особая конфигурация электронного облака π -связи обуславливает фиксированное направление остальных четырех ковалентных σ -связей при двух углеродных атомах. Эти связи расположены в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга и относительно направления σ -связи между атомами углерода, связанными двойной связью (см. рис. 8).

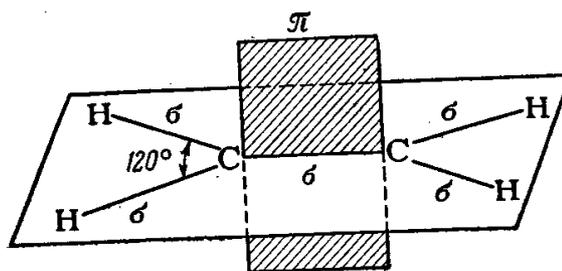


Рис. 8. Модель молекулы этилена.

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



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

В отличие от соединений с двойными связями, у насыщенных соединений даже с разными заместителями у одного атома углерода *цис-* и *транс-*изомеров в большинстве случаев не обнаружено. Отсутствие стереоизомеров обусловлено очень быстро происходящим внутренним вращением групп относительно друг друга. Однако если потенциальные барьеры достаточно велики, то даже для насыщенных соединений оказывается возможным выделить молекулы с определенной пространственной структурой.

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

Таким образом, повороты одной части молекулы относительно другой могут сопровождаться и не сопровождаться разрывом химических связей. В первом случае до и после поворота молекула имеет разные *конфигурации*.

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

Представление о внутреннем вращении молекул 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 принимать в пространстве произвольное положение, независимо от положения соседних звеньев. Такая цепь может принимать любые конформации, т. е. является *предельно гибкой* (рис. 9).

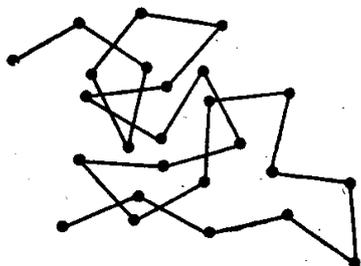


Рис. 9. Конформации свободно сочлененной цепи.

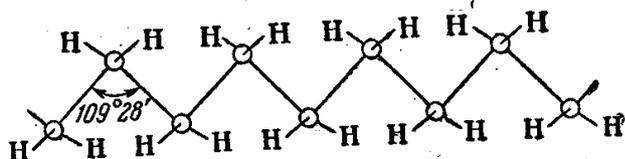


Рис. 10. Модель углеводородной цепи.

В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину (рис. 10), которая при вращении звеньев может незначительно изменяться. В цепи с фиксированным значением валентных углов положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего (рис. 11). Поэтому, даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться.

С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель показали, что внутреннее вращение в молекулах полимеров заторможено вследствие взаимодействия химически не связанных между собой атомов. Это может быть взаимодействие между атомами одной и той же цепи (внутримолекулярное взаимодействие) и между атомами звеньев соседних цепей (межмолекулярное взаимодействие).

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

Ионное взаимодействие — это электростатическое притяжение или отталкивание заряженных частиц. Энергия ионного взаимодействия убывает обратно пропорционально квадрату расстояния между ионами. Такое взаимодействие проявляется на достаточно больших расстояниях (дальнедействующие силы).

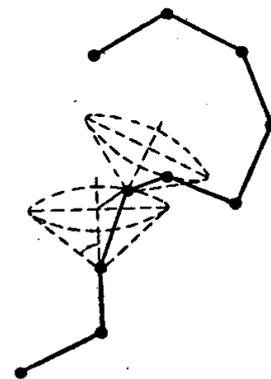


Рис. 11. Конформации цепи с фиксированными валентными углами.

Ориентационным называется взаимодействие между незаряженными молекулами дипольного строения. Его энергия выражается уравнением*:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1 \mu_2^2}{kT r} \quad (1)$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты обеих молекул;
 T — абсолютная температура;
 k — постоянная Больцмана;
 r — расстояние между молекулами.

Деформационным называется взаимодействие между полярной молекулой и неполярной, поляризующейся в поле диполя. Поляризация проявляется в смещении электронов в неполярной молекуле и образовании так называемого *наведенного диполя*. Энергия этого взаимодействия определяется уравнением

$$U_{\text{деф}} = -\frac{2}{r^6} \mu^2 \alpha \quad (2)$$

где μ — постоянный дипольный момент полярной молекулы;
 α — величина поляризуемости неполярной молекулы;
 r — расстояние между ними.

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

Дисперсионное взаимодействие — это взаимодействие, проявляющееся между любыми молекулами (полярными и неполярными). Происхождение дисперсионных сил объясняется законами квантовой механики, согласно которым энергия этого вида взаимодействия выражается уравнением:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{r^6} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \quad (3)$$

где α_1 и α_2 — величины поляризуемости двух взаимодействующих молекул;
 I_1 и I_2 — ионизационные потенциалы молекул;
 r — расстояние между молекулами.

Дисперсионные силы также относятся к близкодействующим силам, проявляющимся на расстоянии 3—4 Å.

Из приведенных уравнений следует, что единственным видом взаимодействия, зависящим от температуры, является ориентационное. С повышением температуры тепловое движение нарушает ориентацию диполей, а абсолютное значение энергии уменьшается [уравнение (1)]; при бесконечно большой температуре значение U становится равным нулю.

Дисперсионное взаимодействие проявляется между любыми молекулами, но у полярных молекул на него накладывается ориентационное взаимодействие. Поэтому общая энергия взаимодействия между полярными молекулами или полярными группами больше, чем между неполярными. Так, если энергия взаимодействия между углеводородными группами $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}-\text{CH}-$ составляет примерно 1,0 ккал/моль, то взаимодействие между группами $-\text{C}-\text{Cl}$ составляет около 3,4 ккал/моль.

* Здесь и далее знак минус в правой части уравнения означает, что речь идет о притяжении.

Особым типом взаимодействия, занимающим промежуточное положение между химическим и нехимическим, является взаимодействие атомов, приводящее к образованию *водородной связи*. Атом водорода имеет значительно меньший объем по сравнению с другими атомами, поэтому его ядро может на очень малое расстояние приблизиться к атомам, связанным ковалентной связью. Если при этом атом водорода химически связан с каким-нибудь электроотрицательным атомом, то при сближении двух молекул до расстояния, на котором становится возможным переход протона, последний притягивается к обоим атомам сближенных молекул (рис. 12). Такая форма связывания двух атомов разных молекул «через водород» называется водородной связью. Энергия водородной связи больше энергии ориентационного или дисперсионного взаимодействия. Водородную связь способны образовывать группы —ОН, —СООН, —NHCO— и др. Наличием водородных связей между молекулами обусловлена ассоциация молекул в жидком и в парообразном состоянии, увеличение вязкости жидкостей и изменение ряда других свойств веществ.

Известны случаи существования устойчивых внутримолекулярных водородных связей атомов одной и той же молекулы.

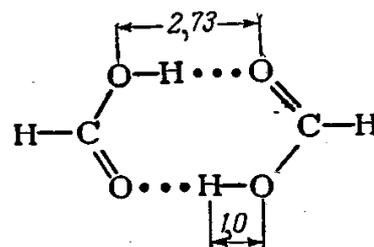


Рис. 12. Схема образования водородной связи.

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

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

2. *Взаимодействие дальнего порядка*, т. е. взаимодействие между атомами или атомными группировками звеньев, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в случае, если длинная цепь свернута в клубок. Тогда звенья, разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться и между ними может возникнуть притяжение или отталкивание (этот случай более подробно рассмотрен в главе XVII).

Торможение свободного вращения вызывается взаимодействием ближнего порядка.

Потенциальная энергия молекулы полимера при повороте одной части молекулы относительно другой вследствие внутримолекулярного взаимодействия изменяется. Для каждой цепной молекулы можно построить график зависимости $U=f(\varphi)$, аналогичный приведенным ранее (см. рис. 5 и 6). Вид кривой зависит от химического строения полимера. Обычно это кривые сложной формы с несколькими минимумами.

Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией U_1 , а другое положение, которое звено принимает в результате теплового движения, энергией U_2 , то энергия перехода из одного положения в другое равна разности $\Delta U = U_2 - U_1$ (рис. 13). Разность энергий ΔU определяет гибкость цепи полимера, реализуемую при термодинамическом равновесии, — *термодинамическую гибкость*.

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

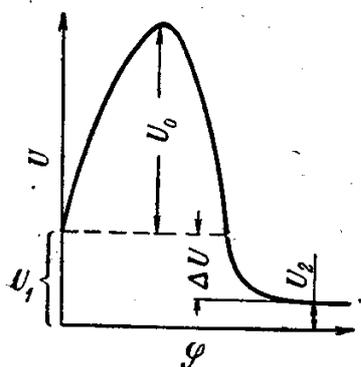


Рис. 13. Энергия активации вращения углеводородной цепи в зависимости от угла поворота звена.

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

Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. При этом звенья в пространстве принимают не любые положения, а лишь некоторые, разрешаемые наличием взаимодействия. Таким образом, реальная цепь полимера, вследствие внутримолекулярного взаимодействия, принимает меньшее число конформаций, т. е. она менее гибкая, чем свободно сочлененная цепь, в которой происходит свободное вращение.

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

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

Беспорядочно свернутую макромолекулу называют *молекулярным статистическим клубком* (рис. 14). Одно и то же расстояние r между концами молекулы может соответствовать различным конформациям.

Предельно вытянутому состоянию цепи отвечает наибольшее значение r , предельно свернутому состоянию — наименьшее значение r .

Число возможных конформаций одной изолированной цепи, которое отвечает данному расстоянию r , или *термодинамическую вероятность цепи* $W(r)$, можно рассчитать на основании законов статистической физики. В предположении совершенно случайного распределения звеньев в пространстве для свободно сочлененной цепи расчет производится по формуле Гаусса:

$$W(r) dr = \left[\frac{3}{2\pi N b^2} \right]^{3/2} 4\pi r^2 e^{-\frac{3r^2}{2N b^2}} \quad (4)$$

где r — расстояние между концами свернутой цепи;
 N — число звеньев в цепи;
 b — длина звена.

У свободно сочлененной цепи положение каждого звена не зависит от положения остальных звеньев, т. е. в такой цепи отсутствует корреляция в их расположении. В реальной цепи с фиксированными валентными углами положения звеньев взаимосвязаны.

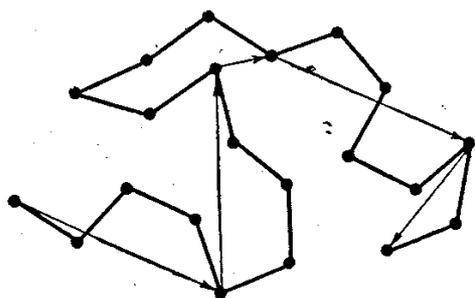


Рис. 15. Выделение независимых сегментов цепи.

Однако при очень большой длине цепи между направлениями расположения звеньев, достаточно удаленных друг от друга, корреляция также отсутствует. Если соединить такие звенья линиями (рис. 15), то направления этих линий оказываются независимыми. Это означает, что реальную цепь, состоящую из N звеньев (длина каждого звена равна b), можно разбить на Z независимых статистических элементов длиной l . При этом $Z < N$ и $b < l$. Статистический элемент, или отрезок цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних звеньев, называется *сегментом цепи*.

Термодинамическая вероятность цепи, состоящей из сегментов, выражается той же формулой Гаусса [уравнение (4)], в которой величины N и b заменены соответственно значениями Z и l . Графически эта зависимость показана на рис. 16. Из рисунка видно,

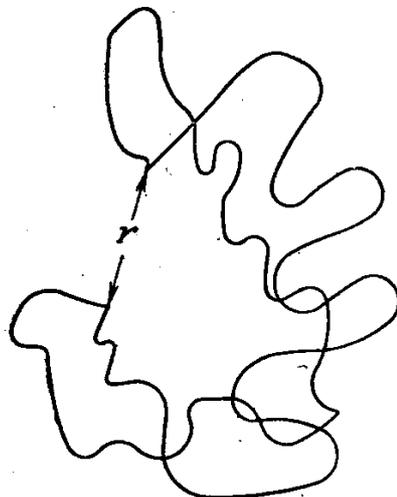


Рис. 14. Различные конформации цепи (r — расстояние между концами цепи).

что предельно вытянутое состояние цепной макромолекулы (наибольшее значение r) и предельно свернутое состояние ($r=0$) характеризуется очень небольшим значением W , т. е. эти состояния мало вероятны. Наиболее вероятным является состояние, соответствующее максимуму кривой. Из условия максимума следует, что

$$\bar{r}_0^2 = \frac{2}{3} Zl^2$$

Размер макромолекул характеризуют среднеквадратичным расстоянием между ее концами $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ или среднеквадратичным радиусом инерции $(\bar{s}_0^2)^{1/2}$. (Радиусом инерции называется расстояние произвольно выбранного звена от центра тяжести макромолекулы.) Эти величины связаны уравнением

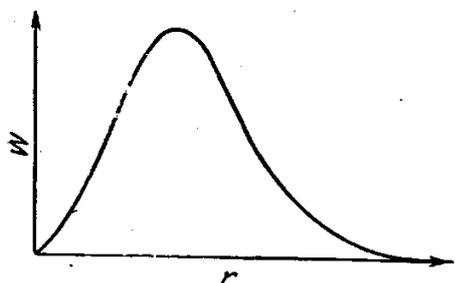


Рис. 16. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами.

$$(\bar{s}_0^2)^{1/2} = \frac{(\bar{r}_0^2)^{1/2}}{6} \quad (5)$$

Величины r_0 и s_0 , имеющие индекс «нуль», рассчитаны в предположении свободного вращения, т. е. для свободно сочлененной цепи. Среднеквадратичные размеры реальных полимерных цепей, измеренные различными способами (глава XVIII), всегда больше

вычисленных при допущении свободного вращения. Это объясняется сильным влиянием заторможенности внутреннего вращения на конформацию макромолекулы. Чем жестче макромолекула, тем меньше она свернута, тем больше ее размеры. Отношение среднеквадратичных расстояний реальной цепи $(\bar{r}^2)^{1/2}$ к среднеквадратичному расстоянию свободно сочлененной цепи является характеристикой ее гибкости. Эти отношения представлены в табл. 4. Из таблицы видно, что для полимеров с гибкими цепями (натуральный каучук, полиизобутилен, полиэтилен) эти отношения очень малы. Большие размеры наблюдаются для молекул полистирола и полиакрилонитрила, так как цепи их жестче вследствие наличия боковых заместителей. Самые большие значения $\left(\frac{\bar{r}^2}{\bar{r}_0^2}\right)^{1/2}$ наблюдаются для наиболее жестких цепей — производных целлюлозы.

Среднеквадратичное расстояние $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$ связано с длиной сегмента l соотношением:

$$(\bar{r}_0^2)^{1/2} = \sqrt{Z} l \quad (6)$$

Из уравнения 6 следует, что величина \bar{r}_0^2 зависит от длины сегмента. Таким образом, величина сегмента является мерой способности полимерной цепи сворачиваться, т. е. мерой гибкости макро-

Таблица 4

Относительные размеры полимерных клубков
в растворе

Полимер	Температура °C	$[(\bar{r}^2)/(\bar{r}_0^2)]^{1/2}$
Полидиметилсилоксан	20	1,6
Натуральный каучук (1,4-цис-полиизопрен)	0—60	1,70
Полиэтилен	140	1,85
Полиизобутилен	24	1,93
	95	1,84
Полистирол (атактический)	25	2,44
	70	2,35
Полиакрилонитрил	30	2,6
Тринитрат целлюлозы	30	4,5
Трибутират целлюлозы	30	4,9
	90	2,1
	130	1,8

молекулы. Для предельно гибкой (т. е. свободно сочлененной) цепи сегмент равнозначен звену. Чем больше величина сегмента, тем меньше гибкость цепи. Физическая сущность сегмента и экспериментальные методы оценки его величины рассмотрены более подробно в главах VIII и XIV.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ГИБКОСТЬ ЦЕПИ ПОЛИМЕРА

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

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

Следует указать, однако, что это не совсем правильно. Межмолекулярное взаимодействие, которое всегда наблюдается у реальных полимеров, может резко изменить величину потенциального барьера, рассчитанную из данных только внутримолекулярного взаимодействия. Поэтому цепи, жесткие в изолированном состоянии, будучи окружены себе подобными цепями, становятся более гибкими. Так, например, изолированные цепи полиакриловой и полиметакриловой кислот вследствие сильного внутримолекулярного взаимодействия групп —COOH должны быть жесткими. В конденсированной фазе межмолекулярное взаимодействие групп —COOH снижает потенциальный барьер вращения, цепи становятся гибкими и принимают свернутую, глобулярную форму (глава V).

Возможно и обратное явление, когда цепи, гибкие в изолированном состоянии, в конденсированной фазе вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия становятся более жесткими.

Однако, несмотря на сложность учета межмолекулярного взаимодействия, величины потенциальных барьеров, рассчитанные для низкомолекулярных газообразных соединений (см. стр. 80), позволяют сравнивать полимеры.

Рассмотрим это на конкретных примерах.

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

Введение в молекулы полимера заместителей, содержащих полярные группы, приводит к увеличению внутри- и межмолекулярного взаимодействий. При этом большое значение имеет степень полярности введенных групп, расстояния между ними вдоль цепи и симметричность их расположения. Наибольшей полярностью обладают группы $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ ($\mu \approx 3,4D$); менее полярны группы $\text{>C}-\text{Cl}$, $-\text{OH}$ ($\mu \approx 1,8-1,9D$). Поскольку группы $-\text{OH}$ способны к образованию водородных связей, это приводит к повышенным значениям энергии как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия.

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

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

Влияние расстояния между полярными группами на гибкость цепи можно проследить на сополимерах бутадиена и акрилонитрила. У сополимера, содержащего 18% акрилонитрила (СКН-18),

гибкость цепи близка к гибкости цепи полибутадиена. По мере увеличения содержания нитрильных групп в молекуле полимера гибкость уменьшается, цепь становится жестче.

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

В *гетероцепных полимерах* вращение происходит вокруг связей C—O, C—N, Si—O, C—C и т. д. Потенциальные барьеры вращения вокруг этих связей невелики, поэтому цепные молекулы полиэфиров, полиамидов, силиконовых куачуков, полиуретанов, эпоксидов должны быть очень гибкими. Но их гибкость может быть ограничена сильным межмолекулярным взаимодействием, особенно в тех случаях, когда между звеньями соседних цепей возникают прочные водородные связи (см. рис. 12), например у полиамидов. При образовании прочных межмолекулярных связей ограничивается подвижность не только тех звеньев, которые участвуют в образовании этих связей, но и звеньев, примыкающих к ним, т. е. уменьшается гибкость цепи. Так, цепи полиамидов отличаются значительно меньшей гибкостью, чем цепи полиэтилена.

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

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

Покажем это на простом примере. Молекула, состоящая из трех звеньев, при неизменном валентном угле может принять лишь несколько конформаций. Молекула, состоящая из четырех звеньев, принимает уже большее число конформаций. С увеличением числа звеньев, т. е. с повышением степени полимеризации, число конформаций, которые принимает цепь, возрастает. Поэтому даже при высоких значениях потенциального барьера вращения цепь очень

большой длины может иметь не палочкообразную, а свернутую (глобулярную) форму.

Частота пространственной сетки. Сильное межмолекулярное взаимодействие уменьшает подвижность звеньев. Наличие химических связей (например, в сшитом полимере), которые являются более прочными, чем межмолекулярные, еще сильнее влияет на подвижность звеньев.

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

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

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

При наличии у одного и того же атома углерода двух заместителей, например, групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{COCH}_3$ гибкость цепи заметно уменьшается. Так, цепи полиметакрилатов более жестки, чем цепи соответствующих полиакрилатов. Цепи поли- α -метилстирола обладают большей жесткостью по сравнению с цепями полистирола и т. д.

Температура. С повышением температуры кинетическая энергия молекулы увеличивается. Пока значение kT меньше величины потенциального барьера вращения, звенья цепи совершают только крутильные колебания, амплитуда которых тем больше, чем выше температура. Когда величина kT становится соизмеримой с вели-

чиной энергии потенциального барьера, звенья начинают свободно вращаться относительно друг друга. Поэтому с повышением температуры вращение звеньев становится более свободным (менее заторможенным).

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

КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Длинная полимерная цепь может принимать различные конфигурации и конформации. Так, например, цепи, построенные из остатков изопрена, соединенных в положении 1—4, могут иметь две устойчивые конфигурации: *цис*-конфигурацию (натуральный каучук) и *транс*-конфигурацию (гуттаперча) (стр. 18). Устойчивыми конфигурациями являются цепи синдиотактического и изотактического полистирола, синдиотактического и изотактического полипропилена. Превращение одной конфигурации этих полимеров в другую простым поворотом звеньев без разрыва химических связей невозможно.

Но полимерные цепи могут в результате теплового движения их звеньев принимать разнообразные конформации*, из которых крайними являются линейная жесткая палочка и предельно гибкая цепь, стремящаяся свернуться в клубок. Цепь сворачивается в клубок, так как это отвечает уменьшению поверхности и, следовательно, свободной энергии. Ограниченная гибкость реальной цепной макромолекулы мешает ей принимать всегда сферическую форму. Однако в ряде случаев можно наблюдать возникновение сферических форм, или глобул, образованию которых способствуют гибкость цепи и условия, обеспечивающие превышение энергии внутримолекулярного взаимодействия над межмолекулярным. Поэтому, в зависимости от условий, жесткие молекулы полимера вследствие сильного внутримолекулярного взаимодействия могут сворачиваться в глобулы (поливинилхлорид, феноло-формальдегидные смолы). Гибкие, но слабо взаимодействующие неполярные макромолекулы обычно находятся не в глобулярном, а в развернутом состоянии.

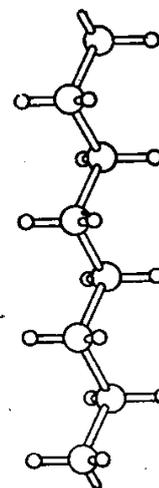


Рис. 17. Макроскопическая модель упорядоченной структуры участков полиэтиленовых цепей.

* До последнего времени в литературе конформационные превращения цепей полимеров часто неправильно называли конфигурационными.

Глобулы могут переходить в линейные образования, в особенности когда это связано с кристаллизацией полимера (глава VI).

Если же они фиксированы достаточно прочными внутримолекулярными связями, глобулярные системы сохраняют сферическую форму в течение длительного времени. Это наблюдается у так называемых глобулярных белков, глобулы которых очень устойчивы.

Вторым крайним типом конформации цепи является жесткая вытянутая палочка, которая образуется как следствие разворачивания глобул или как результат ориентации всех последовательных связей только в положении, отвечающем минимуму потенциальной энергии. Так, например, если все звенья полиэтилена расположены в *транс*-положении, возникает конформация полностью вытянутого зигзага, характерная для полиамидов, полиэфиров, производных целлюлозы и т. д. (рис. 17).

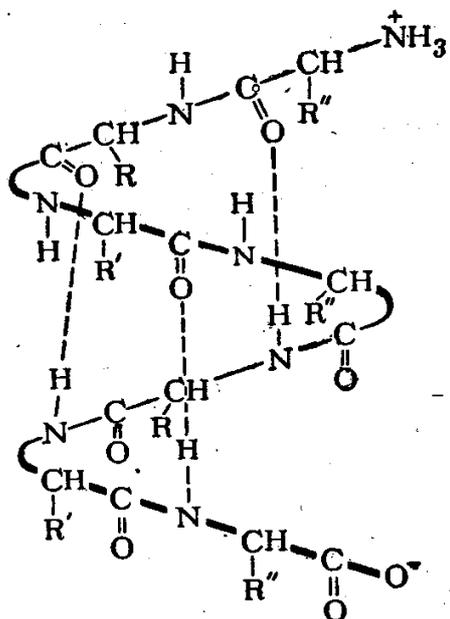


Рис. 18. Расположение боковых групп в правой спирали.

Наконец, существует еще один вид конформации полимерной цепи — это спирали, которые обнаружены рентгенографически у

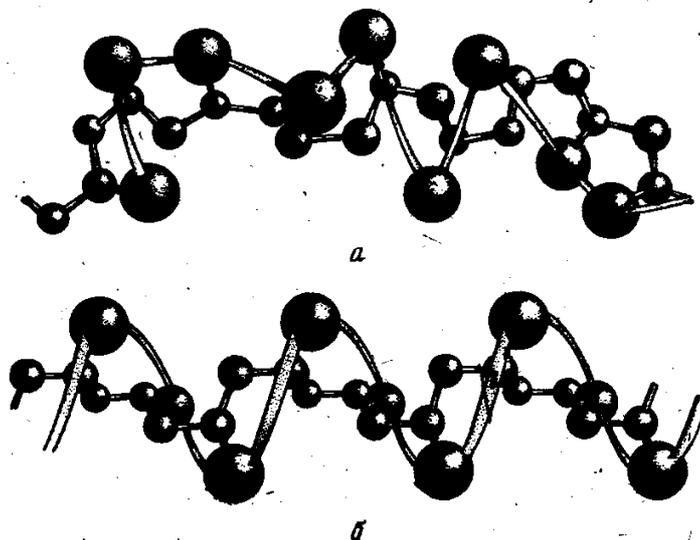


Рис. 19. Схематическое изображение участка цепи полипропилена:

a — атактический; *b* — изотактический.

некоторых твердых полимеров. Уже давно было известно, что спиральные конформации присущи полипептидным цепям в кристал-

лических решетках. В этом случае спирали очень устойчивы даже в растворенном состоянии, так как они стабилизированы водородными внутримолекулярными связями между группами $-\text{NHCO}$. На рис. 18 представлена правая α -спираль полипептида.

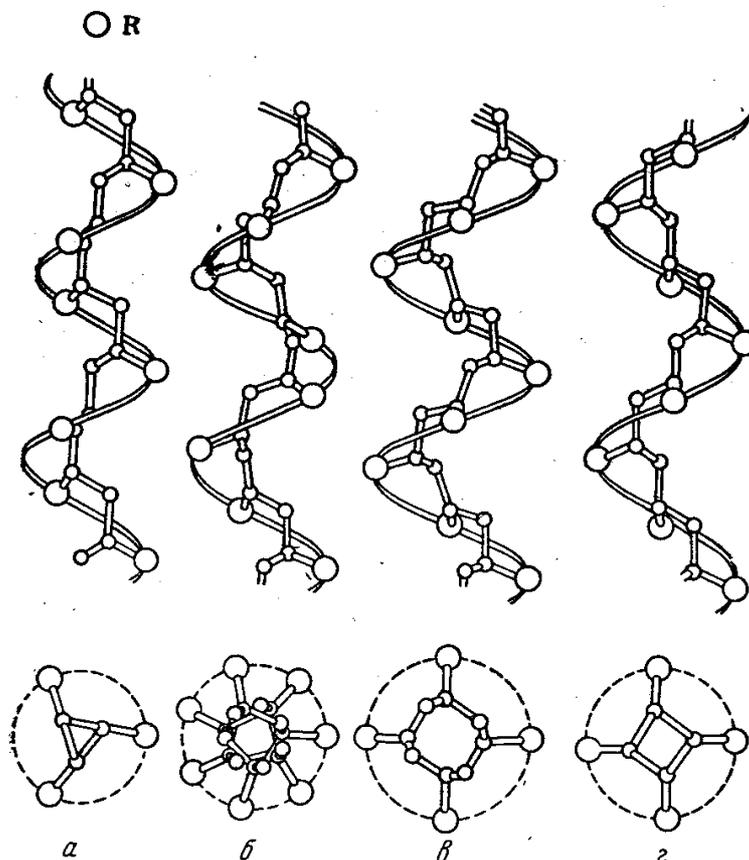


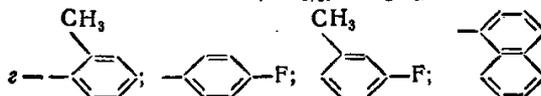
Рис. 20. Макроскопические модели некоторых типичных упорядоченных спиральных структур изотактических полимеров:

$a - R = -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2; -\text{CH}=\text{CH}_2;$

$-\text{O}-\text{CH}_3; -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2; -\text{C}_6\text{H}_5;$

$б - R = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5; -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2;$

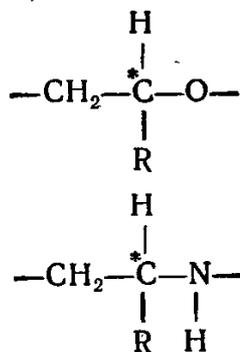
$в - R = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2; -\text{C}_2\text{H}_5;$



Недавно было показано, что спиральные конформации могут возникать у виниловых и олефиновых полимеров. Здесь они не стабилизированы водородными связями, т. е. менее устойчивы. Такие спирали могут образовывать только изотактические полимеры, когда имеется регулярное чередование *транс-гош*-конфигурации связей. Так как существует два *гош*-положения, то, если повороты осуществляются всегда в одном и том же направлении,

цепь может образовывать либо правую, либо левую спираль. Если радикалы не очень массивны, спираль содержит три мономерных звена на виток, как это наблюдается в цепи полипропилена (рис. 19). Цепь атактического полипропилена не может образовать спиральную конформацию. При наличии больших по размеру заместителей требуется больше пространства для их размещения, поэтому образуются более развернутые спирали. На рис. 20 показаны возможные типы спиралей, диаметр и шаг которых зависят от размера и полярности заместителей у α -углеродного атома основной цепи.

Во всех этих случаях могут образовываться левые и правые спирали, несмотря на то, что в этих цепях отсутствуют асимметрические атомы углерода в обычном понимании этого термина. В цепях многих других полимеров, образующих оптически активные вещества, имеются асимметрические атомы углерода, например, у полиэфиров, полиамидов, полиуретанов:



Так, недавно получен оптически активный полипропиленоксид.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ГИБКОСТИ ЦЕПИ

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

К *каучукоподобным полимерам* обычно относят полимеры с очень гибкими цепями (при комнатной температуре). Полимеры, цепи которых при комнатной температуре жесткие, называются *пластическими массами*. Такое деление полимеров, разумеется, условно, так как кинетическая гибкость цепи зависит от температуры. Например, пластические массы при нагревании могут превращаться в каучукоподобные полимеры (поливинилхлорид, полистирол и др.), а каучуки при понижении температуры — в твердые пластические массы. Условность такого деления еще резче проявляется у полимеров, которые могут даже при комнатной температуре быть как пластическими массами, так и каучукоподоб-

ными полимерами. Эти полимеры имеют гибкие цепи и поэтому легко кристаллизуются. Такие полимеры в кристаллическом состоянии — пластические массы, в аморфном — каучукоподобные полимеры.

Влияние кристаллической структуры на свойства полимеров рассматривается в последующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

- А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. II, Госхимиздат, 1958.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. «Химия», 1967.
- М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
- М. В. Волькенштейн, Молекулы и жизнь, Изд. «Наука», Москва, 1965.
- Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, Изд. «Химия», 1966.
- Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров. Изд. «Химия», 1965.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

При синтезе новых полимеров необходимо прежде всего всесторонне изучить их строение, т. е. определить химический состав (качественный и количественный), строение основного звена, порядок соединения звеньев в цепи, степень ее разветвленности, взаимное расположение цепей, плотность, молекулярный вес, форму цепей и т. д. Многие из перечисленных элементов строения полимеров можно определить при помощи химических и спектроскопических методов.

Химические методы всегда связаны с деструкцией полимеров. При использовании спектроскопических методов разрушения макромолекулы не происходит. Это является важным преимуществом спектроскопических методов по сравнению с химическими.

Наиболее широкое распространение получили методы молекулярной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и метод спектров комбинационного рассеяния), а также метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). При помощи этих методов можно обнаружить различные функциональные группы, содержащиеся в полимерной цепи (например, галогены, нитрильные, карбонильные и другие группы, которые образуются в полимере в результате реакций окисления). Спектроскопические исследования позволяют определить тип соединения мономеров в цепи («голова к голове» или «голова к хвосту»), относительное содержание структур 1—2 и 1—4 в полиеновых полимерах, наличие *цис*- и *транс*-изомерии. По уменьшению интенсивности линий, соответствующих двойной связи $C=C$, и увеличению интенсивности линий, соответствующих ординарной связи $C-C$, можно судить о скорости процесса полимеризации.

Метод ЯМР позволяет получить информацию о молекулярном движении в полимерах, о строении макромолекул, степени кристалличности, о структуре полимеров. Этим методом можно изучать процессы полимеризации, поликонденсации и т. д.

Результаты химических и спектроскопических исследований полимеров изложены во многих руководствах¹⁻⁶, в связи с чем в данной книге не рассматриваются. Методы определения молекулярного веса и формы молекул полимеров описаны в гл. XVIII.

Настоящая глава посвящена методам исследования структуры полимеров, которая в значительной степени определяет физические свойства готовых изделий.

Наиболее важными методами изучения структуры полимеров являются рентгенография (электронография) и электронная микроскопия. Большое значение имеют методы двойного лучепреломления и определения плотности полимеров.

МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны длиной порядка нескольких ангстрем. Если пучок таких лучей направить на монокристалл, то произойдет *дифракция* и, помимо первичного пучка лучей, направленного на кристалл, возникнет ряд дифрагированных лучей. Атомы и молекулы располагаются в кристалле строго закономерно, образуя трехмерную пространственную решетку. Наименьший «кирпич», из которого строится пространственная решетка, называется *элементарной ячейкой* кристалла. Размеры элементарной ячейки имеют тот же порядок величин, что и длина волны рентгеновских лучей. Это дает возможность наблюдать дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах и использовать это явление для изучения их структуры.

Направление и интенсивность лучей, возникающих при дифракции, регистрируют счетчиком рентгеновских квантов или фотографическим способом. При фотографическом способе регистрации на специальной рентгеновской пленке в месте попадания на нее дифрагированного луча возникает (на негативе) почернение — *рефлекс*. Положение рефлекса на рентгенограмме характеризует направление дифрагированного луча; степень почернения определяется интенсивностью луча. Для расчета направлений дифрагированных лучей применяют уравнение Вульфа — Брэгга. Рассмотрим это уравнение.

В пространственной решетке кристалла можно провести большое число различных параллельных и равноотстоящих друг от друга плоскостей. Дифрагированный луч возникает только в том случае, когда удовлетворяется равенство:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

где d — межплоскостное расстояние;
 θ — угол падения лучей на плоскость;
 n — целое число;
 λ — длина волны рентгеновских лучей.

Поскольку угол падения луча на плоскость равен углу отражения луча от плоскости, угол между падающим и дифрагированным лучом равен 2θ (рис. 21). Таким образом, можно считать, что каждый дифрагированный луч связан с определенной системой плоскостей и возникает лишь в том случае, если система плоскостей

находится в «отражающем положении». Для того чтобы зафиксировать на рентгенограмме наибольшее число рефлексов от монокристалла, необходимо создать специальные условия съемки, при которых максимальное количество систем плоскостей попадало бы в отражающее положение. Так, при съемке рентгенограмм по методу Лауэ на монокристалл действуют полихроматическим излучением. Тогда для многих межплоскостных расстояний находится длина волны, при которой выполняется уравнение (1), поэтому возникает большое число дифрагированных лучей. Полученный при таком методе съемки снимок называется *лауэграммой* (рис. 22) (см. стр. I).

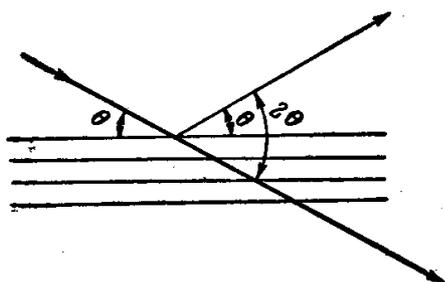


Рис. 21. Угол между падающим и дифрагированным лучом равен 2θ .

Наибольшее применение находит так называемый *метод вращения*. При такой съемке кристалл вращают вокруг какой-либо оси. При этом изменяется угол θ , и в тот момент, когда выполняется уравнение (1), возникает дифрагированный луч, который фиксируется на рентгенограмме. Рентгенограмма вращения показана на рис. 23 (см. стр. I).

На цилиндрической пленке, ось которой совпадает с осью вращения кристалла, рефлексы располагаются по так называемым *слоевым линиям*, лежащим в плоскостях, перпендикулярных оси вращения.

Слоевая линия, проходящая через первичный пучок, называется нулевой слоевой линией, следующая — первой слоевой линией и т. д.

Если вместо монокристалла использовать поликристалл, то в нем всегда найдутся такие кристаллики, в которых данная система плоскостей находится в отражающем положении. Поэтому при освещении поликристаллического образца монохроматическим пучком лучей возникают одновременно все дифрагированные лучи. Если кристаллик, в котором данная система плоскостей находится в отражающем положении, вращать вокруг оси, совпадающей с направлением первичного пучка лучей, то дифрагированный луч опишет конус. Поскольку в поликристаллическом образце (порошке) имеются кристаллики любой ориентации, дифрагированные лучи от данной системы плоскостей образуют конус (рис. 24). Осью этого конуса является первичный пучок, а пространственный угол при вершине равен 4θ . Поэтому на плоской пленке, перпендикулярной падающему пучку, получится система колец. Если пленку изогнуть по поверхности цилиндра, ось которого перпендикулярна первичному пучку, от каждого конуса получатся две дуги, расположенные симметрично относительно первичного пучка лу-

чей. Такая рентгенограмма называется *дебаеграммой* (рис. 25) (см. стр. I).

Иногда в поликристаллическом образце кристаллиты расположены не беспорядочно, а ориентированы по определенным направлениям. В этом случае говорят, что образец обладает *текстурой*. Для полимеров наибольший интерес представляет случай, когда одна и та же ось у всех кристаллитов ориентирована по определенному направлению, а повороты вокруг этой оси произвольны. Такой тип ориентации называется *аксиальной текстурой*. Совокупность ориентаций кристаллитов в случае аксиальной текстуры будет такой же, как и при вращении монокристалла вокруг оси. Поэтому рентгенограмма аксиальной текстуры (рис. 26) аналогична рентгенограмме вращения (см. рис. 23). На рентгенограмме аксиальной структуры, так же как и на рентгенограмме вращения, рефлексы располагаются по слоевым линиям. Различие между текстуррентгенограммой и рентгенограммой вращения монокристалла заключается в том, что при аксиальной текстуре все дифрагированные лучи возникают одновременно, тогда как при вращении кристалла луч возникает лишь в тот момент, когда плоскость находится в отражающем положении.

Зная расстояние между слоевыми линиями, можно определить период вдоль оси текстуры. Если обозначить через b период по оси текстуры, то

$$b = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n} \quad (2)$$

где μ_n определяется из условия $\operatorname{tg} \mu_n = \frac{l_n}{a}$ (здесь l_n — расстояние на пленке между слоевой линией с номером n и нулевой слоевой линией; a — расстояние от образца до пленки).

На текстуррентгенограмме (см. рис. 26) нулевую слоевую линию часто называют *экватором рентгенограммы*, а линию, перпендикулярную ей и проходящую через первичный пучок, называют *меридианом*. Если первичный пучок лучей перпендикулярен оси текстуры, то рефлексы на текстуррентгенограмме располагаются симметрично как относительно экватора, так и относительно меридиана рентгенограммы. Необходимо отметить, что рефлексы на экваторе рентгенограммы получаются при отражении от системы плоскостей, параллельных оси текстуры. Наоборот, на меридиане рентгенограммы появляются отражения от плоскостей, перпендикулярных оси текстуры. Очевидно, что рефлексы на меридиане

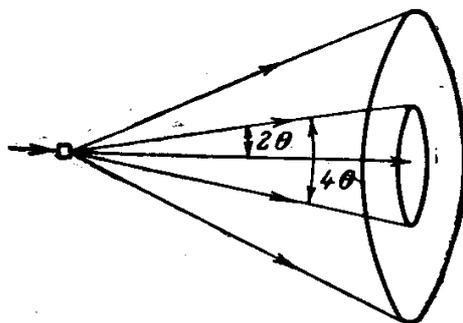


Рис. 24. Дифракция на поликристалле. Дифрагированные лучи образуют конус с углом при вершине, равным 4θ .

рентгенограммы не могут возникнуть, если ось текстуры перпендикулярна падающему пучку лучей, поскольку плоскости, перпендикулярные оси текстуры, в этом случае не находятся в отражающем положении. Для появления на меридиане рефлекса, соответствующего углу θ , угол между первичным пучком лучей и осью текстуры должен равняться $90^\circ - \theta$ (например, $90^\circ - 8,5^\circ = 81,5^\circ$ на рис. 26). Только в этом случае плоскости, перпендикулярные оси текстуры, будут находиться в отражающем положении.

Определение структуры кристаллов

Изучение дифракции рентгеновских лучей на кристаллах привело к созданию метода исследования атомного строения кристаллов. Методами рентгеноструктурного анализа уже успешно расшифрованы структуры большого числа кристаллов. Методика определения структуры также детально разработана⁷⁻⁹.

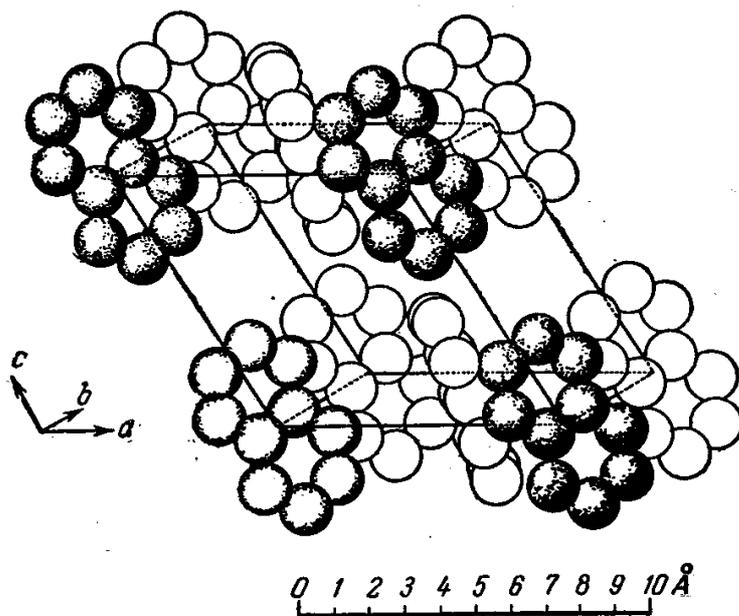


Рис. 27. Расположение молекул нафталина в элементарной ячейке.

Для определения структуры в большинстве случаев используют образцы монокристаллов. Первый этап исследования заключается в нахождении размеров и формы элементарной ячейки кристалла. Одновременно определяются элементы симметрии, которыми обладает пространственная решетка кристалла. Сначала обычно снимается ряд лауэграмм, при помощи которых определяются направления осей пространственной решетки, а затем серия рентгенограмм вращения около различных осей кристалла. Для решения задач первого этапа структурного анализа необходимо распола-

гать данными о геометрии дифракционной картины, т. е. о направлениях всех дифрагированных лучей.

Если определены размеры элементарной ячейки и известны плотность кристалла и молекулярный вес вещества, можно найти число молекул в элементарной ячейке.

Второй этап структурного анализа заключается в определении координат всех атомов в элементарной ячейке. Зная координаты атомов, находят конфигурацию молекул и определяют характер упаковки молекул в кристалле.

На рис. 27 показана элементарная ячейка кристалла нафталина и размещение в ней молекул.

Для решения задач второго этапа структурного анализа необходимы данные об интенсивностях возможно большего числа рефлексов. Обычно исследователь располагает данными об интенсивностях нескольких сот рефлексов. При наличии большого числа рефлексов и выполнении ряда других условий точность определения координат атомов может быть доведена до 0,01—0,03 Å.

Ширина линий и размеры кристаллитов

При изучении рентгенограмм мелкодисперсных образцов было замечено, что чем меньше размеры кристаллитов, тем больше ширина линий на дебаеграмме. Расширение линий в зависимости от размеров кристаллитов было подробно изучено экспериментально и теоретически. Приблизительно оценку размеров кристаллита можно производить по формуле

$$B = \frac{\lambda}{h \cos \theta} \quad (3)$$

где B — ширина линии, определяемая как интервал между точками, в которых интенсивность равна половине максимальной интенсивности данной линии;

h — размер кристаллита.

Расширение линий вызвано не только уменьшением размеров кристаллитов в образце, но зависит и от условий эксперимента. Поэтому, помимо съемки образца, снимают рентгенограмму эталона, о котором заведомо известно, что он содержит достаточно крупные кристаллиты. На рентгенограмме эталона ширина линии определяется только условиями эксперимента. Если β — ширина линии на рентгенограмме исследуемого образца, а b — ширина линии на рентгенограмме эталона, то величину B можно определить по формуле:

$$B^2 = \beta^2 - b^2 \quad (4)$$

Расширение линий приводит к тому, что слабые линии с большими величинами углов θ расплываются и число рефлексов на рентгенограмме уменьшается. Уменьшение числа рефлексов на

рентгенограмме, т. е. резкое понижение интенсивности по мере увеличения угла θ , может быть вызвано и другими причинами, например нарушениями порядка в расположении атомов кристалла. При этом некоторые нарушения порядка приводят только к ослаблению интенсивности рефлексов, не расширяя линий рентгенограммы. Другие виды нарушения порядка, как, например, заметные искажения пространственной решетки, могут вызвать расширение линий, аналогичное влиянию уменьшения размеров кристаллитов. Поэтому для некоторых образцов трудно однозначно определить причину увеличения ширины линий и уменьшения числа рефлексов на рентгенограмме. В таких сложных случаях наряду с рентгеновским применяются другие методы исследования.

Рентгенография жидкостей и твердых аморфных веществ

В отличие от кристаллов, в которых атомы образуют правильную трехмерную решетку на большом протяжении (т. е. осуществляется дальний порядок в расположении атомов и молекул), в жидкостях и твердых аморфных телах есть лишь ближний порядок. Это означает, что ближайшие к данному атому соседи располагаются в некотором порядке, приблизительно так, как в кристалле, по мере же удаления от данного атома порядок нарушается.

Рентгенограмма жидкости состоит из одного или нескольких широких колец. Такое широкое кольцо обычно называют *аморфным гало*. Происхождение аморфного гало можно представить себе следующим образом. Каждый дифракционный максимум соответствует какому-либо наиболее часто встречающемуся в кристалле межатомному расстоянию. В пространственной решетке кристалла все межатомные расстояния повторяются многократно с большой степенью точности. Поэтому на рентгенограмме кристалла имеется большое число резких рефлексов. В аморфных телах расстояния между отдаленными атомами изменяются хаотически, а расстояния между ближайшими соседними атомами повторяются более или менее правильно. Кроме того, в молекулярном аморфном веществе правильно повторяются межатомные расстояния внутри молекулы. Поэтому в аморфном веществе существует небольшое число часто встречающихся межатомных расстояний, что и является причиной появления на рентгенограмме аморфного гало (рис. 28) (см. стр. II). Ширина аморфного гало значительно превышает ширину кристаллических рефлексов, поскольку в аморфном веществе наблюдается значительный разброс величин расстояний между различными атомами^{10, 11}.

При обработке рентгенограмм аморфных веществ проводят фотометрирование рентгенограммы и затем строят кривую зависимости интенсивности дифрагированных лучей от угла θ . Дальней-

шие расчеты проводят по так называемому *методу радиального распределения*. Используя этот метод, получают кривую радиального распределения (рис. 29), которая показывает, как изменяется плотность по мере удаления от данного атома. Положение первого пика на кривой соответствует расстоянию этого атома до ближайшего соседнего атома, а площадь кривой под этим пиком пропорциональна числу соседей. Как видно из рис. 29, второй пик гораздо шире, чем первый. Это свидетельствует о том, что по мере удаления от данного атома порядок быстро нарушается. Для приближенной оценки расстояния между ближайшими соседними атомами можно воспользоваться уравнением, аналогичным уравнению Вульфа — Брэгга:

$$1,68d \sin \theta = \lambda \quad (5)$$

где d — расстояние между соседними атомами;
 θ — угол, соответствующий середине аморфного гало.

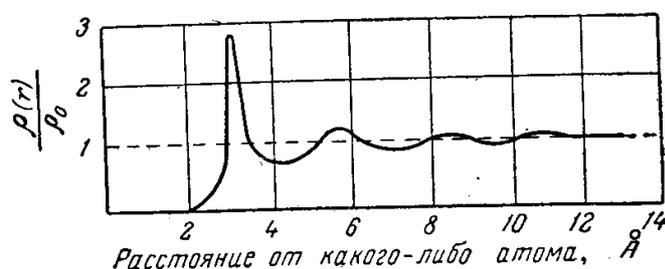


Рис. 29. Кривая радиального распределения атомов жидкой ртути [$\rho(r)$ — плотность на расстоянии r от данного атома; ρ_0 — средняя плотность в образце].

Электроннография

Метод исследования строения вещества, основанный на дифракции электронов, называется *электроннографией*, а прибор для получения электроннограмм — электроннографом. При помощи электроннографического метода, так же как и при помощи рентгенографического, можно изучать строение кристаллических и аморфных веществ.

Если направить пучок электронов на мелкокристаллическое вещество, на фотопластинке получается электроннограмма, вид которой ничем не отличается от соответствующей рентгенограммы. В отличие от рентгеновского метода в электроннографии вследствие большого поглощения электронов веществом исследованию подвергаются очень тонкие слои вещества (порядка 10^{-6} — 10^{-7} см). Хотя экспериментальные методики рентгенографии и электроннографии значительно различаются, методы обработки результатов эксперимента почти тождественны. Электроннография позволяет изучать структуру тонких пленок и поверхностных слоев вещества.

При исследовании полимеров следует учитывать, что под воздействием быстрых электронов в материале могут происходить изменения, приводящие к аморфизации, т. е. к превращению

кристаллического полимера в аморфный. При этом полимер деформируется с образованием свободных макрорадикалов, в результате рекомбинации которых могут образовываться пространственные структуры. Кристаллическая структура полимера при этом полностью или частично нарушается. Например, облучая полиэтилен при комнатной температуре, можно получить его в аморфном состоянии. Учитывая возможность аморфизации полимера при электронографических и электронно-микроскопических исследованиях, дозы излучения следует применять значительно меньше тех, которые вызывают аморфизацию.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Рентгеноструктурный анализ является в настоящее время наиболее полно разработанным и очень чувствительным методом исследования структуры высокомолекулярных веществ¹²⁻¹⁴. При помощи рентгеноструктурного анализа получено много ценных сведений о конфигурации макромолекул, а также о строении, ориентации и размерах упорядоченных областей в структуре. У полимеров до сих пор не получены монокристаллы достаточно больших размеров*, пригодные для проведения структурного анализа. Большинство полимеров полностью не кристаллизуется, т. е. часть вещества в них находится в неупорядоченном состоянии. Поэтому на рентгенограммах кристаллических полимеров наряду с четкими рефлексами имеется обычно и широкое аморфное гало.

Сравнение рентгенограмм полимеров и низкомолекулярных веществ показывает также, что число рефлексов, даже на рентгенограмме высококристаллического полимера, в несколько раз меньше, чем у обычного кристалла. Ширина рефлексов на рентгенограммах кристаллических полимеров обычно значительно больше, чем на рентгенограммах кристаллов низкомолекулярных веществ.

В предыдущем разделе отмечалось, что причиной расширения рефлексов и уменьшения их числа на рентгенограмме является уменьшение размеров кристаллитов и нарушение трехмерного порядка в расположении атомов и молекул. Таким образом, изучение рентгенограмм высокомолекулярных веществ показывает, что кристаллические области в полимерах сравнительно малы и порядок в них выполняется далеко не так строго, как в кристаллах низкомолекулярных веществ. Отсутствие больших кристаллов значительно затрудняет расшифровку структуры полимера и не дает возможности полностью использовать рентгеноструктурный анализ. Несмотря на это, тщательная расшифровка рентгенограмм позволила определить структуры многих кристаллических полимеров.

* Кристаллы размером в несколько микрон, о которых говорится в следующем разделе, не могут пока быть использованы для структурного анализа.

Другой областью применения рентгеновских методов является изучение ориентации и степени упорядоченности макромолекул. Известно, что при различных видах механической обработки, например вытяжке, прессовании, происходит ориентация макромолекул, а в некоторых случаях и кристаллизация полимера. Поэтому большинство готовых изделий (волокна и пленки) обладают текстурой, т. е. определенной ориентацией макромолекул и кристаллитов.

Таким образом, процессы ориентации и кристаллизации полимеров могут быть изучены рентгенографически. Эта область рентгеноструктурного анализа полимеров представляет большой интерес. Поскольку наблюдающиеся в большинстве случаев процессы ориентации и кристаллизации полимеров весьма специфичны, необходима разработка специальных методов расшифровки рентгенограмм.

Ниже рассматриваются некоторые результаты изучения строения кристаллических областей, а также рентгеновские характеристики ориентации и степени упорядоченности полимеров.

Изучение структуры кристаллических областей

Если полимер кристаллизуется, то принципиально можно определить параметры элементарной ячейки и координаты атомов так же, как и в рентгеноструктурном анализе кристаллов низкомолекулярных веществ. Препятствием для такого исследования является, как уже отмечалось, отсутствие монокристаллов полимеров достаточно больших размеров, поэтому основная экспериментальная задача заключается в получении максимально закристаллизованных образцов с тем, чтобы зафиксировать возможно большее число рефлексов.

Для проведения структурного анализа полимеров чаще всего используют образцы в виде волокон или пленок, которые при съемке дают *текстуррентгенограммы*. Применение текстуррентгенограмм для расшифровки структуры полимеров совершенно необходимо, так как дебаеграммы полимеров содержат обычно небольшое число линий, и определение параметров элементарной ячейки, а тем более структуры кристаллита практически невыполнимо. Образцы полимеров подвергают различным видам механической и термической обработки для того, чтобы максимально облегчить образование кристаллических областей, но при этом стараются не разрушить текстуру. Обычно образцы волокон или пленок в натянутом состоянии прогревают на воздухе или в какой-либо жидкости. Получаемые текстуррентгенограммы содержат, как правило, не более 50—70 рефлексов. Естественно, что при таком небольшом количестве экспериментальных данных задача является очень сложной. Правда, определение структуры полимера облегчается тем, что чаще всего химическое строение звена цепи уже

известно. Поскольку один из периодов решетки равен длине звена макромолекулы, по размерам элементарной ячейки можно найти длину звена. Таким образом, по длине звена определяют конфигурацию молекулы, не прибегая к анализу интенсивности рефлексов. В дальнейшем задача сводится к определению упаковки макромолекул в кристаллите. Не во всех случаях удается довести исследование до конца и полностью определить структуру кристаллического полимера.

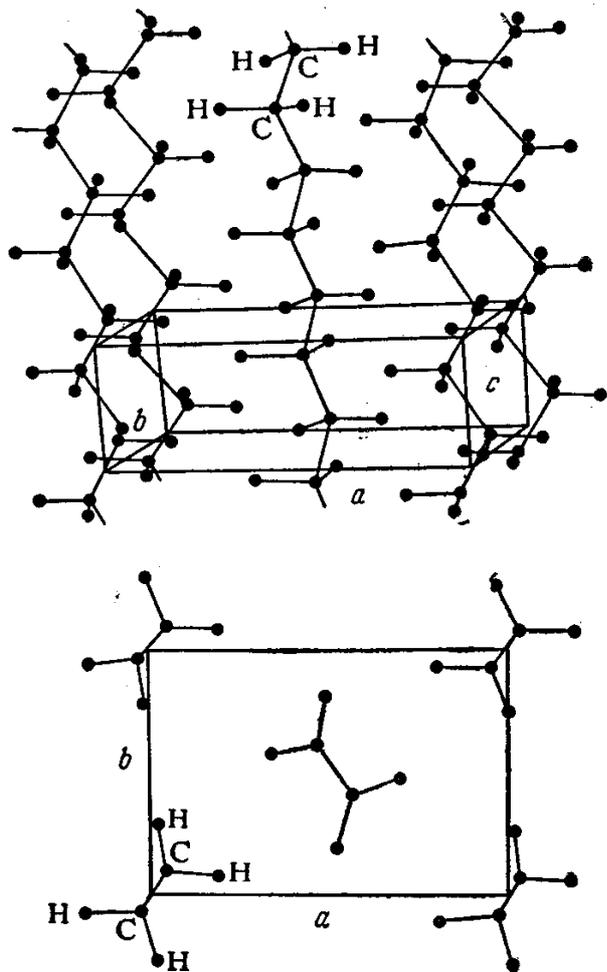


Рис. 30. Элементарная ячейка полиэтилена.

так как в первом случае цепные молекулы менее разветвлены.

Элементарная ячейка полиэтилена показана на рис. 30. Углеродные атомы макромолекулы образуют плоскую зигзагообразную цепь. Расстояние С—С в цепи равно $1,54 \text{ \AA}$. Величина валентного угла С—С—С составляет $109,5^\circ$. Размеры элементарной ячейки: $a=7,40$; $b=4,93$; $c=2,534 \text{ \AA}$. Все макромолекулы в полимере расположены параллельно друг другу и направлены вдоль оси c элементарной ячейки. На каждую ячейку приходится две цепи, причем на одну ячейку приходится по две группы CH_2 от каждой цепи. Атомы водорода расположены попарно в плоскостях, параллельных плоскости ab элементарной ячейки. Плоскость зигзага уг-

Следует отметить, что недостаток экспериментального материала сильно влияет на точность полученных результатов. При рентгеноструктурном исследовании полимеров погрешности в определении координат атомов в несколько раз больше, чем для атомов кристаллов низкомолекулярных веществ.

В качестве примеров рассмотрим структуру полиэтилена, каучука и гуттаперчи.

Полиэтилен. Полиэтилен — высококристаллический полимер, в котором количество аморфного вещества в различных образцах изменяется в зависимости от обработки, но обычно не превышает $30\text{—}40\%$. Следует указать, что степень кристалличности полиэтилена низкого давления выше, чем степень кристалличности полиэтилена высокого давления,

леродных атомов составляет с осью ячейки угол, равный $41,2^\circ$. За счет касания водородных атомов разных цепей создается плотная упаковка макромолекул в кристаллите полиэтилена.

При рентгеноструктурном исследовании было установлено, что существуют значительные тепловые колебания вокруг оси цепи, усиливающиеся с повышением температуры. При этом изменяется в основном величина a ячейки, которая при 100°C достигает $7,65\text{ \AA}$. Надо отметить, что структура полиэтилена аналогична структуре нормальных парафиновых углеводородов с более короткими цепями, состоящими из нескольких десятков атомов углерода. Структура кристаллита по-

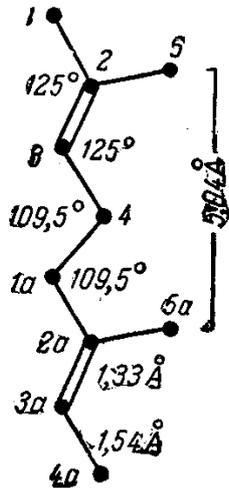


Рис. 31. Плоская модель цепи гуттаперчи.

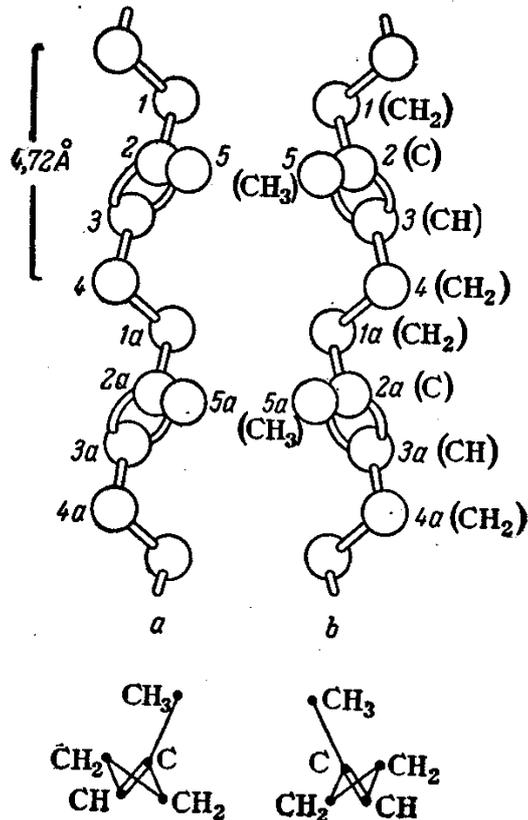


Рис. 32. Схемы строения макромолекулы гуттаперчи.

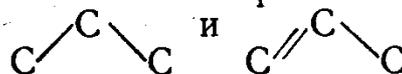
лиэтилена является характерным примером полимерного кристаллита, построенного из параллельных, плотно упакованных цепей.

Каучук и гуттаперча. При глубокой деструкции натурального каучука и гуттаперчи образуется одно и то же соединение — изопрен. Однако эти полимеры резко различаются по свойствам, что, очевидно, связано со строением их цепи. Основное различие в строении натурального каучука и гуттаперчи состоит в том, что в каучуке остатки изопрена расположены в *цис*-, а в гуттаперче — в *транс*-положении относительно двойной связи.

При температуре выше 70°C гуттаперча — аморфное каучукоподобное вещество, при быстром охлаждении которого образуется кристаллическая β -форма, а при медленном охлаждении ($0,5\text{ град/ч}$) — α -форма.

Из данных рентгенографического анализа следует, что период вдоль оси цепи равен $4,8\text{ \AA}$. Очевидно, что этот период соответствует

расстоянию между метильными группами. Если бы в макромолекуле β -гуттаперчи центры всех атомов углерода лежали в одной плоскости (рис. 31), то, приняв расстояния O—C равными 1,54 Å, расстояния C=C — 1,33 Å, углы



соответственно равными 109,5 и 125°, можно подсчитать расстояние между метильными группами; оно равно 5,04 Å.

Атомы 1, 2, 3, 4 и 5 должны лежать в одной плоскости, так как вращение относительно двойной связи невозможно. Поэтому единственный способ укоротить цепь состоит во вращении около связей 3—4 и 1a—2a. Два способа осуществления такой конфигурации, соответствующей β -гуттаперче, представлены на рис. 32. В кристаллите гуттаперчи имеются цепи обоих типов.

Аналогичным путем были определены конфигурации цепей в α -гуттаперче и в натуральном каучуке. Однако способ упаковки цепей в кристаллите в настоящее время полностью не выяснен.

Текстура полимеров

Наиболее часто встречающимся типом ориентации в полимерах является *аксиальная текстура*, которая обычно образуется, если при деформации все макромолекулы в образце располагаются параллельно друг другу. При аксиальной текстуре направление цепей совпадает с осью текстуры; в экваториальной плоскости все направления цепей равноценны или, иначе говоря, свойства образца изменяются одинаково во всех направлениях, проведенных в этой плоскости от оси текстуры. Аксиальная текстура встречается у большинства природных и синтетических волокон. Многие пленки после одноосной деформации также обнаруживают такую ориентацию.

Рентгенограмма аксиальной текстуры (текстуррентгенограмма) принципиально ничем не отличается от рентгенограммы вращения монокристалла. По расстоянию между слоевыми линиями можно вычислить период по оси текстуры [формула (2), стр. 101]. Поскольку по оси текстуры обычно ориентирована ось макромолекулы, то, определив величину периода, можно непосредственно определить длину звена макромолекулы. Этот прием очень удобен и часто используется в рентгеноструктурных исследованиях ориентированных образцов полимеров.

Следует отметить, что ось текстуры не всегда совпадает с осью макромолекулы. Например, было найдено, что в образцах полиэтилентерефталата (волокно лавсан) угол между осью волокна и осью текстуры составляет 5°.

Ориентация в полимерных образцах никогда не бывает идеальной. Всегда существует некоторый интервал значений углов, внутри которого распределены направления осей макромолекул. В ре-

зультате этого рефлексы на рентгенограмме не являются точками, расположенными строго на слоевых линиях рентгенограммы, как в случае идеальной текстуры. Нарушение ориентации приводит к расплыванию рефлексов по дебаевским кругам. При полном нарушении ориентации получается изотропный образец и на рентгенограмме — сплошные дебаевские кольца.

Таким образом, на текстуррентгенограммах полимеров всегда имеются участки дуг с максимумами, расположенными на слоевых линиях. Различные рефлексы образуют дуги разной величины.

Для оценки отклонения осей цепей от оси текстуры можно использовать рефлексы, расположенные на экваторе рентгенограммы и соответствующие небольшим величинам угла θ . Для этого на экваторе текстуррентгенограммы выбирается дуга средней интенсивности, расположенная возможно ближе к первичному лучу. На микрофотометре измеряют степень почернения вдоль дуги. Затем строят кривую распределения интенсивности по дуге, которая может характеризовать разброс осей молекул около оси текстуры.

При ориентации в полимере, помимо ориентации осей макромолекул, возможна также ориентация отдельных плоскостей. В этом случае наряду с параллельным расположением осей всех макромолекул некоторые одинаковые плоскости во всех кристаллитах также располагаются параллельно. Ориентацию такого типа называют *аксиально-плоскостной*, или *двойной ориентацией*. Аксиально-плоскостная текстура наблюдается в полимерных пленках и в образцах, подвергнутых плоскостной вытяжке.

Интересные данные получены при рентгенографических исследованиях ориентации в процессе деформации. При ориентации, например, пленок полиэтилена при 96°C , т. е. близко к температуре плавления ($\sim 120^\circ\text{C}$) ось текстуры с самого начала совпадает с осью c элементарной ячейки (с осью макромолекулы). При увеличении степени растяжения образца уменьшается разброс цепей около оси текстуры и дуги на текстуррентгенограмме постепенно превращаются в более или менее точечные рефлексы. Если же растяжение происходит при комнатной температуре, ось a кристаллитов сначала устанавливается перпендикулярно оси растяжения, в то время как оси b и c расположены беспорядочно. Затем при увеличении степени растяжения образца цепи постепенно поворачиваются так, что оси макромолекул совпадают с направлением растяжения.

В процессе вытяжки полиамидных волокон сначала параллельно оси волокна располагается плоскость кристаллов, в которой расположены водородные связи. При определенной обработке пленки нейлон образуют плоскостную текстуру, причем поверхность пленки совпадает с плоскостью кристаллитов, содержащей водородные связи.

Приведенные примеры показывают, что процесс ориентации проходит очень своеобразно. В зависимости от условий, при которых происходит растяжение образца, может изменяться и характер ориентации, и степень совершенства текстуры.

Ориентация и кристаллизация при растяжении

При вытягивании образцов аморфных полимеров ориентация макромолекул часто сопровождается кристаллизацией. Ориентация способствует кристаллизации, так как из параллельных макромолекул гораздо легче построить правильную кристаллическую решетку. Кристаллизация, происходящая в процессе деформации, наблюдается только в полимерах. Образующиеся при растяжении кристаллиты оказываются ориентированными. Если перед растяжением на рентгенограмме наблюдалось только аморфное гало, то после окончания процесса растяжения и кристаллизации получается кристаллическая текстура (рис. 33). Например, при 150%-ной деформации натурального каучука на рентгенограмме, помимо аморфного гало, появляются отдельные рефлексы. По мере увеличения степени вытяжки образца интенсивность рефлексов возрастает. При деформациях выше 500% происходит практически полная кристаллизация полимера, причем кристаллиты образуют аксиальную текстуру, а направление всех макромолекул совпадает с осью текстуры. Кристаллизация натурального каучука происходит и при охлаждении (температура, при которой скорость кристаллизации максимальна, равна -25°C), однако в этом случае текстуры не образуется. Было доказано, что замороженный и растянутый каучуки состоят из одинаковых по структуре кристаллитов. Различие между ними состоит в текстуре, появляющейся при растяжении. Следует отметить, что в процессе растяжения наблюдается лишь очень слабая ориентация аморфного гало, которая проявляется в том, что на экваторе рентгенограммы интенсивность гало слегка увеличивается, а на меридиане — уменьшается.

Интересно рассмотреть процесс растяжения и ориентации пленок из полиэтилентерефталата при температурах ниже 80°C . Рентгенограмма невытянутой пленки свидетельствует об аморфности полимера. При деформации аморфной изотропной пленки в одном направлении образуется шейка (глава IX), рентгенограмма которой показывает высокую степень ориентации макромолекул (рис. 34) (см. стр. III). Наиболее четкие рефлексы наблюдаются на меридиане текстуррентгенограммы. Два широких пятна на экваторе образуются при ориентации из аморфного гало. Структуру образца с такой рентгенограммой можно представить себе следующим образом.

При растяжении образца макромолекулы ориентируются приблизительно параллельно друг другу и, следовательно, вдоль оси

текстуры имеется некоторая упорядоченность цепей, в результате чего на меридиане рентгенограммы появляются более или менее четкие рефлексы. Поскольку трехмерной правильной решетки, как, например, при растяжении каучука, не образуется, в экваториальной плоскости сечения цепи располагаются лишь в ближнем порядке. Этим обуславливается появление на экваторе рентгенограммы широких, расплывчатых пятен. Такая структура называется *аморфной текстурой* в отличие от *кристаллической текстуры*, образующейся при растяжении каучука. Аморфные текстуры наблюдаются также при растяжении некоторых некристаллизующихся резин.

Рассмотрение процессов растяжения каучука и пленок полиэтилентерефталата показывает, что на рентгенограммах следует различать признаки ориентации и кристаллизации. Признаком ориентации, происходящей в образце, является постепенное превращение сплошных колец на рентгенограмме в отдельные сгущения или отдельные рефлексы. При кристаллизации в структуре увеличивается число кристаллитов и повышается степень совершенства трехмерного порядка. Поэтому признаком кристаллизации является уменьшение ширины рефлексов и увеличение числа интерференций на рентгенограмме.

Оценка степени кристалличности полимера

При растяжении каучука приблизительно на 300% на рентгенограмме появляются и аморфное гало, и кристаллические рефлексы. Такого же типа рентгенограммы получаются и для многих других полимеров. Чтобы при помощи рентгенограммы оценить количество аморфных и кристаллических областей в структуре, т. е. степень кристалличности полимера, можно воспользоваться различными методиками.

Пусть, например, имеются рентгенограммы двух образцов одного и того же полимера, из которых один полностью аморфный, другой — частично кристаллический. Прежде всего на рентгенограммах обоих образцов измеряют интенсивности аморфного гало. Принимая величину интенсивности аморфного гало пропорциональной количеству аморфного вещества в образце, определяют относительное содержание аморфного вещества в частично кристаллическом образце. Количество аморфного вещества равно отношению интенсивности аморфного гало на рентгенограмме этого образца к интенсивности гало на рентгенограмме полностью аморфного образца. При этом следует соблюдать полную идентичность условий съемки и, кроме того, в обоих опытах рентгеновским пучком должен просвечиваться одинаковый объем вещества. Поэтому в рентгеновской камере устраивают специальное приспособление для того, чтобы первичный пучок после прохождения через образец по-

падал, например, на металлическую фольгу. Тогда на всех рентгенограммах исследуемых образцов появятся рефлексы от фольги. При помощи этих рефлексов можно привести все рентгенограммы к стандартным условиям в отношении экспозиции и интенсивности первичного пучка.

Если же по каким-либо причинам невозможно получить полностью аморфный образец, кривую интенсивности на рентгенограмме частично кристаллического полимера разделяют на части, характеризующие рассеяние от аморфных и кристаллических областей.

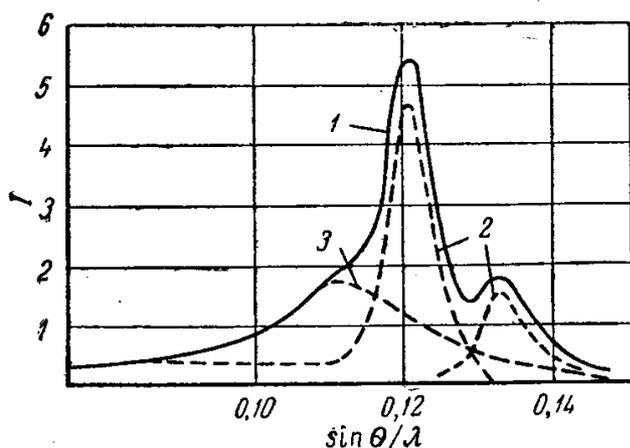


Рис. 35. Определение степени кристаллическости полиэтилена:

1 — общая кривая интенсивности; 2 — кривые интенсивности двух кристаллических пиков; 3 — кривая интенсивности аморфной части полимера.

амидов и ряда других полимеров. Степень кристаллическости полиэтилена и каучука, определенная рентгенографически, хорошо согласуется с данными, полученными путем измерения плотности и другими методами.

Рентгенографическое определение степени кристаллическости является достаточно точным, если на рентгенограмме имеются четкие кристаллические рефлексы и аморфное гало с ясно выраженным максимумом интенсивности. Однако на рентгенограммах многих полимеров вместо аморфного гало наблюдается лишь сильный общий фон. Интенсивность такого фона не имеет определенного максимума и постепенно уменьшается по мере удаления от центра к периферии рентгенограммы. Такой характер распределения интенсивности на рентгенограмме часто называют *газовым фоном*, поскольку аналогичная картина уменьшения интенсивности наблюдается на рентгенограммах многих газов. Оценка интенсивности газового фона на рентгенограммах полимеров является сложной задачей и может быть проведена только приближенно. Поэтому определение степени кристаллическости по рентгенограммам с сильным газовым фоном недостаточно обосновано.

О степени кристаллическости в этом случае можно судить по отношению интегральной интенсивности аморфного гало к суммарной интенсивности кристаллических рефлексов (рис. 35).

Степень кристаллическости полиэтилена пропорциональна отношению площади, ограниченной кристаллическими пиками, к площади, ограниченной кривой интенсивности аморфного гало.

Таким способом определялась степень кристаллическости полиэтилена, поли-

Рентгенограммы аморфных полимеров

Первое и наиболее интенсивное аморфное гало для большинства полимеров наблюдается при углах, которые соответствуют $d \approx 4,5-5,0 \text{ \AA}$.

Большинство исследователей считает, что в аморфных линейных полимерах цепи располагаются приблизительно параллельно друг другу, и поэтому величина d , равная $\sim 5,0 \text{ \AA}$, характеризует среднее расстояние между соседними цепями. Подтверждением этого предположения являются рентгенограммы рассмотренных ранее аморфных текстур. При образовании аморфной текстуры широкие рефлексы образуются на экваторе рентгенограммы, в то время как ось макромолекулы направлена вдоль меридиана. Такой характер рентгенограммы доказывает, что широкие рефлексы на экваторе характеризуют ближний порядок именно в межмолекулярных расстояниях в плоскости, перпендикулярной осям цепей.

Для объяснения рентгенограмм аморфных полимеров применяется также метод радиального распределения. Для полимеров кривая радиального распределения содержит данные одновременно о межцепных и внутрицепных расстояниях. Поэтому ее интерпретация сложнее, чем для низкомолекулярных аморфных тел. Результаты расшифровки кривых радиального распределения подтверждают предположение о том, что цепи полимеров в основном расположены параллельно друг другу.

Следует, однако, отметить, что вследствие большой сложности структур полимеров оценка степени упорядоченности часто представляет большие трудности. В качестве примера рассмотрим структуру полиакрилонитрила. Рентгенограмма полиакрилонитрила (волокно нитрон) очень своеобразна (рис. 36) (см. стр. III). Она представляет собой текстуррентгенограмму, на которой четкие рефлексы имеются лишь на экваторе. Кроме этих рефлексов, на рентгенограмме имеется лишь очень широкое и слабое диффузное гало. Степень ориентации в упорядоченных областях, которым соответствует появление рефлексов на экваторе, довольно высокая, поскольку рефлексы мало вытянуты по дебаевским кольцам. Появление четких рефлексов на экваторе рентгенограммы показывает, что в плоскости, перпендикулярной оси волокна, сечения цепей образуют правильную двумерную решетку. В то же время из-за того, что макромолекула является атактической, трехмерной кристаллической решетки не образуется. Поэтому отсутствуют все рефлексы, кроме экваториальных. Анализируя величины межплоскостных расстояний, соответствующих рефлексам на экваторе, можно показать, что сечения цепей образуют плотную упаковку в экваториальной плоскости.

Таким образом, в экваториальной плоскости существует строгий порядок в расположении сечений цепей. Наоборот, сдвиги

цепей вдоль оси текстуры и их повороты вокруг оси являются беспорядочными. Очевидно, что такого типа структуру, как структура полиакрилонитрила, строго нельзя считать ни кристаллической, ни аморфной.

Во многих других случаях на рентгенограммах полимеров имеется всего несколько рефлексов, резкость которых является промежуточной между кристаллическими и аморфными интерференциями. Это показывает, что существует большой класс структур, по степени упорядоченности промежуточных между кристаллом с хорошо выраженным дальним порядком и изотропной жидкостью, где существует лишь ближний порядок в расположении атомов и молекул. Изучение степени упорядоченности в таких промежуточных структурах — очень интересная и еще мало разработанная область рентгенографического и электронографического анализа полимеров.

Дифракция под малыми углами

Малоугловой рентгеновской дифракцией называют обычно рассеяние в диапазоне углов от нескольких минут до одного-двух градусов (речь идет о величинах, полученных при съемке на приборе с медным катодом Cu_α с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Рентгеновская дифракция в области столь малых углов позволяет получить ценные сведения о размерах, форме и расположении больших частиц (размером в сотни и тысячи ангстрем). При изучении малоуглового рассеяния применяются специальные камеры, в которых расстояние от образца до пленки значительно увеличено и составляет 20—50 см.

Малоугловое рассеяние может быть двух типов. В одном случае на рентгенограмме наблюдается постепенное уменьшение интенсивности до нуля (при $\theta = 1\text{--}2^\circ$). Обычно такие непрерывные кривые интенсивности получаются в результате дифракции на беспорядочной системе больших частиц. В другом случае на рентгенограммах видны максимумы, соответствующие большим периодам. Наличие отдельных рефлексов на малоугловой рентгенограмме характеризует уже порядок в расположении больших частиц. На малоугловых рентгенограммах полимеров наблюдаются оба типа рассеяния: непрерывное распределение интенсивности и отдельные рефлексы.

Интерпретация рентгенограмм с непрерывной кривой интенсивности для твердых полимеров представляет большие трудности. До настоящего времени нет надежной теории, которая позволила бы определять по таким кривым размеры и форму больших частиц в твердых полимерах.

Большой интерес представляют рентгенограммы с отдельными рефлексами, которые свидетельствуют о наличии больших перио-

дов в структуре. Такие периоды обнаружены у многих полимеров, причем величина большого периода обычно колеблется в пределах нескольких сот ангстрем. Это еще раз доказывает, что длина цепи полимера значительно превышает размеры отдельных кристаллических областей.

Величина большого периода не связана с размерами элементарной ячейки и при различных видах обработки полимера значительно изменяется. Для ориентированных образцов, таких, как волокна и пленки, малоугловая рентгенограмма обладает определенной текстурой. На текстуррентгенограмме рефлексы, соответствующие большому периоду, обычно располагаются на меридиане, что говорит о существовании периодичности вдоль оси волокна. Предполагают, что большой период связан с чередованием кристаллических и аморфных областей вдоль оси волокна, однако многое остается пока неясным. Непонятно, например, как объяснить изменение величины большого периода при различных видах обработки полимера, если рентгенограмма, полученная при рассеянии под большими углами, при этом не изменяется.

Дальнейшее изучение малоугловых рентгенограмм полимеров несомненно даст много интересных сведений о форме, размерах и ориентации кристаллических и аморфных областей в структуре полимеров.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ¹⁵

Электронная микроскопия как метод исследования в последнее время получила очень широкое распространение. Этому способствовало то обстоятельство, что полезное увеличение современных электронных микроскопов на два порядка превышает увеличение оптических микроскопов.

Полезное увеличение микроскопов связано с разрешающей способностью глаза и прибора. *Разрешающая способность* определяется предельным разрешаемым расстоянием, т. е. *наименьшим* расстоянием между малыми частицами, на котором можно видеть их раздельное изображение. Для глаза это расстояние k равно 0,1—0,3 мм. Разрешающая способность микроскопа (расстояние d) и разрешающая способность глаза (расстояние k) связаны соотношением $dM=k$, где M — полезное увеличение микроскопа.

Разрешающая способность световых микроскопов определяется апертурой объектива A и длиной волны падающего света λ :

$$d = \frac{\lambda}{2A}$$

Апертура объектива зависит от коэффициента преломления n среды, в которой находится рассматриваемый предмет, и угла α между крайними лучами, падающими от источника света на объектив:

$$A = n \sin \alpha \quad (6)$$

Таким образом, разрешающая способность тем больше (т. е. расстояние d тем меньше), чем меньше длина волны света и чем больше апертура объектива.

Если объект рассматривается в воздухе, то $n \approx 1$, и для любой системы линз величина A несколько меньше единицы. При использовании в качестве

иммерсионной жидкости масла $n=1,545$ и $A=1,5$. В этом случае

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot 1,5} = \frac{1}{3} \lambda \quad (7)$$

Для средней длины волны видимого света ($\lambda=6 \cdot 10^{-5}$ см) разрешающая способность

$$d = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{3} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,2 \text{ мк}$$

и полезное увеличение микроскопа

$$M = \frac{k}{d} = \frac{0,2 \text{ мм}}{0,2 \text{ мк}} = 1000$$

При использовании ультрафиолетового света ($\lambda=275$ мкм) $d=0,1$ мк и максимальное полезное увеличение может равняться

$$\frac{0,2 \text{ мм}}{0,1 \text{ мк}} = 2000$$

Разрешающая способность световых микроскопов ограничена волновой природой света и явлениями дифракции видимого света на частицах, размеры которых соизмеримы с длиной волны. Следовательно, для наблюдения мелких частиц длина волны λ должна быть значительно уменьшена. Небольшой длиной обладают электронные волны, величину которых можно изменять в широких пределах, направляя электронный пучок через поля разного напряжения. Длина волны λ (в Å) электрона равна

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (8)$$

где V — напряжение поля.

При $V=50\,000$ в длина волны электрона примерно в 10^5 раз меньше длин волн видимого света, и согласно уравнению (7) разрешающая способность и увеличение микроскопа при применении электронных волн повышается на пять порядков. Вследствие несовершенства линз разрешающая способность электронных микроскопов превышает разрешающую способность оптических микроскопов не на пять порядков, как это следовало ожидать, а всего на два порядка. Современные электронные микроскопы имеют разрешающую способность $d=5-8$ Å. При $d=10$ Å (0,001 мк) полезное увеличение электронного микроскопа равно 200 000.

Наблюдение в электронном микроскопе проводится или при помощи специального экрана, светящегося под действием электронов, или путем фотографирования на специальных пленках.

Поскольку электроны сильно поглощаются воздухом, пространство, в котором находятся объект и источник электронов, следует предварительно вакуумировать (остаточное давление должно составлять $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.).

Большое значение электронная микроскопия имеет для изучения структуры полимеров.

Если электронографические и рентгенографические исследования полимеров дают представление о строении кристаллических областей, линейные размеры которых в десятки и сотни раз меньше длины молекулярных цепей, то в электронном микроскопе можно видеть всю макромолекулу, изучать взаимное расположение

цепей и образующиеся кристаллы полимеров. Метод электронной микроскопии особенно эффективен в сочетании с электронографией, тем более, что современные электронные микроскопы могут работать также и как электронографы.

Для электронно-микроскопического исследования полимеров применяются тонкие пленки, получаемые из очень разбавленных растворов при выливании их на поверхность воды, глицерина или другой жидкости, либо тонкие срезы (100—200 Å), получаемые при помощи ультрамикротомов. Кроме того, применяют так называемый метод реплик.

По методу реплик образец полимера охлаждают до температуры ниже температуры хрупкости (глава IX) и подвергают деформации скола. С зеркальной поверхности разрушенного образца готовят *реплику*, т. е. напыляют на поверхность уголь или кварц. Толщина напыленного слоя образца составляет несколько десятков ангстрем. Этот слой при рассмотрении в электронном микроскопе является оптически пустым. Для лучшего выявления рельефа на слой угля напыляют какой-либо металл (хром или платину). Затем полимер растворяют и исследуют напыленную пленку (реплику), которая сохраняет структуру полимера.

Если полимер плохо растворим, то для получения реплики на поверхность, образующуюся после скола, наносится слой желатина или коллоксилина; полученную пленку отрывают от поверхности исследуемого полимера и на обратную сторону напыляют уголь или кварц (так называемая обратная, или негативная, реплика).

При рассмотрении в электронном микроскопе образцов кристаллических полимеров (полиэтилен, полипропилен и др.) виден пучок радиальных линий, исходящих из одной точки (рис. 37). Этот пучок называется *сферолитом* по аналогии со сферолитами, наблюдаемыми при изучении некоторых минералов¹⁶⁻¹⁸.

В идеальном случае сферолиты должны обладать шарообразной формой, но в результате роста соседних сферолитов или вследствие прекращения по каким-либо причинам роста данного сферолита могут образовываться веерообразные или другие промежуточные формы. Размеры сферолитов в образце кристаллического полимера могут изменяться в довольно широких пределах: от субмикроскопических до величин порядка нескольких десятков микрон. Размер сферолитов зависит, например, от способа приготовления пленки и особенно от скорости испарения растворителя.

Для исследования сферолитов достаточно больших размеров можно пользоваться оптическими микроскопами (поляризационным или металлографическим).

При помощи электронного микроскопа можно наблюдать также ограниченные монокристаллы полимеров (рис. 38, 39) (см. стр. III).

Такие кристаллы, впервые полученные Келлером, образуются из разбавленных растворов полимеров и обладают пластинчатым строением^{19, 20}. Толщина пластинчатых кристаллов 100—150 Å, а размеры отдельных кристаллов достигают нескольких сотен микрон. При микродифракционном* исследовании таких кристаллов получают электронограммы, типичные для монокристаллических структур.

Исследования пластинчатых кристаллов свидетельствуют о том, что оси цепей полимера расположены перпендикулярно плоскости пластины. Измерения показывают, что толщина пластины составляет 100—150 Å. Тогда, полагая длину макромолекул равной ~ 10 000 Å,

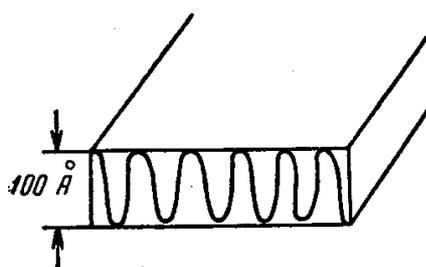


Рис. 40. Складывание макромолекулы в кристалле.

приходится принять, что длинные цепи складываются в кристалле так, как это представлено на рис. 40.

Механизм роста пластинчатых кристаллов такой же, как и кристаллов обычных низкомолекулярных парафинов. При этом кристаллы полимера наслаиваются друг на друга, образуя *террасы* (рис. 41) (см. стр. IV).

На электронно-микроскопических снимках, наряду с большими ограниченными кристаллами, часто видны небольшие шарики, размеры которых подтверждают, что каждый шарик представляет собой длинную свернутую молекулу *глобулярной формы*. Цепочкообразная молекула, длина которой в распрямленном состоянии намного превышает диаметр глобулы, может свернуться только в том случае, если она очень гибкая. Таким образом, путем электронно-микроскопических исследований можно экспериментально доказать гибкость цепей полимеров.

Интересным объектом исследования в этом отношении является полиакриловая кислота, форму молекул которой можно изменять путем добавления щелочи, переходя при этом от слабо диссоциированной кислоты к ее сильно диссоциирующим солям.

На электронно-микроскопических снимках пленок полиакриловой кислоты, полученных из разбавленных растворов после испарения растворителя, видны шарики, свидетельствующие о свернутой глобулярной форме макромолекул этого полимера (рис. 42) (см. стр. IV).

Электронно-микроскопические снимки пленок^{21, 22} солей щелочных металлов полиакриловой кислоты свидетельствуют о распрямленной форме макромолекул. Это обуславливается тем, что одноименные заряды, периодически повторяющиеся вдоль цепи, отталкиваются и не позволяют цепи свернуться.

* Микродифракционные исследования состоят в том, что, применяя электронный пучок крайне малого диаметра, получают дифракционную картину от областей размером порядка 0,1—0,01 мк.

Электронно-микроскопические исследования позволяют наблюдать не только уже выросшие кристаллы полимеров, но и сам процесс агрегации макромолекул.

С помощью электронного микроскопа можно проследить образование агрегатов при испарении на подложках очень разбавленных растворов полимеров. Шарообразные глобулы агрегируются, как обычные коллоидные частицы, без взаимного проникновения друг в друга, или сливаются, образуя глобулу больших размеров, которая содержит не одну, а большое число полимерных молекул.

Выпрямленные цепи агрегируются в *пачки*, содержащие по несколько десятков цепей, образуя так называемую *фибрилярную структуру*, или *фибриллы* (рис. 43) (см. стр. V).

Пачки правильных геометрических форм наблюдаются у многих полимеров, например у мышьяковистых полимеров.

Хорошо образованные пачки из параллельно расположенных больших молекул свидетельствуют об очень высокой степени упорядоченности, в результате которой возникают правильные формы, напоминающие кристаллические (рис. 44) (см. стр. V).

Однако электронографическое исследование этих образцов показало отсутствие резких полос интерференций, характерных для кристаллических полимеров (если доза излучения значительно меньше дозы, вызывающей аморфизацию полимера). Во всех случаях получались электронограммы, типичные для аморфных полимеров.

Таким образом, для ряда полимеров характерно упорядочение больших макромолекул без образования кристаллической решетки.

При определенных условиях внутри аморфной пачки может произойти кристаллизация. Полученные таким образом кристаллы имеют вид, представленный на рис. 45 (см. стр. V).

Для эластических полимеров типичны так называемые *полосатые структуры* (рис. 46) (см. стр. VI). В кристаллизующихся каучуках можно наблюдать переход от полосатых структур к кристаллическим фибриллам и к крупным кристаллическим образованиям (рис. 47) (см. стр. VI).

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ

Двойное лучепреломление — это явление, наблюдаемое при прохождении пучка света через оптически анизотропную среду*. При этом происходит разложение падающего пучка света на два луча, распространяющихся с разными скоростями и поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Двойное лучепреломление наблюдается при прохождении света через одноосные кристаллы, т. е. кристаллы с одной оптической

* Оптической анизотропией называется явление распространения света в разных направлениях с разными скоростями.

осью, представляющей собой направление, в котором двойное лучепреломление отсутствует. К таким кристаллам относятся, например, кристаллы исландского шпата. Во всех остальных направлениях наблюдается разложение пучка света. Если световой пучок направлен перпендикулярно поверхности кристалла, то один из лучей продвигается без преломления, как в изотропной среде, а другой отклоняется в сторону. Первый луч называется *обыкновенным*, второй — *необыкновенным*, так как он не подчиняется обычным законам преломления. Если световой пучок направлен наклонно к грани кристалла исландского шпата, то пучок также распадается и *оба* слагающих луча преломляются. При этом один луч (обыкновенный луч) подчиняется законам преломления и его коэффициент преломления при любом угле падения равен 1,65 (для монохроматического натриевого света). Второй луч — необыкновенный и его коэффициент преломления зависит от угла падения.

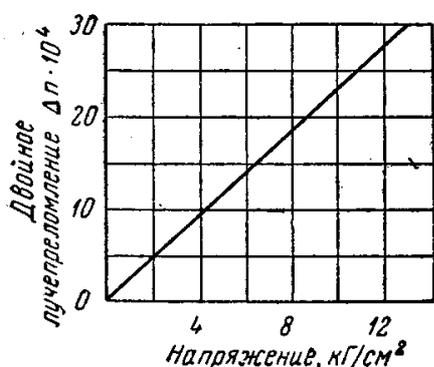


Рис. 48. Зависимость двойного лучепреломления от величины напряжения.

Двойное лучепреломление определяют по разности показателей преломления необыкновенного (n_e) и обыкновенного (n_o) лучей света:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (9)$$

В некоторых случаях, например в кристаллах исландского шпата, двойное лучепреломление непосредственно обнаруживается по пространственному расхождению пучков обыкновенного и необыкновенного лучей. Если пространственное расхождение пучков незаметно, то двойное лучепреломление можно обнаружить по различным поляризационным и цветовым явлениям.

Оптическая анизотропия среды может быть обусловлена анизотропией составляющих ее частиц (атомов или молекул) и характером их взаимного расположения. Так, молекула водорода оптически анизотропна, но в результате беспорядочного расположения молекул газообразный водород ведет себя как оптически изотропная среда. В большинстве случаев оптическая изотропия тел является результатом усреднения, обусловленного хаотическим расположением составляющих их молекул. Однако под влиянием внешних воздействий возможна перегруппировка анизотропных элементов, приводящая к макроскопическому проявлению оптической анизотропии. Поэтому у многих тел, в частности у полимеров, при деформации можно наблюдать явление двойного лучепреломления.

Пленки полимеров, предварительно подвергнутые растяжению, обнаруживают двойное лучепреломление, величина которого повышается с увеличением приложенного напряжения (рис. 48).

Некоторые исследователи связывают двойное лучепреломление с образованием в полимере при его растяжении кристаллической решетки. Однако двойное лучепреломление у полимера свидетельствует лишь об ориентации цепей, но не о кристаллизации. Однозначное заключение о наличии или отсутствии кристаллической фазы можно сделать только на основании структурных методов исследования — рентгеновского и электронографического структурного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Очень важными характеристиками полимеров, дающими представление о средних расстояниях между макромолекулами, являются плотность и удельный объем.

Удельный объем полимеров определяют в приборах, называемых *дилатометрами*. Известны различные системы дилатометров. Наиболее широкое распространение получили жидкостные дилатометры, принцип действия которых состоит в том, что изменение объема полимера вызывает изменение объема соприкасающейся с ним жидкости. В качестве дилатометрических жидкостей обычно применяются жидкости с большим температурным коэффициентом объемного расширения (ртуть). Для измерений при низких температурах используют метиловый спирт и др.

Плотность полимера обычно определяется пикнометрически в жидкости, инертной по отношению к полимеру. Очень удобным методом определения плотностей полимеров является метод так называемых *градиентных трубок*. Этот метод основан на том, что предварительно подобранные жидкости различных плотностей, инертные по отношению к полимеру и хорошо смешивающиеся друг с другом, осторожно наливают в цилиндрическую трубку. По высоте этой трубки устанавливается определенный градиент плотностей, который при постоянной температуре и отсутствии сотрясений может поддерживаться постоянным длительное время (до месяца). Трубка должна быть предварительно прокалибрована при помощи жидкостей известной плотности. Полимер в виде порошка или кусочка помещают в трубку. Очевидно, он будет плавать на том уровне, на котором его плотность равна плотности смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.
2. Аналитическая химия полимеров под редакцией Г. Клайна, Издатинлит, 1963.
3. С. Лянг, С. Кримм, Дж. Сатерленд, в сб. Физика полимеров, Издатинлит, 1960.

4. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, Изд. «Мир», 1966.
5. Новейшие методы исследования полимеров под редакцией Б. Ки, Изд. «Мир», 1966.
6. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, Изд. «Химия», 1966.
7. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гос. изд. тех.-теор. лит., 1950.
8. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, Изд. МГУ, т. I, 1951; т. II, 1960.
9. Г. Липсон, В. Кокрен, Определение структуры кристаллов, Издательство, 1956.
10. Г. З. Пинскер, Дифракция электронов, Гос. изд. тех.-теор. лит., 1949.
11. Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, Изд. АН СССР, 1956.
12. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952.
13. Н. А. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, В. III, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1955.
14. Сб. «Волокна из синтетических полимеров», под ред. Р. Хилла, Издательство, 1957.
15. Электронная микроскопия, под ред. А. А. Лебедева, Гостехиздат, 1954.
16. С. Л. Эггеруол, О. Дж. Свитинг, Усп. хим., 27, 1115 (1958).
17. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1962.
18. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Журн. ВХО им. Менделеева, 6, 362 (1961).
19. А. С. Соорер, А. Keller, R. S. Waring, J. Pol. Sci., 11, 215, 567 (1953); А. Keller, Phil. Mag., 2, 1171 (1957); Polymer, 3, 393 (1962).
20. В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, ДАН СССР, 146, 366 (1962).
21. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шен, Т. С. Очаковская, Высокомолекулярные соединения, 2, 1280 (1960).
22. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Колл. ж., 19, 133 (1957); ДАН СССР, 122, 97 (1958).

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

Для понимания многих технологических и физико-химических процессов, происходящих в полимерных материалах, очень важно рассмотреть современные взгляды на фазовые состояния полимеров. Эти взгляды сложились, во-первых, на основе общих представлений о фазовых состояниях, разработанных применительно к низкомолекулярным веществам, и, во-вторых, на основе экспериментальных данных о структуре полимеров, приведенных в предыдущей главе. Прежде всего следует рассмотреть ряд общих вопросов, связанных с понятием фазы, фазовых состояний, фазовых переходов и свойств веществ в различных фазовых состояниях.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Агрегатные и фазовые состояния веществ¹⁻³

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

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

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

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение между газообразным и твердым состояниями. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки — к твердым телам. Обладая значительной

подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение. Поэтому жидкость легко меняет форму — течет под влиянием небольших напряжений.

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

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

Чтобы составить ясное представление о фазовом состоянии вещества, необходимо рассмотреть понятие *фаза*. Существует структурное и термодинамическое понимание термина фаза (для низкомолекулярных веществ эти определения совпадают). В термодинамике фазой называется часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от нее термодинамическими свойствами. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других термодинамических свойствах фазы. Фазы должны отделяться друг от друга. С точки зрения структуры фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное.

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

дальним порядком в трех измерениях (идеальная кристаллическая решетка).

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

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

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

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

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

Фазовые переходы ⁴

Фазовыми переходами называются переходы из одного фазового состояния в другое, т. е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы *первого рода* сопровождаются скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема; при этих переходах происходит поглощение или выделение тепла (теплота перехода). К таким переходам относятся процессы плавления, испарения, сублимации, многие переходы из одной кристаллической модификации в другую. В условиях равновесия молярные и удельные термодинамические потенциалы фаз равны, следовательно, термодинамический потенциал при переходе первого рода изменяется непрерывно, но его производные $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ и $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ испытывают скачок. Скачок энтропии ΔS равен теплоте перехода, деленной на абсолютную температуру $\frac{\Delta U}{T}$.

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

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{c_P}{T} \quad (1)$$

изменяются скачком.

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

Кристаллизация и стеклование

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

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

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

Кристаллизация происходит при строго определенной температуре (температура кристаллизации или плавления), ниже которой

равновесным состоянием является кристаллическое, так как термодинамический потенциал кристалла меньше, чем жидкости.

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

При охлаждении жидкости (особенно при переохлаждении) увеличивается ее коэффициент вязкости и уменьшается энергия теплового движения ($E = kT$). Это препятствует перегруппировке молекул, необходимой для образования кристаллической решетки. При некоторой температуре коэффициент вязкости жидкости приближается к 10^{13} пз, что соответствует значению коэффициента вязкости твердого тела. Переохлажденная жидкость отвердевает, но кристаллической решетки не образуется — вещество переходит в стеклообразное состояние, стеклуется, застекловывается. Температура, при которой вязкость аморфного вещества становится равной 10^{13} пз, называется *температурой стеклования* и обозначается T_c (или T_g). При стекловании все свойства вещества изменяются: теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и вещество приобретает свойства твердого тела. Эти изменения происходят не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур, охватывающей примерно $10\text{—}20^\circ\text{C}$. Поэтому температура стеклования — это не точка, а средняя температура этой области.

ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

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

Рассмотрим теоретически возможность образования упорядоченной структуры в полимерах. Понятия ближнего и дальнего порядка определяются соотношением между расстоянием, на которое распространяется этот порядок, и размерами элементов, укладываемых в порядок. У низкомолекулярных веществ такими элементами являются молекулы, атомы или ионы. В полимере существует два типа структурных элементов: звенья и цепи. Поэтому при рассмотрении ближнего или дальнего порядка следует

указать, по отношению к какому из этих элементов создается упорядоченное состояние.

Теоретически можно предположить существование дальнего порядка в расположении и цепей и звеньев³. Дальний порядок звеньев в одном измерении может существовать в длинной молекулярной цепи, которая имеет регулярное строение. Наличие такого дальнего порядка — обязательное условие для кристаллизации полимера. Однако это условие является необходимым, но недостаточным. Для образования кристаллического полимера необходим дальний порядок в расположении не только звеньев, но и цепей в трех измерениях.

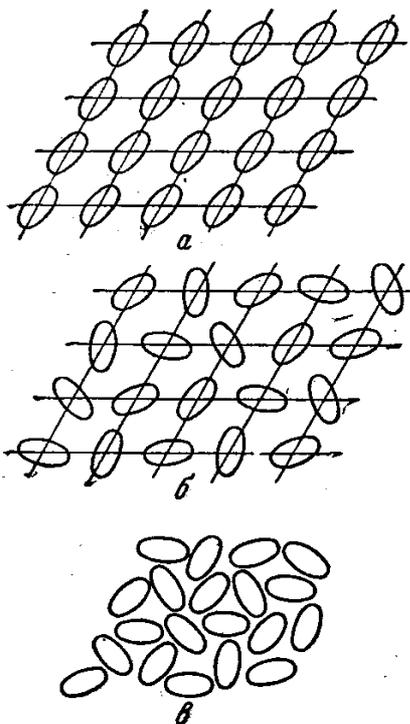


Рис. 49. Различные случаи упаковки цепных молекул (овалом обозначена проекция звена цепи полимера):

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

На рис. 49 показаны три возможные степени упорядоченности длинных цепей и звеньев (по А. И. Китайгородскому).⁵

Упорядоченность малых структурных элементов (звеньев) может быть обнаружена электронографически, упорядоченность длинных цепей — при помощи электронного микроскопа. Из сопоставления данных электронографических и электронно-микроскопических исследований полимеров следует, что упорядоченные образования цепей (*пачки*) наблюдаются при отсутствии кристаллических интерференций на электронограммах (глава V). Это свидетельствует о возможности высокой степени упорядоченности при отсутствии кристаллической решетки (см., например, рис. 49, б). Кристаллическая структура полимера создается

при наличии дальнего трехмерного порядка как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (рис. 49, а). В этом случае строение упорядоченных участков можно характеризовать параметрами элементарной ячейки так же, как для низкомолекулярных кристаллов.

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

фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии дальний порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии ближний порядок в расположении цепей может быть весьма совершенным. Такие явления наблюдаются и у низкомолекулярных веществ: известны, например, очень дефектные кристаллы и хорошо упорядоченные жидкости. Однако достаточно совершенный ближний порядок принципиально отличается от мало совершенного дальнего порядка.

Кристаллизация полимера — это фазовый переход. Ориентация цепей, не сопровождающаяся ориентацией звеньев, т. е. переход от состояния *в* на рис. 49 к состоянию *б*, не является фазовым переходом. Полимер остается аморфным.

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

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствуют. *Высокоэластическое состояние* характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться (глава IV). *Вязкотекучее состояние* характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как целого.

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

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

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

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

Способность полимеров к кристаллизации

Применительно к полимерам необходимо различать понятия «кристаллический» и «способный к кристаллизации», поскольку многие полимеры ни при каких условиях неспособны к кристаллизации. В этом случае при охлаждении они по мере уменьшения интенсивности теплового движения звеньев отвердевают без образования кристаллической решетки, т. е. стеклуются.

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

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

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

Гибкость цепи полимера. Тепловое движение влияет на процесс кристаллизации двояким образом: с одной стороны, при нагревании увеличивается скорость перемещения элементов структуры, способствуя кристаллизации, с другой стороны, расстраивается установившийся порядок и кристаллы разрушаются. Тепловое движение больших линейных молекул полимеров ничтожно мало, и их способность к кристаллизации зависит главным образом от теплового движения звеньев, т. е. от гибкости цепи. Кристаллизоваться могут только полимеры с достаточно гибкими цепями; кристаллизация полимеров с жесткими цепями затруднена.

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

Однако слишком сильное охлаждение полимера может привести к тому, что энергия теплового движения окажется недостаточной для перегруппировки звеньев. Обычно это происходит ниже

температуры стеклования полимера, когда тепловое движение звеньев незначительно. Следовательно, кристаллизация каждого полимера возможна только в определенном, характерном для него интервале температур, где обеспечивается *оптимальная гибкость* цепи: от температуры стеклования до температуры плавления.

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

Плотность упаковки молекул. Одним из важнейших принципов кристаллохимии является принцип плотнейшей упаковки, согласно которому наиболее вероятной и, следовательно, наиболее устойчивой структуре соответствует плотная укладка ионов, атомов или молекул в кристалле. Тогда остается наименьшее по объему свободное пространство между этими частицами. Как и низкомолекулярные органические вещества, полимеры подчиняются принципу плотной упаковки, и в кристаллической решетке макромолекулы должны быть уложены как можно плотнее. Существует несколько возможностей образования плотной упаковки полимерных цепей.

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

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

И, наконец, третья возможность — это упаковка длинных прямленных 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 разветвлений кристаллизация затруднена.

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

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

Однако при наличии очень жестких цепей плотная упаковка вообще не может реализоваться. Например, цепи изотактического полипропилена очень гибки и могут образовывать плотноупакованную кристаллическую решетку, что ни при каких условиях не может быть реализовано в случае жестких цепей целлюлозы. Как будет показано в дальнейшем, это имеет решающее значение для получения высокопрочных волокон.

Механизм и кинетика кристаллизации²

Согласно современным представлениям о процессах образования новой фазы, заложенным Тамманом², механизм кристаллизации состоит в образовании зародышей новой, кристаллической фазы в аморфной фазе (центры кристаллизации) и в росте этих зародышей. При достаточно высокой температуре в каждой жидкости или в расплаве имеются местные упорядоченные области (ближний порядок), но они расстраиваются тепловым движением, и образование устойчивых зародышей кристаллической фазы мало вероятно.

При охлаждении вероятность образования устойчивых кристаллических зародышей увеличивается, поскольку уменьшается энергия теплового движения. Температура, при которой образуются такие устойчивые зародыши, является *температурой кристаллизации* данного вещества.

Возникающие первоначально кристаллики обладают очень небольшими размерами (10^{-6} — 10^{-7} см). Известно, что при малых радиусах капель или кристалликов огромную роль играют поверхностные явления, вследствие чего способность перехода вещества из одной фазы в другую зависит от размера капелек или твердых частиц. Математически это выражается уравнением Томсона, согласно которому давление пара над каплями малого радиуса больше, чем над каплями большого радиуса (если $r_1 > r$, то $p_1 < p$)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{d_{\text{ж}} RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (2)$$

где r_1 и r_2 — радиусы капель;
 p_1 и p_2 — давление пара над ними;
 σ — поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — пар;
 M — молекулярный вес;
 $d_{ж}$ — плотность жидкости;
 R — газовая постоянная;
 T — абсолютная температура.

Это соотношение справедливо и для кристаллов: количество мелких кристаллов, переходящих в паробразную или жидкую фазу тем больше, чем меньше размер этих кристаллов.

Температура плавления или растворения мелких кристаллов несколько ниже, чем у более крупных. Раствор может быть ненасыщенным по отношению к мелким кристаллам и пересыщенным по отношению к крупным. Это приводит к тому, что мелкие кристаллы растворяются, и за счет этого растут крупные кристаллы. Так происходит рост зародышей при кристаллизации из раствора.

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

Рассмотрим явления, происходящие при температурах ниже температуры кристаллизации. С понижением температуры уменьшается интенсивность теплового движения и резко возрастает вязкость системы. При охлаждении системы, в диапазоне температур, в котором вязкость не очень высока, перегруппировка молекул еще возможна, а тепловое движение все в меньшей степени нарушает образовавшиеся упорядоченные области. Поэтому с понижением температуры в этом диапазоне скорость образования зародышей и их роста увеличивается. При переходе же в область температур, в которой вязкость очень высока, перегруппировка молекул затрудняется, вследствие чего при дальнейшем понижении температуры скорость кристаллизации уменьшается. Следовательно, зависимость скорости кристаллизации от температуры должна выражаться кривой с максимумом (рис. 50). Температура, при которой достигается наибольшая скорость кристаллизации (максимум на кривой), всегда ниже равновесной температуры кристаллизации вещества.

Кристаллизация обычно начинается не при температуре плавления, а ниже этой температуры, после некоторого переохлаждения. В результате выделения теплоты кристаллизации температура повышается до температуры плавления и затем в течение всего процесса остается постоянной. При дальнейшем охлаждении вещества скорость кристаллизации резко уменьшается и при некото-

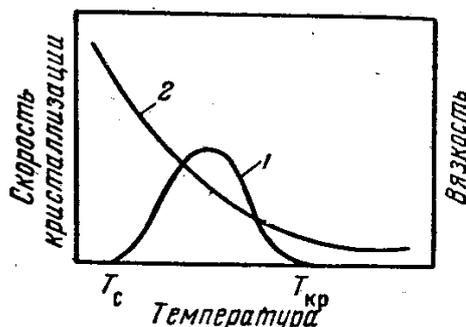


Рис. 50. Температурные зависимости скорости образования и роста кристаллов (1) и вязкости (2).

рой температуре (температура стеклования) становится равной нулю. Ниже температуры стеклования практически нельзя получить вещество в кристаллическом состоянии.

Таким образом, кристаллизация застеклованного полимера невозможна, и стеклообразное состояние, являясь в термодинамическом смысле состоянием не-

равновесным, может существовать практически сколь угодно долго.

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

Наиболее распространенным методом исследования фазовых превращений полимеров и определения температур кристаллизации является *дилатометрия*, т. е. наблюдение за изменением объема полимера с температурой. При определенной для каждого кристаллизующегося полимера температуре его объем изменяется скачком, — наблюдается фазо-

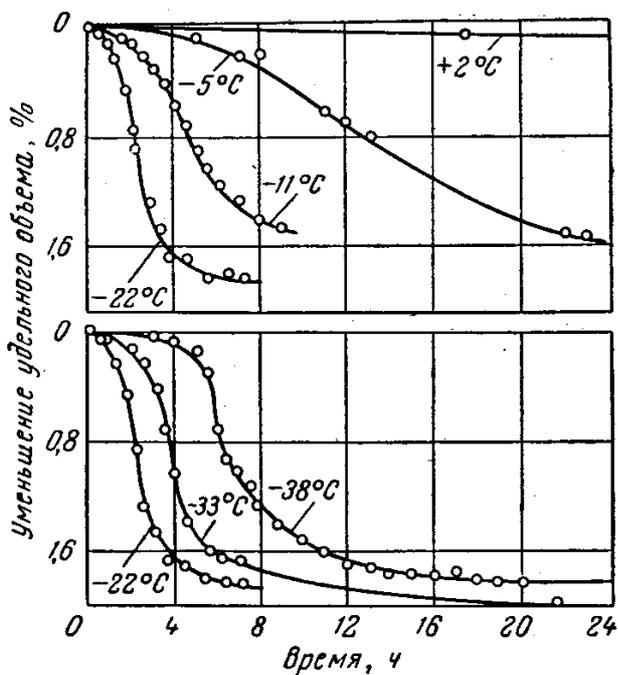


Рис. 51. Изменение удельного объема каучука во времени при разных температурах⁶.

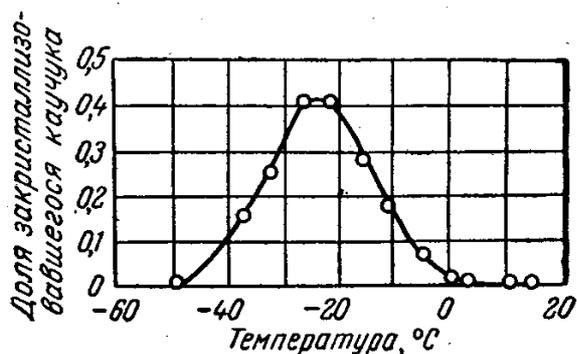


Рис. 52. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры.

вый переход первого рода, однако этот скачок может быть растянут во времени.

На рис. 51 приведены кривые изменения объема натурального каучука во времени при различных температурах⁶. Из рисунка видно, что в определенном интервале температур (от -22 до -33°C) довольно быстро происходит резкое изменение объема.

При более высоких и более низких температурах эти изменения происходят медленнее.

Пользуясь данными рис. 51, можно построить кривую зависимости скорости кристаллизации натурального каучука от температуры (рис. 52). Эта кривая напоминает кривую 1 на рис. 50. Следовательно, для полимеров, так же как и для низкомолекулярных веществ, при некоторой температуре наблюдается максимальная скорость кристаллизации. Из рис. 52 видно, что выше температуры $+5^{\circ}\text{C}$ скорость кристаллизации натурального каучука равна нулю, так как тепловое движение нарушает образующийся порядок. Температуру $+5^{\circ}\text{C}$ и принимают за равновесную температуру кристаллизации натурального каучука.

Скорость кристаллизации натурального каучука максимальна при -25°C . При этой температуре в течение нескольких часов закристаллизовывается около половины всего количества каучука*. При температуре ниже -50°C натуральный каучук практически не кристаллизуется. Это характерный случай переохлаждения аморфного вещества, поскольку при такой температуре подвижность цепей и звеньев слишком мала, чтобы могли образоваться кристаллы.

Кроме дилатометрии для исследования фазовых превращений полимеров в последние годы начали применять метод дифференциального термического анализа (термографию). Этот метод позволяет определять не только температуру, но и тепловой эффект фазового перехода. На рис. 53 приведена типичная термограмма полихлоропрена, полученная на пирометре Курнакова при скорости нагревания $1,2 \text{ град/мин}$.

Перед опытом образец полихлоропрена аморфизировали нагреванием до 60°C , после чего быстро переносили в камеру, охлажденную до -70°C . При таком быстром охлаждении образец застекловывался и оставался в стеклообразном состоянии до -45°C . При -45°C наблюдалось резкое изменение хода дифференциальной кривой (уровень 1) вследствие перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Этот переход не сопровождается тепловым эффектом. Вблизи -5°C намечается подъем кривой в результате начинающегося экзотермического процесса кристаллизации. Подъем заканчивается при $+5^{\circ}\text{C}$ (вершина пика). Середина этой температурной области соответствует температуре, при которой кристаллизация протекает с максимальной скоростью. При дальнейшем нагреве экзотермический пик переходит в эндотермический — происходит плавление образовавшихся кристаллов. После окон-

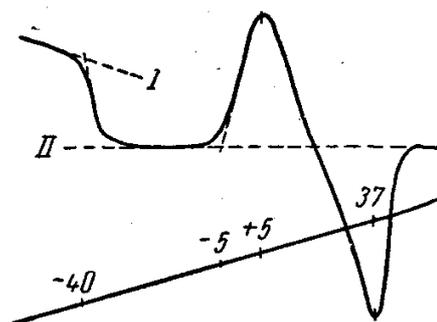


Рис. 53. Термограмма полихлоропрена аморфизированного (перед опытом) прогревом до 60°C и закаленного при -70°C .

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

чания плавления кривая выходит на прежний уровень II, отмеченный пунктиром; при этом наблюдается равенство тепловых эффектов обоих процессов. Вид термограмм зависит от термической предыстории образца.

Кристаллизация полимера часто связана с распрямлением макромолекул.

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

При растяжении полимеры кристаллизуются быстрее, чем при охлаждении, и содержание закристаллизовавшейся части больше.

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

Температура плавления полимеров⁸

Для полимеров очень характерно отсутствие определенной температуры плавления. Процесс плавления происходит в некотором температурном интервале, ширина которого зависит от предыстории образца. Так, например, если образец натурального каучука закристаллизовать при температурах от -25 до -45°C , то плавление его полностью заканчивается при 0°C (рис. 54). Образцы, закристаллизованные при температуре -5°C , плавятся в интервале температур от 0 до $+16^{\circ}\text{C}$. Образцы, длительно находившиеся в закристаллизованном состоянии, могут плавиться и при более высоких температурах, например при 40°C .

Резкий переход из кристаллического в расплавленное состояние может наблюдаться лишь при условии совершенного порядка в кристаллической фазе, т. е. при высокой степени кристалличности. Кроме того, необходимо, чтобы кристаллы были достаточно больших размеров; в этом случае несущественна роль поверхностной свободной энергии. Несоблюдение этих условий должно неизбежно

приводить к расширению температурного интервала плавления. Однако в случае медленной кристаллизации и очень медленного плавления сравнительно легко получить равновесную температуру плавления, не зависящую от термической предыстории образца.

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

Согласно современным представлениям, кристалл плавится, если амплитуда колебания атомов или молекул, увеличивающаяся с повышением температуры, достигает критической величины, определяемой расстоянием между соседними молекулами. Это происходит при температуре плавления, которая тем выше, чем больше энергия когезии и чем меньше внутренняя подвижность молекул. Ниже приведены значения энергий когезии некоторых групп:

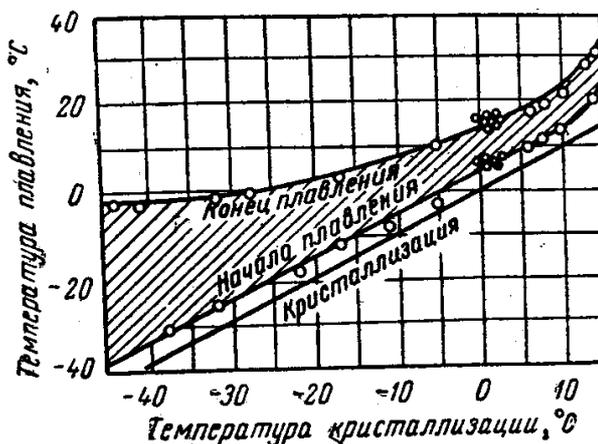


Рис. 54. Температура плавления кристаллического каучука как функция температуры кристаллизации⁶.

	Энергия когезии ккал/моль		Энергия когезии ккал/моль
—CH ₂ —	680	—CF ₃	1 800
—CH ₃	1 700	—Cl	2 800
—C ₆ H ₄ —	3 900	—OH (спирт)	5 800
—C ₆ H ₅	5 400	—COOH—	5 600
—CH=CH—	1 700	—CONH—	8 500
—CF ₂ —	760	—CONH—	8 740
		O	

По порядку величины они соизмеримы с величинами потенциальных барьеров вращения (стр. 80), которые определяют внутреннюю подвижность молекул. Поэтому в каждом конкретном случае температура плавления определяется соотношением этих величин. Так, политетрафторэтилен имеет температуру плавления 330, а полиэтилен ~135° С. Низкомолекулярные фторпарафины плавятся также при более высоких температурах, чем соответствующие им парафины. Энергии когезии групп —CH₂— и —CF₂— очень близки и не могут обусловить такие различия в температурах плавления. В то же время потенциальный барьер вращения в молекуле

$\text{CF}_3\text{—CF}_3$ больше, чем в молекуле $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ (4350 по сравнению с 3000 кал/моль). По-видимому, эта разница сохраняется и у полимеров.

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

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

Сильное влияние гибкости цепи на температуры плавления наблюдается у простых полиэфиров. При замещении группы $\text{—CH}_2\text{—}$ в цепи полимера на атом кислорода или серы температура плавления понижается, несмотря на увеличение энергии когезии. Это относится и к мономерам, и к полимерам. Все простые полиэфиры имеют более низкие $T_{\text{пл}}$ по сравнению с полиметиленом, что обусловлено незначительной величиной потенциального барьера вращения вокруг направления связей С—О—С и С—S—С, и зависящей от этого повышенной гибкости цепей простых полиэфиров. При большом содержании серы превалирующую роль начинает играть энергия когезии, и $T_{\text{пл}}$ повышается.

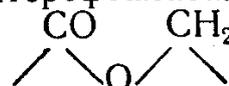
Сложные алифатические полиэфиры плавятся также при более низких температурах, чем полиметилен, несмотря на наличие полярных групп —C—O— , способных к образованию межмолеку-



лярных водородных связей. Интересно, что и низкомолекулярные сложные эфиры, например дибутиладипинат и бутилвалерат, имеют более низкие температуры плавления, чем соответствующие углеводороды. В то же время мономерные кетоны плавятся при несколько более высоких температурах. Все эти факты свидетельствуют о том, что низкие температуры плавления сложных полиэфиров обусловлены наличием в цепях гибких связей С—О—С.

Если по какой-либо причине вращение вокруг направления связи С—О—С затруднено, температура плавления повышается.

Сравним поведение полиэтиленадипината и полиэтилентерефталата. В кристалле полиэтилентерефталата эфирная группа



расположена в плоскости, в то время как в молекуле полиэтиленадипината группа CH_2 повернута на 80° вокруг связи C—O—C , т. е. наблюдаются значительные отклонения от плоскостного расположения. Это облегчает вращение вокруг направления этой связи. Вращение в молекуле полиэтилентерефталата очень затруднено. Поэтому его температура плавления 100°C , т. е. выше, чем $T_{\text{пл}}$ полиэтиленадипината (50°C).

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

В ряду полиэфиров, полиамидов, полиуретанов наблюдается хорошо известная из органической химии закономерность — различие в температурах плавления соединений с четным и нечетным числом атомов углерода. Эта закономерность проявляется уже в ряду нормальных парафинов. С увеличением молекулярного веса парафиновых углеводородов температуры плавления их возрастают, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению. При этом кривая для углеводородов с четным числом атомов углерода проходит выше, чем для углеводородов с нечетным числом атомов углерода. Разность температур между кривыми составляет несколько градусов, но резко возрастает для молекул, имеющих на обоих концах массивные группы, способные к образованию прочных межмолекулярных связей, например, группы COOH . Так, в ряду низших дикарбоновых кислот температуры плавления уменьшаются с увеличением молекулярного веса, при этом разность температур плавления между соседними членами гомологического ряда составляет *50 град*, и она тем меньше, чем больше число групп CH_2 . Соединения с четным числом атомов углерода плавятся при более высоких температурах, чем с нечетным. Например, щавелевая кислота плавится при $189,5$, малоновая — при 133 , янтарная — при 153 ; глутаровая — при $97,5$, пимелиновая — при 105°C и т. д.

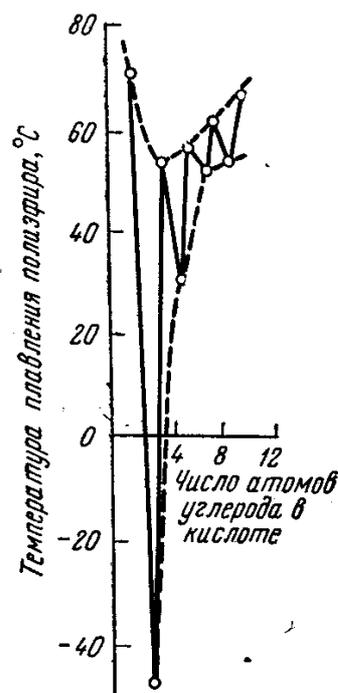


Рис. 55. Зависимость температуры плавления полиэфиров от числа углеродных атомов в кислоте.

Эта же закономерность наблюдается в ряду полимеров (рис. 55). Полиэфиры и полиамиды с четным числом атомов углерода в остатках дикарбоновых кислот двухатомных спиртов или диаминов имеют более высокие температуры плавления по сравнению с соединениями с нечетным числом углерода. Банн связывает это явление с тем, что тепловые колебания молекул в кристаллах, по-видимому, различаются в зависимости от четности или нечетности числа атомов углерода в цепи.

Теплота и энтропия плавления⁹

Кристаллизация полимеров сопровождается выделением теплоты плавления $\Delta H_{пл}$, которая представляет собой разность энтальпий полимера в расплавленном и кристаллическом состояниях. Теплота плавления связана с температурой плавления и энтропией плавления $\Delta S_{пл}$ соотношением:

$$T_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}} \quad (3)$$

Энтропия плавления — это разность между величинами энтропии расплавленного и кристаллического полимера.

Значения этих термодинамических параметров для некоторых полимеров приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что корреляции

Таблица 5

Термодинамические параметры некоторых полимеров

Полимер	$T_{пл}$ °C	ΔH кал/моль	ΔS кал/(моль·град)
Полиэтилен	137,5	960	2,34
Полипропилен	176	2 600	5,78
<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен (натуральный каучук)	28	1 050	3,46
<i>транс</i> -1,4-Полиизопрен (гуттаперча)	74	3 040	8,75
Полистирол	239	2 000	3,9
Полидекаметиленсебацинат	80	12 000	34
Полидекаметилентерефталат	138	11 000	27
Трибутират целлюлозы	207	3 000	6,2
Нитрат целлюлозы	617	1 350	1,51
Полиакрилонитрил	317	1 200	2,0

между температурой и теплотой плавления не существует. Так, например, полимеры могут иметь очень высокие теплоты плавления и сравнительно низкие температуры плавления. Низкие значения $T_{пл}$ обычно связаны с повышенной гибкостью цепей (стр. 138) и возможностью образования большого числа конформаций в расплавленной фазе. Это приводит к высоким значениям энтропии плавления. В тех случаях, когда энтропия плавления мала, наблюдаются высокие температуры плавления.

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ³

На протяжении многих лет изучение упорядоченности расположения макромолекул сводилось, главным образом, к выяснению возможности получения полимера в кристаллическом или аморфном состояниях и к исследованию типа кристаллической решетки. Исследования в этой области в 30-х годах были тесно связаны с так называемой мицеллярной теорией строения полимеров, согласно которой предполагается, что высокомолекулярные соединения построены из мицелл, представляющих собой пучки жестких макромолекул. В каждую мицеллу плотно укладывается по 40—50 макромолекул. Мицеллярная теория была не в состоянии объяснить свойства полимеров и совершенно неправильно интерпретировала процессы их растворения.

Развитие представлений о гибкости цепей полимеров, накопление большого экспериментального материала по изучению их структур привели к созданию иных представлений о взаимном расположении макромолекул в полимере. Так, аморфный каучукоподобный полимер стали рассматривать как совокупность очень длинных, гибких, перепутанных между собой цепей, которые под влиянием теплового движения звеньев непрерывно изменяют свою форму. Модель кристаллического полимера предусматривала сосуществование в нем кристаллических и аморфных областей, причем принималось, что одна цепь может проходить через ряд кристаллических и аморфных областей. Согласно этой модели, в аморфных областях участки цепей могут взаимно перепутываться.

Приведенные в главах V и VI экспериментальные данные и теоретические соображения заставили подвергнуть критике и эту модель полимеров, долгое время остававшуюся общепринятой.

В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский¹⁰ выдвинули ряд соображений, которые могут быть сформулированы следующим образом:

1. Хаотически перепутанные гибкие цепные молекулы не могут упаковываться достаточно плотно, в то время как имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о высокой плотности упаковки полимеров.

2. Легкость фазовых превращений, происходящих при нагревании или охлаждении полимеров, совершенно несовместима с представлениями о перепутанных цепях.

3. Невозможно построить модель полимера, в которой цепи выходили бы из упорядоченной области, перепутывались и затем снова образовывали упорядоченную область.

В настоящее время на основании результатов электронно-микроскопических исследований (глава V) возникли новые представления о *надмолекулярных структурах* в полимерах^{3, 11}. Под этим термином понимают любые структуры, образованные в результате

различной укладки макромолекул. Выяснено, что полимеры характеризуются многообразием надмолекулярных структур в кристаллическом состоянии и способностью к упорядочению или «самоорганизации» уже в аморфном состоянии.

Первичными элементами для образования надмолекулярных структур являются *глобулы* или развернутые линейные макромолекулы. При контактировании этих глобул могут возникать полимолекулярные глобулярные структуры, содержащие не одну, а значительно большее число макромолекул (до тысячи), или *пачки*, образованные разворачивающимися глобулами. Пачки могут возникать и в результате контактирования первичных жестких линейных образований. Эти процессы происходят как при формировании полимера из раствора и расплава, так и при полимеризации.

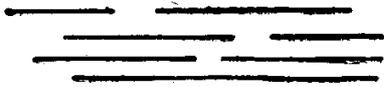


Рис. 56. Схематическое изображение пачки макромолекул.

Пачка намного длиннее макромолекулы. Это означает, что пачка может состоять из нескольких рядов цепей, в которых цепи расположены примерно так, как это представлено на рис. 56. Судя по наблюдаемым толщинам пачек, они составлены из небольшого числа макромолекул. В определенных условиях при достаточной гибкости макромолекул, уложенных в пачки, последние могут изгибаться, что отчетливо видно на электронно-микроскопических снимках.

Способность цепей укладываться в пачки определяется их гибкостью и величиной межмолекулярного взаимодействия. Гибкие цепи легко укладываются в пачки благодаря тому, что они могут менять конформаций и перемещаться по частям. Укладыванию в пачки жестких цепей способствует межмолекулярное взаимодействие полярных групп, присутствие которых большей частью и обуславливает жесткость цепи. Пачки образуются в аморфном состоянии полимера и характеризуются наличием ближнего порядка в расположении цепей. Упорядочение цепей в пачках может быть более или менее совершенным.

Пачки полимерных цепей — это простейшие первичные надмолекулярные структуры, существование которых наблюдается у некристаллизующихся и у кристаллизующихся полимеров. Пачка цепей — это статистическое образование, аналогичное упорядоченным группам молекул в низкомолекулярной жидкости. Это и отличает пачку цепей от мицеллы, несмотря на то, что вследствие большой протяженности цепей пачки могут существовать значительно дольше роя молекул в низкомолекулярной жидкости.

При температурах ниже температуры стеклования, в особенности у полимеров с жесткими цепями и сильным межмолекулярным взаимодействием, пачки очень устойчивы. Они агрегируются, соз-

давая более крупные образования — аморфные *фибриллы*, или *дендриты*, сохраняясь как отдельные элементы.

При температурах выше T_c , когда подвижность макромолекул и пачек велика, последние сливаются друг с другом, образуя *полосатые структуры* (см. рис. 46). Это типично для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, если их молекулы не свернуты в глобулы.

Если пачка построена из нерегулярных цепей, то вследствие внутренних напряжений она принимает изогнутые, а иногда даже правильные геометрические формы (см. рис. 44). Однако никаких фазовых превращений при этом не происходит. Это — упорядоченность в пределах аморфного состояния.

Если пачка образована из цепей регулярного строения, то процесс упорядочения, начавшийся в аморфной фазе, развивается и завершается кристаллизацией, которая является многостадийным процессом.

Существует два механизма образования единичных кристаллов полимеров. Один из них состоит в том, что регулярные гибкие макромолекулы при соответствующих термодинамических условиях располагаются внутри пачки так, чтобы образовать пространственную решетку. Между закристаллизовавшимися пачками имеются границы раздела; такие пачки являются частицей новой кристаллической фазы. Появление избыточной поверхностной энергии в границах раздела является причиной складывания таких пачек в «ленты», обладающие меньшей поверхностью. Складывание пачки в «ленты» происходит самопроизвольно путем многократного поворота пачки на 180° (см. рис. 40). Стремление к уменьшению поверхностного натяжения приводит к складыванию «лент» в *плоские образования*, т. е. в *пластины*. Они образуются путем примыкания отдельных «лент» плоскими сторонами друг к другу. При этом направление главных цепей валентностей в макромолекулах перпендикулярно плоскости пластины (см. рис. 38). Пластины наслаиваются одна на другую, образуя правильные, ограненные кристаллы, хорошо видимые в электронный микроскоп (см. рис. 39). Такой механизм кристаллизации называется *пластинчатым*. Он был подробно исследован Келлером.

Второй механизм кристаллизации — *фибриллярный* — состоит в кристаллизации внутри пачки и расположении закристаллизовавшихся пачек вдоль фибрилл; складчатость при этом отсутствует. Один и тот же полимер может кристаллизоваться по обоим механизмам.

Образование единичных кристаллов требует определенных условий и времени. Они возникают, например, при медленном испарении растворителя из раствора. Обычно кристаллизация останавливается на одной из промежуточных стадий (образование кристаллических пачек, «лент», пластин или фибрилл). В этих случаях

перестройка промежуточных образований, происходящая с уменьшением поверхностной энергии, приводит к возникновению сферолитов (см. рис. 37).

Особенно благоприятные условия для возникновения сферолитных структур создаются при быстром охлаждении расплава или раствора полимера.

Сферолиты — наиболее распространенный тип крупных структур в полимерах. Их размеры могут колебаться от десятых долей микрона до нескольких миллиметров и более. Иногда единичные кристаллы и сферолиты существуют одновременно (см. рис. 39).

В реальном полимере не все молекулы уложены в пачки; наряду с пачками могут быть и глобулы. При кристаллизации пачек часть полимера, находящегося в глобулярном состоянии, остается аморфной и принципиально может быть отделена от закристаллизованных пачек. В соответствии с классическим определением фазы именно эта часть кристаллического полимера может рассматриваться как аморфная фаза.

Все надмолекулярные структуры в полимерах, согласно В. А. Каргину¹¹, могут быть объединены в следующие четыре группы:

- 1) глобулярные структуры, обычно наблюдающиеся в аморфных полимерах, получаемых поликонденсацией;
- 2) полосатые структуры, типичные для всех полимеров, находящихся в эластическом состоянии (каучуки);
- 3) фибриллярные структуры, характерные для хорошо упорядоченных аморфных полимеризационных соединений;
- 4) крупные структурные образования в кристаллических полимерах — сферолиты и кристаллы.

Быстрая кристаллизация некоторых полимеров из их расплавов и растворов свидетельствует о наличии и в жидком состоянии высокого порядка, т. е. указывает на зарождение надмолекулярных структур в расплавах и растворах, из которых полимеры формируются. Такие структуры недавно были обнаружены в расплавах полимеров методом электронографии и в их разбавленных растворах — методом электронной микроскопии. Более подробно эти вопросы рассмотрены в главе XIII.

СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ПОЛИМЕРОВ

Многие свойства веществ, в частности полимерных, связаны с так называемым *свободным объемом*. Обычно под свободным объемом жидкости понимают пустые пространства, имеющиеся между молекулами, т. е. неплотности, или «дырки» молекулярных (мономерных) размеров, связанные с нерегулярной упаковкой молекул. Я. И. Френкель¹² на основании термодинамических соображений показал, что в реальных кристаллах также могут быть молекуляр-

ные неплотности. Однако свободные объемы кристалла и жидкости имеют различную природу. Свободный объем кристалла обусловлен асимметрией колебания частиц и распределен между ними непрерывно (рис. 57, а). Это — так называемый «колебательный» объем. Свободный объем жидкости складывается из двух частей: непрерывной части, за которую ответственны колебания частиц в жидкости, и дискретной части, обусловленной существованием пустот (рис. 57, б). Дискретная часть делает возможным постоянный обмен местами частиц, т. е. «дырки» в жидкости носят флюктуационный характер.

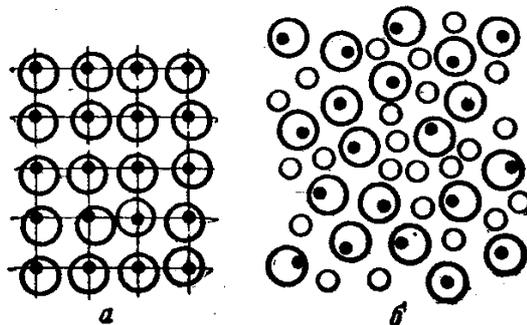


Рис. 57. Схематическое изображение структуры:

а — кристалл; б — жидкость.

С повышением температуры свободный объем возрастает. Коэффициент термического расширения веществ, в сущности, зависит от температурного изменения свободного объема. У жидкостей он всегда больше, чем у кристаллических тел.

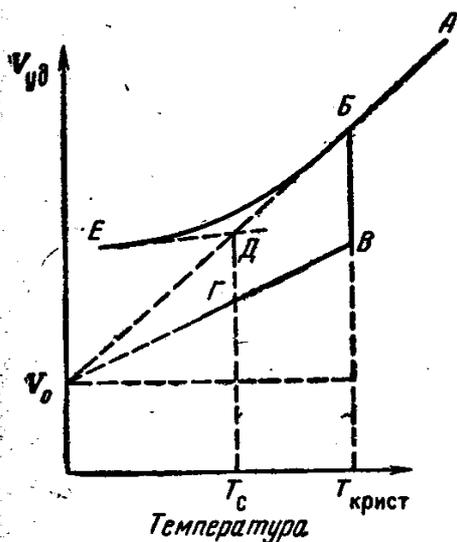


Рис. 58. Зависимость удельного объема вещества от температуры.

Экспериментальное определение свободного объема 1 г вещества является сложной задачей. Его обычно рассчитывают, пользуясь графической зависимостью удельного объема вещества от температуры (рис. 58). Прямая AB соответствует изменению удельного объема жидкости с температурой. В точке B происходит фазовое превращение — образуется кристаллическая фаза, объем изменяется скачкообразно до точки B (объем кристалла). С дальнейшим охлаждением объем изменяется по прямой $BГ$. Прямая AB имеет больший наклон, чем прямая $BГ$. Можно предположить, что с приближением к температуре

абсолютного нуля свободный объем становится равным нулю, т. е. весь объем тела занят. Поэтому значение занятого объема получают экстраполяцией прямой $BГ$ к оси ординат.

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, свободный объем V_f равен разности удельного объема вещества при данной температуре и его объема при абсолютном нуле V_0 :

$$V_f = V_{уд} - V_0 \quad (4)$$

При быстром охлаждении мономерной или полимерной жидкости ниже $T_{\text{крист}}$ ее можно получить в переохлажденном состоянии. При дальнейшем охлаждении она твердеет без образования кристаллической решетки, т. е. застекловывается; объем при этом изменяется постепенно. Точка пересечения прямых AB и DE отвечает температуре стеклования, которая всегда ниже температуры кристаллизации данного вещества. Из рис. 58 видно, что при одной и той же температуре свободный объем вещества $V_f = V_{\text{уд}} - V_0$ в неравновесном стеклообразном состоянии больше свободного объема кристаллического тела.

Понятие о свободном объеме вещества тесно связано с понятием плотности упаковки его молекул.

Плотность упаковки вещества количественно оценивается так называемым *коэффициентом упаковки*, который представляет собой отношение собственного объема молекул к истинному объему тела, составленного из данных молекул. Собственный объем молекул рассчитывается теоретически, исходя из определенного химического строения вещества, т. е. по известным значениям радиусов атомов, входящих в состав молекул, при условии, что все атомы касаются друг друга. Истинный объем вещества (V) вычисляется на основе экспериментальных значений его плотности по формуле $V = \frac{M}{d}$ (где M — молекулярный вес вещества; d — его плотность). Если обозначить молекулярный вес звена полимера через M и плотность полимера через $d_{\text{п}}$, то истинный объем, занимаемый одним молекул звеньев полимера, составит $V_{\text{п}} = \frac{M}{d_{\text{п}}}$.

Пусть собственный объем 1 моль звеньев полимера равен $V'_{\text{п}}$. Тогда коэффициент упаковки полимера $K_{\text{п}} = \frac{V'_{\text{п}}}{V_{\text{п}}}$.

Другой важной величиной, характеризующей плотность упаковки полимеров, является величина ΔV , равная разности истинных объемов полимера $V_{\text{п}}$ и мономера $V_{\text{м}}$. Плотность полимера всегда больше плотности мономера, т. е. при полимеризации вещество уплотняется. Такое уплотнение обусловливается сближением молекул мономера от межмолекулярных расстояний (3—4 Å) до расстояний валентных связей ($\sim 1,54$ Å). Поэтому мольный объем полимера всегда меньше мольного объема мономера ($V_{\text{п}} < V_{\text{м}}$). Следовательно, $\Delta V < 0$. Процесс полимеризации сопровождается *сжатием*.

Уплотнение, которое происходит при полимеризации, по существу означает уменьшение свободного объема. Свободный объем полимера всегда меньше свободного объема мономера.

Однако сравнивать плотности полимера и мономера не вполне правильно, так как в мономере имеются двойные связи, отсутствующие в цепи полимера, а расстояния между атомами углерода C—C

и $C=C$ различны. Поэтому правильнее сравнить между собой плотности и объемы полимера и его гидрированного мономера (гидрированного звена полимера), который является низкомолекулярным аналогом данного полимера.

В табл. 6 приведены химические формулы звеньев некоторых полимеров и соответствующих мономеров, а в табл. 7 представлены значения ΔV и коэффициентов упаковки некоторых полимеров в пересчете на гидрированный мономер¹³.

Таблица 6

Полимеры и соответствующие им гидрированные мономеры

Полимер		Гидрированный мономер	
название	строение звена	название	строение
Полиэтилен	$\begin{array}{c} -CH_2-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array}$	Этан	$\begin{array}{c} CH_3-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} -C-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array}$	Изобутан	$\begin{array}{c} CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
Полистирол	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Этилбензол	$\begin{array}{c} CH_3-CH_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ OH \end{array}$	Этиловый спирт	CH_3-CH_2OH
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ OCOCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Этилацетат	$\begin{array}{c} CH_3-CH_2- \\ \\ OCOCH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} -CH_2-C- \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	Метилловый эфир изомасляной кислоты	$\begin{array}{c} CH_3-CH \\ \\ COOCH_3 \end{array}$

Из табл. 7 видно, что коэффициенты упаковки у большинства полимеров лежат в пределах 0,62—0,67 и близки к коэффициентам упаковки обычных твердых тел.

Поскольку при полимеризации всех мономеров межмолекулярные связи заменяются на валентные, то казалось бы, что сжатие у всех полимеров должно быть одинаковым. Разные значения ΔV свидетельствуют о том, что плотности упаковки цепей различных полимеров отличаются друг от друга. Большие величины сжатия

Таблица 7

Изменение плотности и объема при полимеризации⁶

Полимер	Плотность г/см ³		Мольный объем		$\Delta V = V_{\text{II}} - V_{\text{M}}$	K_{II}
	гидриро- ванный мономер	поли- мер	V_{M}	V_{II}		
Полиэтилен (аморфный)	0,335	0,92	89,6	30,6	59	0,62
Полиизобутилен	0,553	0,91	105	61,6	43,4	0,63
Полиизопрен (аморфный)	0,6627	0,91	106	75	31	0,61
Поливиниловый спирт	0,7892	1,3	55,8	34,3	21,5	0,67
Поливинилацетат	0,8945	1,191	98,5	72,2	26,3	0,63
Полиметилметакрилат	0,8906	1,19	114,8	84,2	30,6	0,65
Полистирол	0,8669	1,057	122,6	98	24,6	0,63
Полидигидронафталин	0,9732	1,14	136	114,3	21	0,67

характеризуют более плотную упаковку полимера, малые степени сжатия — менее плотную или, иначе, более рыхлую упаковку. На основании данных, приведенных в табл. 7, можно сказать, что полиэтилен, например, имеет более плотную упаковку, чем полистирол.

Особенно большая плотность упаковки макромолекул наблюдается у кристаллических полимеров, для которых соблюдается принцип наиплотнейшей упаковки. Так, изотактические кристаллические полимеры характеризуются большей плотностью, чем соответствующие им атактические полимеры, кристаллические полиены имеют большую плотность по сравнению с аморфными и т. д. (табл. 8). Полиэтилены и полиэтилентерефталаты разной степени кристалличности также различаются своими плотностями.

Таблица 8

Плотность некоторых аморфных и кристаллических полимеров

Полиэтилен	Плотность, г/см ³	
	кристаллический	аморфный
Полиэтилен	1,014	0,91
Полиизопрен (<i>цис</i> -форма)	0,968	0,906
Полиизопрен (<i>транс</i> -форма)	1,04	0,950
Полистирол	1,12	1,05
Полиэтилентерефталат	1,358—1,369	1,313
Полибутадиен	0,91	0,87

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ УЧЕНИЯ О ФАЗОВЫХ И ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ ПОЛИМЕРА

Учение о фазовых и физических состояниях полимеров имеет большое практическое значение для технологии переработки и для эксплуатации полимерных материалов. Взаимное расположение цепей определяет все механические характеристики волокон, пленок, каучуков, пластических масс, и задача получения полимерных материалов с заданными свойствами в очень сильной степени зависит от структуры, которая придается материалу в технологических процессах.

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

Для пластических масс и волокон температуры стеклования или плавления должны быть существенно выше температуры эксплуатации. Так, температура стеклования пластической массы должна на 60—80°С превышать температуру эксплуатации.

Получаемые из каучуков различные резиновые изделия эксплуатируются в высокоэластическом состоянии. Для этих полимеров температура стеклования или кристаллизации в ряде случаев является нижним температурным пределом их работоспособности и определяет *морозостойкость* таких материалов. Ниже этой температуры полимер находится в твердом состоянии и непригоден для употребления. Следовательно, для каучуков температура стеклования или кристаллизации должна быть как можно более низкой. Температура стеклования современных высококачественных каучуков, так называемых морозостойких, лежит в области от —70 до —90°С. Каучуки с температурой стеклования от —20 до —40°С относятся к неморозостойким.

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

Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. В большинстве случаев полимеры перерабатываются в изделия (формируются), находясь в вязкотекучем состоянии.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. Г. Гамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. «Химия», 1967.
4. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, Гостехтеоретиздат, 1950.
5. А. И. Китайгородский, Успехи химии и технологии полимеров, Сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 191.
6. Л. А. Вуд, Химия больших молекул, Сборник 2, Издатинлит, 1948, стр. 87.
7. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолекулярное соединение, 7, 978 (1965).
8. C. W. Vupp, J. Polymer Sci, 16, 323, 1955.
9. Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, Изд. «Химия», 1965.
10. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. ж., 19, 131 (1957).
11. В. А. Каргин, Усп. хим., 35, 1066 (1966).
12. Я. И. Френкель, Собр. избр. трудов, т. 3, Изд. АН СССР, 1952.
13. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, ЖФХ, 27, 1217 (1953).

ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ¹⁻⁵

Высокоэластическое, или эластическое, состояние полимеров по ряду признаков напоминает жидкое состояние. Показатели сжимаемости эластических полимеров и жидкостей близки, а по величине коэффициентов объемного расширения каучуки занимают промежуточное место между жидкостями и твердыми телами (табл. 9).

Таблица 9

**Коэффициенты объемного расширения
и сжимаемость**

Вещества	Коэффициент объемного расширения	Сжимаемость <i>см²/дин</i>
Газы	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-6}
n-Гексан	$11 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-11}$
Каучук	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$
Твердое тело (железо)	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-13}$

Однако, несмотря на некоторое сходство с жидким состоянием, высокоэластическое состояние имеет свои специфические особенности. Поэтому его следует рассматривать как особое физическое состояние, свойственное только полимерным соединениям и характеризующееся способностью тел к значительным обратимым изменениям формы под влиянием сравнительно небольших приложенных напряжений. Так, натуральный каучук способен обратимо растягиваться в 10—15 раз по сравнению со своей первоначальной длиной. Эти обратимые деформации получили название *высокоэластических* или, просто, *эластических деформаций**, в отличие от обычных обратимых упругих деформаций, которые наблюдаются у ряда материалов (металлы, минералы). Чтобы понять физическую сущность высокоэластической деформации, рассмотрим некоторые хорошо известные виды деформации.

* Способность тел к таким большим обратимым деформациям называется высокой эластичностью, эластичностью, каучукоподобностью, а сами тела — эластомерами, эластичками, каучукоподобными материалами.

УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

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

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

Различают два вида напряжения: нормальное σ_n и касательное (тангенциальное) σ_t . Первое возникает при деформации растяжения и сжатия, второе — при деформации сдвига (скола). Рассмотрим это более подробно.

Самыми простыми типами деформации являются простой сдвиг и всестороннее сжатие (или растяжение).

Простой сдвиг можно проиллюстрировать рис. 59, а. Если прямоугольный блок деформируется под действием тангенциально

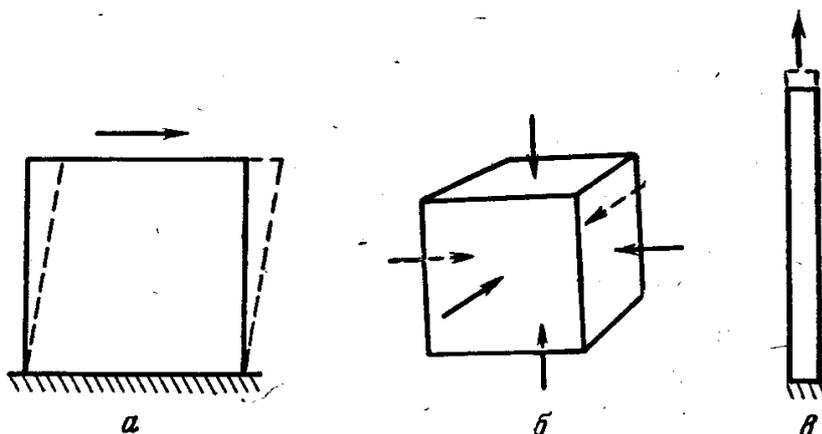


Рис. 59. Схематическое изображение деформации: а — простой сдвиг; б — всестороннее сжатие; в — простое растяжение.

приложенного напряжения σ_t , происходит только изменение формы образца, но не его объема. Деформация сдвига определяется тангенсом угла γ , образующегося при сдвиге верхней плоскости относительно нижней, а для малых углов — величиной самого угла. Модуль сдвига равен:

$$G_t = \frac{\sigma_t}{\gamma} \quad (1)$$

Всестороннее сжатие. Если каждая сторона куба подвергается действию нормальной силы (рис. 59, б), то сжимающим напряжением является давление P . При этом происходит изменение объема образца, но не его формы. Объемная деформация предста-

вляет относительное уменьшение объема $-\Delta V/V$. Модуль всестороннего сжатия равен:

$$K = -\frac{P}{\Delta V/V} \quad (2)$$

Все остальные типы деформации представляют собой более сложные явления, при которых происходит изменение и формы, и объема тела. Так, при простом растяжении стержня с площадью поперечного сечения A (рис. 59, в) под действием нормальной силы, приложенной к его концам, происходит одновременно продольная деформация $\epsilon_{\text{прод}}$ и поперечное сжатие образца $\epsilon_{\text{попер}}$ *. При этом модуль упругости, или модуль Юнга равен:

$$E = \frac{\sigma_{\text{н}}}{\epsilon_{\text{прод}}} \quad (3)$$

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

$$\mu = \left| \frac{\epsilon_{\text{попер}}}{\epsilon_{\text{прод}}} \right| \quad (4)$$

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

$$1 + \mu = \frac{E}{2G_{\tau}} \quad (5)$$

Для тел, у которых $\mu = 0,5$

$$E = 3G_{\tau} \quad (6)$$

Если соблюдаются уравнения (1) и (3), то зависимость $\sigma = f(\epsilon)$ во всем диапазоне напряжений и деформаций графически выражается прямой линией, проходящей через начало координат. В этом случае величины G_{τ} и E являются постоянными и полностью характеризуют свойства материала.

Величину, обратную модулю, называют *податливостью*. При простом сдвиге податливость $I = 1/G_{\tau}$; при всестороннем сжатии — объемная податливость $B = 1/K$. При простом растяжении податливость $D = 1/E$.

* $\epsilon_{\text{раст}} = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$, где l_0 — длина исходного образца; l — длина образца после деформации. $\epsilon_{\text{сжат}} = \frac{h - h_0}{h_0} = \frac{\Delta h}{h_0}$, где h_0 — высота исходного образца; h — высота образца под нагрузкой.

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

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

Поскольку энергия взаимодействия в кристаллах очень велика, кристаллические тела проявляют большое сопротивление изменению формы. При приложении даже весьма значительных усилий они деформируются очень мало, т. е. обладают малой упругой деформацией.

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

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

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

$$P dV + V dP = 0 \quad (7)$$

Отсюда

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

или

$$dP = -Pz \quad (8)$$

где $z = \frac{dl}{l}$.

Уравнение (8) по существу соответствует закону Гука, прирост давления dP играет роль противодействующей силы, а начальное давление газа P — модуля упругости.

Ниже приведены значения модуля упругости некоторых материалов (в кг/мм^2):

Сталь	20 000—22 000
Платина	16 000—17 500
Медь	10 400
Цинк	8 000—13 000
Кварц	8 000—10 000
Полимеры (в эластическом состоянии)	0,02
Газ	0,01

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

Различие природы упругих сил влияет на температурную зависимость модуля и на тепловой эффект деформации.

В кристалле с повышением температуры вследствие увеличения интенсивности колебаний ионов или атомов относительно их положения равновесия расстояния между ними увеличиваются и силы взаимодействия ослабевают. Следовательно, для достижения той же величины деформации при повышенной температуре требуется меньшее усилие. Это означает, что модуль упругости кристалла с повышением температуры уменьшается.

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

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

НЕОБРАТИМАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТЕЧЕНИЯ

Кроме обратимой (упругой) деформации существует необратимая деформация течения.

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

внутреннего трения в различных фазовых и агрегатных состояниях вещества — разная.

В газообразном состоянии вследствие больших межмолекулярных расстояний силы взаимодействия между молекулами мало влияют на их подвижность. Молекулы в основном находятся в свободном поступательном прямолинейном движении и только при столкновениях меняют свою скорость и направление. Столкновения молекул сопровождаются передачей количества движения между слоями, перемещающимися с разными скоростями, что является причиной внутреннего трения. Следовательно, внутреннее трение газов объясняется тепловым движением их молекул,

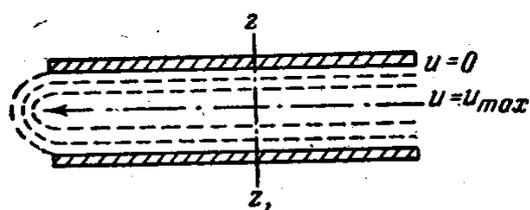


Рис. 60. Схема течения жидкости.

или, иначе, оно имеет кинетическую природу. При повышении температуры число столкновений между молекулами увеличивается, отчего сила внутреннего трения возрастает.

В кристаллах поступательное движение атомов и молекул затруднено. Течение может осуществ-

ляться путем перемещения относительно друг друга плоскостей кристаллической решетки; при этом преодолеваются силы взаимодействия между плоскостями, которые препятствуют течению. Следовательно, внутреннее трение кристаллических тел имеет энергетическую природу.

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

Если жидкость, протекающую через узкую трубку, разделить условно на концентрические слои, то окажется, что эти слои движутся с разными скоростями (рис. 60). Скорость движения слоя жидкости, непосредственно прилегающего к стенке трубки, равна нулю (т. е. слой неподвижен), тогда как слой жидкости, находящийся в средней части, движется с наибольшей скоростью. Таким образом в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости, существует некоторый *градиент скорости* $\left(\frac{du}{dz}\right)$.

В общем случае градиент скорости — величина переменная. Для поддержания постоянства распределения скоростей необходимо приложить извне силу, равную по величине, но противоположную по знаку силе внутреннего трения f . Эта приложенная сила свя-

зана с градиентом скорости $\frac{du}{dz}$ уравнением (закон Ньютона):

$$-f = F = \eta S \frac{du}{dz} \quad (9)$$

где S — поверхность соприкосновения слоев жидкости;

η — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости, или вязкостью.

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

$$u = \frac{dD}{dt} \quad (10)$$

Откуда

$$\frac{du}{dz} = \frac{d^2D}{dz dt} \quad (11)$$

Величина $\frac{dD}{dz}$ представляет собой относительный сдвиг γ , следовательно

$$\frac{du}{dz} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (12)$$

Комбинируя уравнения (12), (9) и соотношение $\sigma_T = F/S$, закон Ньютона можно записать в виде:

$$\sigma_T = \eta_{сд} \frac{d\gamma}{dt} \quad (13)$$

Следовательно, напряжение сдвига прямо пропорционально скорости относительного сдвига.

УПРУГО-ВЯЗКИЕ И ВЯЗКО-УПРУГИЕ ТЕЛА

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

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

2. Одновременная зависимость напряжения от деформации и от скорости деформации, а также от более высоких производных деформации по времени. Такие аномалии характерны для систем, сочетающих свойства твердого тела и жидкости. Тела, у которых они наблюдаются, называются *вязко-упругими* или *упруго-вязкими* *.

* В отечественной литературе под упруго-вязкими понимают текучие тела, обладающие упругостью (например, высокоэластические жидкие полимеры и их растворы). К вязко-упругим телам относят упругие тела, лишенные текучести, но обладающие внутренним трением (пространственно-структурированные полимеры, студни и т. д.).

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

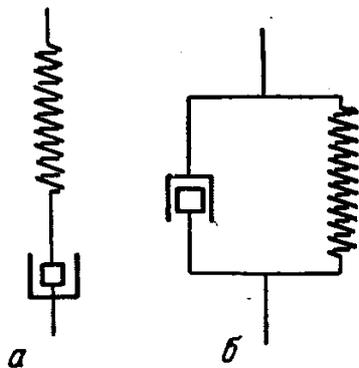


Рис. 61. Элементы Максвелла (а) и Кельвина (б).

Впервые поведение упруго-вязкого тела моделировал Максвелл системой последовательно соединенных пружины (упругая деформация) и поршня, движущегося в вязкой среде (необратимая деформация течения) (рис. 61, а). Кельвин, а позднее Фойгт моделировали поведение вязко-упругого тела поведением системы, состоящей из пружины и вязкого элемента, соединенных параллельно (рис. 61, б).

В модели Максвелла постоянное напряжение при заданной постоянной скорости растяжения устанавливается не сразу, как в вязкой жидкости, а постепенно.

Максвелл показал, что скорость изменения напряжения в его модели выражается законом:

для деформации сдвига

$$\frac{d\sigma_{\tau}}{dt} = G_{\tau} \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma_{\tau}}{\tau} \quad (14)$$

для деформации растяжения

$$\frac{d\sigma_{\text{н}}}{dt} = E \frac{d\varepsilon_{\text{н}}}{dt} - \frac{\sigma_{\text{н}}}{\tau} \quad (15)$$

В этих уравнениях:

σ_{τ} и $\sigma_{\text{н}}$ — напряжение сдвига и нормальное напряжение;

t — время деформации;

γ и $\varepsilon_{\text{н}}$ — относительная деформация сдвига и растяжения;

G_{τ} — модуль сдвига;

E — модуль упругости;

τ — постоянная величина, смысл которой будет рассмотрен ниже.

При постоянном напряжении ($\sigma = \text{const}$; $\frac{d\sigma}{dt} = 0$) уравнения (14) и (15) принимают вид:

$$G_{\tau} \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma_{\tau}}{\tau} = 0 \quad \text{и} \quad E \frac{d\varepsilon_{\text{н}}}{dt} - \frac{\sigma_{\text{н}}}{\tau} = 0$$

откуда

$$\sigma_{\tau} = G_{\tau} \tau \frac{d\gamma}{dt} \quad (16)$$

$$\sigma_{\text{н}} = E \tau \frac{d\varepsilon_{\text{н}}}{dt} \quad (17)$$

При сравнении уравнений (16) и (17) с уравнением (13) видно, что произведение постоянных величин $G_T\tau$ и $E\tau$ равно коэффициенту вязкости:

$$\eta_{\text{раст}} = E\tau \quad (18)$$

$$\eta_{\text{сд}} = G_T\tau \quad (19)$$

Из уравнений (18) и (19) следует, что коэффициенты вязкости при деформациях растяжения (или сжатия) и сдвига не равны друг другу. Для тел, у которых $\mu=0,5$, величина $E=3G_T$ (стр. 155) и $\eta_{\text{раст}}=3\eta_{\text{сд}}$, т. е. коэффициент вязкости, измеренный при деформации растяжения, в три раза больше коэффициента вязкости, измеренного при деформации сдвига.

При постоянной деформации ($\epsilon = \text{const}$; $\frac{d\epsilon}{dt} = 0$) уравнения (14) и (15) для упруго-вязкого тела примут вид:

$$\frac{d\sigma_T}{dt} = -\frac{\sigma_T}{\tau} \quad \frac{d\sigma_H}{dt} = -\frac{\sigma_H}{\tau} \quad (20)$$

или оба случая можно записать так:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dt}{\tau} \quad (21)$$

После интегрирования уравнения (21) получаем:

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

или

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (22)$$

где σ_0 — начальное напряжение при $t=0$, характеризующее неравновесное состояние тела;

σ — напряжение через некоторый промежуток времени t .

Из уравнения (22) следует, что $\sigma < \sigma_0$, т. е. напряжение в образце уменьшается во времени, причем за очень большой промежуток времени t напряжение теоретически должно понизиться до нуля. Однако основная часть изменения напряжения происходит за определенный отрезок времени, и, как следует из уравнения (22), если за некоторый промежуток времени t напряжение уменьшается в e раз (e — основание натуральных логарифмов), т. е.

$$\sigma = \frac{1}{e} \sigma_0, \text{ то}$$

$$\tau = t \quad (23)$$

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

В модели Кельвина напряжения в ветвях $\sigma_{упр}$ и $\sigma_{вязк}$ суммируются, и общее напряжение σ равно:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (24)$$

где E — модуль упругости;
 η — коэффициент вязкости;
 ε — относительная деформация;
 $\frac{d\varepsilon}{dt}$ — скорость изменения относительной деформации во времени.

При $\sigma = \text{const}$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + Ce^{-\frac{E}{\eta}t} \quad (25)$$

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

Из уравнения (25) следует, что при очень большом времени t деформация достигает постоянного значения $\varepsilon = \sigma/E$.

Если тело было деформировано до $\varepsilon = \varepsilon_0$, а затем напряжение снято, то деформация убывает постепенно до полного исчезновения. Следовательно, при $\sigma = 0$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\frac{E}{\eta}t} \quad (26)$$

Величина $\eta/E = \tau_3$, определяющая скорость убывания деформации, называется *временем запаздывания*.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Эластичность идеального каучука

Рассмотрим природу высокоэластической деформации на модели так называемого *идеального каучука*, т. е. тела, способного сильно деформироваться без изменения объема при приложении небольших напряжений.

Типичная кривая зависимости относительной деформации от напряжения при простом растяжении идеального каучука представлена на рис. 62.

Из рисунка видно, что закон Гука соблюдается только при малых деформациях, т. е. на первом участке. На втором участке малым изменениям напряжения соответствуют большие деформации (высокоэластическая деформация). Третий участок отвечает резкому возрастанию напряжения при незначительном изменении деформации, что обусловлено изменением структуры материала. На втором участке модуль упругости не является постоянной величиной, его значение изменяется в зависимости от величины напряжения. Однако практически для всех напряжений модуль

упругости каучука мал, он примерно равен $0,02 \text{ кг/мм}^2$, т. е. величина его того же порядка, что и у газов.

Отсюда возникает предположение о *кинетической природе* высокой эластичности полимеров. Это предположение тем более справедливо, что модуль упругости каучука, так же как и газов, увеличивается с температурой, а при деформации эластичные тела нагреваются. Постоянство же объема при небольших деформациях свидетельствует о том, что средние расстояния между молекулами каучука не изменяются, т. е. величина внутренней энергии остается постоянной.

Кинетическая природа упругости газа обусловлена подвижностью его молекул. Гигантские молекулы полимера при обычных температурах мало подвижны, и поэтому высокоэластическая деформация не может определяться подвижностью всей цепи. Она обусловлена тепловым движением звеньев цепи, вследствие которого длинные цепи изгибаются.

Равновесному состоянию гибкой цепи соответствует ее свернутая форма (глава IV). Если при помощи внешних сил выпрямлять такие цепи, тепловое движение звеньев цепи противодействует внешним силам. Однако это противодействие не очень велико, и цепи при сравнительно небольших напряжениях распрямляются (изменяются их конформации), что может сопровождаться очень большим удлинением образца. После снятия нагрузки цепи возвращаются в свое исходное состояние, т. е. сворачиваются, и исходная длина образца восстанавливается. Следовательно, высокоэластическая деформация обратима.

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

Рассмотрим термодинамику явления высокоэластической деформации.

При обратимом процессе, происходящем при постоянных объеме и температуре, изменение свободной энергии связано с изменением внутренней энергии и энтропии соотношением:

$$dF = dU - T dS \quad (27)$$

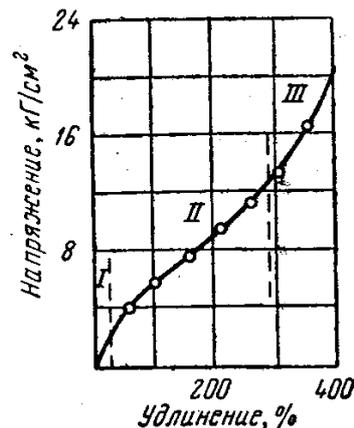


Рис. 62. Типичная кривая зависимости относительной деформации от напряжения для каучукоподобного полимера.

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

$$f dl = dU - T dS \quad (28)$$

или

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (29)$$

Из уравнения (29) следует, что возможно существование упругих сил двух типов: одни связаны с изменением внутренней энергии, а другие — с изменением энтропии и с тепловым движением.

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

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \quad (30)$$

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

При деформации идеального каучука внутренняя энергия не изменяется и, следовательно, $\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = 0$. Поэтому упругие силы обусловлены только вторым членом уравнения (29):

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (31)$$

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

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

$$S = k \ln W \quad (32)$$

где S — энтропия системы;
 W — термодинамическая вероятность;
 k — константа Больцмана.

Подставив в уравнение (32) выражение для термодинамической вероятности [уравнение (4), глава IV], получим выражение для ее энтропии, а затем для силы, действующей на изолированную цепь.

Согласно статистической теории эластичности, исходный недеформируемый полимер представляют не как совокупность отдельных цепей, а в виде редкой сетки, состоящей из гибких составных частей, непрерывно изменяющих свою форму вследствие теплового движения. При этом допускается свободное вращение звеньев отрезков цепи. (Предположение о сетке необходимо для исключения процесса течения). При деформации такой идеальной сетки гибкие отрезки цепей между узлами сетки распрямляются, это сопровождается уменьшением числа возможных конформаций, т. е. уменьшением термодинамической вероятности W и энтропии S .

Вычислив изменение энтропии при деформации $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$, можно получить выражение для модуля Юнга (при малых деформациях):

$$E = 3 \frac{dRT}{M_c} \quad (33)$$

где d — плотность полимера;

M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки.

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

Эластичность реального каучука

Закономерности эластической деформации реальных каучуков значительно сложнее, чем идеального каучука.

1. При деформации реальных каучуков происходит изменение объема, т. е. $V \neq \text{const}$. Это означает, что средние расстояния между цепями изменяются, а следовательно, изменяются и энергии взаимодействия. Иными словами, деформация реальных каучуков сопровождается не только изменением энтропии, но и изменением внутренней энергии, особенно при больших степенях растяжения, когда происходит кристаллизация натурального и некоторых синтетических каучуков. При этом наблюдается выделение большого количества тепла (тепловой эффект кристаллизации)*.

С образованием кристаллической решетки в реальных каучуках существенно изменяется характер деформации. Деформация приобретает главным образом энергетический характер, т. е. величина

* Тепловой эффект при растяжении натурального каучука был впервые подробно изучен Джоулем в связи с его работами по определению механического эквивалента теплоты.

ее определяется отклонениями атомов молекулярной цепи от положения равновесия, как в обычных кристаллах.

При деформации некристаллизующихся каучуков гибкие цепи при больших степенях удлинения настолько выпрямляются, что ведут себя как жесткие образования. Таким образом, в случаях, когда гибкость цепи уменьшается, характер деформации изменяется и модуль упругости резко увеличивается.

2. Важная особенность поведения реальных каучуков связана с неравновесностью высокоэластической деформации, с ее *релаксационным* характером.

3. Деформация реального каучука никогда не является чисто высокоэластической. Наряду с выпрямлением цепей и изменением их формы происходит также относительное перемещение цепей — течение, приводящее к остаточным деформациям. Поэтому общее изменение длины цепей при деформации растяжения или сжатия образца каучука всегда является результатом как высокоэластической деформации, так и деформации течения.

Для их разделения существует ряд приемов (стр. 177).

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

4. В реальном каучукоподобном материале высокоэластичность обусловлена не только свойствами отдельных макромолекул, но и деформацией надмолекулярных структур.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

«Релаксация» — буквально означает «ослабление», но обычно под этим термином понимают процесс установления статистического равновесия в физической или в физико-химической системе. Скорость установления равновесия связана с вероятностью перехода системы из одного состояния равновесия в другое. Эти переходы могут происходить под влиянием различных причин. Так, в жидкости под влиянием теплового движения происходят непрерывные перегруппировки молекулярных роев; вероятность этого процесса выражается законом Больцмана:

$$W = \nu_0 e^{-\Delta U/RT} \quad (34)$$

где ν_0 — собственная частота колебаний молекул, которая в жидкости примерно такая же, как в твердом теле ($\nu_0 = 10^{13} - 10^{14}$ колебаний/сек);

ΔU — энергия активации, т. е. разность энергий активного (промежуточного) и исходного состояния молекул.

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

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT} \quad (35)$$

где τ_0 — период колебания атомов, равный $\sim 10^{-13}$ сек.

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

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

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

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

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

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

$$y = y_0 e^{-t/\tau} \quad (35a)$$

где y_0 — значение свойства y в начальный момент времени при $t=0$;
 t — время от начала отсчета;
 τ — время релаксации.

Релаксационный характер высокоэластичности. Эквивалентность времени и температуры

Релаксационная природа высокоэластической деформации была впервые раскрыта П. П. Кобеко, А. П. Александровым и Ю. С. Лазуркиным⁶⁻⁸, показавшими взаимосвязь между временным характером изменения размера образца эластичного полимера и особенностями его строения.

Скорость развития эластической деформации. Предположим, что к образцу полимера приложено постоянное напряжение, величина которого значительно меньше разрывного напряжения (глава IX). Если процессы течения при этом не происходят, то под влиянием приложенного напряжения образец будет постепенно удлиняться до достижения определенной длины, не изменяющейся больше со временем. Относительная деформация, величина которой не изменяется во времени, называется *равновесной высокоэластической деформацией* и обозначается $\epsilon_{эл, \infty}$. Равновесная деформация всегда больше любой деформации, развившейся за данный промежуток времени ($\epsilon_{эл, \infty} > \epsilon_{эл, t}$).

Каждой величине напряжения соответствует определенная величина равновесной деформации. Эти величины связаны соотношением, аналогичным закону Гука:

$$\sigma = E_{\infty} \epsilon_{эл, \infty} \quad (36)$$

где E_{∞} — равновесный модуль эластичности.

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

Величина деформации, развившаяся за данный отрезок времени, связана с напряжением уравнением:

$$\sigma = E_t \epsilon_{эл, t} \quad (37)$$

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

Поскольку $\epsilon_{эл, t} < \epsilon_{эл, \infty}$, $E_t > E_{\infty}$.

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

Если процессы течения отсутствуют, т. е. имеет место чисто высокоэластическая деформация, размеры образца восстанавливаются полностью, но на это может потребоваться очень длительный промежуток времени. Таким образом, высокоэластическая деформация зависит не только от величины приложенного напряжения, но и от времени действия силы.

Релаксация напряжения. Подвергнем образец полимера очень быстрой (теоретически мгновенной) деформации и закрепим его в деформированном состоянии. Очевидно, за столь короткий промежуток времени равновесная деформация не могла развиться. В образце при этом возникло напряжение, равное $E_t \epsilon_{эл, t}$. Поскольку модуль E_t во много раз больше равновесного модуля E_∞ , величина напряжения также очень велика. Со временем в результате перегруппировки звеньев развивается высокоэластическая деформация, которой отвечает малое значение модуля. Поэтому напряжение в образце уменьшается.

Этот процесс называется процессом *релаксации напряжения*, а время, в течение которого напряжение в образце уменьшается в e раз, — *временем релаксации* (стр. 161).

На рис. 63 представлены типичные кривые релаксации напряжения аморфных полимеров. Из рисунка видно, что уменьшение напряжения в образце происходит тем быстрее, чем выше температура. Измеряя напряжение в образце с заданной величиной растяжения, можно рассчитать величину модуля, который называется *модулем релаксации* (или *релаксационным модулем*). Время измерения может быть стандартизовано, например, 10 сек. Тогда измеряемая величина релаксационного модуля обозначается как E_{10} .

Величина деформации, развившаяся за данный отрезок времени, рассчитывается по уравнению Кельвина [уравнение (25)] в предположении, что релаксирующий материал ведет себя как простейшее вязко-упругое тело, и деформация постепенно достигает равновесного значения $\epsilon_{эл, \infty} = \sigma/E$. Уравнение Кельвина при этом приобретает вид:

$$\epsilon_{эл, t} = \epsilon_{эл, \infty} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (38)$$

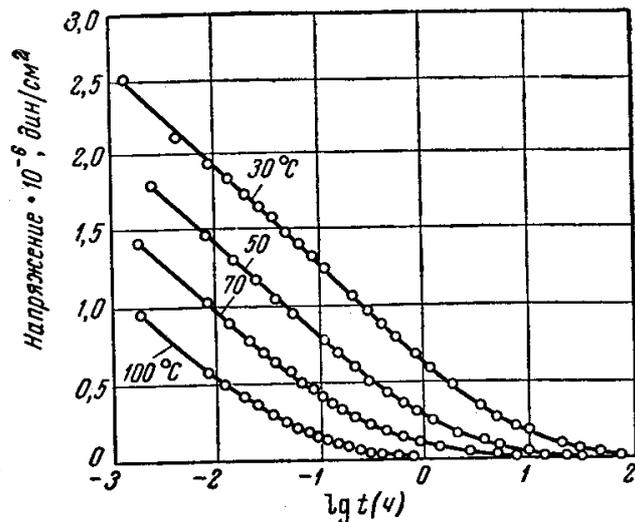


Рис. 63. Кривые релаксации напряжения в упруговязкой области для нефракционированного полиизобутилена (мол. вес. 1 340 000) при 50%-ном растяжении⁶.

где $\epsilon_{эл, \infty}$ — равновесное значение высокоэластической деформации;
 t — время деформации;
 τ — время запаздывания.

Постепенное развитие деформации связано с тем, что под влиянием действующих сил процесс изменения конформаций цепей приобретает определенную направленность и требует времени. Это время (время запаздывания) может быть выражено уравнением (35), причем величина ΔU — это разность энергий активного и исходного состояния для процесса эластической деформации, или энергия активации высокоэластической деформации.

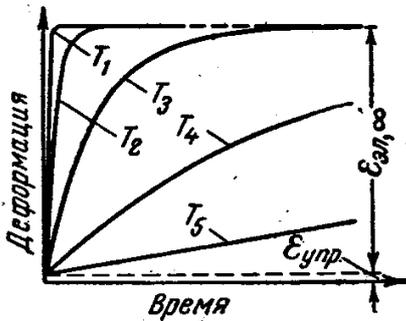


Рис. 64. Зависимость деформации полимеров от времени при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$).

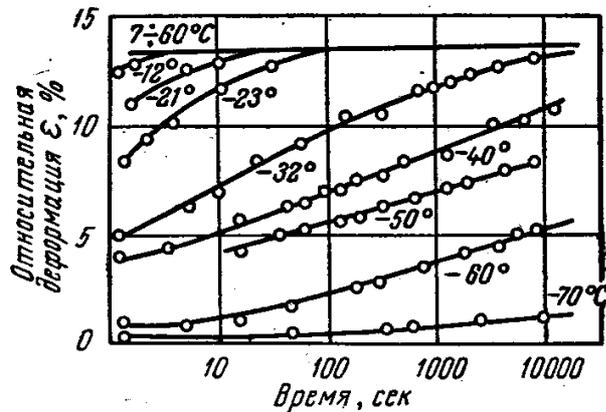


Рис. 65. Зависимость высокоэластической деформации резины от времени. Цифры на кривых — температура в °C.

В общем случае относительная деформация полимера $\epsilon_{общ}$ складывается из упругой деформации $\epsilon_{упр}$ (которая определяется изменением расстояний между атомами в цепи), высокоэластической деформации $\epsilon_{эл, t}$ и деформации течения $\epsilon_{теч}$:

$$\epsilon_{общ} = \epsilon_{упр} + \epsilon_{эл, t} + \epsilon_{теч}$$

При достаточно низких температурах время релаксации цепей становится настолько большим, что деформацией течения можно пренебречь. Тогда

$$\epsilon_{общ} = \epsilon_{упр} + \epsilon_{эл, t} \quad (39)$$

Подставляя в уравнение (39) уравнения (35) и (38), получим:

$$\epsilon_{общ} = \epsilon_{упр} + \epsilon_{эл, \infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}}}} \right) \quad (40)$$

Принимая $\epsilon_{упр}$, τ_0 и ΔU постоянными, можно подсчитать значения $\epsilon_{общ}$ для разных времен и температур. Расчет показывает, что деформация развивается постепенно и достигает равновесного значения тем скорее, чем выше температура (рис. 64). Этот вывод хорошо согласуется с опытными данными, приведенными на рис. 65.

На рис. 65 показана зависимость деформации мягких вулканизатов каучука от времени при различных температурах.⁶ Верхняя прямая соответствует равновесной высокоэластической деформации, которая в диапазоне температур от 7 до 60°С развивается практически мгновенно. С понижением температуры время достижения равновесной деформации увеличивается; при температуре —70° равновесная деформация практически не достигается. Из рис. 65 следует, что в том диапазоне температур, в котором проявляются высокоэластические свойства полимера, равновесное значение эластической деформации почти не зависит от температуры; температура влияет лишь на скорость достижения равновесия.

Такой вывод вытекает из уравнения (36), согласно которому с повышением температуры время релаксации уменьшается, т. е. вследствие увеличения интенсивности теплового движения звеньев их перегруппировки происходят быстрее. Таким образом, изменение температуры должно сказываться на скорости релаксационных процессов.

На основании теоретических кривых можно построить кривые зависимости деформации от температуры для постоянного напряжения, действующего в течение различного времени ($t_1, t_2, t_3 \dots$). Эта зависимость представлена на рис. 66. Из рисунка следует, что при низких температурах величина деформации очень мала и практически не зависит от времени действия силы. При этих температурах время релаксации намного больше времени деформации ($\tau \gg t$); поэтому практически сколь угодно длительный промежуток времени оказывается недостаточным для перегруппировок звеньев. При высоких температурах, наоборот, время релаксации звеньев очень мало ($\tau \ll t$) и высокоэластическая деформация успевает развиться при любом времени воздействия, а потому величина деформации также не зависит от времени действия силы.

Но для всякого полимерного материала существует такой диапазон температур, в котором время релаксации и время деформации соизмеримы по величине. В этой промежуточной области температур наблюдается резкая зависимость деформации от времени воздействия силы. Если время действия силы t больше, чем время релаксации τ , деформация успевает развиться. Если время действия силы t меньше, чем время релаксации τ , высокоэластическая деформация не успевает развиться. Так, при какой-то температуре T_1 и времени воздействия t_1 в материале развивается

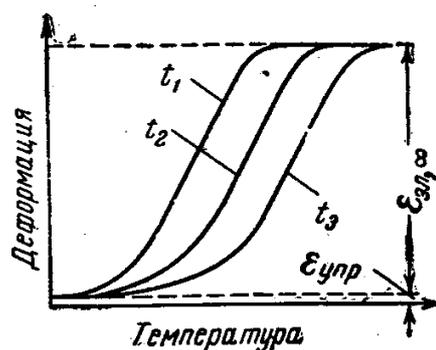


Рис. 66. Зависимость деформации полимеров от температуры для различных времен деформации ($t_1 > t_2 > t_3$).

деформация, близкая по величине к равновесной, а при этой же температуре и времени воздействия $t_3 < t_1$ величина деформации очень мала и материал ведет себя не как высокоэластический, а как упругий, жесткий (см. рис. 66).

Таким образом, представление о высокоэластической деформации как о релаксационном процессе основано на том, что величина деформации зависит от соотношения между временем релаксации и временем деформации.

На рис. 67 показаны теоретические кривые зависимости $\varepsilon = f(T)$ при разных частотах воздействия, а на рис. 68 — экспериментальные кривые, полученные на приборе Александрова и

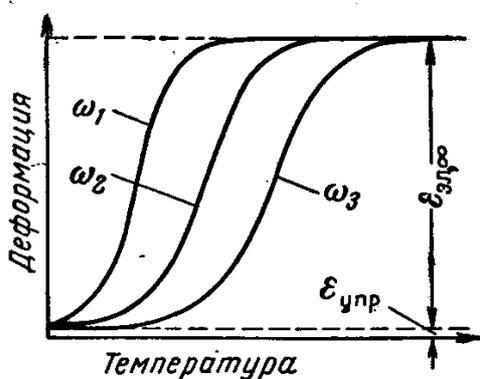


Рис. 67. Зависимость деформации полимеров от температуры при различных частотах воздействия ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$).

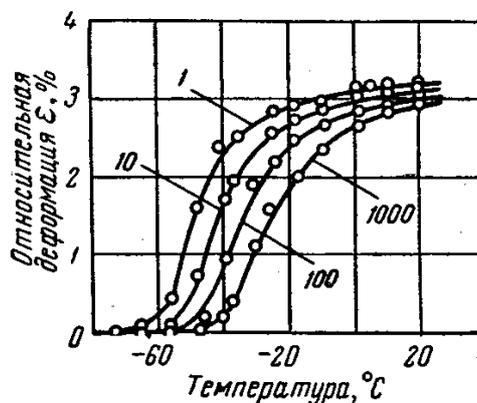


Рис. 68. Зависимость деформации сжатия от температуры для натурального каучука. Цифры на кривых — частота воздействия в Гц.

Гаева⁷. Из этих рисунков следует, что при $T = \text{const}$ при медленном деформировании образца (малые частоты) значение деформаций значительно больше, чем при быстром деформировании. Одну и ту же величину деформации можно получить, изменяя либо частоту, либо температуру. Следовательно, все приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об эквивалентности температуры и времени воздействия.

Из рис. 68 видно, что экспериментальные величины равновесных высокоэластических деформаций при разных частотах воздействия не вполне совпадают. Это объясняется наличием не двух времен релаксации, а широкого набора (или спектра) времен релаксации реального полимера, соответствующих перегруппировкам звеньев и участков цепей, состоящих из различного числа звеньев. Для релаксационных процессов, происходящих в полимерах, характерно одновременное протекание множества процессов с различными скоростями, т. е. с разными временами релаксации.

Представления о спектрах времен релаксации и спектрах времен запаздывания лежат в основе всех современных теоретических расчетов релаксации деформации и релаксации напряжения (глава IX).

Принцип температурно-временной суперпозиции. Метод приведения Ферри⁴

Как следует из предыдущего раздела, для получения сведений о вязко-упругих свойствах полимерных систем необходимо проводить измерения в широком диапазоне шкалы времени, охватывающем много порядков величин. При измерении релаксации напряжения интервалы времени обычно варьируют от 10 до 10^6 сек (~ 10 суток). (В работах А. П. Александрова и Ю. С. Лазуркина время изменяли на четыре десятичных порядка.) Но и такие интервалы времени не перекрывают всего набора релаксационных свойств. Поэтому очень важно было найти метод экстраполяции, который позволял бы переходить от одних времен воздействия к другим. Впервые такое экстраполяционное уравнение было получено А. П. Александровым и Ю. С. Лазуркиным на основании принципа эквивалентности температуры и времени:

$$\lg t_0 - \lg t = \beta \left(\frac{10^3}{T_0} - \frac{10^3}{T} \right) \quad (41)$$

где t_0 и t — времена воздействия силы;

T_0 и T — температуры, при которых величина деформации уменьшается при охлаждении в два раза;

β — постоянная.

Закон эквивалентности, впоследствии подтвержденный большим экспериментальным материалом в работах Лидермана, Тобольского, Ферри и др., получил название *принципа температурно-временной суперпозиции*.

Анализируя данные П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинского и Г. И. Гуревича (рис. 66), Лидерман показал, что кривые деформации могут быть совмещены, если их двигать вдоль оси логарифма времени. Это означает, что действие температуры на релаксационные свойства эквивалентно умножению (или делению) временной шкалы на определенный для каждой температуры коэффициент. Такое совмещение кривых возможно для любых релаксационных процессов в области линейной вязкоупругости (стр. 160).

Принцип температурно-временной суперпозиции широко использовал Тобольский, который получал экспериментальные данные при разных температурах и практически удобных временах. Переход к одной температуре сравнения (приведения) и широкому набору времен основан на том, что с повышением температуры время эксперимента сокращается, т. е. действует принцип эквивалентности влияния времени и температуры.

Ферри и сотр. показали, что температурная зависимость всех механических и электрических свойств аморфных полимеров выше их температур стеклования может быть описана одной эмпирической функцией a_T , которая представляет собой отношение значений времен релаксации при температуре T и некоторой температуре T_0

$$a_T = \frac{\tau_T}{\tau_{T_0}} \quad (42)$$

Величина a_T прежде всего отражает температурную зависимость коэффициента трения сегментов цепи, от которого зависит скорость перестройки конформаций.

В методе приведения Ферри очень важным является выбор температуры приведения, или температуры отсчета T_0 . Эта температура должна быть, по возможности, одинаковой для различных систем. Очень удобной была бы комнатная температура. Однако в этом случае все кривые пересекаются при $T=T_0$, но сильно различаются по своему характеру.

Оказалось, что для каждой системы можно выбрать свою температуру отсчета T_s и выразить a_T как функцию разности $T-T_s$, так что для многих полимеров, а также для их растворов, эта функция является тождественной.

Самой лучшей температурой отсчета была бы температура стеклования каждого полимера, но это связано с рядом затруднений, поскольку на ее положение влияют малые количества оставшихся растворителей, термическая предыстория и т. д. Кроме того, измерения вязкости и других механических свойств очень сложно проводить вблизи T_c , и данные для этой области температур практически отсутствуют. Поэтому Вильямсом в качестве температуры сравнения была предложена температура, лежащая на $50 \pm 4^\circ$ выше T_c любого полимера.

Таблица 10

Температуры приведения T_s для различных полимеров

Полимер	$T_s, ^\circ\text{K}$	$T_s - T_c$
Полиизобутилен	243	41
Полистирол	408—418	35—45
Поливинилацетат	349—351	44—46
Полиметилметакрилат	341—435	53—57
Поливинилхлорид	393—396	46—49
Натуральный каучук (невулканизованный)	247—251	47—51

При этом

$$a_T = \frac{\eta T_s \rho_s}{\eta_s T \rho} \quad (43)$$

где η и ρ — коэффициенты вязкости и плотности полимера при температуре T ; η_s и ρ_s — эти же величины при температуре приведения T_s .

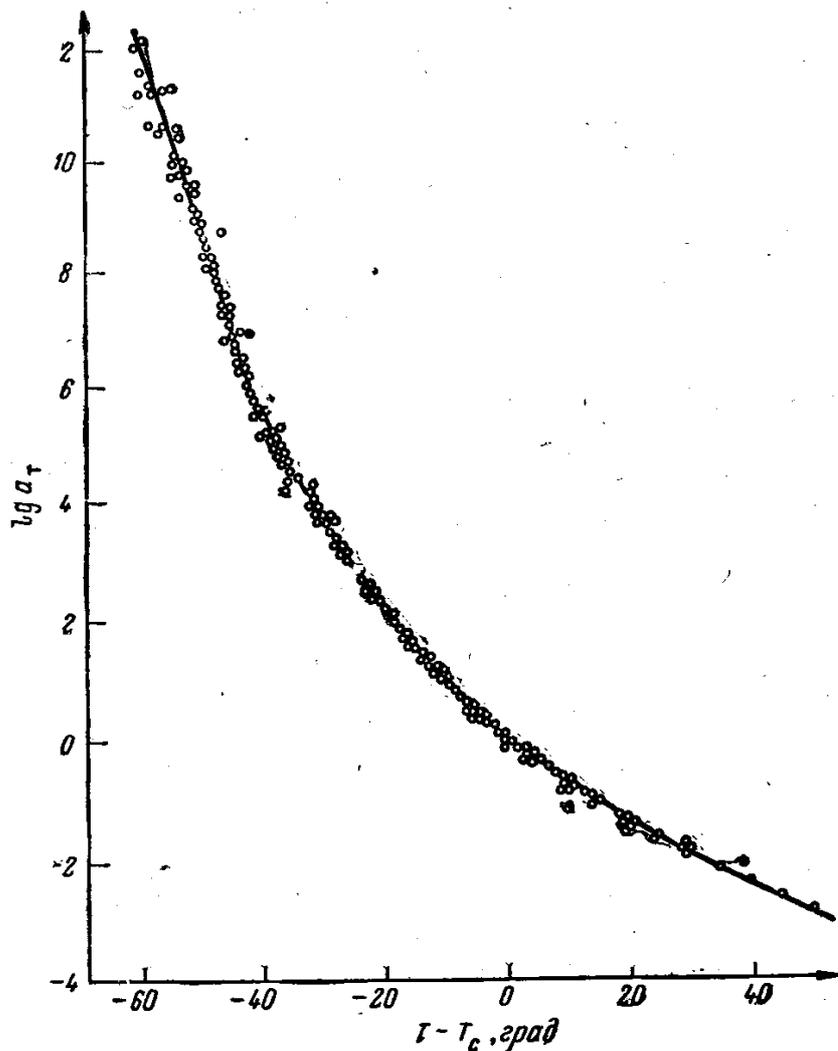


Рис. 69. Зависимость $\lg a_T$ от $T - T_c$ для различных полимерных систем.

В табл. 10 указаны температуры приведения для некоторых полимеров.

Если для полиизобутилена выбрать температуру отсчета $T_s = 243^\circ \text{K}$, то для остальных полимеров график температурной зависимости $\lg a_T$ можно найти путем смещения кривых в направлениях x и y (с помощью прозрачной бумаги) до совпадения их с кривой полиизобутилена. В результате таких совмещений для

всех полимеров получается единая кривая, представленная на рис. 69, которая может быть выражена уравнением:

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)} \quad (44)$$

где C_1 и C_2 — эмпирические константы.

Это уравнение справедливо и для отношения вязкостей полимера при температуре T и температуре отсчета T_s .

Если в качестве температуры отсчета принять T_c полимера, то можно рассчитать значения констант C_1 и C_2 . В этом случае уравнение (44) принимает вид:

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_c)} = -\frac{17,44(T - T_c)}{51,6 + T - T_c} \quad (45)$$

Уравнение (45) называется уравнением Вильямса, Лэндела и Ферри или сокращенно уравнением ВЛФ.

Ползучесть полимерных материалов

Деформация реального линейного каучукоподобного полимера обычно является наложением или суперпозицией эластической деформации и необратимой деформации течения, причем и та и другая развиваются во времени. Явление постепенного развития деформации получило название *ползучести*. По общей величине деформации ползучести нельзя сказать, что явилось причиной ее развития, но при определенных условиях общую деформацию можно расчленить на обратимую и необратимую части. Это обычно проводят двумя способами.

Первый, наиболее правильный способ заключается в том, что после снятия нагрузки деформированному образцу дают возможность полностью отрелаксировать в условиях, обеспечивающих наибольшую скорость релаксации, например при повышенных температурах. При этом происшедшие в образце обратимые изменения снимаются и, следовательно, остаточная деформация является результатом только процесса течения. Например, при деформации растяжения образца полиизобутилена при 15°C в течение 46 суток общее относительное удлинение составляет 1000%. После релаксации деформированного образца остаточное относительное удлинение равно 500%. Это значит, что образец полиизобутилена при комнатной температуре только в результате процесса течения деформируется в пять раз. Таким образом, линейные полимеры в высокоэластическом состоянии способны к большим необратимым деформациям. Доказательством разделения деформации течения и высокоэластической деформации может служить приведение структуры материала к исходной (цепи должны принять исходные конформации). Если структура материала в исходном состоянии

и после релаксации одинакова, а форма образца различна, то наблюдаемая остаточная деформация действительно необратима¹.

Следует отметить, что для ускорения релаксации нагревать можно только те полимеры, которые при этом не подвергаются никаким химическим превращениям (ни деструкции, ни структурированию).

Второй путь расчленения необратимой и обратимой деформации связан с измерением деформации полимера во времени.

Зависимость общей относительной деформации линейного полимера от времени при постоянном напряжении σ_T выражается

кривой ползучести, представленной на рис. 70.

На этой кривой участок $OABD$ соответствует изменению относительной деформации при нагружении, а участок DCE — при разгрузке.

Из рисунка видно, что после приложения напряжения деформация развивается мгновенно до величины OA , затем развитие деформации во времени выражается выпуклой (по отношению к оси ординат) кривой AB , переходящей в прямую BD .

Участок OA соответствует небольшой по величине деформации ϵ_0 , которая формально подчиняется закону Гука и называется *условно-упругой деформацией*.

Участок AB характеризует одновременно развивающиеся во времени высокоэластическую деформацию и деформацию течения.

Если за отрезок времени t_1 произошло полное развитие высокоэластической деформации, то дальнейший процесс деформации (прямая BD) связан только с процессом установившегося течения (глава IX).

Поэтому тангенс угла наклона прямой BD характеризует изменение относительной деформации течения во времени $\frac{d\gamma}{dt}$.

Если продолжить прямую BD до пересечения с осью ординат, из треугольника $A'D'D$ можно найти величину относительной деформации течения

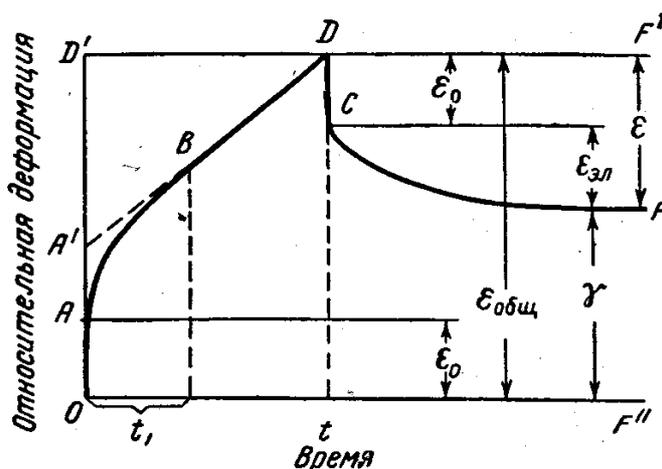


Рис. 70. Зависимость относительной деформации от времени.

Участок OA соответствует небольшой по величине деформации ϵ_0 , которая формально подчиняется закону Гука и называется *условно-упругой деформацией*.

Участок AB характеризует одновременно развивающиеся во времени высокоэластическую деформацию и деформацию течения.

Если за отрезок времени t_1 произошло полное развитие высокоэластической деформации, то дальнейший процесс деформации (прямая BD) связан только с процессом установившегося течения (глава IX).

Поэтому тангенс угла наклона прямой BD характеризует изменение относительной деформации течения во времени $\frac{d\gamma}{dt}$.

Если продолжить прямую BD до пересечения с осью ординат, из треугольника $A'D'D$ можно найти величину относительной деформации течения

$\frac{d\gamma}{dt}$. Если продолжить прямую BD до пересечения с осью ординат, из треугольника $A'D'D$ можно найти величину относительной деформации течения

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau\gamma}{t} = \frac{A'D'}{D'D}$$

откуда

$$A'D' = \tau\gamma$$

Таким образом, отрезок OA соответствует условно-упругой деформации $A'D'$ — деформации течения и AA' — высокоэластической

деформации. Деформация OA' — обратимая, деформация $A'D'$ — необратимая.

Все изложенное справедливо только в том случае, если к моменту времени t_1 высокоэластическая деформация действительно достигла равновесного значения. В противном случае релаксирующую эластическую деформацию можно ошибочно принять за деформацию течения. Чтобы не совершить такой ошибки, необходимо проанализировать кривую разгрузки.

Отрезок DC , равный по величине отрезку OA , соответствует мгновенному обратимому восстановлению длины образца. Дальнейшее изменение длины происходит во времени постепенно, что соответствует высокоэластической деформации. Наконец, изменение длины образца прекращается. Отрезок FF'' соответствует остаточной деформации, вызванной процессом течения. Поскольку отрезки FF'' и $A'D'$ равны, отрезок $A'D'$ также соответствует деформации течения. Подставляя в уравнение (13) тангенс угла наклона прямой BD , можно рассчитать коэффициент вязкости:

$$\eta_{сд} = \frac{\sigma_T}{d\gamma/dt} \quad (46)$$

Кроме того, по кривой, представленной на рис. 70, можно найти модуль эластичности и условно-упругий модуль.

Условно-упругий модуль E_1 определяется по уравнению:

$$E_1 = \frac{\sigma_T}{\varepsilon_0} \quad (47)$$

где величина ε_0 соответствует участку OA . Модуль эластичности E_2 определяется по уравнению

$$E_2 = \frac{\sigma_T}{\varepsilon_{эл}} \quad (48)$$

где величина $\varepsilon_{эл}$ соответствует участку AA' .

Связь высокоэластической деформации со строением полимеров

Для проявления высокоэластической деформации необходимы два условия: 1) наличие цепных молекул достаточно большой гибкости; 2) высокая скорость изменения их формы.

Поэтому для характеристики эластичности полимерных материалов необходимо знать термодинамическую гибкость макромолекул (определяющую наибольшую возможную деформацию) и скорость развития деформации.

Такие неполярные полимеры, как полиизопрен, полибутадиен, полиизобутилен, обладают большой термодинамической гибкостью

цепи, и скорость развития деформации у них достаточно велика. Поэтому при обычной температуре у этих полимеров хорошо выражены высокоэластические свойства. К этой группе полимеров относятся также полихлоропрен и бутадиен-нитрильные каучуки, так как полярные группы в цепях этих полимеров расположены довольно редко.

У сильнополярных полимеров деформация развивается значительно медленнее, чем у неполярных, поэтому при комнатных температурах высокоэластическая деформация у них не проявляется (они находятся в стеклообразном состоянии). При нагревании выше T_g сильнополярные полимеры переходят в высокоэластическое состояние, но вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия релаксационные процессы в них очень замедлены. Это означает, что время, необходимое для полного восстановления образца, очень велико. Замедленность релаксационных процессов наблюдается также в тех случаях, когда в цепях полимеров имеются замещающие группы больших размеров (полистирол, бутадиен-стирольный каучук). Это следует учитывать при практическом применении полимеров, особенно если изделия из них эксплуатируются в условиях динамической нагрузки при больших частотах.

Образование редкой пространственной сетки (вулканизация) не мешает проявлению высокоэластических свойств, но предотвращает процессы течения.

По мере увеличения частоты сетки равновесная высокоэластическая деформация уменьшается. Образование большого числа поперечных связей приводит к получению твердого материала, не способного к высокоэластической деформации (эбонит).

Несомненно, что высокоэластическая деформация зависит от способности макромолекул изгибаться, но, как было показано, даже в эластическом состоянии макромолекулы уложены в более или менее упорядоченные образования, следовательно, деформационные свойства полимера определяются не только поведением отдельных макромолекул, но и свойствами надмолекулярных образований. Пачки, состоящие из достаточно гибких цепей, сами могут изгибаться и деформироваться.

Практическое значение релаксационных процессов

Релаксационные процессы имеют большое практическое значение, так как в условиях эксплуатации многие полимерные материалы претерпевают мгновенную деформацию (ударные нагрузки) или многократные деформации очень большой частоты. При этом равновесная эластическая деформация не успевает развиваться и материал находится в неравновесном состоянии. Результаты статических испытаний, полученные на обычных динамометрах, не

отражают в этих случаях эксплуатационных свойств изделий. Такие материалы должны испытываться в условиях, близких к эксплуатационным, т. е. при больших частотах воздействия.

Релаксационные процессы составляют сущность так называемых *гистерезисных* явлений, которые проявляются в несовпадении деформационных кривых [кривые зависимости $\epsilon = f(\sigma)$], полученных при постепенном увеличении напряжения и при постепенном его уменьшении. Такие кривые представлены на рис. 71, из которого видно, что при одних и тех же значениях напряжения величина деформации при возрастании напряжения всегда меньше,

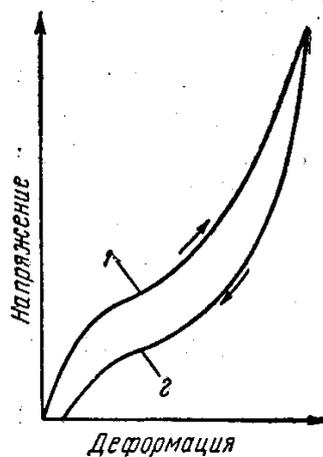


Рис. 71. Петля гистерезиса:

1 — нагрузка;
2 — разгрузка.

чем при его убывании; между кривыми 1 и 2 образуется петля, которая называется *гистерезисной петлей*. После полной разгрузки образец не возвращается к своей первоначальной длине, т. е. в нем остается остаточная деформация, которую первоначально связывали с процессами течения. Однако наличие гистерезисной петли не обязательно связано с процессами течения, или с необратимым перемещением цепей. Часто это является следствием релаксационного характера развивающейся высокоэластической деформации.

На практике обычно цикл проводится настолько быстро, что в материале не успевает развиваться равновесная деформация, которая по величине должна быть больше фактически измеренной. Поэтому кривая равновесной деформации должна лежать правее кривой 1.

При разгрузке также протекают релаксационные процессы: образцы восстанавливают свои размеры во времени. Очевидно, равновесные значения деформаций в этом случае должны быть меньше фактически измеренных, т. е. кривая равновесной деформации при разгрузке должна лежать левее кривой 2. Если нагружение и разгрузку проводить достаточно медленно, чтобы материал успевал *релаксировать*, то кривые 1 и 2 сольются и гистерезисной петли не образуется.

Из изложенного следует, что к гистерезисным явлениям нужно относиться с большой осторожностью и не связывать величину остаточной деформации, измеренной через произвольный промежуток времени после снятия нагрузки, с процессами течения.

Гистерезисные явления особенно часто наблюдаются при эксплуатации резиновых изделий при пониженных температурах (но выше T_c), когда время релаксации велико и процессы восстановления размеров изделия после снятия напряжения протекают очень медленно.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. «Химия», 1967.
2. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Издательство, 1952.
3. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Издательство, 1953.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Издательство, 1963.
5. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд. «Химия», 1964.
6. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, Сер. физ. 6, 329 (1937).
7. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1250 (1939).
8. Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1261 (1939).

**ПЕРЕХОД ПОЛИМЕРОВ ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО
В СТЕКЛООБРАЗНОЕ И ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ
СОСТОЯНИЕ**

Полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, обладает достаточно большой подвижностью звеньев, что обуславливает конформационные превращения его цепей. При быстром охлаждении полимера вследствие резкого возрастания времени релаксации звеньев изменение конформации цепей и кристаллизация полимера затрудняются. В некоторой температурной области полимер отвердевает без образования кристаллической решетки — *застекловывается*. Стекловаться могут кристаллизующиеся и некристаллизующиеся полимеры, которые при охлаждении из высокоэластического состояния переходят в стеклообразное, а при нагревании — в вязкотекучее (стр. 131).

Эти переходы характеризуются температурами стеклования и текучести. Ниже рассматриваются методы определения этих температур и механизм процесса стеклования.

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ
ПОЛИМЕРОВ**

Процесс стеклования полимера, т. е. переход его из высокоэластического в стеклообразное состояние, сопровождается постепенным изменением его физических свойств (объема, плотности, диэлектрических и механических свойств и др.). Изучая изменение этих свойств в зависимости от температуры, можно определить температуру стеклования полимера. Наибольшее распространение получили методы исследования следующих свойств:

- 1) удельного объема (дилатометрический метод);
- 2) теплоемкости;
- 3) модуля упругости;
- 4) деформации.

**Измерение удельного объема
(дилатометрический метод)**

Типичная кривая зависимости удельного объема аморфного полимера от температуры представлена на рис. 72. Отрезок *ОБ* соответствует высокоэластическому состоянию полимера, для которого коэффициент объемного расширения примерно такой же, как и для низкомолекулярной жидкости. Отрезок *АО* соответст-

вует стеклообразному состоянию, для которого коэффициент объемного расширения меньше, чем для высокоэластического состояния (стр. 147). Поэтому угол наклона прямой AO к оси температур меньше, чем угол наклона прямой OB . Переход от значений коэффициентов объемного расширения, характерных для эластического состояния, к коэффициентам, характерным для твердого тела, происходит не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур. Средняя температура этой области принимается за температуру стеклования данного полимера.

При определении зависимости удельного объема полимера от температуры наблюдается очень интересное явление: так же как у низкомолекулярных веществ, температура стеклования полимера зависит от скорости его охлаждения^{3,4}. Чем медленнее охлаждается полимер, тем ниже температура стеклования. Это явление связано с тем, что не при любой температуре за время опыта устанавливается равновесная структура вещества.

Для низкомолекулярных жидкостей при достаточно высоких температурах время релаксации очень мало и составляет $\sim 10^{-10}$ сек. Поэтому при изменении температуры структура жидкости изменяется практически мгновенно, и удельный объем, измеренный при каждой температуре, является равновесным.

При охлаждении вещества время релаксации увеличивается очень быстро, перегруппировки молекул сильно замедляются и для установления равновесной структуры требуется значительно больше времени. При понижении температуры и кратковременном пребывании вещества в новых температурных условиях его структура и объем оказываются неравновесными, они сохраняют способность изменяться во времени. Достижение равновесной величины удельного объема во времени называется *релаксацией объема*.

Аналогичная картина наблюдается при стекловании полимеров. Остатки мономера в цепи полимера соединены химическими связями, поэтому общая подвижность системы значительно меньше, чем у низкомолекулярных жидкостей. Однако, вследствие теплого движения звеньев, в высокоэластическом состоянии время релаксации составляет от 10^{-1} до 10^{-6} сек, т. е. относительно мало. Поэтому у эластичных полимеров при применяемых обычно скоростях охлаждения успевает установиться равновесная структура. Следовательно, прямая OB отвечает равновесному состоянию.

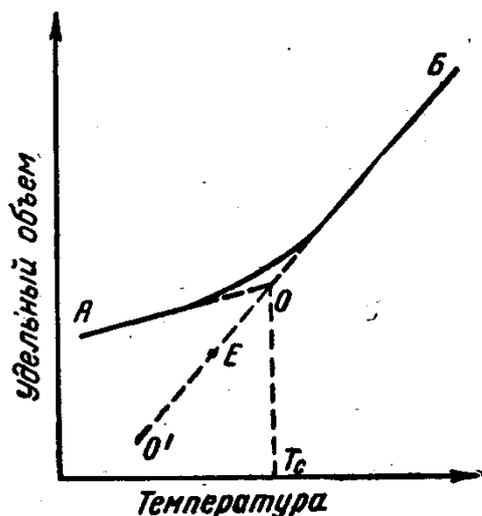


Рис. 72. Зависимость удельного объема полимера от температуры.

При понижении температуры интенсивность теплового движения звеньев уменьшается, а время релаксации увеличивается с температурой по экспоненциальному закону [см. уравнение (2), стр. 167], и равновесная структура не успевает установиться. Следовательно, отрезок AO соответствует неравновесным значениям объемов.

Если бы можно было охлаждать материал так, чтобы при каждой температуре достигалось равновесие, зависимость $v=f(T)$ выражалась бы прямой $O'B$. Из рисунка видно, что измеренные значения удельных объемов (прямая AO) всегда выше равновесных и отличаются от них тем больше, чем ниже температура.

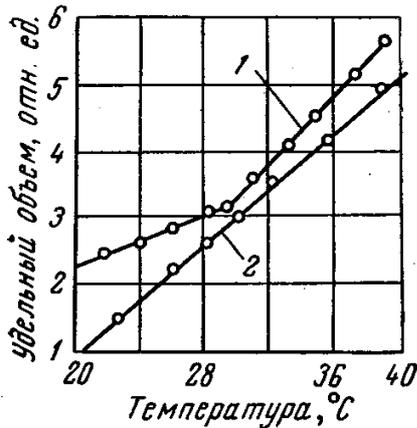


Рис. 73. Зависимость удельного объема селена от температуры:

1 — быстрое охлаждение; 2 — медленное охлаждение.

Для достижения равновесного состояния материал необходимо длительно выдерживать при данной температуре, т. е. *отжигать**. Чем ниже температура, тем больше время отжига.

Влияние отжига на релаксацию объема было изучено на примере низкомолекулярных стекол⁵. Так, образец селена при быстром охлаждении от 35 до 30°С не успевает изменить свою структуру, и измеренное значение объема больше равновесного. При отжиге этого образца в течение 3—4 ч при 30°С наблюдается постепенное уменьшение удельного объема до его равновесного значения. Время, необходимое для достижения равновесных объемов, с повышением температуры уменьшается.

Если селен последовательно отжигать при температуре, изменяющейся ступенчато, т. е. охлаждать очень медленно, то зависимость его удельного объема от температуры выражается прямой линией без перелома (рис. 73). Аналогичное явление наблюдается при отжиге силикатных стекол³.

При достаточно медленном охлаждении полимера можно получить его в равновесном состоянии при температуре ниже температуры стеклования (точка E на рис. 72). Необходимое для этого время тем больше, чем ниже температура. Так, по данным работы⁵ для установления равновесной структуры высокомолекулярного полистирола при 60°С требуется 3 ч (по данным работы⁶ — 17 ч, что более правдоподобно). При более низких темпе-

* *Отжиг* — это длительная выдержка материала при определенной температуре (в противоположность *закалке* — очень быстрому охлаждению).

ратурах это время значительно больше; это можно показать простым расчетом.

Если в уравнение (35) [глава VII] подставить значение $\Delta U = 60\,000$ ккал/моль (энергия активации высокоэластической деформации) и принять, что время релаксации при 60°C равно 17 ч, то время релаксации при 20°C равно

$$\lg(17 \cdot 3600) - \lg \tau_2 = \frac{60\,000}{2,303 \cdot 2} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{293} \right)$$

Откуда

$$\lg \tau_2 = 10,358 \quad \text{и} \quad \tau_2 = 10^{10} \text{ сек} \approx 10^6 \text{ ч} \approx 100 \text{ лет}$$

Следовательно, при 20°C время релаксации составляет ~ 100 лет. Поэтому при температурах много ниже температуры стеклования никакой, даже самый медленный, отжиг практически не может привести полимер в равновесное состояние. Но чем длительнее отжиг, тем больше полимер приближается к этому состоянию.

Таким образом, из всего сказанного следует, что *чем медленнее проводится охлаждение, тем ниже температура стеклования*. Однако для заметного изменения T_g требуется очень большое время охлаждения. Так, например, при изменении скорости охлаждения на один порядок температура стеклования изменяется всего на несколько градусов. Поэтому числовые значения T_g , определенные различными исследователями dilatометрическим методом при обычных скоростях охлаждения, как правило, очень близки.

Измерение теплоемкости

Теплоемкость тела зависит от числа внутренних степеней свободы, т. е. от возможных видов движения молекул. Вещество в жидком состоянии имеет больше степеней свободы, чем в твердом (степени свободы поступательного и вращательного движения у твердых тел отсутствуют). Поэтому при нагревании жидкости поглощаемое тепло расходуется на большее число степеней свободы, т. е. теплоемкость вещества в жидком состоянии всегда больше, чем в твердом.

При охлаждении теплоемкость вещества уменьшается. Если охлаждение сопровождается кристаллизацией, то при температуре кристаллизации теплоемкость изменяется скачкообразно.

Процесс стеклования характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой (рис. 74).

Иногда при стекловании аморфных полимеров наблюдается изменение теплоемкости с температурой, описываемое кривыми с максимумом (рис. 75).

Такой характер зависимости теплоемкости от температуры типичен для фазовых переходов второго рода (стр. 128), но в этих

случаях положение максимума кривой (по оси температур) не зависит от скорости нагревания. При стекловании же полимеров (например, поливинилацетата, полиметилметакрилата и др.) высота и положение максимумов кривых $c_p = f(T)$ очень сильно зависят от скорости нагревания⁷. Из рис. 75 видно, что чем больше скорость нагревания образца, тем больше высота пика. При медленном нагревании максимумы полностью исчезают. Это означает, что наблюдаемый характер зависимости теплоемкости полимера от температуры является результатом релаксационных процессов, происходящих в полимере. Рассмотрим это явление более подробно.

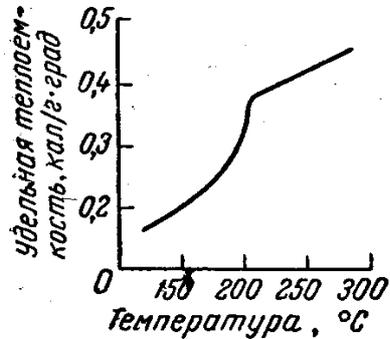


Рис. 74. Зависимость удельной теплоемкости от температуры для полиизобутилена.

При нагревании тела поглощаемое тепло затрачивается на перегруппировку молекул. Если время, необходимое для этих перегруппировок (время релаксации τ), меньше времени, в течение которого к телу подводится тепло, молекулы образца успевают

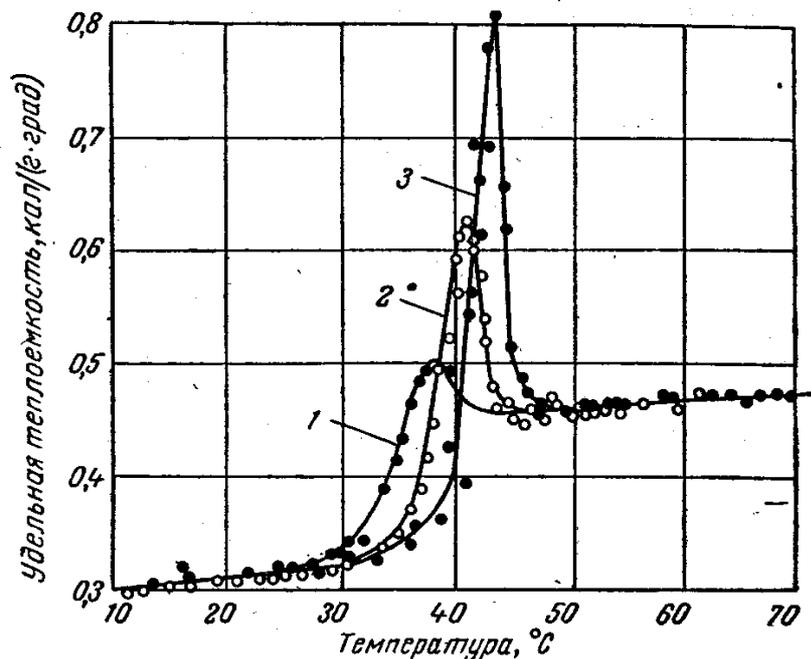


Рис. 75. Зависимость удельной теплоемкости поливинилацетата от температуры при различных скоростях нагрева:

1—скорость нагрева 0,1 град/мин; 2—0,4 град/мин; 3—1,5 град/мин.

перегруппироваться, и теплоемкость изменяется с температурой постепенно (см. рис. 75). При быстром подводе тепла молекулы не успевают перегруппироваться и теплоемкость не изменяется.

С повышением температуры время релаксации уменьшается, и при некоторой температуре τ становится меньше времени, в течение которого подводится тепло; перестройка происходит в очень короткий промежуток времени, что соответствует резкому увеличению теплоемкости.

При дальнейшем нагревании подводимое тепло расходуется на перегруппировки молекул, соответствующие данной температуре, и теплоемкость понижается до равновесного значения — на кривой появляется максимум. Чем быстрее нагревать полимер, тем выше температура, при которой мгновенно происходят перегруппировки звеньев, и тем больше высота максимума кривой. С уменьшением скорости подвода тепла высота максимумов понижается. При достаточно медленном нагревании на кривых зависимости c_p от T максимумов не наблюдается.

Максимумы на кривых $c_p = f(T)$ соответствуют малым временам релаксации, т. е. переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Средняя температура области резкого изменения теплоемкости может быть принята за температуру стеклования полимера.

Измерение модуля упругости⁸

В высокоэластическом состоянии величина модуля эластичности полимера очень мала (стр. 163). Стеклообразное состояние характеризуется большими значениями модуля упругости.

Переход полимеров из высокоэластического состояния в стеклообразное сопровождается изменением величины модуля на несколько порядков (рис. 76). Средняя температура этой области и есть температура стеклования.

Форма кривых температурной зависимости модуля для аморфных полимеров примерно одинакова и их можно совмещать горизонтальным сдвигом вдоль оси температур до совпадения T_c .⁸

Измерение величины деформации⁹

Для высокоэластического состояния характерны большие деформации при малых напряжениях. Величина равновесной высокоэластической деформации не зависит от температуры (стр. 171); однако при низких температурах высокоэластическая деформация,

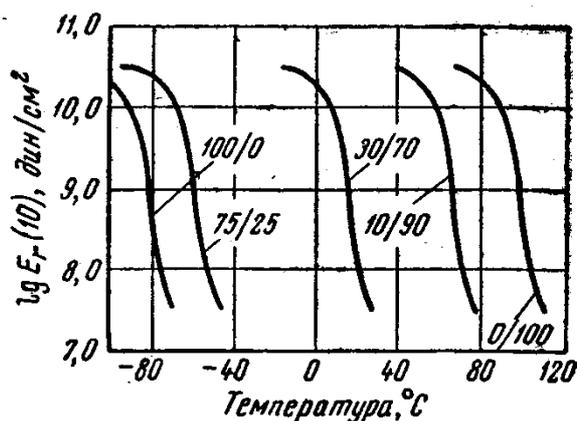


Рис. 76. Температурная зависимость релаксационного модуля для бутадиен-стирольных сополимеров. Цифры на кривых — соотношение бутадиена и стирола.

вследствие ее релаксационного характера, не успевает развиваться. Поэтому величина деформации $\epsilon_{эл, t}$ с понижением температуры уменьшается, и при некоторой температуре небольшие напряжения могут вызвать только небольшие упругие деформации (см. рис. 67). Температура, при которой величина деформации становится равной упругой деформации, т. е. та температура, при которой материал полностью теряет свои эластические свойства, соответствует температуре стеклования полимера.

Следует указать, что эта температура в сильной степени зависит от частоты деформации. Чем больше частота воздействия, или скорость деформации, тем выше температура стеклования. Отсюда вытекает очень важный практический вывод: один и тот же материал при малых частотах деформации (большие времена воздействия) может проявлять высокоэластические свойства, а при больших частотах — вести себя как стеклообразный. Это обстоятельство следует учитывать при эксплуатации изделий из полимерных материалов (например, резиновых изделий), которые подвергаются динамической или ударной нагрузке при низких температурах. Испытания, проводимые в статических условиях, могут поэтому не отвечать условиям эксплуатации изделий.

В заводской практике морозостойкость резин очень часто характеризуют так называемым *коэффициентом морозостойкости*, или *морозоустойчивости*, равным соотношению величин деформации при некоторой пониженной температуре и комнатной, например:

$$K = \frac{\epsilon_{-40^{\circ}\text{C}}}{\epsilon_{+20^{\circ}\text{C}}}$$

Измерения проводят при медленном растяжении.

Полученные значения коэффициентов морозостойкости не могут характеризовать поведение резин, работающих в условиях ударных нагрузок или при периодической деформации. В таких случаях рекомендуется определять T_c полимера при разных частотах действия деформирующей силы.

На практике не всегда важно знать температуру, при которой материал полностью теряет высокоэластические свойства, т. е. температуру стеклования, так как в ряде случаев потеря эластических свойств хотя бы наполовину уже делает изделие непригодным. Поэтому можно определять температуру, при которой величина деформации уменьшается вдвое по сравнению с первоначальной, — так называемую *температуру половинной деформации*.

Согласно уравнению (42) главы VII, при увеличении частоты в 10 раз температура половинной деформации повышается примерно на $5\text{--}7^{\circ}\text{C}$ при медленной деформации и на $7\text{--}9^{\circ}\text{C}$ — при быстрой. Поэтому при переходе к очень большим частотам воздействия температуры половинной деформации (а также T_c) могут на десятки градусов превышать значения, определенные при статических режимах.

СТРУКТУРНОЕ И МЕХАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛОВАНИЕ¹⁰

Из изложенного выше следует, что температуру стеклования можно определять по изменению различных физических свойств полимера в зависимости от температуры. При этом, принимая во внимание релаксационный характер процесса стеклования, необходимо учитывать временной фактор (скорость нагревания или охлаждения, время действия силы и т. д.). При достаточно медленном охлаждении или достаточно большом времени воздействия силы значения температур стеклования для одного и того же полимера, полученные разными методами, обычно совпадают. Так, излом на кривых изменения удельного объема с температурой происходит в той же области температур, что и резкое увеличение модуля. Это свидетельствует о сходстве характера молекулярных перегруппировок, происходящих при охлаждении и при высокоэластических деформациях. Однако при этом наблюдается и некоторое различие, в связи с чем возникли понятия структурного и механического стеклования.

Структурное, или истинное, стеклование — это процесс образования неравновесных структур полимера при его охлаждении ниже определенной температуры (T_c).

Механическое стеклование связано с поведением материала в механическом поле различной частоты при одной и той же температуре. Так, увеличение частоты воздействия силы с 0,1 до 1000 колебаний в минуту вызывает смещение температуры стеклования на 30—40° С.

Можно представить себе такую частоту действия силы (например, ультразвуковая частота), при которой даже в области комнатных температур в каучуке или резине не будут успевать происходить молекулярные перегруппировки. В этих условиях материал, эластичный при медленных воздействиях, обнаруживает свойства, соответствующие твердому, стеклообразному состоянию. Такое явление, происходящее при температурах, превышающих температуру стеклования на десятки градусов, получило название механического стеклования. При механическом стекловании структура материала остается равновесной.

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ

В главе VI было показано, что стеклование не является фазовым переходом, так как этот процесс не сопровождается фазовым превращением. Стекло — это неравновесная переохлажденная жидкость, и его структура в значительной степени определяется структурой жидкого расплава, замороженного быстрым охлаждением. Применительно к низкомолекулярным стеклам это всегда было очевидным, однако стеклование полимеров в течение долгого

времени отождествляли с фазовым переходом второго рода. Впервые на неправильность такой трактовки указали В. А. Каргин¹¹ и П. П. Кобеко³. Так, В. А. Каргин писал:

«Применение термина *фазовый переход* к явлениям стеклования основано на чисто формальных аналогиях и лишено физического смысла. Подобная небрежность в терминологии может привести к искажению физического понятия фазы и грубым ошибкам».

Впоследствии и другие исследователи указывали на ошибочность такой аналогии. Флори писал, что стеклообразное состояние полимера — это состояние «замороженного беспорядка».

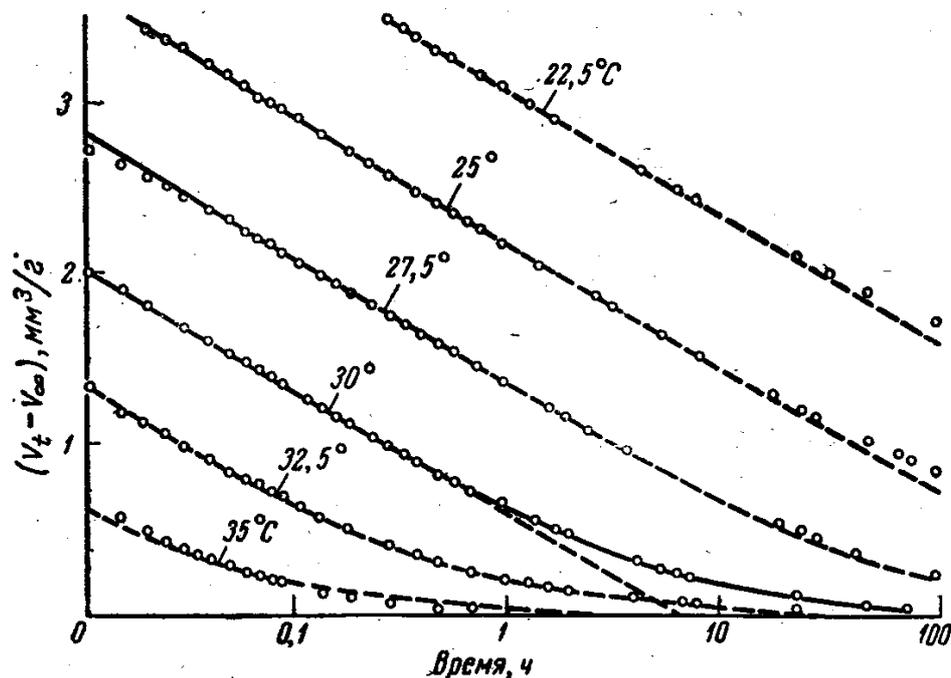


Рис. 77. Зависимость разности объемов для поливинилацетата от времени.

Однако беспорядок этот весьма относителен, так как даже у аморфных полимеров имеются организованные надмолекулярные структуры (главы V и VI).

При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние характер надмолекулярных структур может изменяться, но фазовое состояние остается тем же, и тепловой эффект перехода отсутствует.

Стеклообразный полимер отличается от эластического не фазовым состоянием, а подвижностью макромолекул и надмолекулярных структур, а следовательно, временами релаксации, которые для полимеров в стеклообразном состоянии очень велики.

Стеклование — это типичный релаксационный процесс и, как было показано, значение самой температуры стеклования зависит от времени охлаждения, частоты механического поля и т. д.

Подробно релаксационный характер процесса стеклования полимеров был изучен Ковачем¹². На рис. 77 приведены полученные им зависимости разности между объемом полимера V_t и равновесным объемом при этой же температуре V_∞ от времени. Из рисунка видно, что с повышением температуры полимер быстрее приближается к равновесному состоянию. Сдвигая кривые по оси времени, их можно совместить. Это означает эквивалентность влияния температуры и времени на достижение равновесия, что является важным признаком релаксационного процесса (глава VII). Релаксационный характер процесса стеклования связан с медленностью перегруппировок цепей и надмолекулярных структур вблизи T_c .

М. В. Волькенштейн и сотр.¹³ показали кооперативный характер процессов, происходящих при стекловании, т. е. то, что свойство любой части системы зависит от ее соседей.

Таким образом, релаксационный, кинетический характер процесса стеклования очевиден; однако в последние годы снова делается попытка термодинамической интерпретации стеклования. Авторы этих представлений Гиббс и ДиМарцио полагают, что при определенных условиях стеклообразное состояние можно рассматривать как термодинамически равновесное¹⁴. Они исходят из того, что полимеры легко переохлаждаются и могут находиться в стеклообразном состоянии неограниченно долгое время. Кроме того, для некристаллизующихся полимеров это состояние является единственно возможным твердым состоянием. Поэтому они полагают, что, несмотря на отсутствие кристаллической решетки, при некоторой достаточно низкой температуре T_2 , когда релаксационные процессы идут чрезвычайно медленно, стеклообразное состояние можно рассматривать как равновесное, термодинамически устойчивое состояние. Температура T_2 является нижним пределом значений температур стеклования T_c , достигаемых в эксперименте при бесконечно медленном охлаждении.

Согласно развиваемым этими авторами представлениям, при этой температуре T_2 в самом аморфном состоянии происходит фазовый переход второго рода.

Мы полагаем, что такие представления неверны. Действительно, вследствие малой подвижности макромолекул при температурах значительно ниже T_c полимер может в стеклообразном состоянии находиться практически сколь угодно долго, однако это состояние не равновесное, и фазовые превращения в нем невозможны. Как уже указывалось, ниже и выше T_c фазовое состояние полимера одинаково (стр. 129).

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ

Первая попытка объяснить механизм стеклования принадлежит Н. Журкову¹⁵. Согласно его представлениям, возможность стеклования полимеров, как и низкомолекулярных веществ (глава VI), определяется соотношением между энергией взаимодействия (внутри- и межмолекулярного) и энергией теплового движения звеньев. Энергия межмолекулярного взаимодействия либо зависит от температуры, либо зависит очень незначительно. Энергия же теплового движения (kT) резко уменьшается с понижением температуры и при некоторых определенных ее значениях

становится недостаточной для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к повышению вязкости полимера и к уменьшению интенсивности теплового движения звеньев, т. е. к повышению жесткости его цепей.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на способность полимеров к стеклованию можно проследить на примере полярных полимеров, так как энергия взаимодействия между полярными группами в несколько раз больше, чем между неполярными¹⁵. Например, энергия взаимодействия атомов хлора соседних цепей составляет 6 ккал/моль, а групп CH_2 — только 1 ккал/моль. Поэтому связи между атомами хлора или между другими полярными группами (CN, OH и др.) соседних цепей более прочны и при недостаточно интенсивном тепловом движении не нарушаются. Таким образом, в полимере в результате сильного межмолекулярного взаимодействия отдельных групп образуются локальные поперечные связи — *узлы*. Однако такая сетка в отличие от сетки (глава III), образованной химическими связями, не является постоянной во времени — локальные межмолекулярные связи легко возникают и разрушаются. Среднее время пребывания групп в связанном положении с понижением температуры увеличивается и вблизи температуры стеклования становится соизмеримым с длительностью эксперимента.

Образование узлов приводит к тому, что подвижность соседних звеньев цепи несколько уменьшается, т. е. их тепловое движение ограничивается. Поэтому даже при наличии сравнительно небольшого числа длительно существующих узлов вся система становится более жесткой. Таким образом, охлаждение приводит к образованию довольно стабильной структуры, в которой фиксируется случайное относительное расположение молекул полимера. В результате при температуре ниже температуры стеклования (T_g) полимер приобретает свойства твердого тела. При нагревании полимерного вещества выше T_g поперечные межмолекулярные связи разрушаются, вследствие чего увеличивается подвижность звеньев и гибкость цепей — полимер переходит в высокоэластическое состояние.

Прочные узлы образуются практически только между полярными группами, поэтому температура стеклования полимера должна быть тем выше, чем больше полярных групп имеется в цепи полимера.

Образование локальных межмолекулярных связей доказано методом инфракрасной спектроскопии¹⁶. Были изучены ИК-спектры поглощения поливинилового спирта, желатина, некоторых полиамидов в диапазоне температур от 0 до 150°С. В спектре поливинилового спирта обнаружены максимумы при длине волн 1,60 и 1,49 мк, положение которых не меняется при нагревании до 50—60°С. При дальнейшем нагревании интенсивность полосы 1,60 мк постепенно уменьшается, а полосы 1,49 мк возрастает. При 130—150°С на

кривой поглощения возникает довольно резкий максимум, соответствующий частоте 1,42 мк. Частота 1,60 мк характерна для гидроксильных групп, образующих водородные связи, а частота 1,42 мк — для свободных гидроксильных групп.

Отсюда следует, что при нагревании до $T > T_c$ водородные межмолекулярные связи разрушаются, а при охлаждении до $T < T_c$ — образуются.

Полученные спектры поглощения позволяют количественно оценить концентрацию «свободных» и «связанных» групп на разных стадиях стеклования.

Результаты опытов показывают, что в исследованных стеклообразных полимерах большая часть гидроксильных групп участвует в образовании водородной связи. Это значит, что в стеклообразном состоянии полимер представляет собой беспорядочную сетку.

Образование молекулярных сеток возможно, по-видимому, не только при возникновении водородных связей, но и за счет ориентационного взаимодействия диполей, например при взаимодействии атомов хлора, нитрильных или других полярных групп.

Кроме указанного механизма стеклования существует второй механизм, рассмотренный В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским, который связан с повышением жесткости цепи при охлаждении¹. В реальных случаях, по-видимому, мы имеем дело с наложением обоих механизмов, т. е. при охлаждении возрастают межмолекулярное взаимодействие (образуются прочные «узлы» между цепями) и жесткость самих цепей.

Процесс стеклования связан с достижением определенного значения свободного объема полимера¹⁷. Доля свободного объема при

температуре стеклования $f_c = \frac{V_f^c}{V_{уд}^c} = 0,025 \pm 0,003$ для большинства полимерных систем. (где V_f^c и $V_{уд}^c$ — свободный и удельный объем вещества при температуре стеклования). Для любой температуры выше T_c доля свободного объема f_c может быть вычислена по уравнению

$$f_c = 0,025 + \alpha_s (T - T_c) \quad (1)$$

где α_s — коэффициент термического расширения полимера выше T_c , который близок к значению α_s низкомолекулярных жидкостей.

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

Температура стеклования зависит от строения и полярности полимера, влияющей как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия.

Неполярные полимеры обладают высокой гибкостью цепи (глава IV) и, поскольку величина потенциального барьера вращения невелика, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких

температур. Поэтому неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования — порядка -70°C (табл. 11).

Таблица 11

Температуры стеклования некоторых полимеров и методы их определения

Полимер	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	Метод	Литературный источник
Натуральный каучук	-70	По изменению теплоемкости	[18]
Полиизобутилен	-70	По изменению деформации	[9]
	-74	По изменению теплоемкости	[18]
Бутилкаучук	-75	По изменению деформации	[2]
	-69	То же	[19]
Полиизопрен (каучук СКИ)	-70	»	[20]
Полибутадиен (каучук СКБ)	-40	»	[21]
Полихлоропрен	-40	»	[9]
Полистирол	81	Дилатометрический	[18]
	100	По изменению деформации	[22]
Поливинилхлорид	80	То же	[23]
Полиметилметакрилат	100	»	[24]
	125	»	[9]
Поливинилацетат	28	По изменению теплоемкости	[18]
		То же	[18]
Поливиниловый спирт	85	То же	[18]
	130	По изменению деформации	[25]
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	-150	То же	[26]
Силиконовый каучук	-120	»	[27]
Целлюлоза	Выше темп. разл.	»	[28]
Нитрат целлюлозы	То же	»	[24]
Ацетат целлюлозы	»	»	[24]
Полиакрилонитрил	»	»	[24]
Поливинилиденхлорид	-17	»	[18]

Наличие редко расположенных полярных групп (C—Cl) увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает температуру стеклования. Так, полихлоропрен имеет температуру стеклования примерно -40°C . Увеличение количества полярных групп вызывает повышение температуры стеклования полимера, что можно проследить на примере сополимеров акрилонитрила и бутадиена²⁹:

	$T_g, ^{\circ}\text{C}$
СКН-18	-50
СКН-26	-30
СКН-40	-20

Большое значение имеет расположение полярных групп: если электрические поля полярных групп взаимно компенсируются, то

цепи обладают достаточной гибкостью и, следовательно, низкой температурой стеклования (глава IV). Это положение можно проиллюстрировать следующими примерами. Сравним поливинилхлорид и поливинилиденхлорид. У первого полярные связи C—Cl расположены несимметрично, цепи жесткие и температура стеклования равна $+80^{\circ}\text{C}$. У второго полярные связи C—Cl расположены симметрично, цепь гибкая (глава IV) и температура стеклования равна -17°C . Температура стеклования политетрафторэтилена, т. е. полимера, у которого все полярные связи C—F расположены симметрично, равна -150°C . У сильнополярных полимеров с несимметрично расположенными полярными группами (целлюлоза, ацетат и нитрат целлюлозы, полиакрилонитрил и др.) температуры стеклования лежат в области очень высоких температур, часто даже выше температуры их разложения.

На величину температуры стеклования влияет присутствие больших (по размеру) заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, отчего гибкость цепи практически не проявляется. Очевидно, для проявления гибкости цепи в этом случае требуется нагревание до более высоких температур, т. е. температура стеклования таких полимеров должна быть довольно высокой (T_c полистирола равна 100°C). В сополимерах бутадиена и стирола температура стеклования постепенно повышается по мере увеличения количества фенильных остатков в цепи²⁹:

	$T_c, ^{\circ}\text{C}$		$T_c, ^{\circ}\text{C}$
СКС-10	-80	СКС-70	-4
СКС-30	-72	СКС-80	+14
СКС-50	-46	СКС-90	+34
СКС-60	-24		

Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще большим пространственным затруднениям и повышению температуры стеклования. Так, поли- α -метилстирол имеет более высокую температуру стеклования, чем полистирол. То же самое наблюдается у полимеров, в звеньях которых у одного атома углерода имеется и метильный радикал, и группа COOR. Температура стеклования полиметакрилатов значительно выше, чем полиакрилатов:

	$T_c, ^{\circ}\text{C}$		$T_c, ^{\circ}\text{C}$
Полиметилакрилат . . .	7	Полиметилметакрилат . . .	100
Полиэтилакрилат . . .	-20	Полиэтилметакрилат . . .	50
Полибутилакрилат . . .	-40	Полибутилметакрилат . . .	8

Экранирование полярных групп неполярными уменьшает величину энергии межмолекулярного взаимодействия и понижает температуру стеклования. Этим можно объяснить низкую температуру

стеклования силиконовых каучуков, межмолекулярное взаимодействие у которых мало (взаимодействуют алкильные группировки). У полиакрилатов и полиметакрилатов по мере увеличения размеров алкильного радикала полярная связь —С—О—С— экранируется и T_c понижается³⁰. Однако, начиная с некоторого размера алкильного радикала, наблюдается увеличение T_c , что обусловливается стерическими затруднениями вследствие присутствия больших заместителей (рис. 78).

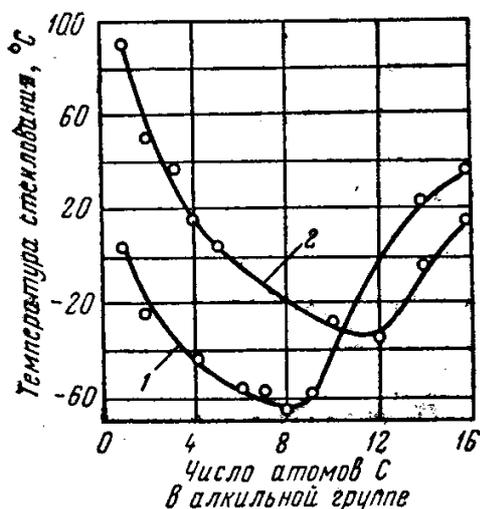


Рис. 78. Зависимость температуры стеклования полимеров *n*-алкилметакрилатов (1) и *n*-алкилакрилатов (2) от размера алкильной группы.

Сильная разветвленность цепей также вызывает стерические затруднения, поэтому, например, разветвленные полибутadiены обладают более высокими температурами стеклования, чем линейные.

Для сополимеров температуры стеклования можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{\omega_1}{T_{c,1}} + \frac{\omega_2}{T_{c,2}} \quad (2)$$

где $T_{c,1}$ и $T_{c,2}$ — температуры стеклования соответствующих гомополимеров; ω_1 и ω_2 — весовые доли остатков мономера в сополимере.

Температуры стеклования кристаллических полимеров всегда ниже их температур кристаллизации. Большой частью T_c ($^\circ\text{K}$) кристаллического полимера составляет 0,5—0,67 его температуры кристаллизации. Однако температуры стеклования некоторых кристаллических полимеров, например политетрафторэтилена, значительно ниже, чем это следует из соотношения (см. табл. 11).

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ³¹⁻³³

С увеличением молекулярного веса полимера температура стеклования повышается сначала очень быстро, потом медленнее и затем достигает постоянного значения. Типичная кривая зависимости T_c от молекулярного веса полимера приведена на рис. 79. Для описания этой зависимости было предложено два соотношения:

$$T_c = T_{c,\infty} - \frac{k}{M} \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_{c,\infty}} + \frac{k'}{M} \quad (4)$$

где T_c — абсолютная температура стеклования полимера данного молекулярного веса M ;

$T_{c,\infty}$ — предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи;

k и k' — постоянные.

Молекулярный вес, при котором достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями (полиизобутилен) T_c приобретает постоянное значение, начиная с $M=1000$; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при $M=12\,000$ — $40\,000$ и выше.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ^{1, 34, 35}

Низкомолекулярные вещества и, следовательно, низкомолекулярные полимеры из стеклообразного состояния переходят в жидкое, высокомолекулярные вещества из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое состояние, и при дальнейшем нагревании — в вязкотекучее состояние. Поэтому у высокополимеров в отличие от низкомолекулярных веществ температуры текучести и стеклования не совпадают.

Переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее по кривым температурного изменения объема или теплоемкости обнаружить не удастся. Этот переход обнаруживается достаточно хорошо при исследовании температурной зависимости деформации.

Метод, состоящий в измерении зависимости деформации полимера от температуры, называется *термомеханическим методом*.

Кривая зависимости деформации от температуры при постоянной нагрузке называется *термомеханической кривой*.

Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров

Для аморфных линейных полимеров высокого молекулярного веса термомеханическая кривая имеет три участка (рис. 80), соответствующих трем физическим состояниям. Первый участок (I) соответствует стеклообразному состоянию, для которого

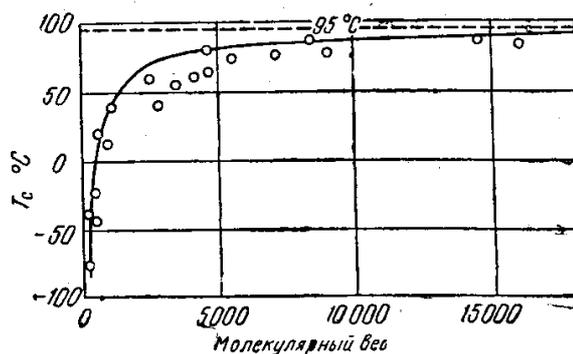


Рис. 79. Зависимость температуры стеклования от молекулярного веса полистирола.

характерны малые деформации при небольших значениях напряжения*, второй (II) — высокоэластическому состоянию, с большими обратимыми деформациями. На эти деформации накладывается деформация течения, которая с повышением температуры увеличивается. При достаточно высоких температурах относительные перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает так называемое *истинное течение* полимера. Полимер переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

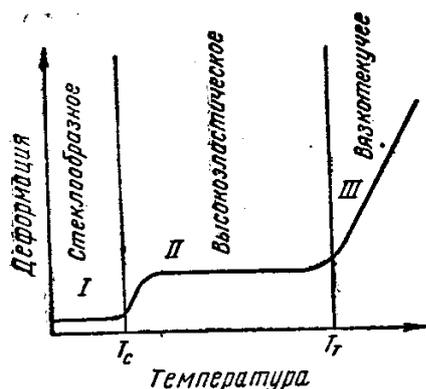


Рис. 80. Термомеханическая кривая полимера.

Этот переход сопровождается резким увеличением деформации (участок III). Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (температура текучести T_T , или T_f) не является определенной точкой: это средняя температура той области, в которой развивается истинное течение полимера.

Следует заметить, что резкое увеличение деформации не всегда можно отождествлять с истинным течением. Для некоторых полимеров увеличение угла наклона кривой $\epsilon=f(T)$ является следствием быстро развивающейся при повышенной температуре обратимой высокоэластической деформации. Для того чтобы убедиться, что увеличение угла наклона кривой свидетельствует о развитии процесса течения, необходимо иметь экспериментальные данные, подтверждающие необратимость больших деформаций. Только в этом случае по термомеханической кривой можно определить температуру текучести.

Температура текучести полимера, так же как и температура стеклования, зависит от режима деформации. Поэтому сравнивать температуры текучести полимеров разного строения можно только в том случае, если они определены при одних и тех же условиях (одинаковые напряжения, скорости нагрева и др.). При этом наблюдается определенная зависимость температуры текучести от молекулярного веса полимера, его полимолекулярности и полярности.

Влияние молекулярного веса полимера на температуру текучести

Влияние молекулярного веса на температуру текучести полимеров впервые было изучено В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой². Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда схематически представлены на рис. 81. Из рисунка видно, что низкомолекулярные полимергомологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и жидком, причем их температуры стеклования и текучести совпадают. Переход из стек-

* В главе IX показано, что при больших напряжениях стеклообразные полимеры способны очень сильно деформироваться.

лообразного состояния в жидкое сопровождается резким возрастанием деформации. По мере увеличения молекулярного веса кривая смещается в сторону более высоких температур, т. е. температура стеклования полимера повышается. При некотором значении молекулярного веса температура перехода «расщепляется» на T_c и T_T — на кривой появляются три участка. С дальнейшим увеличением молекулярного веса температура стеклования остается постоянной, а температура текучести продолжает увеличиваться, следовательно, разность $T_T - T_c$, характеризующая температурный диапазон эластичности, тем больше, чем больше молекулярный вес полимера. Закономерность, представленная на рис. 81, является общей для всех аморфных линейных полимеров. При этом величина молекулярного веса, начиная с которой температура перехода «расщепляется» на T_c и T_T , зависит от гибкости цепи: чем жестче цепь, тем выше молекулярный вес, соответствующий «расщеплению» температуры перехода. Так, у полиизобутиленов участок высокоэластической деформации появляется уже при молекулярном весе $M \approx 1000$, а у полистирола только при $M \approx 40\,000$.

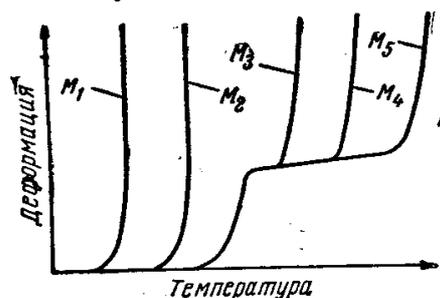


Рис. 81. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда ($M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$).
 $\epsilon_{упр} = 0$.

Таким образом, высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования и высокими температурами текучести, т. е. широким температурным интервалом эластичности (от -70° до $+200^\circ$ C). Высокомолекулярные полимеры с более жесткими цепями имеют высокие температуры стеклования и небольшой интервал эластичности (от 100 до 160° C).

Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высокие значения T_c , и разность $T_T - T_c$ у них настолько мала, что практически они не проявляют высокоэластических свойств даже при повышенных температурах. В этом случае часто говорят о *размягчении* полимера, т. е. о переходе его из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние.

С увеличением молекулярного веса температура текучести аморфных линейных полимеров всегда повышается, что следует учитывать при их переработке.

На основании экспериментальных данных В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский³⁶ вывели теоретическое уравнение*

$$\lg M = \lg M_c + \frac{B(T_T - T_c)}{C + (T_T - T_c)} \quad (5)$$

* Уравнение (5) является аналогом уравнения Вильямса, Лэндела и Ферри, но получено значительно раньше.

где M — молекулярный вес полимера;
 M_c — молекулярный вес сегмента;
 T_T — температура текучести;
 T_c — температура стеклования;
 B и C — эмпирические константы, зависящие от режима деформации и химической природы полимера.

Для полиизобутиленов, например, уравнение (5) приобретает вид:

$$\lg n = 1,35 + \frac{6,68 (T_T - T_c)}{263 + (T_T - T_c)} \quad (6)$$

где n — степень полимеризации полиизобутилена.

Уравнение (6) можно применять для вычисления молекулярного веса полиизобутилена, если термомеханическая кривая снята на том же приборе (динамометрические весы) и при тех же режимах, при которых найдены числовые значения констант B и C .

Таким образом, пользуясь термомеханическим методом, принципиально можно определять молекулярный вес полимера, не растворяя его.

Влияние полимолекулярности и полярности полимеров на температуру текучести

Термомеханические кривые полимолекулярных полимеров несколько отличаются от термомеханических кривых полимеров, сравнительно однородных по молекулярному весу. Для полимолекулярных полимеров термомеханическая кривая приобретает «размытый» характер (рис. 82). Это объясняется тем, что фракции полимера с различными молекулярными весами переходят в вязкотекучее состояние при неодинаковых температурах.

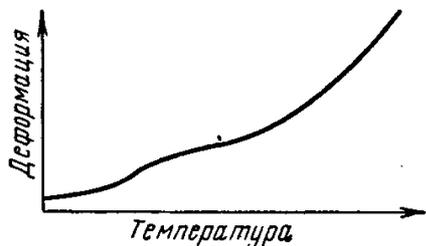


Рис. 82. Термомеханическая кривая полимолекулярных полимеров.

Полярность макромолекул также существенно влияет на температуру текучести полимера. Поскольку взаимодействие между полярными цепями сильнее, чем между неполярными, вязкость полярных полимеров выше. Поэтому для того, чтобы вызвать перемещение цепей как единого целого, полярный полимер необходимо нагреть до более высокой температуры, т. е. он обладает более высокой температурой текучести.

Термомеханическая кривая кристаллических полимеров³⁷

Кристаллические полимеры при нагревании их выше температуры кристаллизации переходят, в зависимости от величины молекулярного веса, в высокоэластическое или вязкотекучее состояние.

Так, высокомолекулярный кристаллический полиэтилен при нагревании до температуры, превышающей $T_{кр}$, переходит в высокоэластическое состояние, а полиамиды сравнительно невысокого молекулярного веса переходят при этом в вязкотекучее состояние.

Кристаллический полимер ниже $T_{кр}$ ведет себя при малых напряжениях как твердое тело (величина его деформации очень мала); выше $T_{кр}$ деформация резко возрастает. Как видно из рис. 83, термомеханические кривые кристаллических и аморфных полимеров значительно отличаются друг от друга.

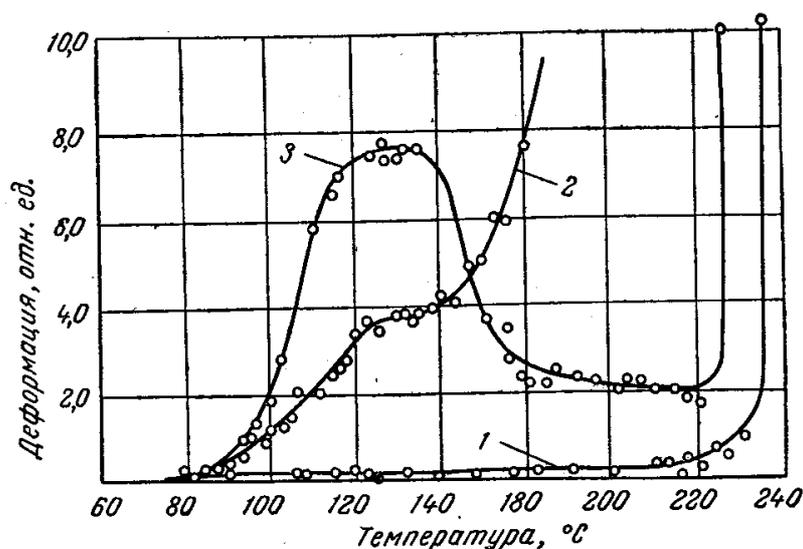


Рис. 83. Термомеханические кривые изотактического и атактического полистирола:

1 — изотактический кристаллический полистирол; 2 — атактический полистирол;
3 — изотактический аморфный полистирол.

Большой интерес представляет термомеханическая кривая аморфного изотактического полистирола (кривая 3). Такой полистирол может быть получен в аморфном состоянии путем быстрого охлаждения расплава. Из рис. 83 следует, что, подобно атактическому полистиролу, аморфный изотактический полистирол при температуре порядка $80-100^{\circ}\text{C}$ переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое; при температуре $130-140^{\circ}\text{C}$ наблюдается уменьшение деформации, которое происходит вплоть до 220°C , т. е. до температуры кристаллизации, выше которой деформация снова увеличивается. Уменьшение деформации свидетельствует об отвердевании полимера в этой области температур, причем, согласно рентгеновскому исследованию, отвердевание происходит с образованием кристаллической решетки.

Таким образом, аморфный изотактический полистирол при температуре ниже T_c находится в стеклообразном состоянии. При этом подвижность его звеньев очень мала и кристаллизации не

происходит. При температуре выше T_c подвижность звеньев возрастает, и благодаря регулярной структуре изотактический полистирол кристаллизуется (глава VI). Будучи закристаллизован при температурах, превышающих T_c , он сохраняет свою кристаллическую структуру вплоть до температуры плавления.

Термомеханическая кривая сетчатых полимеров³⁸⁻⁴³

Термомеханические кривые, представленные на рис. 80—82, выражают зависимость деформации от температуры только линейных полимеров, не претерпевающих при нагревании никаких химических превращений. Для структурирующихся полимеров (глава III) термомеханические кривые имеют иной вид, причем характер кривой зависит от того, в какой области температур реакции сшивания протекают с заметными скоростями. Если сшивание интенсивно происходит при температуре выше температуры текучести, то полимер переходит в вязкотекучее состояние, но по мере образования поперечных химических связей величина деформации течения уменьшается (кривая 1, рис. 84, а). При достаточном числе этих связей течение становится невозможным: полимер из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое и, наконец, в стеклообразное состояние. Если в полимере поперечные связи образуются при температурах ниже температуры текучести, т. е. тогда, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, то перейти в вязкотекучее состояние он вообще не может. При дальнейшем нагревании, вследствие увеличения частоты сетки, величина высокоэластической деформации уменьшается, и полимер переходит в стеклообразное состояние (кривая 2, рис. 84, а). Таким образом, сшитый полимер может находиться только в двух физических состояниях: высокоэластическом и стеклообразном.

Реакции сшивания, как известно, могут протекать и в процессе синтеза полимеров (глава III). Для контроля процессов полимеризации и поликонденсации можно через определенные промежутки времени отбирать пробы и исследовать термомеханические кривые отобранных образцов (рис. 84, б).

Опыт показывает, что вид термомеханических кривых зависит от степени поликонденсации (или полимеризации). На первой стадии поликонденсации обычно образуются линейные низкомолекулярные полимеры (олигомеры), которые из стеклообразного состояния переходят сразу в вязкотекучее (кривая 1). Температура стеклования зависит от химической природы полимера. Так, у низкомолекулярных феноло-формальдегидных смол $T_c \approx -5^\circ \text{C}$, а у продуктов поликонденсации тетраэтоксисилана того же молекулярного веса $T_c \approx -140^\circ \text{C}$. По мере увеличения молекулярного веса олигомера температура стеклования повышается (кривая 2). При нали-

чи в исходных веществах трех или большего числа функциональных групп в полимере, начиная с определенной величины молекулярного веса ($M \approx 3000-6000$), образуются сетки. Такой сшитый полимер в вязкотекучем состоянии находиться не может: при охлаждении он застекловывается, а при повышении температуры снова переходит в высокоэластическое состояние. При дальнейшем нагревании в некоторой области температур высокоэластическая деформация сохраняется неизменной, а при температуре порядка $80-90^\circ\text{C}$ образование поперечных связей сильно ускоряется и полимер переходит из высокоэластического в стеклообразное состоя-

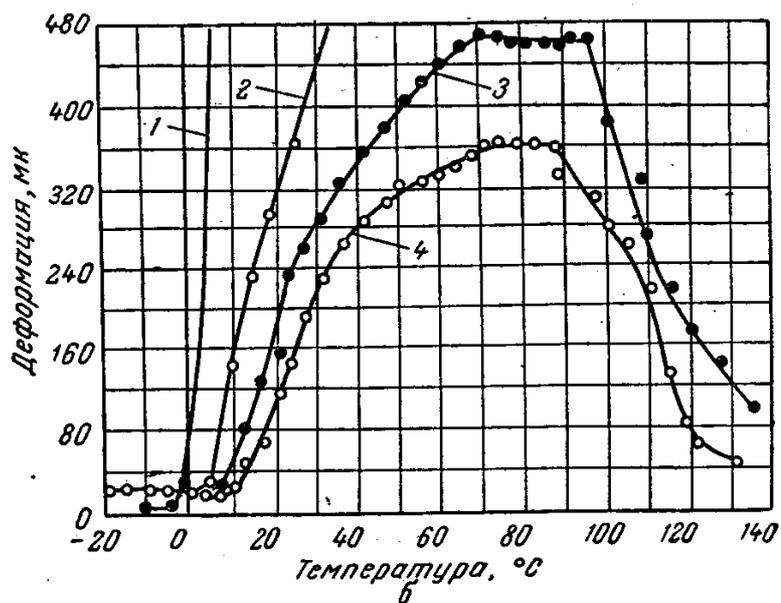
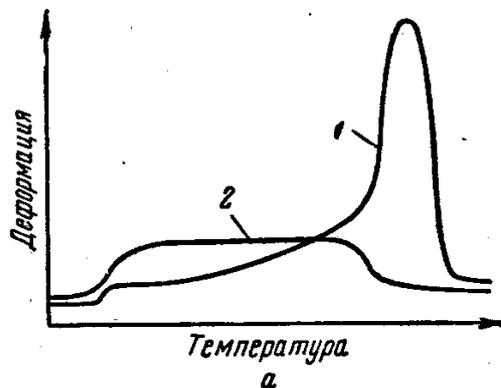


Рис. 84. Термомеханические кривые структурирующихся полимеров:

a — общий вид кривых; *b* — кривые, снятые с феноло-формальдегидных резольных смол в процессе поликонденсации.

ние — отверждается (кривая 3). Чем продолжительнее поликонденсация, тем больше образуется поперечных связей и тем меньше величина высокоэластической деформации (кривая 4).

Оценка кинетической гибкости цепи по термомеханическим кривым

По термомеханическим свойствам полимеров и их температурам стеклования и текучести можно оценить так называемый

кинетический сегмент цепи. Так, из рис. 80, а видно, что при некотором значении молекулярного веса полимера температура стеклования перестает изменяться с увеличением молекулярного веса, и у полимера появляются первые признаки высокоэластического состояния, или, иначе, проявляется гибкость цепи. У полимеров различного химического строения гибкость цепи проявляется при разных значениях степени полимеризации. У неполярных полимеров (например, у полиизобутилена) гибкость цепи проявляется уже при молекулярном весе, равном 1000 ($n=20$), т. е. при такой длине цепи температура стеклования не совпадает с температурой текучести. У полярных полимеров (например, у поливинилхлорида) «расщепление» температуры перехода на T_c и T_T и независимость значений температуры стеклования от молекулярного веса наблюдаются при значительно больших молекулярных весах ($M=12\ 000$).

Очевидно, длина цепи, начиная с которой проявляется ее гибкость, может служить оценкой кинетической гибкости цепи! Эта длина цепи совпадает с величиной сегмента цепи, но здесь речь идет о кинетическом, или механическом, сегменте в отличие от термодинамического сегмента, методы оценки которого рассмотрены в главе XIV. *Механический (кинетический) сегмент* — это минимальная длина молекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется ее кинетическая гибкость. Механический сегмент является мерой кинетической гибкости цепи: если сегмент мал, то цепь гибкая, если велик, то — жесткая. У полимеров с очень большим числом сильно полярных групп (целлюлоза и др.) кинетическая гибкость цепи мала. В этом случае размер сегмента превышает размер самой макромолекулы.

Механический сегмент не является каким-то определенным, физическим, повторяющимся отрезком в длинной макромолекуле. Такими реальными отрезками являются звенья, колеблющиеся с той или иной амплитудой. Сегмент — это только эквивалентная величина, характеризующая кинетическую гибкость цепи полимера.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО МЕТОДА

В последние годы термомеханический метод получил большое распространение. Достоинства метода заключаются в его простоте и возможности быстрого определения с его помощью таких важных характеристик полимерных материалов, как температуры стеклования и текучести. Термомеханический метод позволяет выяснить способность полимера к структурированию, определить температуры начала образования поперечных связей и полного отверждения. По величинам деформации полимера при постоянной температуре через разные промежутки времени можно судить о скорости образования поперечных связей. Знать все эти характеристики очень важно для оценки технологических свойств полимеров.

При изучении реакций поликонденсации и полимеризации термомеханический метод имеет огромное преимущество по сравнению с методом, основанным на измерении вязкости, так как по вязкости можно судить о протекании процесса только до начала образования поперечных связей.

При помощи термомеханического метода можно исследовать влияние различных веществ на отверждение полимеров. Так, на рис. 85 показано влияние содержания уротропина на процесс отверждения феноло-формальдегидных олигомеров⁴². Из рисунка

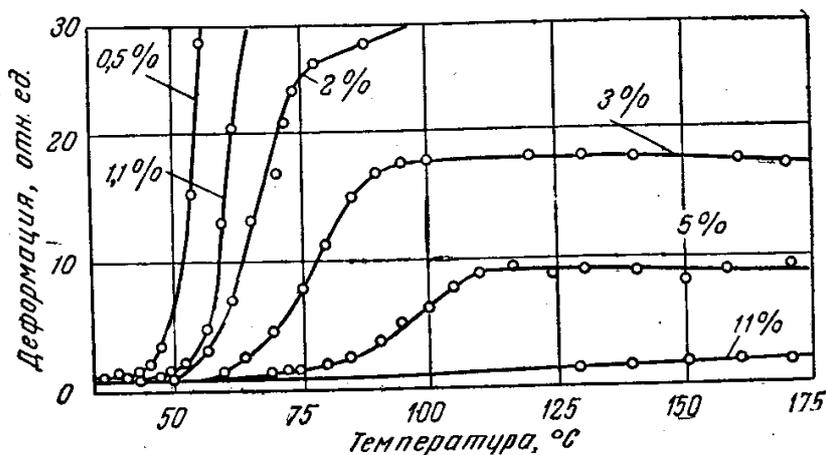


Рис. 85. Влияние содержания уротропина на отверждение феноло-формальдегидных олигомеров.

видно, что при содержании уротропина, равном 1,1%, полимер еще сохраняет способность переходить в вязкотекучее состояние. При больших количествах уротропина полимер теряет текучесть вследствие образования пространственной сетки. По мере увеличения количества введенного отвердителя температура стеклования сдвигается в сторону более высоких температур; при этом происходит одновременное возрастание модуля эластичности. При 11%-ном содержании уротропина высокоэластическая деформация не проявляется.

Так же можно изучать влияние пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов на технологические свойства каучуков, резин и пластических масс.

Термомеханический метод был использован для определения влияния γ -излучения на силиконовые каучуки. Было показано²⁷, что под влиянием γ -лучей в силиконовых каучуках образуются сетки, которые предотвращают кристаллизацию этих каучуков, обычно происходящую при -45°C . Облученные сшитые полимеры при этой температуре не кристаллизуются и сохраняют эластические свойства до -125°C ($T_c = -125^\circ\text{C}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖФХ, 23, 530 (1949).
3. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 169.
4. E. Jenkel, Z. Elektroch., 43, 796 (1937).
5. T. Alfrey, G. Goldfinger, H. Mark, J. Appl. Phys., 14, 700 (1943).
6. R. S. Spencer, R. F. Boyer, J. Appl. Phys., 17, 398 (1946).
7. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, ДАН СССР, 67, 89 (1949).
8. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд. «Химия», 1964, стр. 86.
9. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1250 (1939); Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1261 (1939).
10. Г. М. Бартнев, ДАН СССР, 110, 805 (1956).
11. Химия больших молекул, Сборник 2, Издатинлит, 1948, стр. 11.
12. A. Kovacs, J. Polymer Sci., 30, 131 (1958).
13. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицин, ДАН СССР, 103, 795 (1955); ЖТФ, 26, 2204 (1956).
14. J. H. Gibbs, E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 28, 373 (1958).
15. С. Н. Журков, ДАН СССР, 47, 493 (1945); 49, 201 (1945).
16. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Юбилейный сборник к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950, стр. 260.
17. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Издатинлит, 1963.
18. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул. Сборник 2, Издатинлит, 1948, стр. 11.
19. А. И. Марей, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 274.
20. К. Ф. Аниканова, Г. Э. Бетц, В. Г. Жакова и др., Каучук и резина, 1, 4 (1957).
21. K. Z. Ueberreiter, Angew. Chem., 53, 274 (1940).
22. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 72, 915 (1950).
23. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 72, 725 (1950).
24. Ю. С. Лазуркин, Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии, Диссертация, Ин-т физ. пробл. АН СССР им. С. И. Вавилова, Москва, 1954.
25. В. А. Каргин, И. Я. Петров, ЖФХ, 25, 345 (1951).
26. Д. Д. Чегодаев, Фторопласты, Госхимиздат, 1956.
27. Ю. С. Лазуркин, Г. П. Ушаков, Атомная энергия, 4, 275 (1958).
28. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, ДАН СССР, 130, 356 (1960).
29. А. А. Тагер, И. А. Юрина, ЖПХ, 28, 12 (1955).
30. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Издатинлит, 1958, стр. 322.
31. Ю. М. Малинский, Диссертация, Институт им. Л. Я. Карпова, 1950.
32. P. Flory, T. Fox, J. Pol. Sci., 3, 647 (1948).
33. K. Ueberreiter, G. Kanig, Z. Naturforsch., 6a, 551 (1951).
34. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Хим. пром., № 2, 74; № 3, 137 (1955).
35. Т. И. Соколова, Г. Л. Слонимский, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389 (1961).
36. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН СССР, 62, 239 (1948).
37. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомол. соед., 1, 94 (1959).
38. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Голубенкова, ЖФХ, 30, 2435, 2656 (1956); 31, 28 (1957).

-
39. Г. Л. Слонимский, Б. М. Коварская, С. И. Клаз, Колл. ж., 16, 390 (1954).
 40. А. А. Тагер, А. П. Бочкарева, Н. М. Дворецкая, Высокомол. соед., 1, 511 (1959).
 41. А. А. Тагер, Т. Б. Гордеева, Д. Ю. Карлинская, Л. М. Курочкина, Хим. пром., № 4, 209 (1955).
 42. Л. А. Игонин, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Колл. ж., 17, 295 (1955); 18, 34 (1956).
 43. Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, И. И. Девантовский, М. С. Акутин, Высокомол. соед., 1, 103, 109 (1959).

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Широкое использование полимерных материалов в технике в значительной степени обусловлено их ценными механическими свойствами и особенно большой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям. Такое исключительное сочетание свойств зависит от специфического строения полимеров — наличия двух видов связей, резко различающихся энергией и длиной: прочных химических связей между атомами в цепи и значительно более слабых межмолекулярных связей между цепями (стр. 16).

Механические свойства твердых тел в течение длительного времени изучались главным образом на поликристаллических объектах (металлах), при исследовании которых были установлены основные закономерности разрушения твердого тела.

Разрушение — это разрыв связей между элементами тела (атомами, молекулами, ионами), приводящий к разделению образца на части (разрыв или скол). Сопротивление материала разрушению принято называть *прочностью* или *механической прочностью*.

Казалось бы, механическая прочность должна определяться величиной энергии связи между элементами тела. Однако, как показывает опыт, прочность реальных кристаллических тел иногда в сотни раз меньше теоретических значений, рассчитанных по энергиям связей между атомами или ионами. Это объясняется дефектным строением реальных кристаллов, наличием в каждом материале большого числа дефектных мест и трещин. Разрыв происходит в самом опасном (дефектном) месте.

Для поликристаллических тел установлено два вида разрушения: хрупкое и пластическое.

Хрупким разрушением называется разрушение, которому предшествуют только обратимые (упругие) деформации (стр. 154). Прочность тела при хрупком разрушении (*хрупкая прочность*) обозначается $\sigma_{хр}$.

Пластическим разрушением называется разрушение, которому предшествуют деформации, обусловленные перегруппировкой отдельных элементов структуры тела. В кристаллических телах и низкомолекулярных стеклах эти деформации необратимы и носят название *пластического течения*.

Для понимания механических свойств полимеров необходимо рассмотреть процессы, предшествующие их разрушению, и сам механизм разрушения.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Механические свойства материалов обычно исследуют с помощью разрывных машин или динамометров. При этом зависимость напряжение — деформация выражают так называемой *деформационной кривой*, вид которой определяется фазовым и физическим состояниями деформируемого полимера.

В процессе деформирования поперечное сечение образца уменьшается. Поэтому напряжение можно рассчитывать на первоначальное сечение S_0 или на сечение в данный момент времени S . Это сечение вычисляют в предположении постоянства объема при деформировании; т. е. из условия $S_0 l_0 = Sl$, где l_0 и l — длины недеформированного и деформированного образцов.

Отсюда:

$$\frac{S_0}{S} = \frac{l}{l_0} = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = 1 + \varepsilon$$

и

$$S = \frac{S_0}{1 + \varepsilon} \quad (1)$$

где ε — относительная деформация растяжения.

Типичная деформационная кривая каучукоподобного полимера представлена на рис. 62 (стр. 163). Первый участок отвечает очень небольшим деформациям, которые формально подчиняются закону Гука; на этом участке модуль постоянен и не очень велик. Второй участок кривой отвечает развитию высокоэластической деформации, природа которой подробно рассмотрена в главе VII; при этом модуль составляет величину порядка $0,02 \text{ кг/см}^2$. На третьем участке наблюдается резкое возрастание модуля, т. е. малым изменениям деформации соответствуют большие изменения напряжения. Это связано с распрямлением цепей и изменением энергии их взаимодействия при деформации (стр. 163). При определенном значении напряжения образец разрывается (точка А).

Таким образом, разрыву образца предшествуют очень большие обратимые деформации, связанные с молекулярными перегруппировками. Следовательно, наблюдающийся разрыв не является хрупким. Г. М. Бартенев¹ предлагает этот разрыв называть *высокоэластическим*.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Явление вынужденной эластичности. Для стеклообразного состояния полимеров характерны малые величины деформации при небольших напряжениях. Однако в отличие от простых низкомолекулярных стекол (канифоль, силикатное стекло и т. п.) стеклообразные полимеры сохраняют в некотором интервале температур способность подвергаться при приложении больших усилий значительным деформациям, достигающим иногда сотен процентов.

Высокомолекулярные стекла приобретают хрупкость часто при температурах на много десятков градусов ниже температуры стеклования. Способность стеклообразных полимеров значительно деформироваться без разрушения и обуславливает возможность такого широкого применения их в технике.

В течение длительного времени полагали, что значительные деформации, вызванные большими усилиями, являются результатом процессов течения, которые называли «холодным течением». Однако течение, т. е. взаимное перемещение макромолекул, в стеклообразном состоянии маловероятно.

А. П. Александровым и сотр.² было показано, что образец полиметилметакрилата, имевший при температуре ниже температуры стеклования определенную остаточную деформацию, после нагревания выше T_c приобретает исходные форму и размеры. Обратимый характер больших деформаций, наблюдающийся у высокомолекулярных стекол, заставляет предположить соблюдение в стеклообразном состоянии тех же закономерностей, что и в высокоэластическом состоянии. Это весьма правдоподобно, так как стеклование не является фазовым переходом (глава VIII), и полимер обладает одинаковой структурой при температуре выше и ниже T_c . Различие состоит лишь в том, что время релаксации полимера в стеклообразном состоянии очень велико. Поэтому при приложении сравнительно небольших напряжений стеклообразный полимер не может сильно деформироваться.

Согласно уравнению (2) на стр. 167, время релаксации определяется температурой и энергией, необходимой для перегруппировки молекул (энергия активации). А. П. Александров³ высказал предположение, что на энергию активации молекулярных перегруппировок влияет не только природа полимера, но и величина приложенного напряжения, понижающего энергию активации и тем самым уменьшающего время релаксации. В первом приближении зависимость времени релаксации τ от температуры T и напряжения σ выражается уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U - \alpha \sigma}{kT}} \quad (2)$$

где α — постоянная.

При малых напряжениях, когда $\alpha \sigma \ll \Delta U$, это уравнение переходит в уравнение (2) (стр. 167), т. е. в этом случае величина напряжения не влияет на время релаксации. При больших напряжениях τ становится меньше и проявляется высокоэластическая деформация.

Большие деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах лишь под влиянием значительных напряжений, но близкие по своей природе к высокоэластическим, были названы А. П. Александровым *вынужденно-эластическими*, а само явление — *вынужденной эластичностью*³.

Как уже указывалось, вынужденно-эластические деформации могут проявляться только под влиянием больших напряжений. Поэтому после прекращения действия деформирующего усилия скорость исчезновения вынужденно-эластических деформаций очень мала и при температуре ниже T_g они не снимаются. При температурах выше T_g образец полностью восстанавливает свои размеры. Таким образом, деформация стеклообразных полимеров всегда носит обратимый характер.

Процесс деформации стеклообразных полимеров, получивший название «холодной вытяжки», подробно изучен Ю. С. Лазуркиным⁴.

Зависимость деформации от напряжения. При деформации многих стеклообразных полимеров (полистирол, полиметилмет-

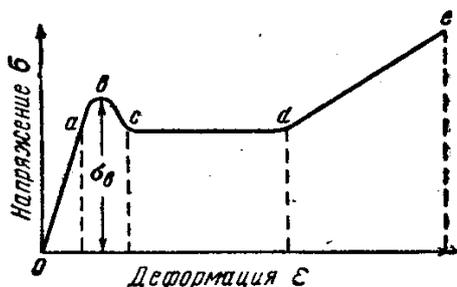


Рис. 86. Зависимость относительного удлинения от напряжения для стеклообразных полимеров (деформация с образованием шейки).

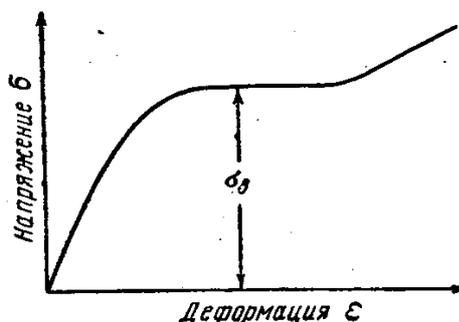


Рис. 87. Зависимость относительного удлинения от напряжения для стеклообразных полимеров (деформация без образования шейки).

акрилат, поливинилхлорид и др.) при некотором значении напряжения в деформируемом образце возникает (скачкообразно) участок со значительно уменьшенным поперечным сечением, получивший название «шейки». Деформация растяжения, сопровождаемая образованием шейки, как правило, описывается кривой, представленной на рис. 86.

При вынужденно-эластической деформации некоторых стеклообразных полимеров (например, ацетата и нитрата целлюлозы) образования шейки не наблюдается. На деформационной кривой в таких случаях отсутствует максимум (рис. 87).

Кривую $\epsilon = f(\sigma)$ можно разделить на несколько участков, характеризующих различные стадии процесса деформации.

Начальная область (область oa), представляющая собой прямолинейный участок, соответствует деформации, которая формально подчиняется закону Гука. В области ab тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс с увеличением напряжения уменьшается. Это связано с началом развития в образце вынужденной эластичности. С ростом напряжения скорость развития вынужденно-эластической деформации быстро увеличивается, что приводит

к дальнейшему уменьшению тангенса угла наклона кривой растяжения. В максимуме (см. рис. 86) или в области плато (см. рис. 87) кривой растяжения касательная к кривой горизонтальна, т. е. скорость вынужденно-эластической деформации становится равной полной скорости деформации. Напряжение, при котором это происходит, называется *пределом вынужденной эластичности* σ_B . Вблизи максимума и в области спада напряжения замечается начало образования шейки. К концу спада напряжения формирование шейки заканчивается.

Область *cd* — часть кривой, параллельная оси абсцисс, — соответствует удлинению шейки за счет соседних, мало деформирован-

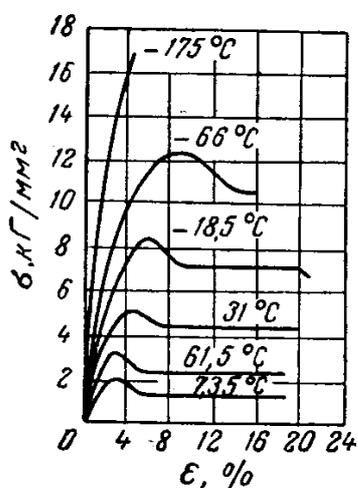


Рис. 88. Зависимость относительной деформации от напряжения для поливинилхлорида при различных температурах.

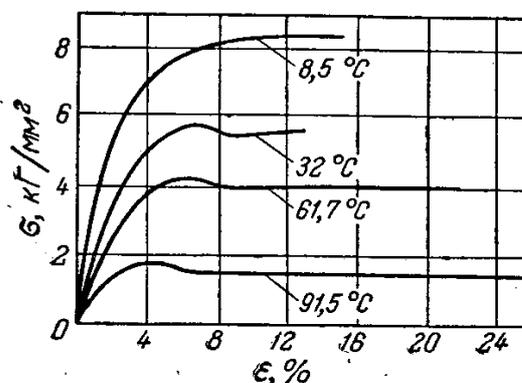


Рис. 89. Зависимость относительной деформации от напряжения для ацетата целлюлозы при различных температурах.

ных частей образца ($\sigma = \text{const}$). В точке *d* рост шейки прекращается, т. е. толщина всего образца становится равной толщине шейки. Область *de* соответствует дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения.

Вынужденная эластичность, так же как и высокая эластичность, зависит от скорости деформации, что указывает на ее релаксационный характер. Чем больше скорость деформации, тем больше напряжение, вызывающее вынужденную эластичность. Это означает, что предел вынужденной эластичности с увеличением скорости деформации повышается. Можно вывести следующую эмпирическую зависимость между σ_B и скоростью деформации v :

$$\sigma_B = B + c \ln v \quad (3)$$

где B и c — постоянные величины.

Температурная зависимость предела вынужденной эластичности. На рис. 88 и 89 представлены типичные кривые зависимости

$\varepsilon = f(\sigma)$ для стеклообразных полимеров при разных температурах. Из рисунков видно, что по мере понижения температуры предел вынужденной эластичности закономерно возрастает.

Температурная зависимость предела вынужденной эластичности при разных скоростях деформаций представлена на рис. 90. Из этого рисунка видно, что величина σ_v зависит не только от температуры, но и от скорости приложения напряжения, т. е. виден релаксационный характер вынужденной эластичности. Прямая $\sigma_v = f(T)$ пересекается с осью абсцисс в точке, соответствующей

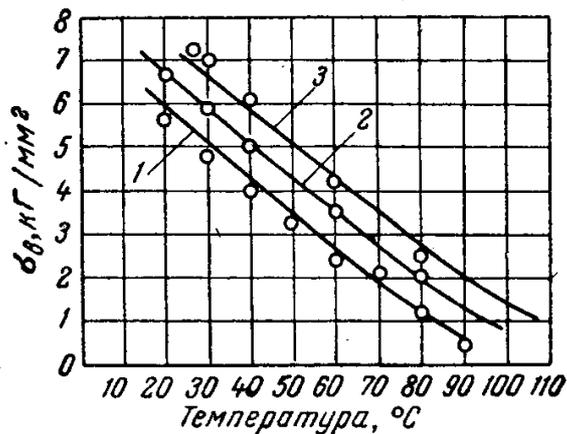


Рис. 90. Температурная зависимость предела вынужденной эластичности полиметилметакрилата при различных скоростях деформации:

1 — $V = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$; 2 — $V = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$;
3 — $V = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

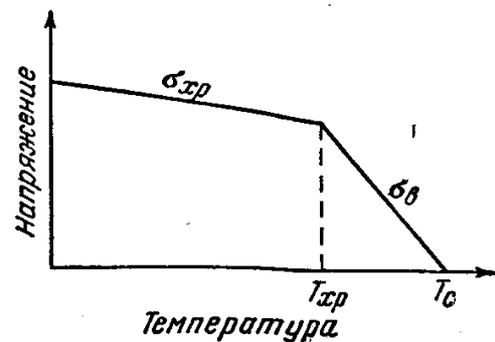


Рис. 91. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности от температуры.

температуре стеклования полимера. При этой температуре $\sigma_v = 0$; в образце уже при малых напряжениях развивается высокоэластическая деформация.

По мере понижения температуры величина σ_v возрастает, так как для перегруппировки цепей требуются все большие напряжения. Пока долговечность (стр. 221) материала при данном напряжении велика, развивается вынужденно-эластическая деформация. При некоторой достаточно низкой температуре напряжение, необходимое для перегруппировки участков цепи, соответствует уже настолько малой долговечности, что величина σ достигает значения хрупкой прочности ($\sigma_v = \sigma_{xp}$), и происходит хрупкое разрушение материала. Температура, ниже которой полимер разрушается под действием этого напряжения, называется *температурой хрупкости* (T_{xp}). При температуре хрупкости предел вынужденной эластичности равен хрупкой прочности⁴.

Температуру хрупкости полимера можно определить графически по температурной зависимости хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности (рис. 91). Хрупкая прочность материалов

с повышением температуры несколько уменьшается, так как при повышенных температурах образование трещин и их рост происходят более интенсивно и для разрыва требуется меньшее напряжение.

Предел вынужденной эластичности увеличивается с понижением температуры, причем тангенс угла наклона кривой $\sigma_{\text{в}}=f(T)$ всегда больше, чем кривой $\sigma_{\text{хр}}=f(T)$. Точка пересечения этих двух кривых, в которой $\sigma_{\text{в}}=\sigma_{\text{хр}}$, определяет температуру хрупкости материала*.

Следует отметить, что температура хрупкости имеет еще более условный характер, чем температура стеклования, так как ее положение зависит не только от скорости воздействия силы, но и от вида деформации (сжатие, растяжение, сдвиг).

Для высокомолекулярных стекол температуры хрупкости и стеклования, определенные при одинаковых скоростях деформации, не совпадают (первая всегда лежит ниже второй). Разность $T_{\text{с}}-T_{\text{хр}}$ определяет температурный интервал вынужденной эластичности.

Если от температуры стеклования зависит верхний предел возможности эксплуатации пластмассы, то температура хрупкости во многих случаях определяет ее нижний предел. Ниже этой температуры при воздействии больших напряжений полимер разрушается хрупко. Стеклообразные полимеры наиболее выгодно эксплуатировать в температурном интервале от $T_{\text{с}}$ до $T_{\text{хр}}$. Поэтому большой температурный интервал вынужденной эластичности является очень ценным свойством полимера.

Таблица 12

Температурный интервал вынужденной эластичности⁵

Полимер	$T_{\text{с}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{хр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{с}}-T_{\text{хр}}$
Полистирол	100	90	10
Полиметилметакрилат исходный	100	10	90
растянутый на 100%	110	-50	160
Поливинилхлорид	81	-90	170
Резина на основе НК, ненаполненная	-62	-80	18
Резина на основе СКБ, ненаполненная	-39	-112	73
Резина на основе СКС-30, ненаполненная	-49	-135	86
Резина на основе СКН-40, ненаполненная	-19	-110	91

Из табл. 12 видно, что интервал вынужденной эластичности для разных полимеров колеблется в широких пределах. Так, поли-

* Для реальных полимеров наблюдается плавный переход кривых температурной зависимости $\sigma_{\text{в}}$ в $\sigma_{\text{хр}}$.

метилметакрилат имеет значительно больший интервал вынужденной эластичности, чем полистирол, что предопределяет его применение. Очень большая разность между T_c и T_{xp} наблюдается у поливинилхлорида. Резины теряют свое основное эксплуатационное качество — высокую эластичность — при температурах, лежащих в области от -20 до -70°C . Однако некоторые резины (на основе СКН-40, СКС-30) сохраняют известную гибкость и способность к большим деформациям до очень низких температур. В то же время такой морозостойкий каучук, как натуральный, имеет очень небольшой интервал вынужденной эластичности. Следовательно, изделия для применения при очень низких температурах лучше изготавливать из каучука СКН-40, а не из натурального каучука.

Интервал вынужденной эластичности определяется главным образом значением температуры хрупкости, которое зависит от величины прочности материала при хрупком разрыве (σ_{xp}) и от характера изменения σ_b с температурой.

Высокая температура хрупкости материала может быть обусловлена двумя причинами: низкой хрупкой прочностью материала и резким увеличением предела вынужденной эластичности с понижением температуры (рис. 92).

У высокомолекулярных соединений хрупкая прочность обычно очень высока, следовательно, решающим фактором является второй: чем резче увеличивается σ_b с понижением температуры, тем меньше температурный интервал вынужденной эластичности.

Характер температурной зависимости σ_b определяется природой полимера: энергией межмолекулярного взаимодействия, плотностью упаковки макромолекул и молекулярным весом.

Влияние энергии межмолекулярного взаимодействия. С усилением межмолекулярного взаимодействия температурный интервал вынужденной эластичности расширяется. Это объясняется образованием за счет полярных групп прочных связей (узлов) между цепями, в результате чего происходит увеличение хрупкой прочности. В то же время эти связи достаточно лабильны, и при приложении больших напряжений возможны перегруппировки участков цепей, приводящие к более равномерному нагружению всей молекулярной сетки. Это означает, что вынужденно-эластические деформации могут происходить при более низких температурах, следовательно, кривая зависимости $\sigma_b = f(T)$ имеет небольшой

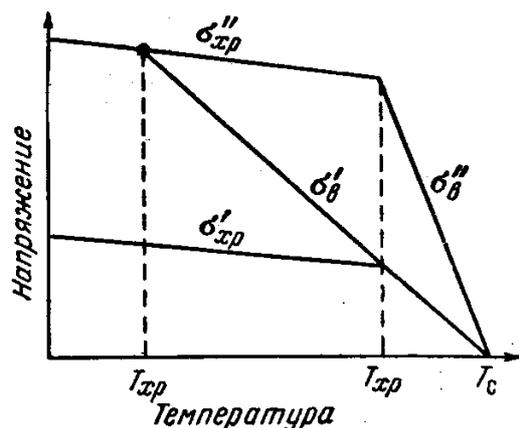


Рис. 92. Значение температуры хрупкости в зависимости от величины хрупкой прочности и изменения предела вынужденной эластичности с температурой.

наклон. Как следует из рис. 92, в этом случае наблюдается низкая температура хрупкости.

Влияние плотности упаковки макромолекул⁵. У некоторых полимеров при стекловании макромолекулы не успевают плотно упаковаться (глава VIII). Рыхлая упаковка макромолекул облегчает изменения их конформаций, т. е. способствует проявлению вынужденной эластичности при приложении больших напряжений; при этом σ_B не очень сильно изменяется при охлаждении [кривая $\sigma_B = f(T)$ пологая] и температура хрупкости низкая.

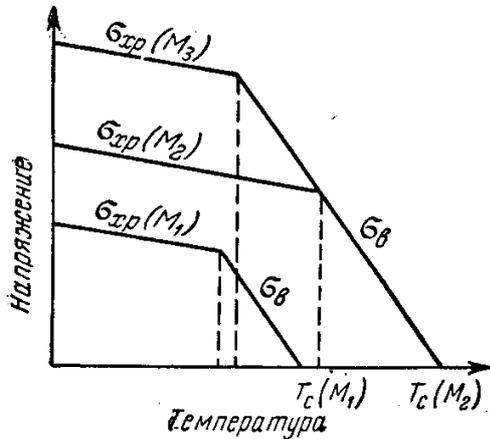


Рис. 93. Хрупкая прочность и температура стеклования полимеров различного молекулярного веса ($M_3 > M_2 > M_1$).

чений молекулярных весов практически не зависит от молекулярного веса полимера, однако молекулярный вес влияет на хрупкую прочность и температуру стеклования полимера. Температура стеклования может повышаться с молекулярным весом полимеров до степени полимеризации $n \approx 200$ (стр. 197), а хрупкая прочность до $n \approx 600$ (стр. 221). Отсюда следует, что с увеличением степени полимеризации до $n = 200$ возрастают и T_c и $\sigma_{хр}$, в результате чего температура хрупкости повышается (рис. 93).

С дальнейшим увеличением степени полимеризации T_c остается постоянной, а $\sigma_{хр}$ продолжает увеличиваться, поэтому температура хрупкости понижается. Начиная со степени полимеризации $n \approx 600$, температура хрупкости сохраняет постоянное значение.

На рис. 94 показано изменение T_t , T_c и $T_{хр}$ в зависимости от молекулярного веса полимера⁵. В низкомолекулярных органических стеклах все три температуры практически совпадают. С возрастанием молекулярного веса кривые расходятся. Температура текучести с увеличением молекулярного веса непрерывно повы-

шается (глава VIII). Рыхлая упаковка макромолекул облегчает изменения их конформаций, т. е. способствует проявлению вынужденной эластичности при приложении больших напряжений; при этом σ_B не очень сильно изменяется при охлаждении [кривая $\sigma_B = f(T)$ пологая] и температура хрупкости низкая. Например, рыхлая упаковка макромолекул нитрата и ацетата целлюлозы обуславливает широкий температурный интервал их вынужденной эластичности.

Влияние молекулярного веса полимера. Тангенс угла наклона кривой $\sigma_B = f(T)$ в области высоких значе-

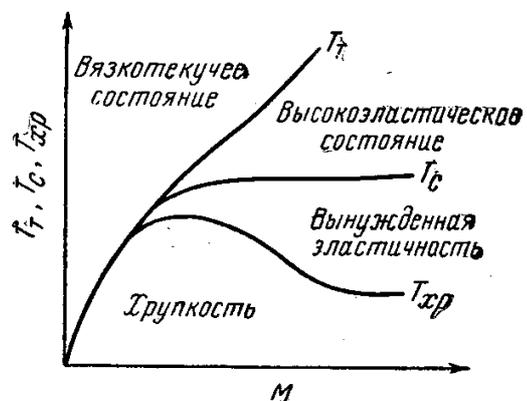


Рис. 94. Изменение температур текучести, стеклования и хрупкости в зависимости от молекулярного веса полимера.

шается, в то время как температура стеклования сначала повышается, а затем достигает постоянного значения (глава VIII). Температура хрупкости с возрастанием молекулярного веса повышается, проходит через максимум и снова понижается.

Выше температуры текучести находится область вязкотекучего состояния, между T_T и T_C — область высокоэластического состояния, между T_C и $T_{Хр}$ — область вынужденной эластичности и ниже $T_{Хр}$ — полимер находится в хрупком состоянии.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ⁶⁻¹⁰

Кристаллические полимеры под влиянием приложенного напряжения могут подвергаться значительным деформациям (до 1000%). В течение длительного времени полагали, что деформация кристаллических полимеров (например, полиамидов) носит в основном необратимый характер, т. е. обусловлена развитием процессов течения. Это заключение основывалось на том, что растянутый образец полимера при нагревании выше температуры плавления не восстанавливал своих первоначальных размеров. Однако это не является доказательством необратимого характера деформации полиамида, поскольку, вследствие сравнительно невысокого молекулярного веса этого полимера, при нагревании он переходит не в высокоэластическое, а в вязкотекучее состояние, характеризующееся необратимыми деформациями. Если образец полиамида после вытяжки при комнатной температуре обработать формальдегидом, то вследствие образования пространственной сетки он при нагревании переходит не в текучее, а в высокоэластическое состояние, и холодная вытяжка оказывается полностью обратимой. Следовательно, большие деформации кристаллических полимеров могут быть и обратимыми.

Полимеры, способные к кристаллизации, обладают большей частью высокой температурой плавления, а поэтому при комнатной температуре их легко получить в кристаллическом состоянии. Однако при быстром охлаждении расплавы кристаллизующихся полимеров переходят в стеклообразное состояние. Температуры их стеклования всегда лежат ниже температур плавления, причем у одних полимеров T_C ниже комнатной температуры (полиэтилен, полиамиды, поливинилиденхлорид и т. д.), у других — T_C выше комнатной температуры (полиэтилентерефталат, изотактический полистирол). При деформации кристаллических полимеров (так же как и некоторых стеклообразных) при определенной величине приложенного напряжения в образце внезапно образуется участок со значительно уменьшенным поперечным сечением — шейкой (стр. 211).

Механические свойства кристаллических полимеров детально изучены В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой. Зависимость

относительной деформации ϵ от напряжения σ для кристаллических полимеров выражается не плавными кривыми, как в высокоэластическом или в вынужденно-эластическом состоянии, а ломаной линией, состоящей из трех отрезков (рис. 95). Каждый из этих отрезков соответствует определенному физическому процессу, происходящему в деформируемом кристаллическом полимере⁶⁻¹⁰.

Участок OA отвечает упругой деформации, формально подчиняющейся закону Гука, причем образец удлиняется как целое на очень небольшую величину. Точка A соответствует скачкообразному началу образования шейки.

Участок AB соответствует увеличению размера узкой части образца за счет сокращения широкой. На этой стадии деформации в

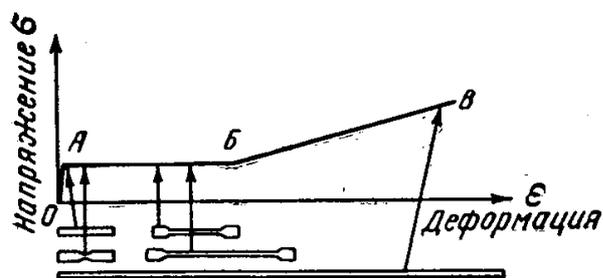


Рис. 95. Кривая растяжения кристаллического полимера при комнатной температуре.

исходном изотропном образце кристаллического полимера при постоянном напряжении обычно происходит ориентация кристаллитов, что подтверждается рентгеновскими данными. Если исходный образец анизотропен и деформируется в направлении, перпендикулярном направлению первоначальной ориентации кристаллитов, то на участке AB происходит процесс переориентации кристаллитов. Процесс ориентации

(или переориентации) кристаллитов начинается в точке A и заканчивается в точке B ; при этом весь образец переходит в шейку. Участок BV соответствует удлинению переориентированного образца как целого, причем величина деформации на этом участке больше, чем на участке OA .

При деформации анизотропного кристаллического полимера образец в исходном и конечном состояниях обладает совершенно одинаковой структурой и свойствами; различие состоит только в том, что направления ориентации кристаллитов у них взаимно перпендикулярны.

Рассмотрим влияние температуры на механические свойства кристаллических полимеров на примере полиамида.

По мере понижения температуры (ниже 20°C) горизонтальная площадка располагается выше и третий участок становится короче (рис. 96). Следовательно, с понижением температуры для переориентации требуется все более высокое напряжение; при этом разрыв происходит при меньших удлинениях. Дальнейшее охлаждение приводит к еще большему увеличению высоты горизонтальной площадки и уменьшению ее протяженности. Это значит, что

разрушение образца происходит при незаконченной переориентации. При -60°C горизонтальная площадка полностью исчезает и остается только первый участок. При температурах от -70 до -80°C наблюдается значительное упрочнение материала при полном отсутствии способности к деформации в направлении, перпендикулярном направлению ориентации. При этой температуре образец хрупко разрушается (стр. 208) и рассыпается на мелкие куски. В некоторых случаях при низких температурах на кривых $\sigma=f(\epsilon)$ наблюдается небольшой максимум.

С повышением температуры (выше 20°C) напряжение, при котором начинается образование шейки, и разрывное напряжение понижаются, но протяженность отдельных участков на кривой практически не изменяется. Напряжение рекристаллизации с повышением температуры снижается настолько, что при $216-218^{\circ}\text{C}$ (температура, близкая к температуре плавления кристаллитов полиамидов) небольшой образец начинает деформироваться с образованием шейки под влиянием усилия, равного собственному весу образца.

Приведенные закономерности наблюдаются для полиэтилена, поливинилиденхлорида, гуттаперчи, кристаллического каучука^{6,7}, политетрафторэтилена⁸, полиамидов⁹. Абсолютные значения напряжений, при которых образуется шейка, и разрывных напряжений при любых температурах зависят от типа кристаллического полимера.

При температурах, близких к температурам плавления, наблюдается изменение характера деформации, и деформационная кривая имеет вид, характерный для аморфных полимеров.

Переориентацию кристаллитов, происходящую под влиянием приложенного напряжения, можно представить так, что кристаллиты полимера, ориентированные в одном направлении, плавятся и возникают новые аналогичные по структуре кристаллы, ориентированные в другом направлении. В этом случае промежуточная стадия процесса должна соответствовать образованию аморфного полимера. Однако при исследовании кристаллических полиэтилена или полиамидов рентгеноструктурными методами в них не удалось обнаружить образования аморфной структуры. Это объясняется

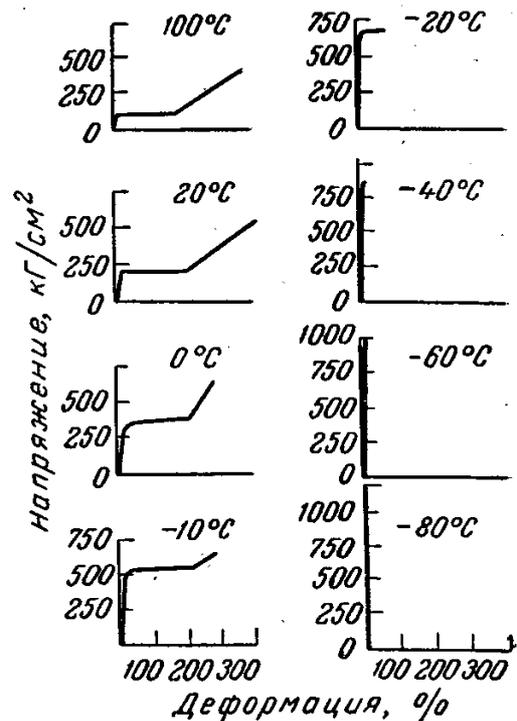


Рис. 96. Кривые растяжения изотропного кристаллического полиамида при различных температурах.

тем, что исследование зависимости $\epsilon = f(\sigma)$ полимеров проводилось при температурах, значительно превышающих их температуры стеклования, когда подвижность звеньев цепи достаточно велика. В этих опытах в образовавшемся под влиянием механического

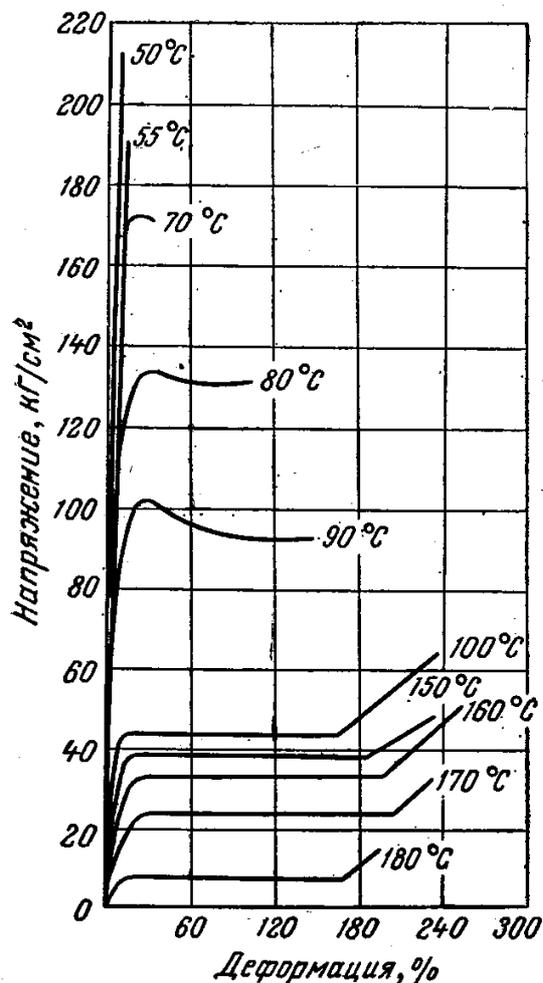


Рис. 97. Кривые растяжения изотактического полистирола.

поля аморфном полимере очень быстро возникают новые кристаллы в направлении внешнего поля.

Если T_c кристаллизующихся полимеров равна $\sim 100^\circ\text{C}$, то, будучи аморфизированными под влиянием механического поля, эти полимеры при комнатных температурах не кристаллизуются.

Рентгенографическим анализом шейки образца кристаллического полиэтилентерефталата, растянутого при комнатных температурах, была обнаружена аморфная структура. С повышением температуры ориентация аморфного образца в шейке делается все более совершенной, но кристаллитов не образуется. Эффект кристаллизации становится заметным только при достижении области температур стеклования. При этом образуются кристаллиты, которые могут быть или ориентированы, или расположены хаотически.

Рассмотрение кривых деформации изотактического полистирола¹⁰ (рис. 97) показывает, что при температурах выше температуры стеклования они аналогичны

кривым для полиамидов, полиэтилена и других кристаллических полимеров. При температурах ниже T_c кривые $\epsilon = f(\sigma)$ напоминают кривые стеклообразных полимеров. Таким образом, приведенный выше экспериментальный материал свидетельствует о том, что разрушению всех полимерных материалов предшествуют очень большие обратимые деформации, имеющие характер эластических или вынужденно-эластических деформаций. Без предварительной деформации, т. е. хрупко, полимеры разрушаются только ниже температуры хрупкости. При этом они полностью теряют специфические «полимерные свойства».

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Под прочностью понимают способность тел выдерживать без разрушения приложенную к ним нагрузку. Прочность обычно характеризуют величиной напряжения, вызывающего разрушение тела. Напряжение, вызывающее разрыв, называется *разрывным напряжением* или *сопротивлением разрыву* и выражается в $\text{кг}/\text{см}^2$ или $\text{кг}/\text{мм}^2$.

Сопротивление материала разрыву определяют, как правило, по деформационным кривым. Это предельное напряжение, при котором образец разрывается. Такое определение общепринято и поэтому обычно говорят о *пределе прочности*. Значения прочности, полученные таким образом, очень велики: для твердых полимеров они лежат в диапазоне от 500 до 1000 $\text{кг}/\text{см}^2$. Однако механическая прочность проявляется только начиная с определенного значения молекулярного веса. С увеличением степени полимеризации прочность материала сначала повышается, а затем при $n=600$ приобретает постоянное значение. Зависимость прочности полимеров от их молекулярного веса представлена в общем виде на рис. 98.

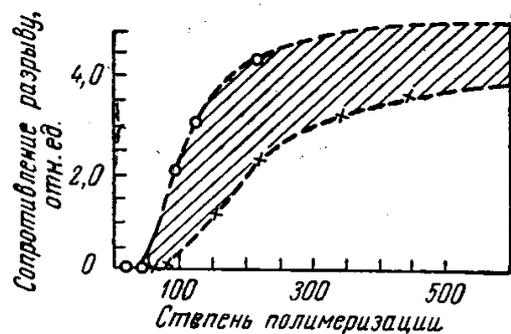


Рис. 98. Изменение сопротивления разрыву в зависимости от степени полимеризации (кружки — сопротивление разрыву для полимеров с наибольшей прочностью, крестики — для полимеров с наименьшей прочностью).

Разрыв сплошности мономеров и низкомолекулярных полимеров не требует приложения значительных напряжений.

В течение длительного времени полагали, что потеря сплошности материала (разрыв или скол) наступает тогда, когда напряжение (нормальное или тангенциальное) достигает некоторого предельного критического значения, и что при меньших напряжениях разрушения не происходит.

В настоящее время установлено, что такое представление о характере процесса разрушения неверно, так как все материалы при длительном воздействии внешних сил разрушаются при напряжениях, величина которых значительно меньше напряжений, возникающих при быстром воздействии силы. Это означает, что величина сопротивления разрыву зависит от времени действия силы.

Время от момента приложения силы до момента разрыва называется *долговечностью* материала¹¹.

Временная зависимость прочности при статической нагрузке называется *статической усталостью* материала, временная

зависимость прочности при динамической нагрузке — динамической усталостью материала. Часто оба эти явления называют утомлением материала.

Явления статической и динамической усталости наблюдаются при деформации металлов, силикатных стекол, пластических масс, волокон, резин и других материалов.

Временная зависимость прочности полимеров детально изучена С. Н. Журковым¹¹, который исследовал долговечность полимерных

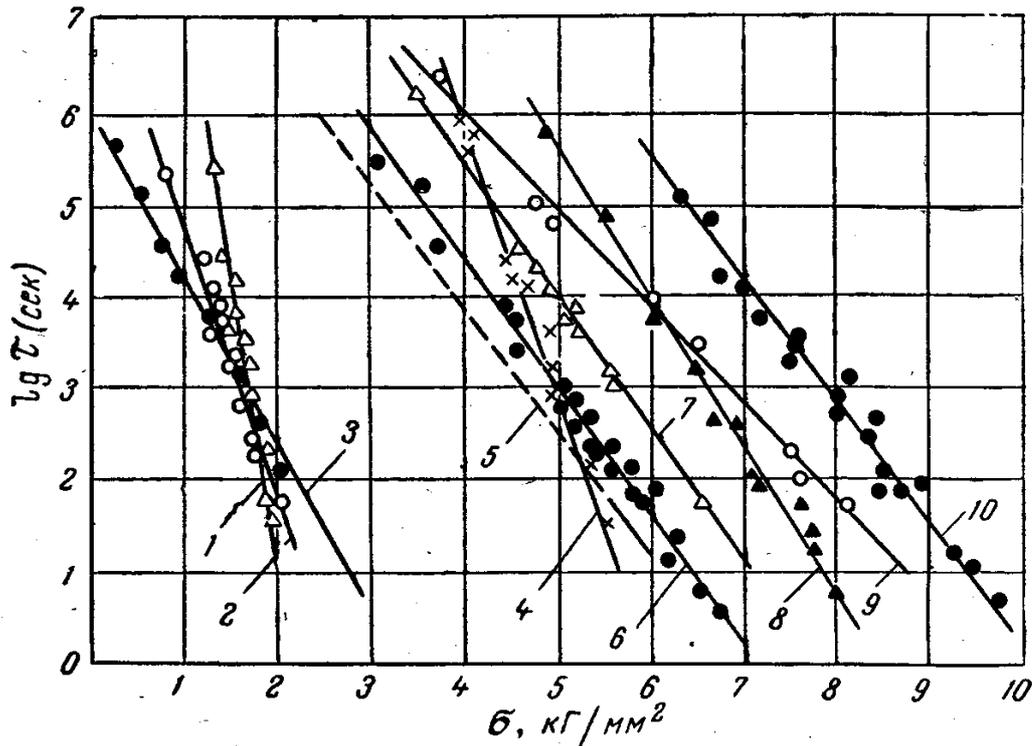


Рис. 99. Зависимость логарифма долговечности от напряжения:

1 — резина без сажи (буна S); 2 — пластикат (поливинилхлорид); 3 — резина без сажи (буна N); 4 — алюминиевая фольга; 5 — органическое стекло; 6 — полистирол; 7 — целлофан; 8 — целлулоид; 9 — ацетат целлюлозы; 10 — нитрат целлюлозы.

материалов в условиях статического нагружения. Разрывное напряжение подбиралось так, чтобы долговечность исследуемых материалов изменялась на 5—10 порядков. Полученные результаты представлены на рис. 99, из которого следует, что зависимость логарифма долговечности τ от напряжения выражается прямой линией, описываемой уравнением:

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} \quad (4)$$

где σ — напряжение;

A и α — постоянные величины, зависящие от природы материала.

Следует заметить, что представленная на рис. 99 зависимость при приближении σ к нулю не сохраняется, иначе получилось бы абсурдное положение: при отсутствии нагрузки тело может суще-

ствовать лишь ограниченное время. Опыт показывает, что при стремлении σ к нулю прямая переходит в кривую, асимптотически приближающуюся к оси ординат. Однако для весьма широкого диапазона напряжений зависимость $\lg \tau = f(\sigma)$ остается линейной.

Такой характер зависимости долговечности от напряжения наблюдается в очень широком интервале температур (рис. 100). Чем

ниже температура, тем больше тангенс угла наклона прямой, т. е. тем больше величины A и α . Из рис. 100 следует, что при достаточно низких температурах зависимость $\lg \tau = f(\sigma)$ изображается очень крутой прямой, т. е. небольшое изменение σ приводит к астрономическим значениям $\lg \tau$ или делает эту величину чрезвычайно малой — создается впечатление мгновенного разрыва. Отсюда можно понять появление представлений о критическом разрушении и пределе прочности.

Изучение температурно-временной зависимости прочности твердых полимеров позволило обнаружить связь¹² между разрывным напряжением σ , долговечностью полимера под нагрузкой τ и абсолютной температурой T . Эта зависимость выражается уравнением:

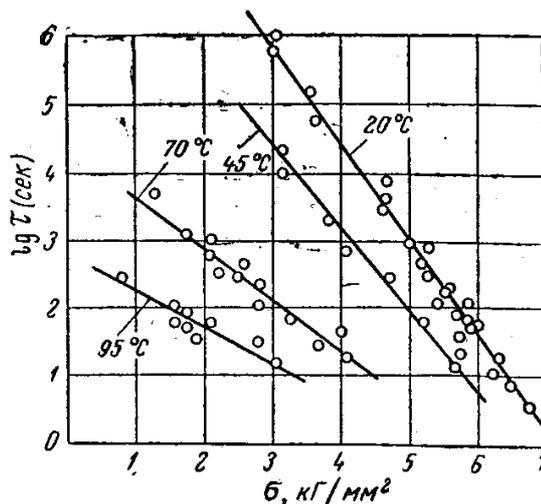


Рис. 100. Зависимость логарифма долговечности полистирола от напряжения при различных температурах.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}} \quad (5)$$

где k — константа Больцмана;
 U_0, γ, τ_0 — параметры, определяющие прочностные свойства полимерного материала.

Уравнение (5) переходит в уравнение (4) при $A = \tau_0 e^{U_0/kT}$ и $\alpha = \frac{\gamma}{kT}$. Постоянные τ_0, U_0 и γ можно определить из опытных данных. Для этого исследуют зависимость долговечности от разрывного напряжения при разных температурах. Если эти данные представить в виде зависимости логарифма долговечности от обратной температуры, она выразится серией прямых, при экстраполяции сходящихся в одной точке — полюсе, расположенном на оси ординат (рис. 101). Очевидно, уравнение этих прямых можно получить, логарифмируя уравнение (5):

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{2,303k} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

Следовательно, $\lg \tau_0$ — это отрезок, отсекаемый на оси ординат прямыми.

Уравнение (5) не просто эмпирическое соотношение, оно имеет глубокий физический смысл, что становится очевидным при сравнении его с фундаментальным уравнением Больцмана—Френкеля:

$$t_{эфф} \approx \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta U/kT} \tag{7}$$

где $t_{эфф}$ — эффективное время протекания любых активационных процессов, т. е. процессов, при которых атомы должны преодолевать активационные барьеры*;

ν_0 — частота тепловых колебаний атомов в твердом теле около положения равновесия, равная 10^{13} колебаний в секунду;

kT — средняя энергия таких тепловых колебаний;

ΔU — потенциальный, или активационный, барьер, зависящий от взаимодействия между атомами.

Совершенно очевидно, что активационные барьеры могут преодолевать не все атомы, а только те из них, у которых $kT > \Delta U$, т. е. атомы, обладающие избыточной кинетической энергией, или «энергией флуктуации», вызванной неизбежной неравномерностью распределения энергии по атомам.

Для большинства твердых тел, в том числе для большинства полимеров, $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ сек. Это не случайно, поскольку τ_0 величина, обратная ν_0 , т. е. это время тепловых колебаний атомов в твердых телах. Если все так, то величина $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$ — эффективный потенциальный барьер, определяющий скорость разрушения твердого полимера, а сам процесс разрушения — типичный активационный процесс, происходящий во времени.

Величину эффективного активационного барьера ΔU легко определить по тангенсу угла наклона прямой за-

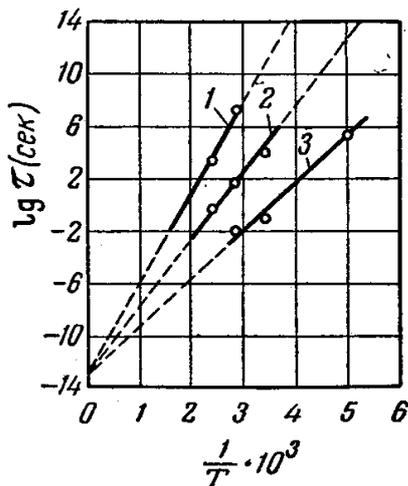


Рис. 101. Температурная зависимость долговечности вязкого волокна:

1 — напряжение 60 кг/мм²; 2 — напряжение 40 кг/мм²; 3 — напряжение 20 кг/мм².

висимости $\lg \tau$ от обратной абсолютной температуры [рис. 101 и уравнение (6)]. Как следует из соотношения

$$\Delta U = U_0 - \gamma\sigma \tag{8}$$

* С такими процессами мы сталкивались при рассмотрении явления внутреннего вращения в молекулах (глава IV), высокоэластической деформации (глава VII). Активационными являются также процессы вязкого течения (главы X и XVII), диэлектрической поляризации (глава XII), диффузии (глава XIX) и др.

зависимость ΔU от разрывного напряжения должна выражаться прямой линией (рис. 102), отсекающей на оси ординат отрезок, равный U_0 , с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным γ . Таким способом на основании экспериментальной зависимости долговечности от температуры и напряжения можно определить прочностные параметры полимера U_0 и γ .

U_0 — это *начальный активационный барьер*, по величине которого можно судить о том, какие именно связи разрываются при деформировании тела. В табл. 13 приведены значения начальных активационных барьеров U_0 некоторых полимеров, рассчитанные описанным выше способом. Как следует из таблицы, по порядку величины они соизмеримы с величинами энергий активации E реакции термической деструкции этих же полимеров (и вообще с энергией активации химических реакций). Это дает основание считать, что ответственными за разрыв являются химические связи между атомами в макромолекуле полимера. Такое утверждение тем более справедливо, что опыт показывает независимость этих величин от структурных изменений полимера, вызванных ориентацией или пластификацией.

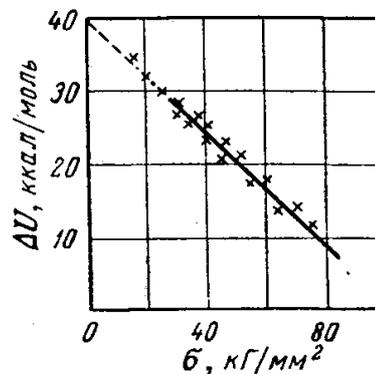


Рис. 102. Зависимость энергии активации термической деструкции от напряжения для вязкого волокна.

Таблица 13

Характеристики U_0 и E для некоторых полимеров¹¹

Полимер	Начальный активационный барьер U_0 ккал/моль	Энергия активации термической деструкции E ккал/моль
Тефлон (волокно)	75,0	80,5 76,0
Полипропилен изотактический (волокно)	56,0	58,0 55,0
Поливинилхлорид (волокно)	35,0	32,0
Поликапроамид (капрон) ориентированный	45	44,0

Второй прочностной параметр — γ , наоборот, зависит от структуры полимера, поэтому он получил название *структурно-чувствительного коэффициента*. Коэффициент γ показывает темп снижения начального активационного барьера U с увеличением напряжения. При одном и том же значении ΔU разрывное напряжение, т. е. прочность, тем больше, чем меньше γ .

Физический смысл этой величины становится ясным из следующих рассуждений: $\gamma\sigma$ — это та часть работы, которую выполняют внешние силы при разрыве тела. Если предположить, что разрыв между атомами наступает при удвоении расстояния между их центрами (при их раздвижении на диаметр атома l), то работа внешней силы, затраченная на разрыв двух атомов, равна

$$\gamma\sigma = f_{\alpha}l$$

где f_{α} — сила, действующая на каждый атом.

Если бы нагрузка распределялась на атомы, находящиеся в поперечном сечении, равномерно, то сила, приходящаяся на каждый атом, была бы приблизительно равна σl^2 . Тогда

$$\gamma \approx l^3 \approx V_{\alpha}$$

где V_{α} — объем атома, примерно равный 10^{-23} см³.

Величина γ имеет, действительно, размерность объема (U_0 выражается в *дин·см*, величина σ — в *дин/см²*). Но для различных материалов γ в десятки и сотни раз больше величины V_{α} . Это значит, что нагрузка распределяется в материале неравномерно. По-видимому, в тех местах, где происходит разрыв, действующая нагрузка значительно больше среднего напряжения в теле. В этой связи отношение γ/V_{α} можно рассматривать как «коэффициент перенапряжения». Такие перенапряжения могут возникать из-за неоднородностей, всегда существующих в реальных твердых телах. Эти неоднородности имеют значительно большие размеры, чем атомы и их ближайшее окружение, т. е. они относятся к категории надатомных и надмолекулярных структур.

Все изложенное выше полностью справедливо только для твердых полимеров, а для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, в частности для резин, как показали Г. М. Бартев и сотр.¹³, лучше оправдывается уравнение:

$$\tau = B\sigma^{-b} \quad (9)$$

где B и b — постоянные.

Температурная зависимость прочности резин выражается эмпирическим уравнением:

$$\tau = C\sigma^{-b}e^{U_0/RT} \quad (10)$$

где U_0 и C — постоянные, зависящие от химического строения каучука и структуры вулканизата.

Для резин в отличие от твердых тел напряжение практически не влияет на энергию U_0 , но изменяет значение предэкспоненциального члена. Величина U_0 для резин из СКС-30, например, равна 13,2 ккал/моль. Низкие значения этой энергии свидетельствуют о том, что кинетику разрушения резин определяют не только химические, но и межмолекулярные связи.

Все изложенное свидетельствует о временном характере прочности полимерных материалов. Поэтому такие понятия, как предел прочности, разрывное напряжение и т. п., становятся условными. Нельзя решить вопрос о том, какую нагрузку может выдержать тот или иной полимерный материал, не указывая времени, в течение которого образец должен сохраняться неразрушенным.

Возникает естественный вопрос: что же собой представляет разрывное напряжение, измеренное при обычных испытаниях поли-

меров с помощью разрывных машин? В процессе испытания в образце постепенно увеличивается напряжение, следовательно, согласно уравнению (4), долговечность экспоненциально сокращается. Когда долговечность материала τ становится соизмеримой с длительностью опыта, образец разрывается. Таким образом, величина напряжения σ_p — это не предел прочности, а долговечность при нарастающей нагрузке.

МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ. ФЛЮКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПРОЧНОСТИ

Разрыв полимерных материалов — это процесс, происходящий во времени. В течение этого времени в материале возникают необратимые изменения, о чем свидетельствует независимость долговечности от способа нагружения полимерных образцов¹⁴. Так, при непрерывном пребывании образца под нагрузкой или при нагружении того же образца через некоторые промежутки времени долговечность при одном и том же напряжении одинакова. Это означает, что изменения, происходящие в твердом теле под действием растягивающих напряжений, не восстанавливаются при последующем снятии нагрузки (отдыхе), т. е. являются необратимыми. Эти необратимые изменения в материале, находящемся под нагрузкой, обусловлены образованием микротрещин.

Гипотеза о влиянии поверхностных трещин на прочность реальных низкомолекулярных материалов была выдвинута Гриффитсом, а затем развита А. П. Александровым и С. Н. Журковым. Правильность этих представлений доказана опытами А. Ф. Иоффе и его учеников¹⁵. Так, при разрыве образцов каменной соли при одновременном растворении поверхностного слоя с трещинами разрывное напряжение повышалось от 0,4 до 150 кг/мм². Известно, что прочность стеклянных нитей, предварительно протравленных фтористоводородной кислотой для снятия поверхностного слоя, также резко возрастает.

При механическом воздействии на изделия из полимерных материалов наблюдается явление растрескивания, причем обычно оно начинается с наиболее напряженных мест, например с отверстий, служащих для крепления деталей, и т. п. Явления растрескивания приобретают особое значение при использовании полимеров в тех областях, где важны их оптические свойства, которые при растрескивании ухудшаются. Вследствие образования множества мельчайших трещин, отражающих и рассеивающих свет, происходит помутнение и так называемое «серебрение» поверхности. При рассмотрении деталей под определенным углом наблюдается яркий блеск поверхности.

Растрескивание происходит под влиянием внешних и внутренних напряжений¹⁶. Внутренние напряжения — это напряжения, возникшие в процессе изготовления образца и взаимно уравновешенные

в нем. Иногда растрескивание полимерного материала происходит только под влиянием таких внутренних напряжений. Например, образец полистирола, в котором имеются внутренние напряжения, растрескивается при погружении в растворитель или при последующем испарении этого растворителя.

При исследовании под микроскопом образования и роста поверхностных трещин в полимерах было установлено, что трещины возникают не мгновенно после приложения нагрузки, а через некоторое время¹⁶. Затем образуются новые трещины, а трещины, появившиеся ранее, постепенно разрастаются. Поэтому одновременно в образце имеются трещины самых различных размеров. Скорость их возникновения (число трещин, появляющихся на 1 см^2 поверхности за 1 сек) и скорость роста некоторых из них (увеличение длины видимой в микроскоп трещины за 1 сек) зависят от напряжения и температуры. С повышением температуры и с увеличением напряжения скорость обоих процессов возрастает. После достижения некоторого предела число трещин больше не растет, однако их размер продолжает увеличиваться.

Образование микротрещин приводит к разрушению полимерных материалов. Этот процесс можно разделить на две стадии:

- 1) возникновение и рост первичных трещин;
- 2) быстрое прораствание этих трещин через все сечение образца в результате перенапряжения на их концах.

Микротрещины образуются не только на поверхности, но и во всем объеме образца, и их образование является необратимым процессом: длительный отдых образца после снятия нагрузки приводит к уменьшению размера трещины, но не к полному ее «залеживанию». Трещина остается, и при приложении любого растягивающего усилия снова начинает расти.

При деформации прозрачных стеклообразных полимеров в определенном интервале температур наблюдается побеление в месте образования шейки. Это явление связано с образованием микротрещин. Чем выше температура деформации, тем слабее побеление, и вблизи T_c оно полностью исчезает.

Микротрещины возникают и в таких образцах, в которых при растяжении не образуется шейки, однако в этом случае образование трещин протекает менее интенсивно.

Если растяжение стеклообразного полимера прекратить задолго до разрыва, нагреть образец до температуры выше T_c , затем снова охладить до начальной температуры и вновь подвергнуть деформации, то окажется, что полимер обладает такими же механическими свойствами, как и при первом испытании (до нагрева). По-видимому, при малых деформациях микротрещины не образуются или очень малы по размерам.

При растяжении образцов полимеров до разрыва или почти до разрыва наблюдается образование значительных трещин, не «зале-

чивающихся» при прогреве выше T_c . Даже если эти трещины после отжига становятся настолько малыми, что невидимы в микроскоп, потом, во время опыта, материал все равно растрескивается. Следовательно, происходят необратимые изменения механических свойств.

Растрескивание полимерных материалов в значительной степени зависит от способа их переработки. Наибольшее растрескивание вызывают растягивающие напряжения, оставшиеся в материале после прессования или других технологических операций. Так, погружение образца полистирола (в поверхностном слое которого действуют растягивающие напряжения) в растворитель приводит к растрескиванию, в то время как образцы, в поверхностном слое которых действуют сжимающие напряжения, при тех же условиях не растрескиваются. Предварительный отжиг полимерного материала всегда повышает стойкость его к растрескиванию.

Причиной образования первичных трещин в полимерном материале, согласно С. Н. Журкову и сотр., являются тепловые флуктуации, т. е. локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывающие разрывы химической связи в основной цепи полимера. Атомы цепных молекул колеблются около своих равновесных положений с частотой 10^{12} — 10^{13} сек⁻¹. В том месте, где тепловые флуктуации становятся больше энергии химических связей, последние разрываются. При сравнительно невысоких температурах тепловые флуктуации приводят к разрыву некоторых химических связей, но процесс распада компенсируется восстановлением связи. Приложенное напряжение создает возможность накопления флуктуаций.

Вероятность разрыва определяется множителем $e^{U_0 - \gamma\sigma/kT}$, величина которого зависит от приложенного напряжения. Растягивающее напряжение снижает величину энергии активации на $\gamma\sigma$, тем самым увеличивается вероятность разрыва связей, ответственных за прочность. Чем сильнее напряжены полимерные молекулы, тем вероятнее разрушение в них связей и тем скорее тело разрывается. Таким образом, разрушение полимеров в основном обусловлено тепловыми флуктуациями; внешние силы создают лишь направленность процесса.

Изложенная теория, называемая *флуктуационной теорией прочности*, подтверждается большим экспериментальным материалом. Так, в настоящее время при помощи метода инфракрасной спектроскопии показано, что под влиянием нагружения появляются напряжения в химических связях основной цепи полимера. Методом электронного парамагнитного резонанса (глава XII) показано, что при нагружении образуются свободные радикалы, причем в процессе нагружения сигнал ЭПР растет. Масс-спектрометрические исследования продуктов термодеструкции и механической деструкции одного и того же полимера показали, что спектры, полученные в обоих процессах, совершенно идентичны. Энергии

активации термической деструкции в вакууме практически равны энергиям активации разрыва (см. табл. 13).

Возникшие при разрыве свободные радикалы способны к самым разнообразным реакциям (стр. 39), которые могут приводить к образованию полимеров разветвленного и даже пространственного строения. Вследствие большой вязкости полимеров вероятность столкновения радикалов, способных реагировать друг с другом, мала. Поэтому при однократной деформации процесс структурирования полимера протекает сравнительно медленно. Многократная деформация образца повышает вероятность столкновения радикалов, что вызывает ускоренное структурирование. Таким образом, чтобы предотвратить утомление полимерных материалов, необходимо создать условия, при которых было бы невозможно образование свободных радикалов.

Все изложенное относится не только к простым видам деформации (растяжению), но и к деформации кручения и к более сложным случаям разрушения (например, к истиранию), которые также являются термоактивационными процессами²².

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ¹⁷

Свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей.

Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами, например с заданными механическими свойствами, не решается только получением новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая придается полимеру в процессе переработки. Изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в несколько раз.

Механические свойства полимеров зависят от ряда так называемых структурных модификаций — ориентации макромолекул и надмолекулярных структур, размера последних, наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере.

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Одним из наиболее распространенных способов изменения структуры полимерного материала с целью упрочнения является его вытяжка в процессе переработки. При этом происходит ориентация цепей и надмолекулярных структур. При регулярном строении молекул аморфного полимера возможна его кристаллизация.

В ориентированных полимерах энергия взаимодействия между звеньями соседних цепей суммируется по длине всей цепи, вслед-

стве чего межмолекулярное взаимодействие ориентированного образца больше, чем неориентированного. Это приводит к уменьшению коэффициента γ в уравнении (5) (стр. 223) и к повышению прочности. Поскольку в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей, если при разрыве нет скольжения. Следовательно, разрывное напряжение

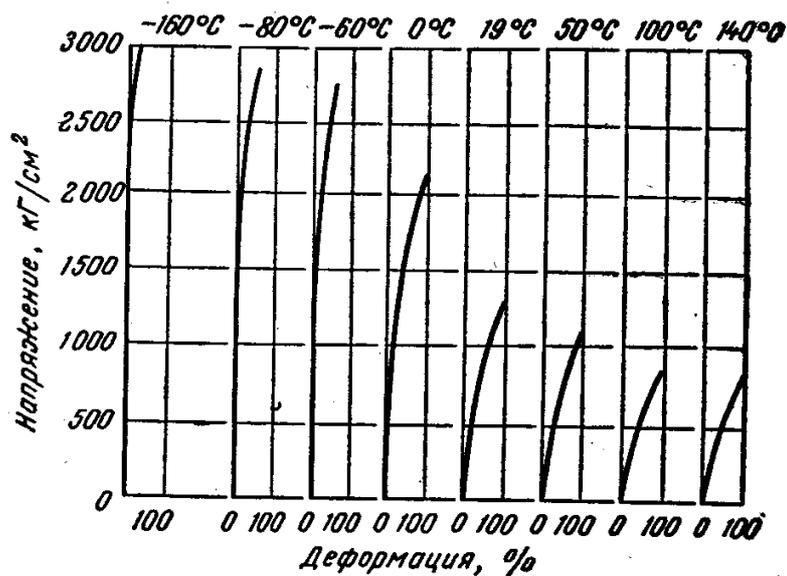


Рис. 103. Кривые растяжения ориентированного полиамида в направлении ориентации при различных температурах.

при деформации в направлении ориентации очень велико — значительно больше, чем для неориентированного образца и для ориентированного образца в направлении, перпендикулярном ориентации. Относительное удлинение при разрыве ориентированного образца в направлении ориентации, напротив, всегда меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться.

Таким образом, ориентированные полимеры обладают анизотропией механических свойств, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимерных материалов в процессе их переработки (например, при каландровании). Прочность каландрованного материала всегда больше в направлении каландрования, чем в перпендикулярном направлении (*каландровый эффект*). Анизотропия наблюдается также у полимерных материалов, подвергнутых холодной вытяжке.

Предварительная ориентация стеклообразных полимеров приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности⁵. Это связано с тем, что хрупкая прочность при

ориентации повышается больше, чем предел вынужденной эластичности, поэтому температура хрупкости понижается. Поскольку ориентация практически не влияет на температуру стеклования, с понижением температуры хрупкости температурный интервал вынужденной эластичности расширяется. Так, например, температурный интервал вынужденной эластичности неориентированного полиметилметакрилата составляет 100°C , а предварительно растянутого на 100% образца равен 160°C (см. табл. 12).

Ориентация оказывает значительное влияние на механические свойства кристаллических полимеров^{6,7}. На рис. 103 представлены деформационные кривые для предварительно ориентированного полиамида, испытанного в направлении ориентации. Из рисунка видно, что ориентированные кристаллические полимеры обладают более высоким разрывным напряжением и значительно меньшим относительным удлинением в направлении ориентации по сравнению с деформацией в направлении, перпендикулярном ориентации (см. стр. 219). С понижением температуры величина деформации уменьшается, а разрывная прочность закономерно увеличивается. Предварительно ориентированный образец полиамида хрупко разрушается только при -170°C .

В табл. 14 показано, какое большое влияние оказывает ориентация на прочность волокон.

Таблица 14

Прочность волокон¹⁸

Волокно	Сопротивление разрыву кг/см ²	Волокно	Сопротивление разрыву кг/см ²
Лен	6 000—10 000	Натуральный шелк	3 000—5 000
Хлопок	2 300—4 500	Натуральная шерсть	1 500—1 900
Вискозное волокно		Хлорин	2 900—4 000
неориентированное	1 600—3 000	Найлон (капрон)	5 000—7 200
ориентированное	до 7 800	Терилен (лавсан)	5 200—8 000
Ацетатное волокно		Орлон (нитрон)	2 000—4 000
неориентированное	1 600—1 800	Полиэтиленовое волокно	1 200—2 000
ориентированное	до 6 000	Сталь (для сравнения)	5 000—20 000

Высокая прочность льна объясняется именно высокой степенью ориентации макромолекул. Макромолекулы целлюлозы хлопка менее ориентированы, и прочность его ниже. Вискозное волокно, аналогичное по химической природе льну и хлопку (целлюлоза), еще менее прочно. Однако специально приготовленное ориентированное вискозное волокно имеет очень высокую прочность. Очень прочны ориентированные полиамидные и полиэфирные волокна. Их прочность превышает прочность натурального шелка и шерсти.

Значительно прочнее натуральной шерсти полиакрилонитрильное волокно орлон.

Для получения волокон высокой прочности необходимо выбрать полимеры с большой энергией когезии, что достигается при очень плотной упаковке макромолекул, так как энергия межмолекулярного взаимодействия резко уменьшается с увеличением расстояния между молекулами. Поэтому сырьем для получения особо прочных волокон служат не жесткоцепные полимеры, имеющие, как правило, полярные заместители (например, целлюлоза или ее эфиры), а полимеры с очень гибкими цепями (полипропилен и др.), при ориентации которых гораздо легче осуществляется плотная упаковка. При ориентации таких полимеров получают так называемые «сталеподобные волокна», прочность которых (~ 120 кг/мм²) достигает прочности отдельных марок сталей. Если учесть, что плотность полимера примерно в 8 раз меньше, чем стали, то прочность полимера, рассчитанная на единицу массы, уже в настоящее время больше прочности стали в четыре раза. Дальнейшие исследования структур полимеров дадут возможность создавать еще более прочные полимерные материалы.

Ориентационное упрочнение полимеров может происходить не только в процессе переработки, но и в процессе самого деформирования. Это наблюдается при растяжении полимеров, находящихся в эластическом состоянии, прочность которых обусловлена, главным образом, их способностью к кристаллизации. Так, существуют каучуки, обладающие очень высокой прочностью в ненаполненном состоянии, и каучуки, прочность которых очень низка, несмотря на присутствие в цепи некоторых из них полярных групп (табл. 15).

Таблица 15

Сопrotивление разрыву вулканизатов каучукоподобных полимеров¹⁹

I группа		II группа	
Полимер	Сопrotивление разрыву кг/см ²	Полимер	Сопrotивление разрыву кг/см ²
Натуральный каучук	300	Каучук СКБ	10
Полихлоропрен	270	СКН-26	10
Бутилкаучук	200	СКС-30	14

Первая группа каучуков кристаллизуется при растяжении, вторая — не кристаллизуется.

Интересно заметить, что эластичные волокна вырабатывают не из высокоэластичных, а из твердых полимеров, содержащих группы, способные к сильным

межмолекулярным взаимодействиям, например полиамидов. Наличие таких групп обеспечивает широкий температурный диапазон вынужденной эластичности.

При ориентации полимера происходит не только выпрямление цепей, но и перестройка надмолекулярных структур. Так, при медленном растяжении пленок поликапроамида наблюдается изменение формы сферолитов²³. Вместо симметричных сферолитов в исходном образце (рис. 104, а) появляются вытянутые вдоль оси растяжения образования фибриллярного характера (рис. 104, б) (см. стр. VI).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Большое влияние на механические свойства полимера оказывают размеры и форма надмолекулярных структур. Так, например, при разной длительности прогрева полипропилена получают образцы, имеющие сферолиты разных размеров (рис. 105) (см. стр. VII). Образец с малыми сферолитами обладает высокой прочностью и имеет хорошие эластические свойства; образцы с крупными сферолитами разрушаются хрупко¹⁷.

Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о том, что, изменяя структуру полимера, можно одновременно увеличить его прочность и способность к высокоэластической деформации. Кристаллические полимеры могут обладать очень хорошими эластическими свойствами, например удлинение при разрыве полипропилена может достигать 900% при прочности 370 кг/см². Потеря эластичности, т. е. хрупкость кристаллических полимеров, в первую очередь связана не с изменением степени кристалличности, а с возникновением больших, хорошо сформированных сферолитов. Появление трещин и разлом образца происходят на границах их раздела. Увеличение размера сферолитов приводит к повышению хрупкости и снижению прочности.

На прочность полимерных материалов большое влияние оказывает также форма надмолекулярных структур. Меняя условия синтеза, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова и сотр.²⁰ получили полиэфир изофталевой кислоты и фенолфталеина фибриллярной и глобулярной формы. Механические свойства этих образцов сильно различаются. Так, ударная вязкость* образца с фибриллярной структурой составляет 6—10 кг·см/см², а с глобулярной — 2—3 кг·см/см². Полимеры с глобулярной структурой, как правило, хрупки и разрушаются при ударе.

Таким образом, можно значительно изменять механические свойства полимеров только за счет изменения их структуры.

* Ударная вязкость характеризует способность материала противостоять быстро прилагаемым нагрузкам.

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Введение наполнителей в полимерный материал для улучшения свойств готовых изделий использовалось очень давно (особенно при производстве резино-технических изделий). Наполнители, повышающие механическую прочность, называются активными наполнителями, не повышающие — неактивными. Действие активных наполнителей (сажа, силикагель) особенно сильно сказывается на каучуках СКБ, СКН и др. Прочность резин на их основе при введении наполнителя повышается в 10—20 раз.

Активный наполнитель резко повышает сопротивление разрыву резин на основе синтетических каучуков в высокоэластическом состоянии (СКБ, СКС-30 и др.). На свойства резин в стеклообразном состоянии наполнитель оказывает противоположное влияние. Так, при температурах, при которых каучук СКБ находится в эластическом состоянии, прочность ненаполненной резины на его основе составляет 14 кг/см^2 , наполненной (60 вес. ч. печной сажи) — 170 кг/см^2 . Ниже температуры стеклования при введении наполнителя значение σ_b несколько увеличивается и хрупкая прочность понижается. Температура хрупкости повышается примерно на 41°C . Если без наполнителя интервал вынужденной эластичности составляет 73°C , то с наполнителем он сужается до 32°C . Подобный эффект введения наполнителя наблюдается и в резине на основе бутадиен-стирольного каучука. Следовательно, при изготовлении резин, предназначенных для эксплуатации в условиях низких температур, введение в них большого количества наполнителя нежелательно. Таким образом, вопрос о дозировке наполнителя должен решаться с учетом условий работы изделия.

Существенные структурные изменения в полимере возникают лишь тогда, когда вводимые твердые частицы достаточно сильно взаимодействуют с ним. Хорошее смачивание наполнителя полимером является обязательным условием. Твердый тонкодисперсный наполнитель часто играет роль адсорбента, на поверхности которого адсорбируются молекулы полимера. При этом образуются высокоориентированные адсорбционные слои, способствующие повышению механической прочности полимерного материала. В ряде случаев при взаимодействии полимера и наполнителя образуются химические соединения. Размер частиц наполнителя должен находиться в известном соответствии с размерами структурных образований в полимере.

В производстве пластических масс также применяются различные наполнители. Комбинации полимерных веществ с твердыми наполнителями в виде тонких высокопрочных волокон называются *армированными пластиками*, или *армированными полимерами*. Производство армированных полимеров связано с тем, что высокие

модули упругости, необходимые для создания конструкционных материалов, не могут быть получены на основе только полимерных веществ. Поэтому полимеры комбинируют с неорганическими материалами, в первую очередь с силикатным волокном. Волокно играет роль *армирующего* материала, а полимер — роль так называемого *связующего*, которое обеспечивает соединение волокон. В качестве связующих применяют маловязкие олигомеры, которые (на холоду или при нагревании) полимеризуются или конденсируются с образованием полимерных соединений сетчатого строения, обладающих достаточно высоким модулем упругости и сравнительно небольшим удлинением. Полимер служит для передачи напряжения между отдельными волокнами.

Армированные системы дают возможность сочетать очень высокие прочности, характерные для силикатов, с упругими свойствами связующего. Прочность армированных пластиков определяется расположением волокон и модулем упругости связующего. Для беспорядочного клубка перепутанных волокон прочность сравнительно невелика, но ее можно повысить, располагая в процессе переработки волокна параллельно друг другу. Очень высокая прочность достигается при применении высокоориентированных волокон, в частности органических «сталеподобных волокон», о которых речь шла выше (стр. 233).

При производстве армированных пластиков существенно взаимодействие между связующим и волокном, или адгезия. Стеклоанное или другое волокно должно идеально смачиваться связующим, что достигается путем специальной обработки стекла. Кроме того, при переработке армированных пластиков и других полимерных материалов возникает проблема усадочных явлений. Процессы полимеризации и поликонденсации, которые часто происходят при переработке, всегда сопровождаются уменьшением объема, так как более длинные химические связи заменяются более короткими (см. стр. 148). На каждый моль раскрывающейся двойной связи объем уменьшается примерно на 20 см^3 . Изменение объема связующего приводит к искажению формы изделия и возникновению внутренних напряжений, что сказывается на механических свойствах. Для получения высококачественных изделий необходимо применять связующие, которые давали бы как можно меньше усадки.

Для правильного выбора метода переработки необходимо знать тепловые характеристики перерабатываемых полимерных материалов: коэффициенты теплового расширения, теплоемкости, теплопроводности. Коэффициенты теплового линейного и объемного расширения пластиков значительно больше, чем у стекла, и гораздо больше, чем у металла. Поэтому при изготовлении армированных материалов и, в частности, изделий из полимера и металла при изменении размеров может нарушаться адгезия между армирующим материалом и связующим.

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ СЕТКИ НА ПРОЧНОСТЬ
ПОЛИМЕРОВ**

На практике очень часто для предотвращения процессов течения используются реакции сшивания (стр. 67). При этом образуются полимеры пространственного, или сетчатого строения. До последнего времени полагали, что сетчатый полимер представляет собой совокупность макромолекул, между которыми имеются поперечные химические связи. Частота сетки характеризуется величиной молекулярного веса отрезка цепи между поперечными связями — «узлами» сетки или числом молей отрезков цепи между узлами сетки в единице объема. Эти величины связаны между собой уравнением:

$$N = \frac{\nu}{V} = \frac{\rho}{M_c} \quad (11)$$

где N — частота сетки;

ν — число молей;

V — объем образца;

ρ — плотность полимера;

M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки.

В настоящее время взгляды на строение сетчатых полимеров пересматриваются. Их электронно-микроскопическое исследование более сложно, чем исследование линейных полимеров, но уже сейчас имеются сведения о том, что поперечные химические связи образуются не только между макромолекулами, но и между надмолекулярными структурами. Поэтому величина M_c является сугубо эквивалентной величиной, дающей, однако, качественное представление о частоте сетки: чем меньше M_c и чем больше значение ν/V , тем чаще сетка.

Частота сетки влияет на все механические свойства полимеров. Так, обычно (во всяком случае у аморфных полимеров) с увеличением частоты сетки эластические свойства ухудшаются. Температура стеклования при этом повышается, и полимеры с предельно частыми сетками (эбонит, резины и др.) при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Изменение прочности аморфных полимеров в зависимости от частоты сетки описывается кривой с максимумом (рис. 106). Это показано на примере вулканизатов натурального каучука, ряда некристаллизующихся синтетических каучуков, наполненных резин, полиуретанов. Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки связан с тем, что последней определяется характер протекания ориентационных и кристаллизационных процессов при деформации полимера.

Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямления цепей при деформации, а процессы течения исключаются. Поэтому относительное содержание ориентированной или закристаллизованной части при деформации с увеличением частоты сетки

должно возрастать, что приводит к увеличению прочности. При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение частоты уже начинает препятствовать ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации, тем меньше прочность. Такое объяснение экстремального характера этой зависимости подтверждается данными рентгеноструктурного исследования образцов различных полимеров: на кривой зависимости содержание кристаллической фазы — продолжительность вулканизации появляется максимум, который совпадает с максимумом на

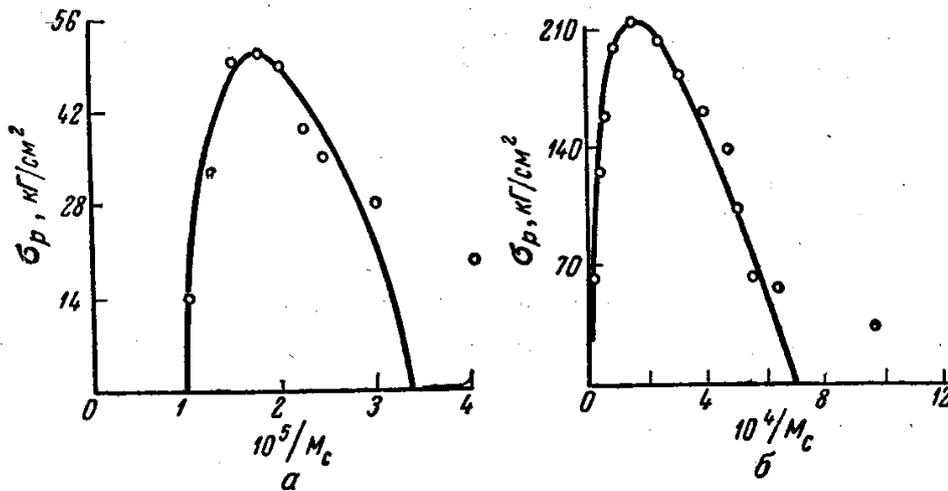


Рис. 106. Зависимость прочности от частоты сетки²¹:
а — синтетический каучук; б — натуральный каучук.

кривых зависимости прочности от частоты сетки этих же материалов. Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки следует и из теоретического рассмотрения этого вопроса.

Положение максимума по оси абсцисс и его высота (максимальная прочность материала) зависят от природы полимера, от его способности к кристаллизации, от температуры плавления соответствующего линейного полимера. Чем более склонен полимер к кристаллизации, чем выше его температура плавления, тем больше высота максимума и тем больше он смещен в область малых частот сетки. В пределе для полимера, легко кристаллизующегося и находящегося при комнатных температурах в кристаллическом состоянии, максимальная прочность наблюдается для образцов линейного полимера. Увеличение частоты сетки приводит к монотонному снижению прочности, что отчетливо видно на примере гуттаперчи.

Регулирование структурообразования в процессе переработки¹⁷. Поскольку механические свойства полимеров в значительной степени определяются их структурой, возникает проблема создания

структуры, обеспечивающей оптимальный комплекс механических свойств, не изменяющихся во времени. Структура полимера закладывается в процессе его переработки. Процесс переработки — это не только придание материалу определенной формы, но и процесс создания структур.

Часто структуры «зарождаются» в расплавах или растворах, из которых полимеры формируются.

Чем выше температура расплава и чем больше длительность его выдержки при данной температуре, тем меньше образующиеся в нем зародыши кристаллизации и тем крупнее сферолиты, получающиеся после его охлаждения. Поэтому наиболее простым приемом регулирования структур является вариация температуры расплава и скорости охлаждения и нагрева. Таким путем можно как бы «заморозить» структуру нужного типа.

Интересным методом регулирования структуры является метод введения в расплав полимера искусственных зародышей, которые становятся центрами кристаллизации. Ими могут быть различные органические вещества, нерастворимые в полимере, плавящиеся при более высоких температурах, чем сам полимер, и химически не взаимодействующие с ним, например индиго, ализарин и т. д. При этом можно получить разнообразные надмолекулярные структуры одного и того же полимера, так как они зависят от формы введенных кристалликов. Так, введение 1% тонкодисперсного индиго в расплав полипропилена при экструзии приводит к образованию пленок с однородной мелкосферолитной структурой. Пленки, полученные при тех же условиях в отсутствие искусственных зародышей, состоят из крупных сферолитов с четкими границами раздела. Первые обладают вынужденной эластичностью, вторые разрушаются хрупко. Аналогичные данные получены для изотактического полистирола и гуттаперчи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартнев, Усп. хим., 24, 815 (1955).
2. Е. Е. Лысенко, ЖТФ, 1151, 1651 (1950).
3. А. П. Александров, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, М.—Л., 1945, стр. 49.
4. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, ЖТФ, 21, 267 (1951); Ю. С. Лазуркин, J. Pol. Sci., 30, 595 (1958).
5. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, Институт физических проблем АН СССР им. С. И. Вавилова, Москва, 1954.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН СССР, 88, 867 (1953); ЖФХ, 27, 1039 (1953).
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 27, 1208, 1213, 1325 (1953).
8. Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бугоркова, ЖФХ, 33, 262 (1959).
9. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолекулярные соединения, 1, 324 (1959); ДАН СССР, 125, 118 (1959).
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолекулярные соединения, 1, 94 (1959).

11. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, ЖТФ, 23, 1677 (1953); С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, 25, 66 (1955); С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолекулярные соединения, 3, 441, 450 (1961); 4, 1703 (1962).
12. А. И. Слуцкер, Природа, № 8, 36 (1965).
13. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, Изд. «Химия», 1964.
14. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, Изд. «Химия», 1964.
15. А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, Гос. изд. тех.-теор. лит., 1933.
16. В. Р. Регель, ЖТФ, 21, 287 (1951); В. Р. Регель, Ю. Н. Недошивин, ЖТФ, 23, 8, 1333 (1953).
17. Т. И. Соколова, Механика полимеров, № 1, 1 (1965).
18. И. А. Натансон, Физические и химические свойства новых синтетических волокон, Ростехиздат, 1960.
19. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947.
20. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршаков, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, ДАН, 156, 924 (1964).
21. Ф. Бики, Физика полимеров, под ред. М. В. Волькенштейна, Издатинлит, 1960, стр. 35.
22. С. Б. Ратнер, Е. Г. Лурье, ДАН, 166, 909 (1966); С. Б. Ратнер, Р. С. Барштейн, Е. Г. Лурье, Высокомолекулярные соединения, № 11, 23 (1967).
23. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мячникова, А. И. Слуцкер, Высокомол. соед., 7, 1041 (1965).

**МЕХАНИЧЕСКИЕ (РЕОЛОГИЧЕСКИЕ) СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ В ВЯЗКОТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ***

Реологические свойства характеризуют поведение полимерных систем при деформировании. Они определяют зависимость между напряжениями, деформациями и скоростями деформаций. Эти зависимости, измеренные при различных температурах для полимеров разного молекулярного веса и полимерных систем разного состава, дают важную информацию об их структуре и структурных превращениях.

**ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ¹**

Стеклообразные полимеры проявляют текучесть при температурах выше температуры стеклования, кристаллические переходят в текучее состояние при температурах выше температуры их плавления. Под действием внешних сил у полимеров в текучем состоянии возможно необратимое направленное перемещение макромолекул относительно друг друга без нарушения целостности (сплошности) тела. У неструктурированных полимеров этот процесс течения не сопровождается разрывом химических связей, если энергия, необходимая для необратимого перемещения макромолекул, существенно меньше энергии химических связей. Такое течение называется *физическим* в отличие от *химического*, сопровождающегося разрывом химических связей и, следовательно, изменением молекулярного веса полимера. Наиболее изучены закономерности физического течения полимеров, которые и будут рассмотрены ниже.

При течении всегда наблюдается *необратимая деформация*. Иногда она называется *пластической*. Для высокомолекулярных соединений характерно наложение на деформации течения высокоэластических, *обратимых деформаций*. Этим такие соединения отличаются от низкомолекулярных жидкостей. Высокоэластические деформации всегда ограничены по величине, тогда как необратимые деформации у полимеров в текучем состоянии могут нарастать во времени неограниченно. Системы, способные течь и одновременно проявлять упругость, называются *упруго-вязкими* (стр. 159).

Между высокоэластическим и текучим состоянием высокомолекулярных соединений четкая граница отсутствует. Неструктуриро-

* Глава X написана проф. Г. В. Виноградовым.

ванные полимеры могут течь и в высокоэластическом состоянии. Способность к высокоэластическим деформациям снижается у полимеров с уменьшением молекулярного веса и с повышением температуры. Текучее состояние, в котором определяющее значение приобретает способность к необратимым деформациям, достигается при повышенных температурах.

При изучении реологических свойств полимеров основное значение имеют три простейших вида деформации: *всестороннее сжатие, растяжение и сдвиг*. Для полимеров в текучем состоянии наиболее важно их поведение при сдвиге.

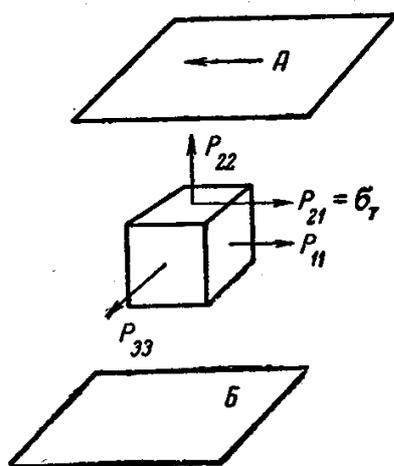


Рис. 107. Силы, действующие при сдвиге на элемент объема жидкости, проявляющей высокую эластичность.

Рассмотрим связанные с этим видом деформации основные понятия, принимая, что объем деформируемого тела не изменяется.

Представим себе мысленно в полимере две параллельные плоскости, которые сдвигаются одна относительно другой без изменения расстояния между ними. При этом происходит смещение относительно друг друга макромолекул, которые находятся на разных расстояниях от указанных плоскостей. Это смещение тем больше, чем больше расстояние между ними. За меру деформации сдвига γ принимают тангенс угла поворота прямой, которой до начала процесса деформирования определялось расстояние между плоскостями. Деформация — величина

безразмерная. Скорость деформации ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$) определяет изменение деформации во времени; она имеет размерность сек^{-1} . Скорость деформации сдвига равна градиенту линейной скорости, т. е. перепаду скорости при переходе от одного слоя к другому в направлении ее наиболее интенсивного изменения (стр. 158).

Полимер оказывает сопротивление деформированию вследствие наличия межмолекулярного взаимодействия, а также вследствие изменения конформации макромолекул. Все силы, действующие при этом на элементарный объем, мысленно выделенный в полимере, могут быть сведены к системе сил так, как это показано на рис. 107. Если плоскость А движется в направлении, указанном стрелкой, относительно плоскости Б, то на гранях элементарного кубика возникают *касательные* напряжения σ_t , вызывающие его сжатие. В полимерах, отличающихся высокоэластичностью, при сдвиге кроме касательных возникают и *нормальные* напряжения, направленные перпендикулярно граням элементарного кубика. Для осей координат применяются цифровые обозначения, состоящие из двух подстрочных индексов, первый из этих индексов ука-

зывает, на какой грани кубика * действует напряжение, а второй — направление действия напряжения. Поэтому касательное напряжение обозначается P_{21} , а нормальные напряжения, сжимающие или растягивающие элементарный кубик, — P_{11} , P_{22} и P_{33} . Опытным путем проще всего определяется величина $\sigma = P_{11} - P_{22}$. Нормальные напряжения являются реакцией полимеров на принудительное изменение конформаций макромолекул при сдвиге. Они обусловлены стремлением молекул принять статистически наиболее вероятную конформацию, которая изменяется под влиянием сдвига.

ПРОСТЕЙШИЕ СЛУЧАИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ. РАЗВИТИЕ УСТАНОВИВШЕГОСЯ ТЕЧЕНИЯ^{3, 11}

Многие полимерные системы в текучем состоянии представляют собой упруго-вязкие тела, в которых существуют надмолекулярные структуры, обуславливающие проявление высокой эластичности. При деформировании всегда происходит их разрушение, сколь бы ни были малы напряжения и скорости сдвига. Экспериментально это разрушение отмечается только при достаточно высоких напряжениях и скоростях сдвига, когда значительное число прочных структурных элементов (ассоциатов макромолекул — пачек и т. п.) не успевает самопроизвольно распадаться под действием теплового движения и происходит их принудительное разрушение под действием сдвига. Такому резко выраженному разрушению структуры предшествует более или менее значительное развитие высокоэластической деформации. Ему отвечает достижение критических (предельных) значений высокоэластической деформации, касательных и нормальных напряжений. Переход через предельные значения касательных напряжений принято называть *переходом через предел прочности*. В отличие от твердых тел у полимерных систем в текучем состоянии переход через предел прочности может не сопровождаться нарушением сплошности тела вследствие наличия у них большого числа легко разрушающихся и легко восстанавливающихся связей между структурными элементами.

Разрушение надмолекулярной структуры, сдерживающей развитие деформаций, вызывает релаксацию напряжений. Этот вид релаксации называется *структурной*. Структурная релаксация усиливается с увеличением напряжения и скорости сдвига. При задании постоянного режима деформирования (постоянная скорость сдвига или постоянное напряжение сдвига) структурная релаксация завершается достижением *установившегося течения*, когда скорости разрушения и восстановления структуры полимерных систем становятся равными. Этому состоянию отвечает постоянство параметров, характеризующих процесс деформирования.

* Плоскость принято обозначать по направлению нормали к ней.

Существуют два простейших случая деформирования и перехода от покоя к установившимся режимам течения.

Постоянное напряжение сдвига. Основные особенности поведения полимерных систем при постоянных напряжениях сдвига показаны на рис. 108.

При относительно низких напряжениях сначала развиваются высокоэластические деформации, однако постепенно доминирующее значение приобретает течение без внешних признаков разрушения

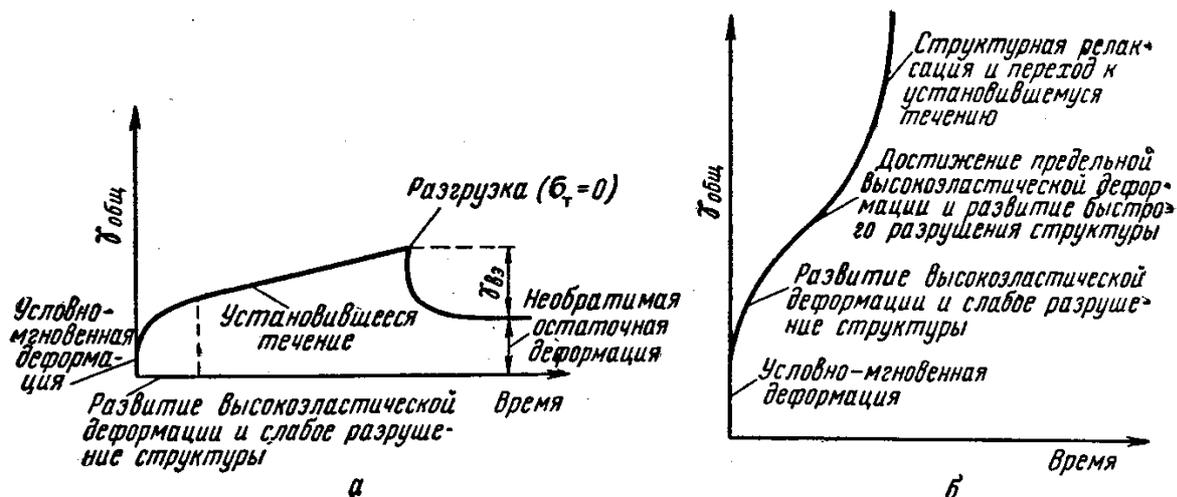


Рис. 108. Изменение деформации во времени при различных напряжениях сдвига:

a — низкое постоянное напряжение сдвига; *b* — высокое постоянное напряжение сдвига.

структуры. При более высоких напряжениях наблюдается S-образная зависимость деформации от времени. После достижения предельной высокоэластической деформации начинается интенсивное разрушение структуры, приводящее к увеличению скорости деформирования. Таким образом, кривые зависимости деформации сдвига γ от времени при достаточно высоких напряжениях сдвига имеют три участка. Протяженность второго участка зависит от действующего напряжения. При высоких его значениях этот участок вырождается в точку.

Определение высокоэластической и остаточной (необратимой) деформации обычно проводится путем измерения упругого восстановления образца после его разгрузки — снятия напряжения.

Иногда пользуются понятием *условно-мгновенной деформации*. Она составляет ту часть высокоэластической деформации, которая регистрируется за время, соизмеримое с временем задания постоянного напряжения. Истинное значение «мгновенной» деформации и соответствующего ей модуля сдвига получают из динамических измерений (стр. 262). «Условная» деформация, измеренная в течение времени, близкого к времени, необходимому для задания некоторого напряжения, не является строго определенной величиной и,

следовательно, не может быть использована для точной количественной характеристики свойств полимерных систем.

Деформирование полимеров в текучем состоянии при постоянных напряжениях сдвига качественно сходно с ползучестью полимеров в твердом состоянии (см. рис. 70). Различие между ними

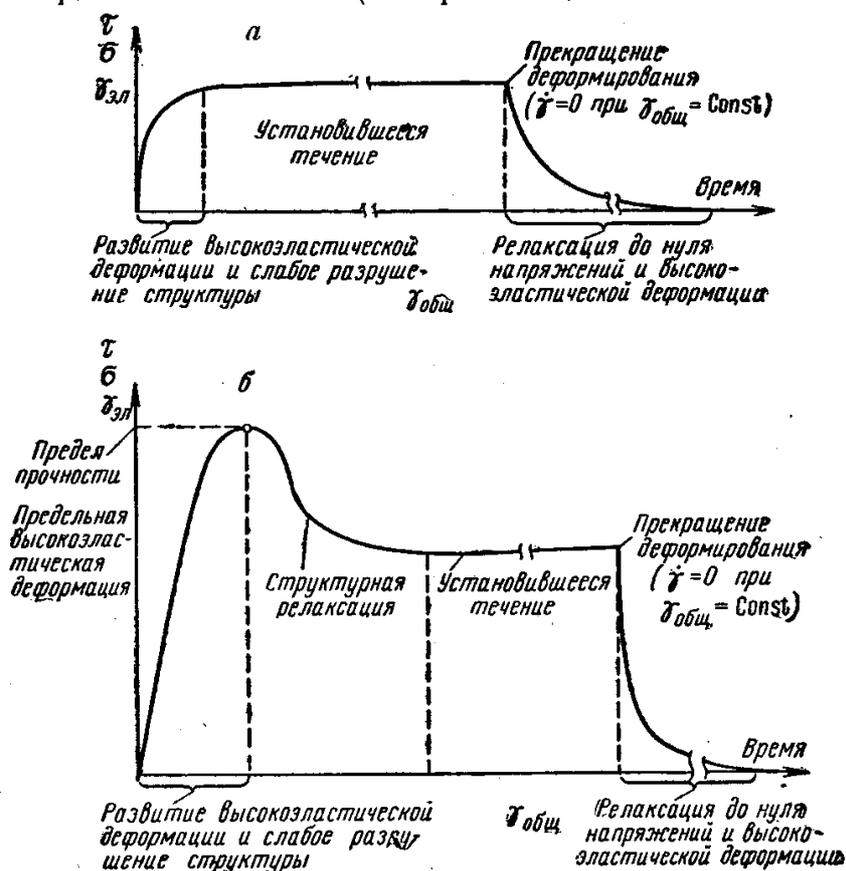


Рис. 109. Зависимость касательного, нормального напряжения и высокоэластической деформации от общей деформации при различных скоростях сдвига:

а — низкая постоянная скорость сдвига; *б* — высокая постоянная скорость сдвига.

определяется тем, что S-образная зависимость деформации от времени для твердых полимеров наблюдается при напряжениях сдвига на многие десятичные порядки более высоких, чем для полимеров в текучем состоянии.

Постоянная скорость сдвига. Развитие напряжений и деформаций при постоянной скорости сдвига схематически показано на рис. 109. Общая деформация $\gamma_{\text{общ}}$ складывается из высокоэластической $\gamma_{\text{вэ}}$ и остаточной необратимой деформации $\gamma_{\text{ост}}$. Зависимости $\sigma_{\text{т}}(\gamma_{\text{общ}})$, $\sigma(\gamma_{\text{общ}})$ и $\gamma_{\text{вэ}}(\gamma_{\text{общ}})$ имеют качественно сходный характер. Это не значит, однако, что простым изменением масштабов величин $\sigma_{\text{т}}$, σ и $\gamma_{\text{вэ}}$ зависимости $\sigma_{\text{т}}(\gamma_{\text{общ}})$, $\sigma(\gamma_{\text{общ}})$ и $\gamma_{\text{вэ}}(\gamma_{\text{общ}})$, получаемые при одинаковой скорости сдвига, могут быть совмещены.

Особенно существенно различие между рассматриваемыми зависимостями при высоких скоростях сдвига.

Во-первых, у систем, проявляющих резко выраженную высокую эластичность, максимум нормальных напряжений может иметь значительно более высокое значение, чем максимум касательных напряжений.

Во-вторых, положения максимумов зависимостей $\sigma_t(\gamma_{\text{общ}})$, $\gamma_{\text{вз}}(\gamma_{\text{общ}})$ и $\sigma(\gamma_{\text{общ}})$ отвечают обычно все более возрастающим значениям $\gamma_{\text{общ}}$, т. е. максимальное нормальное напряжение достигается при более высоких значениях общей деформации, чем максимальная высокоэластическая деформация, а эта последняя при большей $\gamma_{\text{общ}}$, чем предел сдвиговой прочности. Отсюда следует, что предел прочности характеризует условия разрушения наиболее прочных (медленно релаксирующих) связей между элементами структуры, сдерживающих развитие высокоэластических деформаций. Высокоэластические деформации могут развиваться только до определенного предела. У полимерных систем в текучем состоянии они могут равняться многим сотням и даже тысячам процентов. Достигнув наибольшего значения, высокоэластические деформации начинают уменьшаться, что в свою очередь указывает на ослабление пространственной структурной сетки в результате ее разрушения. Нормальные напряжения продолжают расти даже при некотором снижении способности полимерной системы проявлять высокоэластические деформации.

Структурная релаксация, оцениваемая по изменениям напряжений (касательных и нормальных) и по высокоэластической деформации, протекает различно. Так, изменение нормальных напряжений завершается при гораздо большей общей деформации $\gamma_{\text{общ}}$, чем касательных.

Все сказанное выше свидетельствует о том, что различные параметры не одинаково чувствительны к изменению структуры полимерных систем под влиянием деформирования. Это позволяет эффективно использовать механические измерения для оценки структурных особенностей полимеров.

Предельные (максимальные) значения σ_t , σ и $\gamma_{\text{вз}}$ могут превышать значения этих величин в установившихся режимах течения в 1,5—2 раза. Установившееся течение достигается при $\gamma_{\text{общ}}$, составляющих примерно от тысячи до $2 \cdot 10^4\%$, т. е. выход на режим может быть очень продолжительным процессом.

Предельные значения σ_t , σ и $\gamma_{\text{вз}}$ сильно зависят от скорости сдвига. Характер зависимости предела сдвиговой прочности от скорости сдвига такой же, как и для напряжений сдвига при установившихся режимах течения. С увеличением скорости сдвига особенно быстро растет величина общей деформации, при которой достигаются установившиеся режимы течения.

Графики в правой части на рис. 109 показывают, как протекают релаксационные процессы при постоянной деформации. Вследствие более интенсивного разрушения структуры полимерных систем при высоких скоростях предварительного деформирования релаксация, по крайней мере на начальных ее стадиях, протекает быстрее.

Повышение температуры, во всяком случае для расплавов и концентрированных растворов полимеров, подавляет проявление высокой эластичности. Становится затруднительным или невозможным обнаружить у них критические (предельные) значения σ_T , σ и $\gamma_{вз}$. При этом сильно ускоряется достижение установившихся режимов течения, протекание всех релаксационных процессов и ослабляется аномалия вязкости.

Прочностные и релаксационные характеристики полимерных систем в текучем состоянии и особенности их перехода к установившемуся течению были изучены главным образом советскими учеными (Г. В. Виноградов, А. А. Трапезников и их сотрудники).

ВЯЗКОСТЬ^{1, 2}

Связь между скоростью и напряжением сдвига определяется законом Ньютона (глава VII). Пользуясь введенными выше обозначениями, его можно записать так:

$$\sigma_T = \eta \dot{\gamma} \quad (1a)$$

$$\lg \sigma_T = \lg \eta + \lg \dot{\gamma} \quad (1b)$$

где η — коэффициент пропорциональности, называемый *вязкостью*. Ее размерность $г \cdot сек^{-1} \cdot см^{-1}$; эта единица называется пуазом (пз).

Вязкость характеризует сопротивление полимера сдвигу, или его внутреннее трение.

В зависимости от природы веществ и их температуры вязкость в текучем состоянии (газы и пары здесь не рассматриваются) может иметь значение примерно от 10^{-2} до 10^{13} пз. Вязкость полимеров изменяется от тысяч (для относительно низкомолекулярных) до 10^{13} пз. Обычно принимают, что вязкости порядка 10^{13} пз соответствует переход жидкости в твердое стеклообразное состояние.

При постоянных значениях температуры и давления величина вязкости, т. е. отношение напряжения к скорости сдвига, может не зависеть от режима деформирования. Среды, удовлетворяющие этому условию, называются *ньютоновскими*. К ним относится множество низкомолекулярных жидкостей. При обычных скоростях сдвига течение в них не вызывает изменения структуры. Непрерывная перестройка ее под действием теплового движения происходит настолько быстро, что внешнее воздействие на этот процесс при

ограниченных значениях скорости сдвига оказывается несущественным. В то же время возможны случаи, когда влияние теплового движения на изменение структуры — взаимного положения молекул в веществе (у полимеров также их конформации) — проявляется слабее, чем действие сдвига, или соизмеримо с его действием. В зависимости от соотношения скорости сдвига и скорости протекания релаксационных процессов, обусловленных тепловым движением, вязкость, определяемая как отношение $\sigma_T/\dot{\gamma}$, может быть либо постоянной величиной, не зависящей от скорости и напряжения сдвига, либо зависеть от них. В первом случае это означает, что величины σ_T и $\dot{\gamma}$ пропорциональны. Во втором — что напряжение изменяется медленнее, чем скорость сдвига, и, следовательно, с повышением напряжения и скорости сдвига их отношение (вязкость) уменьшается. Вязкость, изменяющаяся в зависимости от напряжения и скорости сдвига, называется *эффективной*, или *структурной*, а жидкости, у которых напряжение сдвига изменяется непропорционально скорости сдвига, называются *неньютоновскими*. Явление зависимости вязкости от напряжения и скорости сдвига называется *аномалией вязкости*.

Зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига

Простейшим и вместе с тем очень важным случаем деформации сдвига является установившееся течение, когда скорости и напряжения сдвига во всех точках тела сохраняют неизменяющиеся значения. В этих условиях высокоэластическая деформация становится постоянной, а необратимая деформация увеличивается во времени равномерно.

Скорости и напряжения сдвига могут изменяться в очень большом интервале значений. Современная экспериментальная техника позволяет легко изменять скорость сдвига в 10^5 — 10^8 раз.

Уравнение (1) удобно представить графически в логарифмических координатах (рис. 110). Рассмотрим сначала рис. 110, а. Если шкалы величин $\dot{\gamma}$ и σ_T имеют одинаковые масштабы, то в соответствии с уравнением (1б) линии постоянных значений вязкости — прямые (показаны пунктиром), наклоненные к осям координат под углом 45° (тангенс угла наклона равен 1).

График зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига называется *кривой течения*. Она описывает совокупность установившихся режимов течения с разными скоростями и напряжениями сдвига. Типичная кривая течения неньютоновской жидкости показана на рис. 110, а; она имеет S-образную форму. При достаточно низких и высоких значениях скоростей и напряжений эти величины связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью, что соответствует *наибольшей* и *наименьшей* ньютоновским вязко-

стям ($\eta_{нб}$ и $\eta_{нм}$), причем постоянные значения вязкостей удовлетворяют условию $\eta_{нб} > \eta_{нм}$. В зависимости от природы полимерной системы и температуры отношение $\eta_{нб}/\eta_{нм}$ может изменяться от значений, близких к единице, до нескольких десятичных порядков.

Наибольшая ньютоновская вязкость отвечает такой совокупности состояний полимерной системы, при которой на основании одних измерений вязкости нельзя обнаружить изменений структуры под влиянием деформирования. Можно принять, что принудительная перестройка структуры в полимерной системе под действием сдвига совершается медленнее, чем под действием теплового движения. Для краткости иногда говорят, что при этих

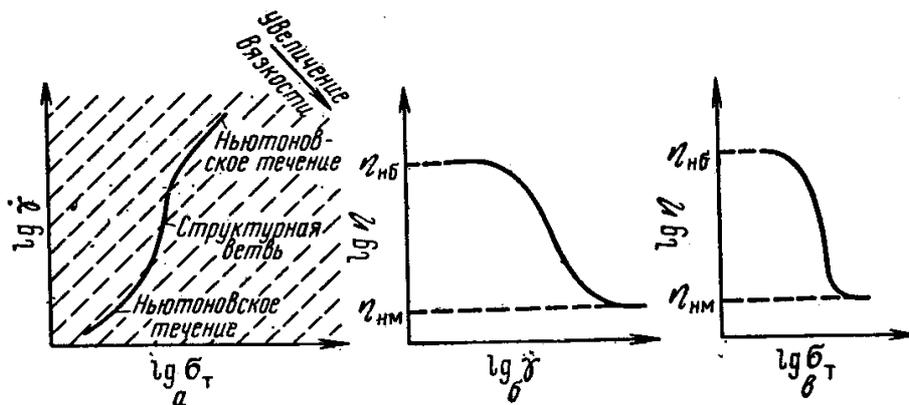


Рис. 110. Разные способы графического представления вязкостных свойств неньютоновских жидкостей:

- а — зависимость $\dot{\gamma}$ от σ_T (кривая течения); б — зависимость вязкости от скорости сдвига;
- в — зависимость вязкости от напряжения сдвига.

режимах течения «не происходит» структурных изменений. С другой стороны, иногда удается достигнуть таких значений $\dot{\gamma}$ и σ_T , при которых интенсивность внешнего воздействия на структуру полимерной системы намного превосходит влияние теплового движения, и при дальнейшем увеличении скоростей и напряжений сдвига не происходит изменений структуры. Это отвечает режимам течения с постоянной наименьшей ньютоновской вязкостью.

Средний — криволинейный участок кривой течения неньютоновской жидкости называется *структурной ветвью*, так как при переходе от одних значений $\dot{\gamma}$ и σ_T к другим, в этом интервале их значений совершается легко обнаруживаемое измерениями вязкости изменение структуры полимера под влиянием сдвига. Это проявляется в зависимости величины отношения $\sigma/\dot{\gamma}$ от напряжений и скоростей сдвига, т. е. в непропорциональности значений σ_T и $\dot{\gamma}$.

Деформирование вызывает разрушение надмолекулярных структур, существующих в системе, ориентацию макромолекул и надмолекулярных образований в направлении течения. Каждая точка

на структурной ветви кривой течения соответствует состоянию динамического равновесия между процессами изменения (прежде всего разрушения) и восстановления структуры. Увеличение интенсивности деформации вызывает сдвиг равновесия в сторону более сильного изменения структуры по сравнению с состояниями, при которых $\eta = \eta_{\text{нб}}$. Уменьшение этой интенсивности или прекращение деформирования приводит к восстановлению той структуры, которая существует в покое. Следовательно, при физическом течении происходят обратимые изменения состояний и структуры полимерных систем. Это явление всегда протекает во времени и называется *тиксотропией*. Для его характеристики важна кинетика установления равновесных состояний при деформировании и отдыхе, которая определяется режимом деформирования, температурой и природой полимерной системы. Иногда для достижения состояния динамического равновесия и полного восстановления структуры системы в покое требуется значительное время.

Наряду с кривыми течения часто пользуются вязкостно-скоростными кривыми, которые показывают, как изменяется отношение $\sigma_{\text{т}}/\dot{\gamma} = \eta$ в зависимости от скорости сдвига. Типичный вид вязкостно-скоростной кривой неньютоновской жидкости показан на рис. 110, б. Возможен также третий вид графиков, описывающих режимы установившегося течения аномально-вязких сред, когда рассматривается зависимость η от $\sigma_{\text{т}}$ (см. рис. 110, в). Кривые, отвечающие этой зависимости, отличаются большей крутизной по сравнению с вязкостно-скоростными. Кривые, представленные на рис. 110, а, б и в, эквивалентно описывают свойства полимерных систем.

Кривые, состоящие из трех участков, характеризующих установившееся течение аномально-вязких сред, называются *полными*. Их удается получить при изучении следующих типов полимерных систем:

- 1) полимеров с низким молекулярным весом;
- 2) разбавленных растворов полимеров;
- 3) растворов полимеров, в которых макромолекулы не проявляют высокой гибкости.

Чем выше молекулярный вес и гибкость макромолекул полимеров, тем меньшую часть полной кривой течения удастся получить. Надежнее всего регистрируется нижняя часть кривой течения, близкая к области наибольшей ньютоновской вязкости. Вместе с тем наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем, проявляющих сильную зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, может отвечать очень низким значениям этих скоростей, что затрудняет прямые измерения $\eta_{\text{нб}}$. Это особенно типично для эластомеров.

В полимерных системах с длинными и гибкими макромолекулами возможны сильные изменения состояний структуры под влиянием деформирования, причем для достижения предельного со-

стояния, отвечающего $\eta = \eta_{\text{нм}}$, необходимо проводить измерения при высоких значениях скоростей и напряжений сдвига. Осуществление этих измерений при условии соблюдения изотермического установившегося режима течения наталкивается на две трудности.

Первая трудность — это тепловыделение в потоке жидкости в результате внутреннего трения, нарушающее изотермичность потока. Действительно, работа сил вязкого трения, совершаемая в единице объема жидкости, равна произведению величины деформации сдвига на напряжение сдвига, т. е. $\sigma_T \dot{\gamma}$. Интенсивность тепловыделений определяется мощностью трения (величиной работы сил трения в единицу времени); она равна $\dot{\gamma} \sigma_T$. На основании уравнения (1) для величины мощности внутреннего трения получается выражение $\eta \dot{\gamma}^2$.

Отсюда следует, что при внутреннем трении тепловыделение в полимерах очень быстро повышается со скоростью сдвига и с возрастанием их вязкости, которая в свою очередь быстро растет с увеличением молекулярного веса.

Вторая трудность связана с особенностью течения полимерных систем при высоких скоростях и напряжениях сдвига вследствие их высокой эластичности и ориентации макромолекул в потоке. Под влиянием ориентации усиливается взаимодействие между макромолекулами, затрудняющее их взаимное перемещение. Одновременно с этим растет нормальное напряжение в направлении потока (P_{11} , см. рис. 107), действующее как растягивающее. Это может приводить к появлению макроразрывов в деформируемом теле и к отрыву его в отдельных зонах от стенок, ограничивающих поток. Разрывы (отрыв) происходят в том случае, когда высокоэластическая деформация достигает критических значений, составляющих сотни процентов.

Возникновение разрывов в полимерной системе или ее отрыв от стенок обуславливают возможность протекания релаксационных процессов в этих зонах и, как следствие, «залечивание» разрывов. Эти противоположные по своей природе явления, протекающие последовательно и непрерывно, придают всему процессу колебательный характер. Такой характер течения полимеров при высоких напряжениях сдвига вызывает, например, искажение формы струй, вытекающих из насадок. Это иллюстрируется рис. 111, на котором показана фотография струи стереорегулярного каучука, вытекающего из цилиндрического капилляра (см. стр. VII).

Наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем^{4, 5}

Важнейшим параметром, характеризующим свойство полимеров в текучем состоянии, является наибольшая ньютоновская вязкость, зависящая от температуры и молекулярного веса.

Влияние температуры на наибольшую ньютоновскую вязкость. Возможность перемещения молекул в жидкостях определяется двумя факторами — наличием в них незанятого молекулами свободного объема и преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. Эти перемещения могут происходить самопроизвольно под влиянием теплового движения (самодиффузия) молекул. Направленное перемещение молекул при течении требует приложения силы; последняя дополняет действие теплового движения.

Вблизи температуры стеклования вязкость аморфных полимеров зависит от степени удаленности температуры, при которой она измеряется, от температуры стеклования. При этом основное влияние на вязкость оказывает величина свободного объема (стр. 146). Начало отсчета от температуры стеклования определяется тем, что только при $T > T_c$ возможно перемещение молекул, а также тем, что при температуре стеклования удельный свободный объем ($V_{св}$ — свободный объем в единице объема вещества) у всех полимеров составляет одну и ту же часть их удельного объема V , а именно, около 2,5%.

Впервые на зависимость вязкости жидкости от свободного объема указал Бачинский.

Уточненное опытное уравнение, связывающее вязкость со свободным объемом, было предложено Дулиттлом:

$$\ln \eta = a + b \frac{V_0}{V_{св}} \approx a + b \frac{V}{V_{св}} \quad (2)$$

где a и b — постоянные (b — близка к единице), характеризующие природу жидкости (полимера);

V_0 — собственный объем молекул в единице массы вещества.

Увеличение удельного свободного объема с повышением температуры определяется коэффициентом термического расширения жидкости $\alpha_{ж}$ или, точнее, этим коэффициентом за вычетом коэффициента расширения полимера в стеклообразном состоянии α_c , т. е. величиной $\alpha = \alpha_{ж} - \alpha_c$.

$$V_{св} = V_{св, 1} + \alpha V_1 (T - T_1) \quad (3)$$

где V_1 — удельный объем жидкости при температуре T_1 .

Если уравнение (2) записать для двух температур и в него подставить уравнение (3), приняв, что $T_1 = T_c$, получим уравнение Вильямса — Лэндела — Ферри (стр. 176):

$$\ln \frac{\eta_c}{\eta} = \left(\frac{bV}{V_{св, c}} \right) \cdot \frac{(T - T_c)}{\left(\frac{V_{св}}{\alpha V_c} \right) + (T - T_c)} = \frac{40 (T - T_c)}{52 + (T - T_c)} \quad (4)$$

где η_c — вязкость при температуре стеклования полимера;
 V_c и $V_{св, c}$ — удельный и удельный свободный объемы полимера в стеклообразном состоянии (при $T = T_c$).

Это уравнение хорошо оправдывается в температурном интервале $T_c < T < (T_c + 120)$. Так как можно принять, что $\eta_c \approx 10^{13}$ пз, то зависимость вязкости от температуры в указанном интервале ее значений определяется только удаленностью данной температуры от T_c .

При температурах, при которых свободный объем становится достаточно большим, определяющее влияние на зависимость вязкости жидкости (полимера) от температуры оказывает переход молекул из одного равновесного положения в другое. Этот процесс связан с преодолением потенциального барьера так же, как при превращениях молекул в химических реакциях. Высота этого барьера характеризуется свободной энергией активации вязкого течения $\Delta G_{\text{вязк}}$.

Активационная теория Френкеля — Эйринга приводит к следующему выражению для температурной зависимости вязкости

$$\eta = A e^{\frac{\Delta G_{\text{вязк}}}{RT}} = \frac{N_A h}{V} e^{\frac{\Delta G_{\text{вязк}}}{RT}} \quad (5)$$

где V — мольный объем;
 T — абсолютная температура;
 R — универсальная газовая постоянная;
 N_A — число Авогадро;
 h — постоянная Планка.

Если принять, что $\Delta G_{\text{вязк}} = \Delta H_{\text{вязк}} - T\Delta S_{\text{вязк}}$, то уравнение (5) примет вид:

$$\eta = \frac{N_A h}{V} e^{-\frac{\Delta S_{\text{вязк}}}{R}} e^{\frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{RT}} \quad (6)$$

где $\Delta H_{\text{вязк}}$ — теплота активации вязкого течения, т. е. количество тепла, которое должно быть подведено к одному молю частиц для совершения акта перескока при течении;
 $\Delta S_{\text{вязк}}$ — энтропия активации вязкого течения.

После объединения членов, не зависящих или слабо зависящих от температуры, и логарифмирования получаем:

$$\lg \eta = \lg A' + \frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{2,303R} \quad (7)$$

где A' — константа.

Согласно уравнению (7), зависимость логарифма вязкости от обратной температуры должна выражаться прямой линией, по тангенсу угла наклона которой можно вычислить значение теплоты активации течения $\Delta H_{\text{вязк}}$.

В случае нелинейной зависимости $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ рассчитывают так называемую кажущуюся теплоту активации течения, которая

сама является функцией температуры:

$$\Delta H_{\text{каж}} = \frac{d \lg \eta}{Rd \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (8)$$

Определение величины ΔH для полимеров и сравнение их со значениями ΔH для низкомолекулярных соединений сходного строения сыграло важную роль для понимания механизма течения полимеров. Оказалось, что увеличение молекулярного веса низкомолекулярных соединений приводит только к ограниченному росту ΔH , предельные значения которых достигаются при молекулярных весах незначительных по сравнению с молекулярными весами полимеров. Следовательно, температурная зависимость вязкости полимера определяется размерами не макромолекул, а их небольших участков — сегментов, которые и являются кинетически самостоятельными структурными элементами полимера. Под действием теплового движения происходят перемещения (перескоки) именно сегментов из одного положения в другое. Обычно сегменты включают не больше 30—40 атомов основной цепи макромолекул. Так как механизм течения полимеров сегментальный, в размерности величины ΔH теплота активации относится к молю сегментов.

Теплоты активации вязкого течения, а соответственно и зависимость вязкости от температуры определяются природой макромолекул. Большое значение имеет гибкость и регулярность построения цепи полимера, характер боковых ответвлений и наличие в макромолекуле полярных групп. В карбоцепных полимерах наиболее низкие значения ΔH имеют стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен (~ 5 ккал/моль) и линейный полиэтилен (~ 7 ккал/моль). Уже при переходе к полиэтилену высокого давления, который отличается сравнительно слабой разветвленностью макромолекул, значение ΔH повышается до 11—12, а у полиизобутилена достигает примерно 15 ккал/моль. Для полистирола, боковые группы которого представляют собой фенильные кольца, ΔH возрастает до 28. Еще выше ΔH для поливинилхлорида и поливинилацетата (35 и 60 ккал/моль).

Влияние молекулярного веса на вязкость. Для перемещения всей макромолекулы необходимо кооперативное перемещение многих сегментов. Это значит, что сопротивление, оказываемое макромолекулой в потоке, должно зависеть от ее молекулярного веса. Действительно, с увеличением молекулярного веса вязкость полимера очень сильно возрастает. В последние годы на основании исследования течения большого числа полимеров была показана общая для многих полимеров зависимость вязкости от молекулярного веса, которая в двойных логарифмических координатах может быть представлена двумя пересекающимися прямыми (рис. 112). Значение молекулярного веса, отвечающего точке пересечения

этих прямых, получило название *критического* молекулярного веса $M_{\text{крит}}$, а соответствующая ему степень полимеризации — критической степени полимеризации $\bar{P}_{\text{крит}}$.

Для линейных полимеров с гибкими цепями Фокс и Флори опытным путем установили зависимость:

$$\eta_{\text{вб}} = k_1 \bar{P}^{3,4} \quad \text{при} \quad \bar{P} > \bar{P}_{\text{крит}} \quad (9)$$

$$\eta_{\text{вб}} = k_2 \bar{P} \quad \text{при} \quad \bar{P} < \bar{P}_{\text{крит}} \quad (10)$$

где \bar{P} — средняя степень полимеризации;
 $\bar{P}_{\text{крит}}$ — критическое значение степени полимеризации;
 k_1 и k_2 — постоянные.

Бикки было дано теоретическое обоснование уравнений (9) и (10). Работами главным образом Фокса установлена связь констант k_1 и k_2 со свойствами (плотностью) и параметрами, харак-

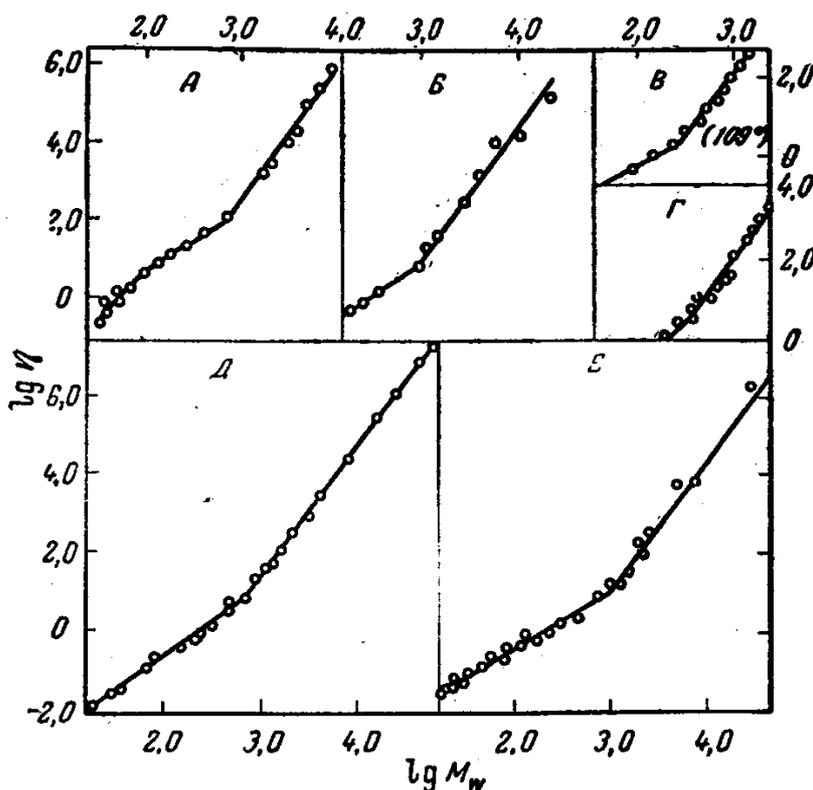


Рис. 112. Зависимость вязкости от молекулярного веса полимера:

А — фракция полистирола (217° С); Б — фракции полиметилметакрилата (60° С); В — декаметиленадипат (109° С); Г — ε-капролактан — себациновая кислота; Д — фракции полиизобутилена (217° С); Е — полидиметилсилоксан.

теризующими макромолекулы (среднеквадратичным радиусом инерции, молекулярным весом, микроскопическим коэффициентом трения групп, образующих цепь, и т. д.).

Усиление зависимости вязкости от длины полимерной цепи, когда превышает некоторое критическое значение P , связывается с «зацеплениями» макромолекул или их ассоциатов (пачек) и образованием в полимере пространственной сетки. Естественно, что эти зацепления непостоянны. Они имеют ограниченное время жизни, возникают то в одном, то в другом месте. Однако в среднем за достаточно продолжительный промежуток времени их число не изменяется. При допущении, что пространственная сетка существует вследствие наличия зацепления макромолекул, для гибких линейных макромолекул теоретически можно рассчитать среднюю длину участка цепи между зацеплениями. Она зависит от природы полимера и составляет от десятков до многих сотен атомов в основной цепи макромолекул. Следовательно, длина этих участков обычно превосходит длину сегментов.

Необходимо обратить внимание на очень сильную зависимость наибольшей ньютоновской вязкости полимера от его среднего молекулярного веса, когда он превосходит критическое значение. Поэтому изменения среднего молекулярного веса регистрируются неизмеримо точнее при измерении наибольшей ньютоновской, а не характеристической вязкости.

Критические значения \bar{P}_w и соответственно средневесового молекулярного веса \bar{M}_w изменяются в десятки раз, в зависимости от природы полимера. Для гибких линейных полимеров критические значения \bar{M}_w могут составлять от тысяч до десятков тысяч единиц.

Полимолекулярность (при данном \bar{M}_w) не оказывает сильного влияния на величину наибольшей ньютоновской вязкости. При одном и том же \bar{M}_w наибольшая ньютоновская вязкость с увеличением разветвленности макромолекул понижается.

Совместное рассмотрение зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от температуры и молекулярного веса показывает, что можно разделить влияние этих двух важнейших факторов. Тогда, согласно Фоксу и Флори, можно записать:

$$\eta = f_1(T) f_2(\bar{M}) \quad (11)$$

$$\lg \eta = \lg f_1(T) + \lg f_2(\bar{M})$$

Г. М. Бартенев обобщил уравнение (11), введя в него член, представляющий функцию напряжения сдвига, а именно:

$$\lg \eta = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) + \lg f_3(\tau) \quad (11a)$$

Эффективная вязкость

Выше указывалось, что аномалия вязкости обусловлена изменением структуры полимерных систем под влиянием деформирования. Это обнаруживается при повышении напряжений и скоростей

сдвига и проявляется при молекулярных весах $M > M_{кр}$, что соответствует интенсивному развитию структурообразования.

На неньютоновских режимах течения зависимость вязкости от молекулярного веса ослабевает. Для очень высоких скоростей и напряжений сдвига, когда достигается наименьшая ньютоновская вязкость и структура полимера становится предельно измененной, зависимость вязкости от молекулярного веса оказывается линейной. Сказанное поясняется схематически рис. 113. В неньютоновских режимах течения при различных постоянных значениях напряжения сдвига зависимости эффективной вязкости от \bar{M}_w в логарифмических координатах описываются прямыми линиями. В первом приближении температура не влияет на зависимости эффективной вязкости от \bar{M}_w , получаемые при постоянных напряжениях сдвига.

Чем выше молекулярный вес полимера, тем сильнее в нем развито надмолекулярное структурообразование и тем при более низких скоростях и напряжениях сдвига совершается переход к неньютоновскому течению. Это, однако, справедливо только в пределах одного полимергомологического ряда. Следовательно, появление аномалии вязкости, так же как изменение характера зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от молекулярного веса, служит верным признаком образования в полимерах надмолекулярных структур и для гибких линейных полимеров позволяет оценить средние размеры участков цепей между зацеплениями.

Аномалия вязкости зависит от молекулярно-вещного распределения полимеров. Она проявляется более резко при увеличении их полимолекулярности. Поэтому если сравниваются два полимера, из которых один мономолекулярный, а другой полимолекулярный с тем же значением \bar{M}_w , то кривая течения проходит круче в случае полимолекулярного полимера. Это обусловлено наличием в нем фракций с более высоким средневесовым молекулярным весом, чем у мономолекулярного, и объясняется тем, что для более высокомолекулярных полимеров аномалия вязкости выражена сильнее.

Эффективная вязкость зависит от напряжения и скорости сдвига, следовательно, ее изменение с температурой можно оценивать при постоянных напряжениях или постоянных скоростях сдвига. Эти два пути определения влияния температуры на эффективную

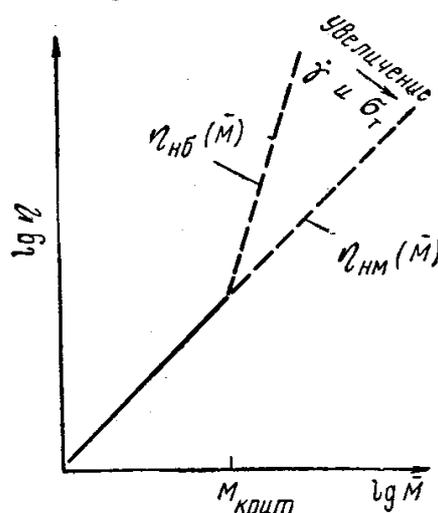


Рис. 113. Зависимость вязкости от молекулярного веса для линейных полимеров с гибкими макромолекулами.

вязкость полимеров неравноценны, что следует из рассмотрения семейства кривых течения, полученных при различных температурах (рис. 114). Кривые течения на рисунке соответствуют температурам 130, 150, 170, 190, 210 и 230°С. Вертикальные пунктирные линии дают сечение кривых течения при постоянных напряжениях сдвига, горизонтальные — при постоянных скоростях сдвига.

В заданном интервале температур теплота активации вязкого течения в соответствии с уравнением (7) определяется величиной

$$\Delta (\ln \eta)_{T_1-T_2} = \ln \eta_{T_1} - \ln \eta_{T_2} = \ln \left(\frac{\sigma_T}{\dot{\gamma}} \right)_{T_1} - \ln \left(\frac{\sigma_T}{\dot{\gamma}} \right)_{T_2} = \Delta (\ln \sigma_T)_{T_1-T_2} - \Delta (\ln \dot{\gamma})_{T_1-T_2} \quad (12)$$

В области ньютоновского течения, когда напряжение сдвига пропорционально скорости сдвига, величина $\Delta (\ln \eta)$ не зависит от того, как сравниваются вязкости для разных температур: при постоянном напряжении сдвига или при постоянной скорости сдвига. Иначе

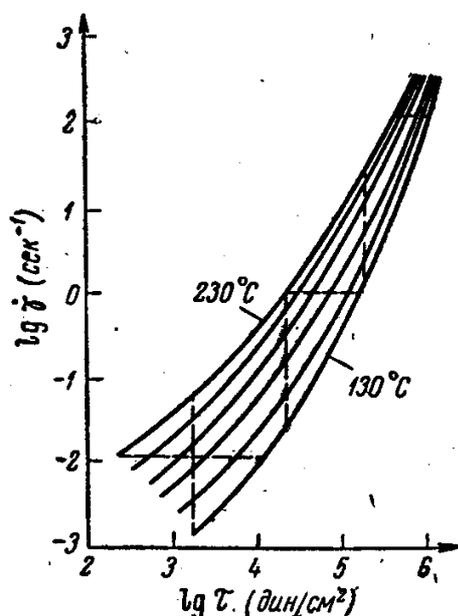


Рис. 114. Кривые течения полиэтилена высокого давления при различных температурах.

при неньютоновских режимах течения. С повышением скорости сдвига, при которой определяется $\Delta (\ln \eta)$, ее величина понижается, о чем свидетельствует уменьшение горизонтальных пунктирных отрезков на рис. 114. В то же время размеры вертикальных пунктирных отрезков, отвечающих различным постоянным значениям напряжений сдвига, изменяются мало. В первом приближении можно принять, что теплоты активации вязкого течения, определенные при различных постоянных значениях напряжений сдвига, имеют ту же величину, что при режиме течения с наибольшей ньютоновской вязкостью. Это справедливо только при не очень больших удалениях от режимов течения с наибольшей ньютоновской вязкостью, когда оправдывается рассматриваемый ниже принцип температурно-инвариантной характеристики вязкости полимерных систем.

Следует особо отметить, что сильнее всего проявляется зависимость вязкости от температуры для $\eta = \eta_{нб}$. Соответственно в области наименьшей ньютоновской вязкости теплота активации ниже, чем в области наибольшей вязкости. Так же как при $\eta = \eta_{нб}$, в случае $\eta = \eta_{нм}$ величина теплоты активации не зависит от того, как ведется ее определение, — при постоянных значениях скоростей или напряжений сдвига.

Температурно-инвариантная характеристика вязкости⁸

Различные состояния полимерных систем в установившихся режимах течения целесообразно сравнивать между собой, принимая за основное такое состояние, в котором вязкость является наибольшей и процесс течения описывается уравнением Ньютона. Различные состояния сопоставляются с тем из них, в котором структура полимерной системы принимается такой же, как и в покое. Это значит, что за меру изменений структуры принимается отношение вязкости при данных значениях напряжения и скорости сдвига к наибольшей ньютоновской вязкости. Величина $\eta/\eta_{\text{нб}} = \eta_{\text{пр}}$ называется *приведенной вязкостью*. Она показывает степень влияния изменения структуры полимерных систем при их течении на вязкость.

Зная зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига, важно иметь возможность сопоставлять изменения вязкости (приведенные вязкости) с интенсивностью деформационного воздействия на полимерные системы. Впервые это было сделано Умштеттером, который за меру интенсивности деформационного воздействия принял мощность трения ($\sigma_t \dot{\gamma}$). В последнее время Г. В. Виноградовым с сотр. было показано, что интенсивность деформационного воздействия в установившихся течениях полимерных систем можно оценивать двумя способами, исходя из следующих соображений.

Во-первых, полимеры находятся в эквивалентных состояниях при одинаковых напряжениях сдвига.

Во-вторых, полимеры бывают в эквивалентных состояниях при одинаковых значениях произведений скорости сдвига на наибольшую ньютоновскую вязкость. Чем выше $\dot{\gamma}\eta_{\text{нб}}$ при данной скорости сдвига, тем интенсивнее было деформационное воздействие на полимер, когда совершался переход от состояния покоя к данному состоянию. Величина $\dot{\gamma}_{\text{пр}} = \dot{\gamma}\eta_{\text{нб}}$ называется *приведенной скоростью сдвига*. Она имеет размерность *дин/см²*.

Зависимости приведенной вязкости от мощности трения, напряжения сдвига или от приведенной скорости сдвига являются температурно-инвариантными. Согласно Бикки, температурно-инвариантная характеристика вязкости получается, если приведенная скорость сдвига отнесена к концентрации полимера в растворе и к его абсолютной температуре, т. е. если $\eta_{\text{пр}}$ представлена как функция $\dot{\gamma}_{\text{пр}}/T_c$.

Зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от σ_t или от $\dot{\gamma}\eta_{\text{нб}}$ универсальны для очень широкого круга линейных полимеров, т. е. результаты измерений вязкости различных полимеров при разных температурах описываются одинаковыми зависимостями $\eta_{\text{пр}}$ от $\dot{\gamma}_{\text{пр}}$ или $\eta_{\text{пр}}$ от σ_t . Поскольку

указанная универсальность и температурная инвариантность зависимости вязкости полимеров от температуры и скорости сдвига справедливы только с некоторым приближением, графически в координатах $\lg \eta_{пр} - \lg \sigma_t$ или $\lg \eta_{пр} - \lg \dot{\gamma}_{пр}$ она изображается в виде полос. Удобнее пользоваться координатами $\lg \eta_{пр} - \lg \dot{\gamma}_{пр}$, так как при этом получается менее крутая кривая (рис. 115).

Температурная инвариантность зависимости приведенной вязкости от приведенной скорости сдвига справедлива для полимолекулярных полимеров одного состава. С меньшей степенью приближения оправдывается универсальность вязкостной характеристики полимолекулярных образцов линейных полимеров различного состава. Температурная инвариантность и универсальность зависимости $\eta_{пр}$ от $\dot{\gamma}_{пр}$ не удовлетворяются для мономолекулярных полимеров.

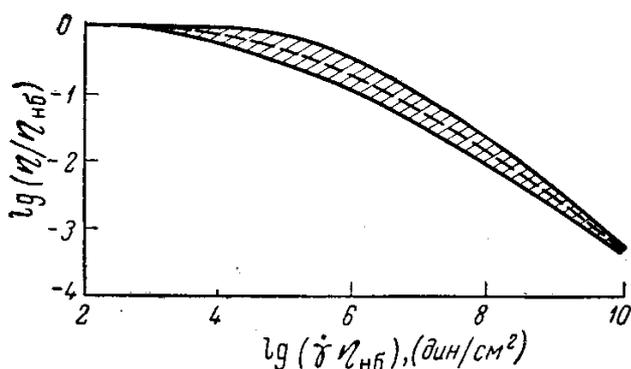


Рис. 115. Универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств линейных полимеров. Пунктирная линия соответствует постоянным значениям вязкости.

то этот метод справедлив только при не очень больших удалениях от этого состояния, во всяком случае при напряжениях и скоростях сдвига не выше тех, которые отвечают точке перегиба на кривых течения. Это ограничение справедливо также в отношении правила постоянства теплоты активации вязкого течения, определенной при различных заданных значениях напряжений сдвига.

Метод универсальной температурно-инвариантной характеристики вязкости полимеров позволяет единообразно оценивать их состояния при установившихся режимах течения. Кроме того, он сильно упрощает измерение вязкости в широком диапазоне температур, скоростей и напряжений сдвига, особенно если можно ограничиваться расчетами приближенного характера.

НОРМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ⁶

В результате действия касательных и нормальных напряжений, которые возникают при сдвиге, полимерные системы, характеризующиеся высокой эластичностью (упругие жидкости), проявляют при течении удивительные особенности. Так, при вращении стержня

в упругой жидкости она «наматывается» на стержень и может подниматься по нему на значительную высоту. Обычные ньютоновские жидкости в этих же условиях под действием центробежной силы отбрасываются от вращающегося стержня. При вращении полого цилиндра в упругой жидкости она поднимается внутрь его. Если упругая жидкость заполняет зазор между двумя параллельными дисками, один из которых приводится во вращение, то упругая жидкость стремится их раздвинуть, при этом развивается давление в направлении оси дисков.

Экспериментально проще всего измеряется разность нормальных напряжений $P_{11} - P_{22} = \sigma$. Величина σ связана с осевой силой, стремящейся раздвинуть две параллельные плоскости, вращающиеся одна относительно другой, между которыми находится полимер. Это позволяет находить σ опытным путем.

Согласно Лоджу, σ простым образом связана с высокоэластическим модулем сдвига $G_{вэ}$ и величиной высокоэластической деформации сдвига $\gamma_{вэ}$, отвечающих данному значению напряжения сдвига:

$$G_{вэ} = \frac{2\sigma_T^2}{\sigma} \quad (13)$$

$$\gamma_{вэ} = \frac{\sigma}{2\sigma_T} \quad (14)$$

Эти уравнения справедливы для установившихся режимов течения полимерных систем только при таких низких значениях напряжения сдвига, при которых вязкость имеет постоянное (наибольшее) значение.

Теория предсказала, и опыт это подтверждает, что при низких значениях скорости сдвига величины σ пропорциональны $\dot{\gamma}^2$. Отсюда следует три важных вывода.

Во-первых, даже при низких скоростях сдвига в области ньютоновских режимов течения нормальные напряжения могут иметь конечное значение. Исходя из соотношения $\sigma \approx \dot{\gamma}^2$ и уравнения (14), можно видеть, что $\gamma_{вэ} \sim \dot{\gamma}/\eta$, а следовательно, высокоэластические деформации сдвига быстро нарастают с увеличением скорости сдвига. Действительно, для некоторых полимерных систем высокоэластическая деформация в режимах их течения с наибольшей вязкостью может достигать десятков процентов. Такие деформации соответствуют существенному изменению структуры полимеров по сравнению со структурой в состоянии покоя. На основании измерений одной только вязкости невозможно определить, изменяется ли структура полимерной системы или нет. Точнее, если наблюдается зависимость вязкости от напряжения и скорости сдвига, это означает, что структура изучаемой системы изменяется, но если это не так, отсюда еще не следует, что структура сохраняется такой же,

как в состоянии покоя. Таким образом, измерения вязкости, несмотря на всю их важность, дают ограниченную информацию о состоянии полимерных систем.

Во-вторых, наличие у полимерных систем в режимах установившегося течения высокой эластичности, которая проявляется в конечных, притом часто значительных по величине, нормальных напряжениях, свидетельствует о существовании в их потоках непрерывной структуры.

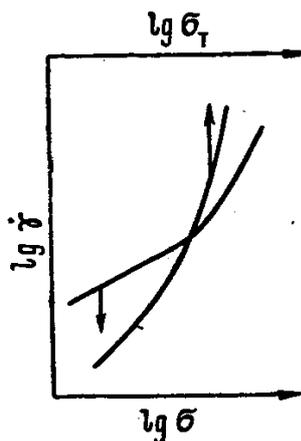


Рис. 116. Зависимость касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига.

В третьих, в области низких скоростей сдвига $\sigma \approx \dot{\gamma}$, тогда как $\sigma \sim \dot{\gamma}^2$, т. е. нормальные напряжения изменяются со скоростью сдвига сильнее, чем касательные. С повышением скорости сдвига рост нормальных напряжений замедляется, так как их зависимость от скорости сдвига становится более слабой, чем квадратичная, которая справедлива только при достаточно низких значениях $\dot{\gamma}$. Кроме того, при достижении неньютоновских режимов течения рост касательных напряжений с увеличением скорости сдвига также замедляется. Поэтому если представить графически зависимости касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига так, чтобы логарифмические

масштабы всех рассматриваемых величин были равны, то получится картина, схематически представленная на рис. 116. Кривые течения и зависимости σ от скорости сдвига могут пересекаться как в области перехода от нижней ньютоновской к структурной ветви на кривой течения, так и на структурной ветви кривой течения. Иногда это пересечение отсутствует. Тогда вся кривая зависимости σ от скорости сдвига располагается левее кривой течения.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕЛАКСАЦИОННЫЙ СПЕКТР

Очень важную информацию о механических свойствах и природе полимерных систем в текучем состоянии дают динамические методы исследования, при которых полимеры подвергаются циклическому деформированию или нагружению. Обычно применяется деформирование (или нагружение) по гармоническому закону, когда деформация и напряжение изменяются синусоидально. При этом амплитуда, т. е. величина деформаций, должна быть малой. Продолжительность циклов (периодов — величин, обратных частоте) варьирует в широких пределах, составляющих многие десятичные порядки.

При динамических измерениях можно определять энергию, запасаемую в полимере и обратимо отдаваемую им в каждом цикле. Мерой этой энергии служит модуль упругости G' . Одновременно определяется сопротивление полимера деформированию, обусловленное диссипацией энергии, — переходом некоторой части работы деформирования в тепло. Эта часть сопротивления тела деформированию характеризуется модулем потерь G'' . Отношение G''/G' называется *тангенсом угла механических потерь* $\operatorname{tg} \delta$, так как именно вследствие диссипативных потерь в каждом цикле происходит сдвиг деформации относительно напряжения на определенный фазовый угол, притом тем больший, чем больше потери. Модуль потерь и модуль упругости имеют одинаковую размерность $\text{дин}/\text{см}^2$. Отношение модуля потерь к круговой частоте $G''/\omega = \eta'$ называется *динамической вязкостью**. Она имеет ту же размерность, что и коэффициент вязкости в уравнении Ньютона.

Теория показывает, что круговая частота ω и скорость сдвига для жидкостей имеют эквивалентный смысл. Слои жидкости всегда перемещаются в направлении сдвига с некоторой разницей скоростей. Следовательно, каждая частица жидкости находится под действием моментов сил и поэтому непрерывно вращается. Теоретически доказанное равенство $\omega = \dot{\gamma}$ подтверждается на опыте для низких значений ω и $\dot{\gamma}$, так как оказывается, что при этом совпадают зависимости η от $\dot{\gamma}$ и η' от ω . С повышением скоростей сдвига и частот изменение эффективной вязкости со скоростью сдвига отстает от изменения динамической вязкости, которая с увеличением частоты снижается сильнее.

Измерение динамических характеристик имеет многообразное значение для полимерных систем. Самое важное — это получение на основании таких измерений релаксационного спектра. Различные элементы структуры в полимерных системах под действием теплового движения самопроизвольно перестраиваются за разные времена, т. е. различной частотой. Следовательно, существует набор частот ν (и величин, обратных им, — времен релаксации), который определяет способность всех элементов структур к перестройке. Некоторые из этих частот (или времен релаксации) встречаются чаще, другие реже. Интенсивность проявления той или иной частоты (или времени релаксации) по отношению к другим частотам представляется функцией их распределения. Она определяет релаксационный спектр полимерной системы. Этот спектр может быть определен как для частот перестройки структуры, так и для времен релаксации.

При низких частотах циклического деформирования измеряется сопротивление только тех элементов структуры, которые самопроизвольно перестраиваются также с низкой частотой, т. е.

* В старой литературе так назывался коэффициент в уравнении (1).

характеризуются большим временем релаксации. Быстро релаксирующие элементы структуры в этих условиях не вносят своего вклада в сопротивление тела деформированию. Наоборот, при высоких частотах проявляется сопротивление циклическому деформированию всех достаточно медленно релаксирующих элементов структуры. Поэтому с увеличением частоты растут значения модулей упругости и потерь.

Существуют математические методы, которые позволяют на основании зависимостей модулей упругости и потерь от частоты найти функцию распределения времен релаксации, или релаксационный спектр полимерных систем.

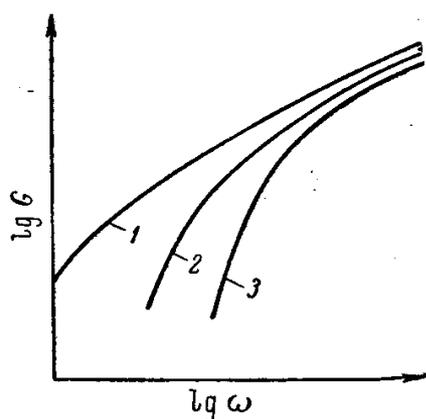


Рис. 117. Зависимость динамического модуля сдвига от логарифма частоты:

1 — полимерная система при скорости сдвига, равной нулю; 2 — то же на установившемся режиме неньютоновского течения; 3 — то же при еще более высокой скорости сдвига.

Определение спектра релаксации дает возможность охарактеризовать изменения, которые претерпевают полимеры в результате различных воздействий, в частности под влиянием деформирования. Так, например, в режимах неньютоновского течения модули упругости и потерь значительно снижаются по сравнению с их значениями в состоянии покоя, притом тем больше, чем выше скорость сдвига. Это схематически показано на рис. 117, из которого видно, что наиболее сильно понижение модуля упругости происходит при низких частотах.

Как уже указывалось, при переходе от состояния покоя к установившемуся течению совершается разрушение наиболее прочных связей, которые характеризуются низкими частотами распада и восстановления. Вместе с тем увеличивается число связей с более высокой частотой их преобразования. В потоке в установившихся режимах течения существует структура, образованная быстро релаксирующими и быстро восстанавливающимися связями между элементами структуры. Таким образом, при переходе от покоя к течению происходит срезание низкочастотной и увеличение роли высокочастотной части релаксационного спектра. Низкочастотная часть релаксационного спектра оказывает наибольшее влияние на значения модулей упругости и потерь при низких частотах. Именно поэтому на рис. 117 наиболее интенсивное снижение модуля упругости относится к области низких частот. Сравнение релаксационных спектров полимерных систем в покое и в установившихся режимах течения показывает, какая часть этого спектра ответственна за переход через предел сдвиговой прочности и за структурную релаксацию.

При невысоких скоростях сдвига для линейных полимеров оказывается справедливой универсальность температурно-инвариантной характеристики вязкостных свойств. При этом же ограниченном условии можно принять, что скорость сдвига численно равна круговой частоте. Отсюда следует, что универсальная температурно-инвариантная характеристика справедлива также для динамических свойств полимолекулярных полимеров в текучем состоянии, причем при сопоставлении релаксационных свойств различных полимеров их следует «нормировать» по величине наибольшей ньютоновской вязкости.

Пользуясь универсальностью температурно-инвариантной характеристики динамических свойств, можно получить универсальный температурно-инвариантный релаксационный спектр полимолекулярных полимеров (рис. 118). Приведенная функция распределения частот $N/\eta_{нб} = f(\nu\eta_{нб})$ показывает, насколько «часто» встречается та или иная частота ν . На том же рисунке построены шкалы (верхняя шкала — абсцисс и правая — ординат), к которым следует относить релаксационные свойства полимера с $\eta_{нб} = 1 \cdot 10^6$ пз. Очевидно, что так же может быть получена характеристика полимеров с другими значениями $\eta_{нб}$. Для показанного на рис. 118 примера чаще всего встречаются частоты перестройки надмолекулярных структур порядка $\sim 0,1$ сек⁻¹ (времена релаксации ~ 10 сек). Для этой частоты перестройка структур происходит примерно в полтора раза чаще, чем для частот, равных 1 и 0,01 сек⁻¹.

Измерение динамических свойств полимеров имеет очень большое значение для их характеристики в области перехода из твердого состояния в текучее и обратно. На основании измерений механических свойств можно детально изучать плавление, кристаллизацию, стеклование и другие процессы в полимерах.

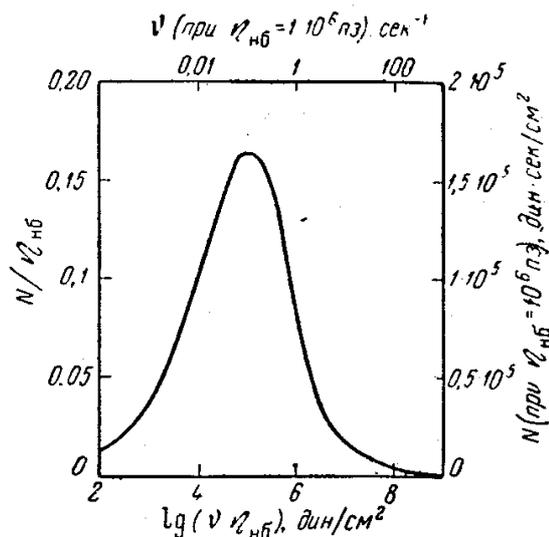


Рис. 118. Универсальный температурно-инвариантный релаксационный спектр линейных полимеров в текучем состоянии, а также релаксационный спектр для полимера с наибольшей ньютоновской вязкостью, равной миллиону пуаз.

РАСТЯЖЕНИЕ ^{1, 6}

Полимеры в текучем состоянии часто подвергаются деформациям растяжения. С этим приходится встречаться при производстве волокон, пленок и других изделий. Простейший вид деформации

растяжения — одноосная деформация. Величина деформации определяется в этом случае как относительное удлинение образца в направлении растяжения. При изменении его длины от начальной l_0 до данной l деформация

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (15)$$

Если l незначительно отличается от l_0 , то l/l_0 близко к единице. Тогда, ограничиваясь первым членом ряда разложения для логарифмической функции, получаем, что $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$. Скорость деформации растяжения $d\varepsilon/dt = \dot{\varepsilon}$ (ее размерность сек^{-1}) называется также *продольным градиентом скорости*, поскольку она определяется перепадом линейной скорости перемещения соседних слоев в образце.

Сила, вызывающая растяжение образца, отнесенная к площади его поперечного сечения, определяет действующее нормальное напряжение P .

Растяжение жидкостей было впервые изучено Трутоном в начале нашего столетия для очень вязких веществ (смола), которые не проявляют высокой эластичности. По аналогии с уравнением Ньютона [уравнение (1)] он записал связь между скоростью растяжения (продольным градиентом скорости) и нормальным напряжением в форме уравнения:

$$P = \lambda \dot{\varepsilon} \quad (16)$$

где λ — коэффициент пропорциональности, называемый *продольной вязкостью*.

Очевидно, что размерность продольной вязкости та же, что и для коэффициента вязкости в уравнении Ньютона. Трутон нашел, что $\lambda = 3\eta$. Это соотношение между вязкостями при растяжении и сдвиге справедливо только при условии, если каждый из коэффициентов вязкости не зависит ни от соответствующих скоростей деформации, ни от напряжений.

При растяжении тел, проявляющих высокую эластичность, величина общей деформации $l_{\text{общ}}$ складывается из высокоэластической $l_{\text{вэ}}$ и необратимой $l_{\text{ост}}$ составляющих, т. е. $l_{\text{общ}} = l_{\text{вэ}} + l_{\text{ост}}$. Для нахождения продольной вязкости необходимо знать продольные градиенты скорости натекания необратимой деформации при различных напряжениях. Это требует определения необратимой деформации, что возможно лишь после завершения упругого восстановления длины образца.

Аномалия вязкости проявляется не только при деформациях сдвига, но и при деформациях растяжения. Наиболее важная информация об этом была получена В. А. Каргиным и Т. И. Соголо-

вой. В опытах с высокомолекулярным полиизобутиленом они показали, что продольная вязкость повышается с увеличением напряжения. Следовательно, при растяжении аномалия вязкости проявляется совсем не так, как при сдвиге, когда вязкость понижается с увеличением напряжения сдвига. Вместе с тем при низких напряжениях в растягиваемых образцах полимеров продольная вязкость может иметь постоянные, не зависящие от напряжения значения (аналогично тому, как $\eta_{\text{вб}}$ не зависит от напряжения сдвига).

Как при растяжении, так и при сдвиге в полимерах совершаются два процесса:

1) ориентация макромолекул и пачек в направлении деформирования, что усиливает межмолекулярное взаимодействие и повышает сопротивление полимеров деформированию;

2) разрывы пространственной сетки, образованной макромолекулами и пачками, что понижает сопротивление деформированию. При растяжении и простом сдвиге роль процессов ориентации структурных элементов и разрушения надмолекулярных образований в полимерных системах различна. В условиях растяжения более важную роль может играть ориентационный эффект; при сдвиге, когда особенно легко осуществляется значительное относительное перемещение соседних макромолекул и различных надмолекулярных образований и непрерывно совершается их вращение большое значение приобретают процессы разрушения пространственной сетки.

Если сопоставлять вязкость при сдвиге и продольную вязкость при одинаковых по величине напряжениях сдвига и напряжениях в поперечных сечениях растягиваемых образцов, то оказывается, что для полимерных систем с увеличением напряжений отношение λ/η возрастает до очень больших значений. Это обусловлено тем, что при растяжении с ростом напряжений продольная вязкость может сохранять постоянное значение или увеличиваться, тогда как при простом сдвиге повышение напряжений сдвига в условиях аномалии вязкости вызывает ее снижение.

Хотя процессы, протекающие при растяжении полимерных систем в текучем состоянии, имеют важное практическое значение, они изучены еще очень мало.

ВСЕСТОРОННЕЕ СЖАТИЕ

Сжимаемость полимеров значительно превышает сжимаемость низкомолекулярных жидкостей. Давление выше 500—1000 ат может оказывать значительное влияние на свойства полимеров. Следует иметь в виду, что с увеличением давления область текучего состояния смещается в сторону более высоких температур, — повышаются температуры плавления и стеклования.

Как видно из графиков на рис. 119, а, температуры плавления полимеров с увеличением давления могут повышаться на десятки градусов.

Графики на рис. 119, б показывают, как влияет давление на величину отношения $\Delta V/V_{75^\circ}$ полистирола, где ΔV — изменение удельного объема под действием давления, V_{75° — удельный объем полимера в застеклованном состоянии при 75°C . Кривая для 82°C и пологие ветви кривых для более высоких температур относятся

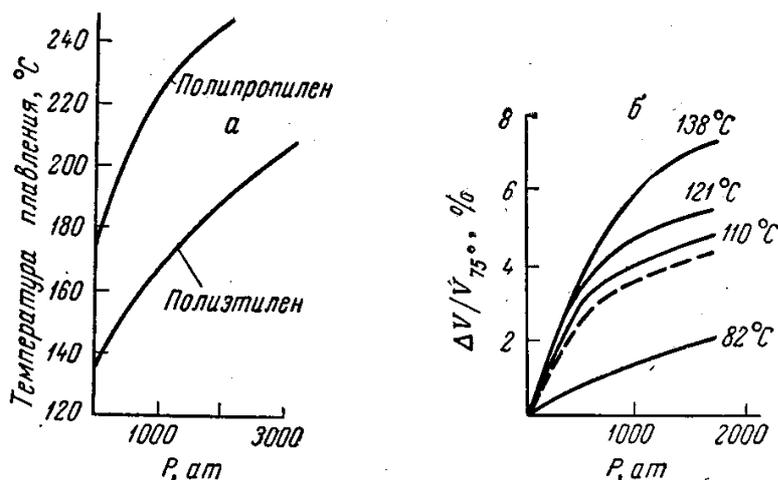


Рис. 119. Зависимости температуры плавления полиэтилена и полипропилена¹⁷ (а) и сжимаемости полистирола при 121°C ¹⁸ (б) от давления.

к стеклообразному состоянию; круто поднимающиеся ветви кривых — к текучему. Изменение характера кривых отвечает стеклованию полистирола.

По отношению к всестороннему сжатию полимеры также ведут себя как вязко-упругие тела. Это значит, что если задается давление или определенная степень сжатия, то равновесное состояние достигается за конечные, иногда сравнительно большие промежутки времени (минуты и даже десятки минут). Поэтому с увеличением скорости объемного деформирования сжимаемость полимеров уменьшается, что может быть проиллюстрировано на примере полистирола. В случае высокой скорости сжатия (пунктирная линия на рис. 119) сжимаемость значительно ниже, чем в равновесных условиях (сплошная кривая для 121°C).

Увеличение давления вызывает уменьшение свободного объема в полимерах. Это становится существенным при давлениях выше $400\text{--}600\text{ ат}$, когда обнаруживается заметное повышение вязкости. При дальнейшем возрастании давления вязкость резко увеличивается — она экспоненциально зависит от давления ($\eta \approx e^P$). При повышении давления до $2000\text{--}3000\text{ ат}$ вязкость возрастает в десятки раз.

Влияние давления на вязкость сильнее всего проявляется в области ньютоновского течения, когда $\eta = \eta_{\text{нб}}$. Для этого режима течения пьезо-коэффициент вязкости $\frac{d\eta}{\eta dP}$ имеет наибольшее значение и не зависит от того, измеряется ли он при постоянных напряжениях или при постоянных скоростях сдвига. Наоборот, величина пьезо-коэффициента эффективной вязкости зависит от условий его определения. Пьезо-коэффициенты, измеренные при различных постоянных напряжениях сдвига, мало различаются между собой, тогда как пьезо-коэффициенты, определенные при различных постоянных скоростях сдвига, зависят от значений последних, уменьшаясь с их ростом. Поэтому пьезо-коэффициенты эффективной вязкости при постоянных напряжениях сдвига могут быть выше, чем при постоянных скоростях сдвига. Соответственно вязкость, измеренная при высоких давлениях и постоянных напряжениях сдвига, может быть значительно выше ее значения при постоянной скорости сдвига. Таким образом, существует качественная аналогия характера зависимости эффективной вязкости, с одной стороны — от температуры, с другой — от давления.

Влияние давления на вязкость уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием степени разветвленности макромолекул.

Явления, наблюдаемые у полимеров в текучем состоянии при высоких давлениях, изучены мало.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Рейнер, Деформация и течение, Гостоптехиздат, 1963.
2. J. R. Van Wazer et al., Viscosity and flow measurement, Interscience, 1963.
3. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, Машиностроение, 1968.
4. Т. Фокс и др., в книге «Реология», Издатинлит, 1962.
5. Т. Фокс, Химия и технология полимеров, № 10 (1966).
6. Г. М. Бартенев, Высокомолекул. соед., **6**, 2155 (1964).
7. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишнецкая, Высокомолекул. соед., **6**, 751 (1964).
8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, ДАН СССР, **154**, 890 (1964).
9. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, J. Polymer Sci., **4 A-2**, 135 (1966).
10. П. А. Ребиндер, Л. Б. Иванова-Чумакова, в сб. Успехи химии и технологии полимеров, вып. 2, Госхимиздат, 1957.
11. А. А. Тгарезникoff, Rheologica Acta, **1**, 617 (1961).
12. Дж Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Издатинлит, 1963.
13. L. E. Nielsen, Mechanical properties of polymers, Ch. 7, 1962.
14. F. Вueche, Physical properties of polymers, 1962.
15. А. С. Лодж, Упругие жидкости, Изд. «Мир», 1968.
16. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 540, 551 (1949)
17. E. Ваег, J. L. Cardos, J. Polymer Sci., **A3**, 2827 (1965).
18. Б. Максвелл, Химия и технология полимеров, № 10 (1966).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ*

Техническое использование полимеров в качестве диэлектриков приобретает в настоящее время все большее и большее значение. Выбор полимерного диэлектрика в каждом конкретном случае зависит от диэлектрических и других физических свойств в широком интервале температур и частот электрического поля. Однако испытания диэлектрических свойств полимеров проводят не только для технических целей. Исследование диэлектрических свойств является одним из наиболее удобных и чувствительных методов изучения строения полимеров¹.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ^{1, 2}

Электрические свойства диэлектриков характеризуются величинами удельного электрического сопротивления, электрической прочности (прочности на пробой), диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Зависимостью этих характеристик от температуры и частоты электрического поля и определяется выбор диэлектрика.

Удельное электрическое сопротивление, или обратная ему величина — *удельная электропроводность*, определяется наличием свободных зарядов (электронов или ионов) и их подвижностью. В диэлектрике обычно свободных зарядов очень мало, поэтому он обладает малым значением удельной электропроводности (порядка 10^{-19} — 10^{-13} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). С повышением температуры вследствие увеличения подвижности свободных зарядов электропроводность диэлектрика возрастает.

Электрическая прочность³. В области полей 10^5 — 10^6 в/см при повышении напряженности электрического поля наблюдается увеличение электропроводности диэлектрика. При достижении определенной разности потенциалов между электродами увеличение электропроводности приводит к резкому увеличению силы тока, проходящего через диэлектрик, т. е. к пробое диэлектрика. При этом материал теряет диэлектрические свойства и становится проводником, что сопровождается его разрушением. Напряженность электрического поля, при которой происходит пробой ($E_{\text{пр}}$), является мерой *электрической прочности* диэлектрика.

* Глава XI написана Т. И. Борисовой и Л. Л. Бурштейн и отредактирована Г. П. Михайловым.

Диэлектрическая проницаемость вещества (ϵ') определяется отношением емкости электрического конденсатора, заполненного этим веществом, к емкости того же конденсатора в вакууме при некоторой частоте внешнего поля.

Под *диэлектрическими потерями* понимают часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты.

Диэлектрическая проницаемость связана с процессом поляризации, т. е. с возникновением определенного электрического момента в единице объема диэлектрика при внесении его в электрическое поле. Электрический момент единицы объема равен геометрической сумме моментов диполей, которые входят в рассматриваемый объем^{1, 2, 4}. Диполи могут быть *постоянными (перманентными)* и *наведенными (индуцированными)* *.

Молекула обладает постоянным дипольным моментом, если центры распределения положительных и отрицательных зарядов смещены относительно друг друга. Такой диполь существует и в отсутствие электрического поля.

Постоянные диполи характеризуются величиной постоянного, или перманентного, дипольного момента, равного произведению величины заряда на расстояние между ними:

$$\mu_0 = ql \quad (1)$$

В жидкости или газе дипольные молекулы вследствие теплового движения расположены хаотически. В электрическом поле происходит ориентация дипольных молекул преимущественно в направлении поля (при этом потенциальная энергия диполя минимальна) и суммарный электрический момент всех диполей оказывается отличным от нуля — создается так называемый *ориентационный момент*.

Наведенные диполи возникают только при внесении диэлектрика в электрическое поле. Под влиянием последнего в неполярных молекулах диэлектрика происходит смещение зарядов, их распределение становится несимметричным, т. е. появляются индуцированные диполи. Момент m каждого из этих диполей пропорционален напряженности приложенного поля E :

$$m = \alpha E \quad (2)$$

где α — коэффициент пропорциональности, называемый *поляризуемостью*.

Если в единице объема содержится n молекул, то электрический момент I единицы объема равен:

$$I = nm = n\alpha E \quad (3)$$

Электрический момент, возникающий вследствие смещения зарядов, называется *деформационным моментом*. Он может

* По этому признаку диэлектрики делятся на полярные и неполярные, хотя такая классификация условна.

появляться за счет деформации электронных оболочек (электронный момент) и смещения атомных ядер (атомный момент).

Общий электрический момент диэлектрика I (или общая поляризация P) складывается из ориентационного и деформационного моментов:

$$I = I_{\text{ор}} + I_{\text{деф}} \quad (4)$$

Момент, обусловленный упругой деформацией электронных оболочек или упругим смещением атомов, составляющих молекулу, устанавливается почти мгновенно (в течение 10^{-13} — 10^{-14} сек). Величина диэлектрической проницаемости, связанная лишь с установлением электрического момента этого вида, определяется известным соотношением Максвелла $\epsilon' = n^2$ (n — оптический показатель преломления). Это основной вид поляризации в неполярных диэлектриках.

Ориентационная доля общего электрического момента, преобладающая в полярных диэлектриках, устанавливается значительно медленнее, причем необходимое для этого время зависит от температуры, которая определяет интенсивность молекулярного движения. С повышением температуры подвижность молекул увеличивается, поэтому ориентация полярных молекул в направлении внешнего электрического поля происходит с большей скоростью.

Вместе с тем усиливается тепловое движение диполей, нарушающее их ориентацию, и величина ориентационного момента уменьшается с повышением температуры.

Если внешнее электрическое поле является периодическим, то величина ориентационного момента зависит от соотношения частоты изменения поля ω и времени релаксации (глава VII) ориентационного момента данного диэлектрика, т. е. от скорости восстановления статистически равновесного взаиморасположения молекул.

Как известно, время релаксации изменяется с температурой по экспоненциальному закону (стр. 167). Если температура образца недостаточно высока (τ велико) или период приложенного поля слишком мал (ω имеет высокие значения), т. е. $\omega\tau \gg 1$, ориентационный момент не успевает развиться и диэлектрик ведет себя как неполярный; при этом наблюдается только деформационный момент. При высоких температурах и низких частотах, когда $\omega\tau \ll 1$, ориентационный момент в каждый момент времени является полностью установившимся и достигает своей максимальной статической величины.

В температурно-частотном диапазоне, где $\omega\tau \approx 1$, между приложенным в данный момент напряжением и ориентационным моментом, точнее вектором электрического смещения, наблюдается сдвиг фаз, в результате которого момент следует за приложенным напряжением с некоторым запаздыванием. Этот сдвиг фаз является

результатом рассеивания части энергии в виде теплоты. Величину сдвига фаз принято характеризовать углом δ . Так как энергия, которая рассеивается в единице объема диэлектрика в виде теплоты (диэлектрические потери), пропорциональна частоте поля и $\operatorname{tg} \delta$, то угол δ обычно называют *углом диэлектрических потерь*.

Наряду с величиной $\operatorname{tg} \delta$ для характеристики диэлектрических потерь применяется коэффициент диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$, где ϵ' — диэлектрическая проницаемость материала.

Для удобства математической обработки было введено понятие «обобщенной» диэлектрической проницаемости ϵ , которая является комплексной функцией ϵ' и ϵ''

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (5)$$

где $i = \sqrt{-1}$.

При условии, что установление ориентационного момента в электрическом поле происходит по экспоненциальному закону, вещественная и мнимая части обобщенной диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' могут быть выражены следующим образом:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость при $\omega = 0$, т. е. в постоянном поле (*статическая диэлектрическая проницаемость*);

ϵ_{∞} — диэлектрическая проницаемость в поле бесконечно высокой частоты.

Взаимосвязь между обобщенной диэлектрической проницаемостью ϵ , поляризацией P , частотой поля ω и временем релаксации τ для 1 моль полярного газа выражается уравнением²:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left[\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT(1 + i\omega\tau)} \right] \quad (8)$$

где M — молекулярный вес;

d — плотность;

N_A — число Авогадро;

α — поляризуемость;

μ_0 — постоянный дипольный момент.

Из уравнения (8) видно, что от частоты поля и времени релаксации зависит только ориентационная поляризация (второй член). При $\omega\tau \gg 1$ второй член уравнения становится исчезающе малым (очень велик знаменатель). Тогда общая поляризация равна деформационной $P = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$ и $\epsilon = \epsilon_{\infty} = n^2$, где n — показатель преломления.

При $\omega\tau \ll 1$ общая поляризация выражается уравнением:

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{kT} \right) \quad (9)$$

Диэлектрическая проницаемость при этом достигает максимальной статической величины ϵ_0 .

При $\omega\tau=1$ на кривой зависимости $\epsilon'=f(\lg \omega)$ появляется перегиб, а на кривых зависимостей $\epsilon''=f(\lg \omega)$ [или $\operatorname{tg} \delta=f(\lg \omega)$] — максимум (рис. 120, а). Аналогичный характер имеют и температурные зависимости величин ϵ' и ϵ'' (или $\operatorname{tg} \delta$) (рис. 120, б).

Положение этого максимума зависит от температуры и частоты приложенного поля; чем выше температура, тем больше сдвинут максимум в сторону высоких частот (а с увеличением частоты — в сторону более высоких температур).

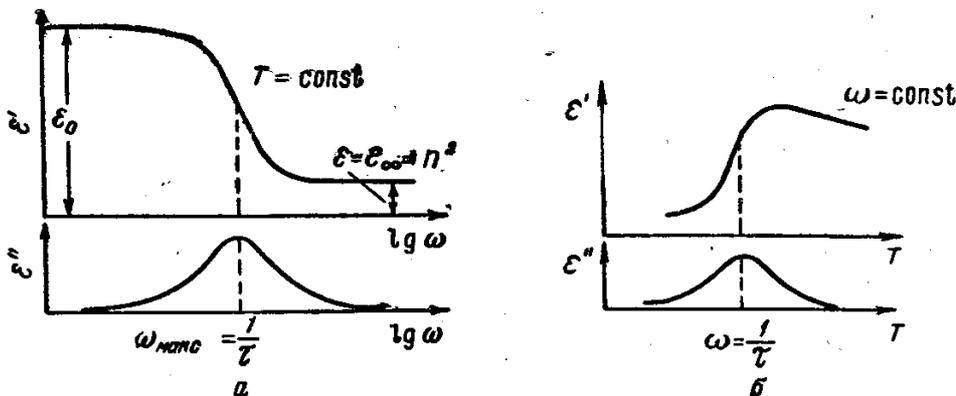


Рис. 120. Схематическое изображение зависимостей ϵ' и ϵ'' от частоты электрического поля (а) и от температуры (б).

Диэлектрические потери, или энергия W , рассеиваемая в виде тепла в единице объема неполярного диэлектрика, выражаются формулой:

$$W = \frac{\kappa E^2}{8\pi} \quad (10)$$

где κ — удельная электропроводность диэлектрика, определяемая по остаточному току в постоянном электрическом поле;
 E — напряженность поля.

Из уравнения видно, что энергия, рассеиваемая в неполярном диэлектрике, не зависит от частоты поля, и поскольку κ имеет очень малые значения, величина W , согласно уравнению (10), невелика.

Энергия электромагнитного поля, рассеиваемая в единице объема полярного диэлектрика в виде тепла, пропорциональна коэффициенту потерь $\epsilon' \operatorname{tg} \delta$, квадрату напряженности E^2 и частоте ω приложенного поля:

$$W = \frac{\omega E^2}{8\pi} \epsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (11)$$

В области низких частот рассеяние (диссипация) энергии в неполярном диэлектрике относительно невелико, но количество рассеянной энергии быстро увеличивается с повышением частоты.

Поэтому понятно, какое важное значение имеет величина $\operatorname{tg} \delta$ и ее изменения с температурой и частотой, особенно при выборе диэлектриков для работы при высоких частотах.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Удельная электропроводность. Удельная электропроводность полимера κ определяется наличием свободных ионов, химически не связанных с макромолекулами.

Собственно полимерная цепь в переносе электрических зарядов не участвует. Поэтому электропроводность полимеров в значительной степени зависит от присутствия низкомолекулярных примесей, которые могут служить источником ионов. Влияние химического строения полимеров сказывается на подвижности ионов лишь косвенно.

В стеклообразном состоянии удельная электропроводность полимеров приблизительно равна 10^{-13} — $10^{-19} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С повышением температуры удельная электропроводность полимеров возрастает по экспоненциальному закону:

$$\kappa = Ae^{-\Delta U/RT} \quad (12)$$

где A — коэффициент, мало зависящий от температуры ($A \sim \frac{1}{T}$);

R — универсальная газовая постоянная;
 ΔU — энергия активации, т. е. разность энергий активного и исходного состояния ионов.

При температуре, превышающей температуру стеклования, вследствие значительной подвижности звеньев цепи подвижность ионов увеличивается и электропроводность возрастает.

Зависимость удельного электрического сопротивления полимеров от температуры⁵ показана на рис. 121.

Электрическая прочность, или прочность на пробой. Экспериментально установлено, что полимеры, не содержащие полярных примесей, обладают высокой электрической прочностью. Их пробивное напряжение при комнатной температуре находится в пределах 10^6 — 10^7 в/см , причем более высокие значения наблюдаются у полимеров, содержащих полярные группы. Пробивное напряжение данного полимера может оказаться значительно пониженным, если в материале имеется сорбированная влага или включения воздуха, ионизирующиеся в сильном электрическом поле.

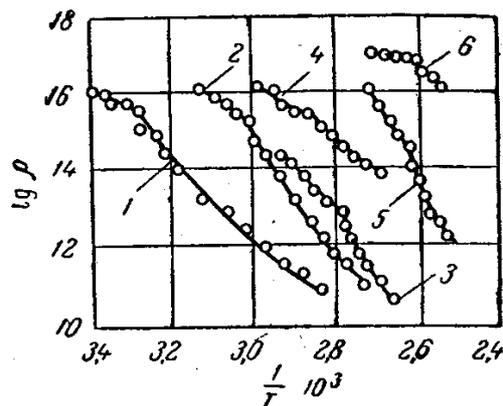


Рис. 121. Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры для некоторых полимеров:

1 — поливинилацетат; 2 — поливинилбутираль; 3 — поливинилформаль; 4 — полиметилметакрилат; 5 — поливинилэтилаль; 6 — полистирол.

Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Характерной особенностью полимеров является независимое движение отрезков цепи, состоящих из большого числа мономерных звеньев (сегментов).

Кроме движения сегментов, в полимерах осуществляется движение более мелких и более подвижных кинетических единиц. Такими кинетически независимыми единицами могут быть боковые

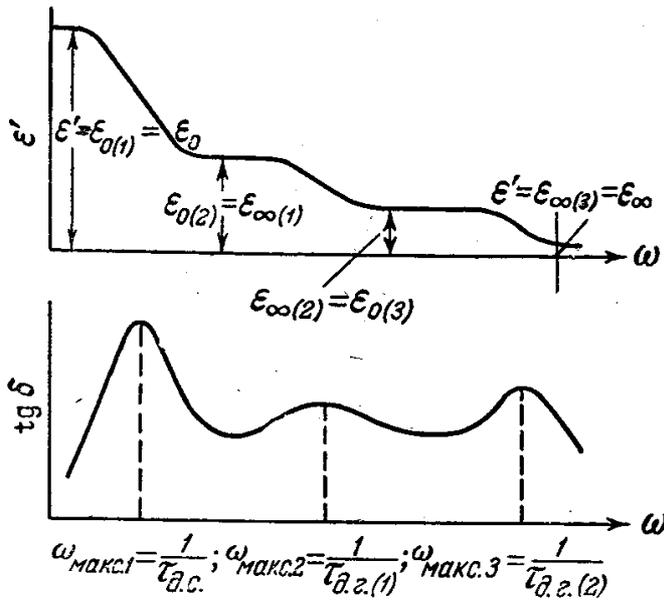


Рис. 122. Зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ от частоты электрического поля для полимеров с одной областью дипольно-сегментальных потерь (д. с.) и двумя областями дипольно-групповых потерь (д. г.).

определенные значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. В интервале частот и температур, отвечающих условию $\omega\tau=1$, кривые зависимости $\text{tg } \delta=f(T)$ проходят через максимум, а на кривых $\epsilon'=f(T)$ появляется перегиб (рис. 122).

Для всех полимеров установлено два типа диэлектрических потерь⁶⁻⁸.

Первый тип диэлектрических потерь, называемых *дипольно-сегментальными**, связан с ориентационными поворотами полярных звеньев макромолекулы в условиях, когда возможно сегментальное движение, т. е. в высокоэластическом состоянии (выше T_c полимера). Второй тип — *дипольно-групповые*** потери — обу-

цепи или отдельные группы атомов, например полярные заместители. Время релаксации ориентационного момента таких групп меньше времени релаксации сегментов главной цепи, поэтому они могут сохранять подвижность при более низких температурах, при которых сегменты ее практически уже не проявляют.

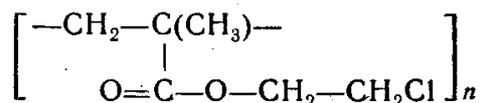
Если полимер, содержащий полярные группы, поместить в электрическое поле, при определенных соотношениях времен релаксации и частоты поля наблюдается ориентация сегментов и более мелких кинетических единиц, что обуславливает

* Дипольно-сегментальные потери называют также дипольно-эластическими.

** Дипольно-групповые потери называют также дипольно-радикальными.

словлены ориентацией самих полярных групп. Этот вид потерь может проявляться и ниже T_c полимера, т. е. в стеклообразном состоянии.

Если в боковой цепи полимера содержатся полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разные времена релаксации, то на температурной или частотной зависимостях $\text{tg } \delta$ наблюдается два максимума дипольно-групповых потерь⁸. Например, в боковых цепях поли- β -хлорэтилметакрилата



имеются полярные связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Cl}$, разделенные одной метиленовой группой. Один максимум дипольно-групповых потерь обусловлен подвижностью диполя $\text{C}-\text{Cl}$, другой — присутствием полярной группы $\text{C}=\text{O}$. Оба вида потерь зависят от частоты приложенного поля. С увеличением частоты положение максимума $\text{tg } \delta$ смещается в сторону более высоких температур.

На рис. 122 схематически показана зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ от частоты поля, характерная для полимеров, для которых наблюдается одна область дипольно-сегментальных и две области дипольно-групповых потерь. Как правило, высокочастотное значение диэлектрической проницаемости ϵ_∞ составляет для всех полимеров 2,2—2,5. Статическая величина ϵ_0 может иметь самые различные значения в зависимости от строения полимера. Так, например, для полиэтилена $\epsilon_0=2,25$, для полиметилметакрилата при температуре 140°C величина $\epsilon_0=5$.

Таблица 16

Величины $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь некоторых полярных и неполярных полимеров (при 10^3 гц)

Полимер	Дипольно-сегментальные потери	Дипольно-групповые потери
Полистирол	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Полиэтилен	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Поливинилкарбазол	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Поливинилацетат	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Полиметилметакрилат	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Полиэтилметакрилат	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Полиизопропилметакрилат	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Полиметилакрилат	$10 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	$5 \cdot 10^{-1}$	—
Поли- β -хлорэтилакрилат	$9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Поли- β -хлорэтилметакрилат	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-2}$

Значения максимальных величин $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь некоторых полярных и неполярных полимеров приведены в табл. 16.

Из табл. 16 видно, что наименьшими значениями $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ обладают неполярные полимеры полиэтилен и полистирол — высокочастотные полимерные диэлектрики.

Время релаксации и его температурная зависимость

Исследование температурно-частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь позволяет оценить время релаксации ориентационного момента в высокоэластическом и стеклообразном состояниях.

Используя соотношение:

$$\omega_{\max} \tau = 2\pi f_{\max} \tau = 1 \quad (13)$$

(где f_{\max} — линейная частота поля, при которой $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум при постоянной температуре), можно определить время релаксации τ соответствующей кинетической единицы непосредственно из кривой зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$. Наименьшие времена релаксации дипольной поляризации свойственны низкомолекулярным жидкостям и разбавленным растворам полимеров. Так, при 50°C время релаксации τ пропилового и изобутилового спиртов составляет $2 \cdot 10^{-10}$ сек, глицерина — $6 \cdot 10^{-7}$ сек.

Большие значения τ характерны для дипольно-групповых потерь в полимерах, и еще более высокие — для дипольно-сегментальных потерь. Так, при температуре примерно на 50°C ниже T_c время релаксации дипольно-групповых потерь полиметакрилата равно $6 \cdot 10^{-4}$ сек, полиизопротилметакрилата — $2 \cdot 10^{-3}$ сек, полиметилакрилата — $2 \cdot 10^{-7}$ сек. Время релаксации дипольно-сегментальных потерь при температуре, близкой к T_c , имеет порядок 10^{-1} сек. С повышением температуры τ уменьшается. При 50°C , т. е. при температуре на 43°C выше T_c полиметилакрилата, τ дипольно-групповых потерь равно $5 \cdot 10^{-9}$ сек, а дипольно-сегментальных потерь — $2 \cdot 10^{-5}$ сек.

Время релаксации является экспоненциальной функцией температуры:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT} \quad (14)$$

где ΔU — энергия активации.

После логарифмирования уравнение (14) приобретает вид:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U}{2,303RT} \quad (15)$$

Из соотношения (13) получаем:

$$f_{\text{макс}} = \frac{1}{2\pi\tau_0 e^{\Delta U/RT}} \quad (16)$$

или

$$\lg f_{\text{макс}} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U}{2.303RT} \quad (16a)$$

Из уравнений (15) и (16a) следует, что графики функций $\lg \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg f_{\text{макс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при независимости ΔU от температуры должны выражаться прямыми линиями, по тангенсу угла наклона которых можно определить значение энергии активации процессов диэлектрической релаксации, а по величине отрезка ординаты, отсекаемого при экстраполяции прямых к $\frac{1}{T} = 0$, рассчитать значение τ_0 .

Зависимость $\lg f_{\text{макс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для дипольно-групповых потерь, действительно, выражается прямой линией; энергия активации этого вида потерь равна 10—12 ккал/моль, а $\tau = 10^{-12}$ сек, т. е. соответствует времени колебания атомов в твердых телах. Для дипольно-сегментальных потерь эта зависимость криволинейна, т. е. величина ΔU зависит от температуры. В области сравнительно низких температур энергия активации $\Delta U = 80—140$ ккал/моль, что не может соответствовать элементарному акту ориентационного поворота диполя. Эта «кажущаяся» энергия активации является отражением кооперативности сегментального движения макромолекул⁹⁻¹¹. При повышении температуры энергия активации уменьшается. Уменьшение энергии активации дипольно-сегментальных процессов при высоких температурах происходит вследствие нарушения кооперативности движения сегментов и, по-видимому, связано с разрушением надмолекулярных структурных образований.

Влияние химического строения полимера на диэлектрические потери

Дипольные потери в полимерах — $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ и наименее вероятные времена релаксации определяются химическим строением повторяющейся в цепи мономерной единицы. Сильное влияние оказывают природа и число полярных групп, размеры заместителей, изомерия бокового радикала, стерические факторы и т. д.

Для большинства полимеров дипольно-сегментальные потери больше, чем дипольно-групповые. Для некоторых полимеров (полиметилметакрилат, триацетат целлюлозы и др.), наблюдается обратная картина (см. рис. 123).

Дипольно-сегментальные потери зависят от химического строения полимеров, которое оказывает влияние на внутри- и межмолекулярные взаимодействия, а следовательно, на подвижность звеньев и время релаксации. Чем больше величина внутри- и межмолекулярных взаимодействий, тем менее подвижны звенья, тем выше температура, при которой наблюдается максимум $\text{tg } \delta$, и тем больше время релаксации. Увеличение внутри- и межмолекулярного взаимодействия происходит при замене неполярных заместителей на полярные; уменьшение межмолекулярного взаимодействия может быть следствием введения в боковую цепь больших по размеру углеводородных (алкильных) радикалов.

Влияние размера алкильного радикала на величину $\text{tg } \delta$ было изучено на примере рядов полиалкилметакрилатов¹², поливинилацеталей¹³, полиалкил- α -хлоракрилатов⁸, полиалкилакрилатов¹⁴.

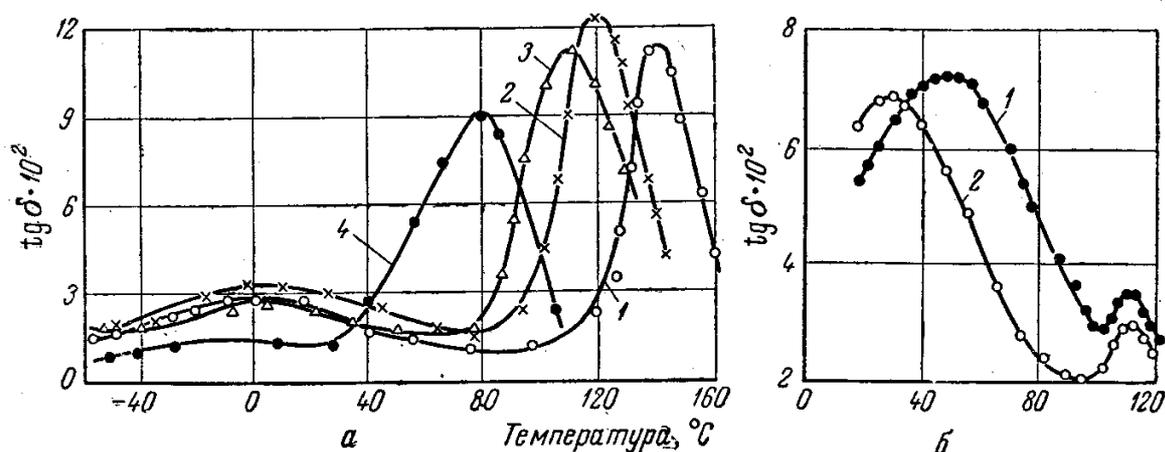


Рис. 123. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для некоторых ацеталей поливинилового спирта^{16, 17} (а) и полиметилметакрилата (б):

1 — этилаль; 2 — пропиаль; 3 — бутираль; 4 — октилаль.

Во всех случаях с увеличением длины алкильного радикала $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных потерь смещается в сторону более низких температур (рис. 123). Одновременно с этим зависимости $\lg f_{\text{макс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ также смещаются в сторону более низких температур. Это значит, что с понижением концентрации полярных групп в полимерной цепи время релаксации ориентационного момента уменьшается.

Удлинение алкильного радикала не влияет на время релаксации дипольно-групповых потерь, по крайней мере для двух-трех первых членов ряда полиалкилметакрилатов и полиалкил- α -хлоракрилатов. В гомологических рядах поливинилацеталей¹³, полиалкилакрилатов и поливинилацетата¹⁴ с возрастанием номера гомо-

лога происходит уменьшение температуры, при которой наблюдается $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-групповых потерь.

Введение в боковые цепи очень громоздких заместителей или увеличение разветвленности боковых цепей всегда резко понижает молекулярную подвижность^{14, 15}.

При одинаковом размере боковых заместителей важное значение имеет их полярность. При замене неполярной группы на полярную межмолекулярное взаимодействие усиливается и подвижность звеньев уменьшается, в результате время релаксации процессов дипольно-сегментального типа увеличивается.

На рис. 124 представлены графики температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ и ϵ' для полиалкил- α -хлоракрилатов и полиалкилметакрилатов.

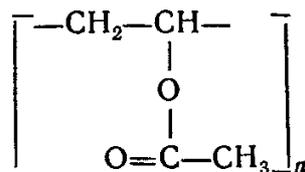
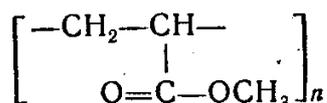
Из рис. 124, а видно, что при замене метильной группы, присоединенной к главной цепи в α -положении, на атом хлора происходит резкое изменение характера зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры. Наиболее ярко это проявляется для первых представителей ряда.

Введение атома хлора вызывает сильное увеличение $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных потерь, тогда как величина дипольно-групповых потерь заметно не изменяется. В результате уже для первого представителя ряда — полиметил- α -хлоракрилата — величина $\text{tg } \delta$ в области максимума дипольно-групповых потерь в несколько раз ниже $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных потерь, хотя для полиметилметакрилата наблюдается обратное соотношение этих величин.

Времена релаксации обоих процессов при введении атома хлора в α -положение увеличиваются, о чем свидетельствует сдвиг положения $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ к более высоким температурам.

Если атом хлора замещает метильную группу не в α -положении в основной цепи, а на конце боковой цепи, то, как уже упоминалось, наблюдаются два максимума дипольно-групповых потерь. Таким образом, характер зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ в сильной степени определяется не только количеством полярных групп, но и их положением в звене макромолекулы.

Влияние изомерии звена на диэлектрические свойства полимера исследовано на примере полиметилакрилата и поливинилацетата¹⁹:



Как видно из формул этих веществ, их боковые цепочки отличаются способом присоединения эфирного кислорода, отчего

значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных потерь и τ для поливинилацетата больше, чем для полиметилакрилата.

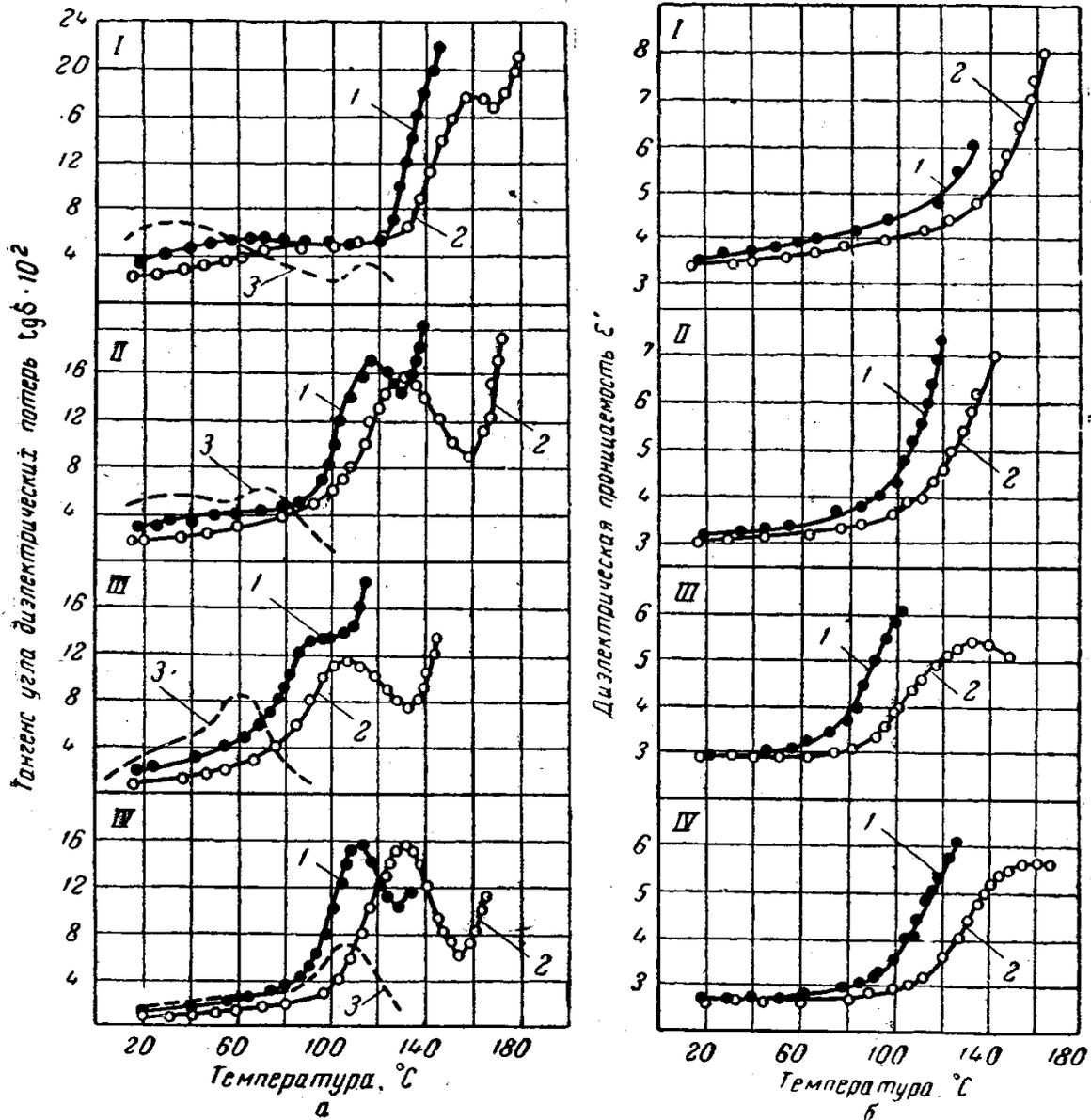


Рис. 124. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (а) и ϵ' (б) для полимерных алкил- α -хлоракрилатов (I — метил- α -хлоракрилат; II — этил-; III — пропил-; IV — изо-пропил- α -хлоракрилат):

1 — при 20 гц; 2 — при 400 гц; 3 — та же зависимость для полиалкилметакрилата при 20 гц.

Характеристики дипольно-групповых потерь этих полимеров — максимальные значения $\operatorname{tg} \delta$ и времена релаксации также существенно различаются. Так, величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь в полиметилакрилате почти в 7 раз больше, чем в поливинилацетате, хотя максимум располагается на 60°C ниже.

Диэлектрические потери сополимеров

Свойства цепи сополимера, составленной из статистически чередующихся различных мономерных звеньев, зависят от строения мономерных звеньев и от их количественного соотношения. Влия-

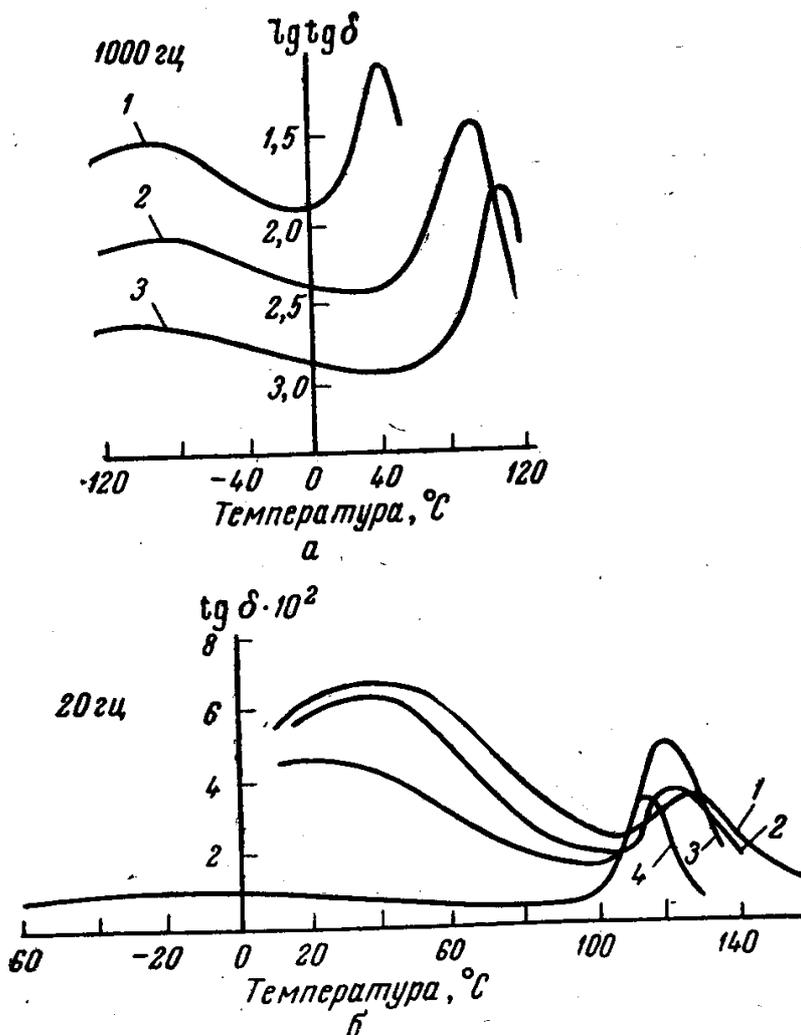


Рис. 125. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ сополимеров метилакрилата и метилметакрилата со стиролом:

а — сополимер МА — стирол; 1 — 100 : 0 мол. %; 2 — 40 : 60; 3 — 14 : 86 мол. %; б — сополимер ММА — стирол; 1 — 100 : 0 мол. %; 2 — 93 : 7; 3 — 81 : 19; 4 — 24 : 76 мол. %.

ние этих факторов сказывается и на диэлектрических свойствах сополимеров^{20, 21}.

На рис. 125 представлена температурная зависимость величин $\text{tg } \delta$ для сополимеров метилакрилата (МА) и метилметакрилата (ММА) со стиролом. Эти сополимеры отличаются друг от друга только наличием в молекуле одного из них метильных групп в α -положении, что существенно влияет на их свойства. В данном интервале температур для всех образцов наблюдаются две

области дипольных потерь, где значение $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум. Диэлектрические потери ниже T_c полимера следует отнести к дипольно-групповым, а те, которые наблюдаются выше T_c , — к дипольно-сегментальным.

Как видно из рис. 125, дипольно-групповые потери в обоих случаях монотонно возрастают с увеличением содержания полярного компонента. При этом изменение соотношения компонентов в сополимере МА — стирол не вызывает смещения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ по оси температур,

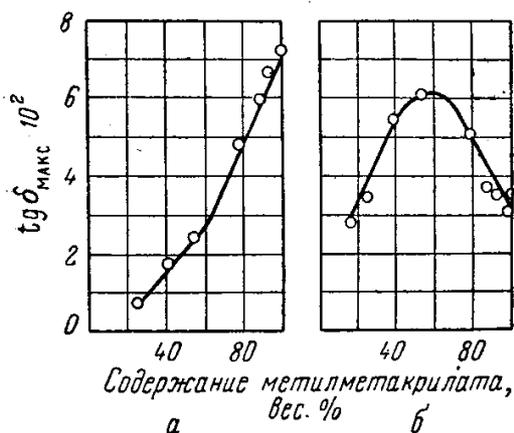


Рис. 126. Зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от соотношения метилметакрилата и стирола в сополимере:

а — дипольно-групповые потери при 400 гц;
б — дипольно-сегментальные потери при 20 гц.

тальных потерь, с увеличением полярного компонента сополимера МА — стирол изменяется монотонно, а для сополимера ММА — стирол — по кривой с минимумом.

Такое различие в поведении этих сополимеров объясняется одновременным влиянием на диэлектрические потери двух факторов: полярности заместителей и стерических затруднений. Метильные группы в α -положении всегда увеличивают стерические препятствия вращению звеньев (стр. 92). Поэтому уменьшение количества метильных групп (увеличение содержания стирола), несмотря на уменьшение числа полярных групп, облегчает ориентацию звеньев, и значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ возрастает. При содержании стирола примерно равном 50 мол % начинает проявляться влияние фактора полярности: уменьшается число диполей в единице объема, приводящее к понижению величины диэлектрических потерь.

Влияние стереорегулярности на диэлектрические потери

Изучение электрических свойств стереорегулярных полимеров только начинается, и в настоящее время можно сослаться лишь на

а для сополимера ММА — стирол с увеличением содержания стирола $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ смещается в сторону более низких температур, т. е. времена релаксации дипольно-групповых потерь уменьшаются.

Еще больше различия в строении сополимеров проявляются при рассмотрении дипольно-сегментальных потерь. Так, $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ сополимеров МА — стирол с увеличением полярного компонента возрастает монотонно, а для сополимера ММА — стирол изменяется по кривой с максимумом (рис. 126). Температура, отвечающая $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных потерь,

результаты, полученные для стереорегулярных полиалкилметакрилатов^{22, 23}.

На рис. 127 приведена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ изотактического (1), синдиотактического (2) и атактического (3) образцов полиметилметакрилата. Из рисунка видно, что температурная зависимость $\text{tg } \delta$ дипольных потерь синдиотактического и атактического полиметилметакрилата в широком интервале температур почти полностью совпадает. Для образца синдиотактического полимера наблюдается лишь сдвиг области дипольно-сегментальных

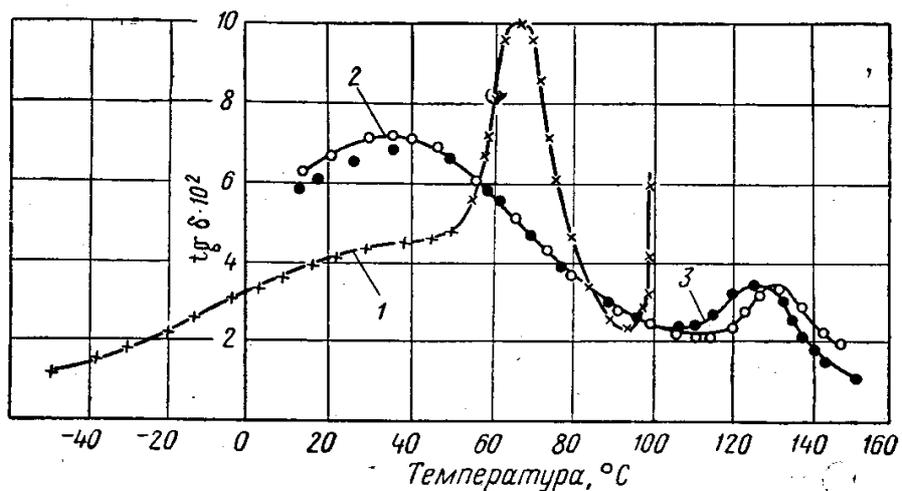


Рис. 127. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ стереорегулярных образцов полиметилметакрилата при 20 гц:

1 — изотактический; 2 — синдиотактический; 3 — атактический.

потерь в сторону более высоких температур, что свидетельствует о большой затрудненности движения сегментов цепи синдиотактического полимера по сравнению с атактическим и согласуется с повышенным значением T_c этого полимера. Поэтому можно считать, что времена релаксации дипольно-группового процесса, связанные с подвижностью боковых цепей, практически одинаковы для синдио- и атактического полиметилметакрилата.

Совершенно иной характер имеет температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для изотактического полиметилметакрилата. Если для атактического полимера характерно наличие широкой области дипольно-групповых потерь, $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ которых более чем вдвое превышает соответствующую величину дипольно-сегментальных потерь, то в данном случае наблюдается резкое «перераспределение» максимальных значений $\text{tg } \delta$ потерь обоих типов. Как и для многих других полимеров винилового ряда, $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ изотактического полиметилметакрилата значительно выше для дипольно-сегментальных потерь, чем для дипольно-групповых. Следовательно, стереорегулярное строение цепи может значительно изменить релаксационные свойства полимера. По характеру температурно-частотных

зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ для полиметилметакрилата можно качественно определить величину участков цепей изотактического строения. Аналогичные результаты были получены и при исследовании стереорегулярных полибутилметакрилатов.

Влияние кристаллизации на диэлектрические потери полимеров

Изложенные в настоящей главе закономерности относились к аморфным полимерам, однако все сказанное справедливо и для кристаллических полимеров, где картина несколько усложняется в связи с затрудненностью ориентации диполей в кристаллических областях.

В полиэтилене при звуковых и более высоких частотах наблюдаются три вида диэлектрических потерь, связанных с релаксацией полярных кинетических единиц, содержащих карбонильные группы*, которые всегда присутствуют в промышленном полиэтилене^{24, 25}.

Дипольные потери, наблюдаемые при самых низких температурах, — так называемые *потери высокочастотной релаксации* — связаны с подвижностью аморфных участков главной цепи, состоящих в среднем из четырех метиленовых групп²⁶. Область потерь при высоких температурах — *потери низкочастотной релаксации* — обусловлена движением наименее подвижных кинетических единиц, входящих в состав кристаллитов. Наконец, средняя область дипольных потерь — *потери среднечастотной релаксации* — вызвана движением участков главной цепи, граничащих с кристаллическими областями. Вследствие тормозящего влияния последних времена релаксации таких кинетических единиц являются промежуточными между величинами τ для аморфных и кристаллических участков.

Прочие факторы, влияющие на диэлектрические потери полимеров

Возникновение дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь в полимерах связано с подвижностью кинетических единиц макромолекулярной цепи. Поэтому факторы, определяющие молекулярную подвижность, оказывают влияние на диэлектрические потери в полимерах. К ним относятся ориентация полимерных цепей и пачек, сшивание цепей, давление, действие низкомолекулярных примесей, в частности пластификаторов.

* Содержание карбонильных групп в полиэтилене определяется предысторией образца, в течение которой могли существовать условия для его окисления.

Растяжение полимера, как показывает опыт, может приводить как к увеличению, так и к уменьшению времени релаксации дипольно-сегментальных потерь^{27, 28}, в зависимости от того, происходит ли при растяжении уплотнение или разрыхление молекулярной упаковки²⁹ (глава X).

Поперечное сшивание макромолекул всегда уменьшает подвижность сегментов и увеличивает время релаксации дипольно-сегментальных потерь^{30, 31}. Зависимость $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных потерь от температуры определяется длиной сшивающих мостиков и расстоянием между ними. В качестве примера можно привести сдвиг $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ дипольно-сегментальных потерь в сторону более высоких температур, который наблюдается при увеличении степени вулканизации натурального каучука.

Давление оказывает влияние на времена релаксации процессов, в которых межмолекулярные взаимодействия играют важную роль. Так, повышение давления увеличивает времена релаксации дипольно-групповых потерь в поливинилхлориде и не влияет на потери того же вида в полиметилметакрилате^{32, 33}. Влияние пластификаторов на диэлектрические потери в полимерах будет рассмотрено в главе XVII.

Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров

Дипольные моменты низкомолекулярных веществ. Исследование диэлектрической поляризации вещества позволяет определить величину дипольного момента μ_0 его молекул, связанную с диэлектрической проницаемостью ϵ уравнением (8) (стр. 273). По величине дипольного момента можно сделать некоторые выводы о симметрии зарядов в молекуле, наличии изомерии, о расположении радикалов в сложных органических соединениях, т. е. охарактеризовать стереохимическую структуру молекулы. Определение дипольных моментов проводят обычно в газе или в растворе полярного вещества в неполярном растворителе, где при бесконечном разбавлении можно исключить взаимодействие полярных молекул друг с другом. Для раствора уравнение (8) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} (M_1 N_1 + M_2 N_2) = \frac{4}{3} \pi N_A \left(N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2 + N_2 \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (17)$$

где M — молекулярный вес;
 N_i — мольная доля;
 N_A — число Авогадро;
 α — поляризуемость.

Уравнение (17) можно записать в более общей форме:

$$P_{1,2} = N_1 P_1 + N_2 P_2 \quad (18)$$

где $P_{1,2}$, P_1 и P_2 — поляризации раствора, растворителя и растворенного вещества.

Практически определяют (путем измерения диэлектрической проницаемости) поляризацию раствора в зависимости от концентрации растворенного вещества и экстраполируют к нулевой концентрации, т. е. получают поляризацию полярного вещества при бесконечном разбавлении $P_{2\infty}$. В этом случае дипольный момент вычисляется по формуле

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{P_{2\infty} - P_1}{4\pi N_A} \cdot 9kT} \quad (19)$$

Поскольку уравнение (8), а следовательно, и уравнения (17) и (19) применимы только для полярных газов и растворов полярных веществ в неполярных растворителях, при исследовании полярных жидкостей и других систем, где имеется молекулярное взаимодействие, следует пользоваться более строгим уравнением, выведенным на основании статистической теории поляризации, которая учитывает взаимодействия дальнего порядка между ближайшими соседями. В этом случае рекомендуется применять уравнение

$$(\epsilon - n^2) = \frac{4\pi N_A}{V} \cdot \frac{\epsilon}{2\epsilon + n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu_{\text{эфф}}^2}{kT} \quad (20)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды;

n — показатель преломления;

V — молярный объем;

N_A — число Авогадро;

$\mu_{\text{эфф}}$ — эффективный дипольный момент.

Величина $\mu_{\text{эфф}}$ в уравнении (20) отличается от μ_0 в уравнении (17). Различие обусловлено тем, что дипольные моменты в системах, где имеется межмолекулярное взаимодействие, не равны дипольным моментам изолированной молекулы, вследствие взаимодействия между ближайшими соседями.

Соотношение между величинами μ_0 и $\mu_{\text{эфф}}$ в общем виде может быть записано в форме:

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \mu_0^2 g \quad (21)$$

где g — корреляционный параметр, учитывающий межмолекулярное взаимодействие ближнего порядка.

Параметр g зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия и числа ближайших молекул.

В статистической теории поляризации^{34, 35} показана связь между этими величинами:

$$g = 1 + Z \overline{\cos \gamma} \quad (22)$$

где Z — число ближайших молекул;

$\overline{\cos \gamma}$ — среднее значение косинуса угла между ними, величина которого определяется энергией взаимодействия между соседними молекулами ΔU и взаимной ориентацией молекул dr :

$$\overline{\cos \gamma} = \frac{\int \cos \gamma e^{-\Delta U/kT} dr}{\int e^{-\Delta U/kT} dr}$$

Таким образом, корреляционный параметр g характеризует заторможенность вращения соседних молекул вследствие их взаимодействия.

Величину g находят по уравнению (21) при сопоставлении значений эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}$, измеренного в конденсированной системе (например, в полярной жидкости), и дипольного момента в растворе, в котором исключается межмолекулярное взаимодействие полярных молекул; μ_0 определяется по уравнению (17).

В некоторых случаях по значению корреляционного параметра можно судить о взаимной ориентации диполей соседних молекул. Если в жидкости возможно такое расположение молекул, при котором их дипольные моменты антипараллельны, значение g меньше единицы; при параллельном расположении g больше единицы. Следует отметить, что наибольшее отклонение величины корреляционного параметра от единицы наблюдается у соединений с водородными связями. Экспериментальные значения корреляционного параметра для некоторых соединений при 20°С приведены ниже*:

Метиловый спирт . . .	3,0	Бутиловый спирт . . .	3,3
Этиловый спирт . . .	3,1	Бромистый бутил . . .	0,76
Пропиловый спирт . . .	3,1	Хлористый бутил . . .	0,85

Из приведенных данных следует, что спирты характеризуются большими положительными значениями корреляционного параметра, обусловленными наличием водородных связей, что приводит к параллельной ориентации полярных групп. Корреляционный параметр для последних двух соединений меньше единицы, что свидетельствует об антипараллельном расположении полярных групп в бромистом и хлористом бутиле, приводящем к частичной компенсации дипольных моментов.

Таким образом, исследование диэлектрической поляризации и дипольных моментов позволяет рассмотреть вопросы, связанные с межмолекулярным взаимодействием.

Дипольные моменты макромолекул полимеров. В первых работах, посвященных исследованию диэлектрической поляризации

* Расчет корреляционного параметра проведен по данным работы³⁶ по формуле (20).

полимеров, ставилась задача путем определения дипольного момента установить, ориентируется ли в электрическом поле вся молекула как единое жесткое образование, имеющее форму вытянутой палочки, или полярные группы ориентируются независимо друг от друга. Последнее должно было свидетельствовать о большой гибкости рассматриваемой молекулы. На рис. 128 схематически изображена ориентация диполей в полимерной молекуле. Поскольку молекула состоит из большого числа химически связанных между собой полярных мономерных звеньев, в случае жесткой палочкообразной структуры можно было предположить существование аномально высоких значений дипольного момента макромолекулы

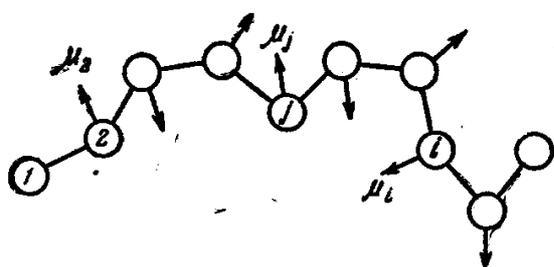


Рис. 128. Схематическое изображение ориентации дипольных моментов полярных звеньев в полимерной молекуле.

полимера. Основная трудность при определении дипольных моментов обусловлена полимолекулярностью полимеров³⁷. Эта трудность была в дальнейшем устранена, и в настоящее время все расчеты проводятся на мономерное звено.

Результаты измерений показали, что экспериментальные дипольные моменты мало отличаются от дипольных моментов, вычисленных на основании предположения, что каждая полярная группа ориентируется независимо от остальных. Это свидетельствует о том, что будучи помещенной в электрическое поле полимерная молекула не ориентируется как жесткое образование; в электрическом поле ориентируются отдельные полярные звенья.

Средний дипольный момент, приходящийся на звено при условии свободного вращения, не ограниченного валентными углами, был теоретически рассчитан Куном^{38, 39}. Для свободно сочлененной цепи было получено:

$$\frac{\bar{M}^2}{N} = \mu_0^2 \quad (23)$$

где \bar{M} — средний электрический момент всей макромолекулы;
 N — число мономерных звеньев в цепи;
 μ_0 — дипольный момент мономерного звена.

Однако вследствие взаимодействия между полярными группами, расположенными по цепи и не связанными между собой химическими силами, ориентация полярных звеньев не является совершенно свободной. В результате заторможенности внутреннего вращения величина дипольного момента в полимерах зависит от внутримолекулярного взаимодействия. Было показано⁴⁰⁻⁴³, что среднее значение дипольного момента, отнесенное к звену поли-

мера, зависит от энергии взаимодействия в макромолекуле и в общем виде является функцией параметров, характеризующих заторможенность внутреннего вращения в полимерной цепи:

$$\frac{\bar{M}^2}{N} = g\mu_0^2 = \mu_{\text{эфф}}^2 \quad (24)$$

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных соединений, в которых изолированная молекула характеризуется значением дипольного момента μ_0 , в полимерной цепи дипольный момент, отнесенный к одному звену, характеризуется эффективной величиной, определяющейся не только структурой звена, но и внутримолекулярным взаимодействием (глава IV). Поэтому в настоящее время при исследовании диэлектрической поляризации полимеров в первую очередь рассматриваются вопросы, связанные с внутримолекулярным взаимодействием.

Особый интерес представляет исследование диэлектрической поляризации и эффективных дипольных моментов полимеров в растворе в неполярном растворителе при бесконечном разбавлении, где отсутствует взаимодействие между соседними молекулами полимера. Но даже при бесконечном разбавлении нельзя исключить взаимодействия полярных групп одной и той же цепи. Вследствие этого вместо уравнения (8) следует применять уравнение статистической теории поляризации (20), которое дает величину эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}$, отнесенного к звену полимерной цепи. Уравнение статистической теории поляризации в случае раствора полярного вещества в неполярном растворителе имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{\varepsilon} \cdot \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2}{\rho_{1,2}} - \frac{3(2\varepsilon + 1)}{2\varepsilon + n_1^2} (n_1^2 - 1) V_1 N_1 - \\ & - \frac{3(2\varepsilon + 1)(n_2^2 - 1)}{2\varepsilon + n_2^2} V_2 N_2 = \frac{4\pi}{9kT} N_A N_2 \left[\frac{(n_2^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{2\varepsilon + n_2^2} \right]^2 \mu_0^2 g \quad (25) \end{aligned}$$

Дифференцируя уравнение (25) по N_2 и учитывая, что $N_1 + N_2 = 1$, получим следующее выражение для $\mu_{\text{эфф}}$ при $N_2 = 0$:

$$\begin{aligned} & \frac{9kT}{4\pi N_A} \left[\frac{2\varepsilon + n_2^2}{(n_2^2 + 2)(2\varepsilon + 1)} \right]^2 \left\{ \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} \left[M_1 \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{N_2=0} - M_1 v + M_2 v \right] + \right. \\ & + M_1 v \frac{2\varepsilon^2 + 1}{\varepsilon^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dN_2} \right)_{N_2=0} - \frac{6V_1 (n_1^2 - 1)^2}{2\varepsilon + n_1^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dN_2} \right)_{N_2=0} + \\ & \left. + \frac{3(2\varepsilon + 1)(n_1^2 - 1)}{2\varepsilon + n_1^2} V_1 - \frac{3(2\varepsilon + 1)(n_2^2 - 1)}{2\varepsilon + n_2^2} V_2 \right\} = \mu_0^2 g \quad (26) \end{aligned}$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость;
 v — удельный объем раствора;
 n — показатель преломления;
 V — мольный объем.

Поскольку в большинстве случаев ϵ и v раствора — линейные функции концентрации, т. е.

$$\epsilon = \epsilon_1 + \alpha N_2 \quad \text{и} \quad v = v_1 + \beta N_2; \quad \alpha = \frac{d\epsilon}{dN_2}; \quad \beta = \frac{dv}{dN_2}$$

расчет эффективного момента по приведенной формуле является довольно простым и точным.

По уравнению (26) рассчитывается величина эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эфф}}^2 = \mu_2^2 g$. Если при этом известно значение дипольного момента звена цепи полимера μ_0 , то можно определить значение корреляционного параметра g , характеризующего заторможенность вращения звеньев цепи полимера вследствие их взаимодействия.

Наличие внутримолекулярного взаимодействия в цепи полимера должно обуславливать различие эффективных дипольных моментов и параметров корреляции мономерных звеньев полимера и соответствующих величин низкомолекулярного аналога поли-

Таблица 17

**Эффективные дипольные моменты (в дебаях)
и корреляционные параметры полимеров
и гидрированных мономеров**

Соединение	μ_0	$\mu_{\text{эфф}}$	g
Метилметакрилат гидрированный мономер полимер	1,78	1,78 1,42	1,00 0,64
Этилметакрилат гидрированный мономер полимер	1,85	1,86 1,43	1,00 0,59
Пропилметакрилат гидрированный мономер полимер	1,89	1,93 1,52	1,04 0,64
Бутилметакрилат гидрированный мономер полимер	1,88	1,89 1,52	1,00 0,65
Метилакрилат гидрированный мономер полимер	1,75	1,76 1,44	1,00 0,67
Пропилакрилат гидрированный мономер полимер	1,83	1,83 1,57	1,00 0,70
Бутилакрилат гидрированный мономер полимер	1,85	1,85 1,52	1,00 0,64

мера, т. е. его гидрированного мономера. Для установления этого различия исследовались бесконечно разбавленные растворы некоторых полимеров и их гидрированных мономеров в одном и том же растворителе⁴⁴.

Как видно из табл. 17, при бесконечном разбавлении в растворах гидрированных мономеров корреляционный параметр g равен единице, поскольку взаимодействие между полярными группами в этом случае отсутствует. В растворах же полимеров корреляционный параметр меньше единицы.

Уменьшение корреляционного параметра связано с наличием взаимодействия между полярными звеньями полимерной цепи, приводящего к некоторой ориентации звеньев и уменьшению эффективного дипольного момента, рассчитанного на звено: $\mu_{\text{эфф}}$ полимера меньше $\mu_{\text{эфф}}$ гидрированного мономера.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что величина эффективного дипольного момента в полимерах определяется взаимодействием полярных групп. Следовательно, измеряя величину $\mu_{\text{эфф}}$, можно судить о взаимодействии полярных групп полимера. Большой интерес представляет применение этого метода к исследованию сополимеров полярных и неполярных мономеров.

Изучение различных сополимеров метилметакрилата со стиролом⁴⁵, *n*-хлорстирола со стиролом, *n*-хлорстирола с изопреном⁴⁶ показало, что с изменением содержания полярного мономера в сополимере изменяется величина эффективного дипольного момента. На рис. 129 показано изменение корреляционного параметра в зависимости от состава для изученных сополимеров.

Корреляционный параметр изменялся от величины, характеризующей полярный полимер, до величины, соответствующей бесконечному разбавлению мономера в неполярном растворителе. Это подтверждает высказанную ранее точку зрения о характере молекулярного взаимодействия в сополимерах (глава IV).

При сравнительно малых концентрациях полярных групп в цепи сополимера эти группы отделены друг от друга большим числом неполярных звеньев, и взаимодействие между ними практически отсутствует, как и в растворах низкомолекулярных полярных соединений в неполярном растворителе.

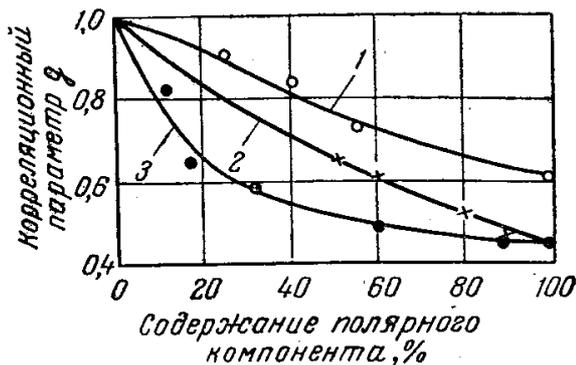


Рис. 129. Изменение корреляционного параметра g в зависимости от состава сополимера:

1 — метилметакрилат со стиролом; 2 — *n*-хлорстирол с изопреном; 3 — *n*-хлорстирол со стиролом.

Поскольку в этом случае корреляционный параметр $g=1$, $\mu_{\text{эфф}} = \mu_0$. Следовательно, на основании изучения диэлектрической поляризации сополимеров полярного мономера с неполярным при малых концентрациях полярного компонента можно непосредственно получить величину дипольного момента, характеризующую строение звена полярного компонента. Поэтому указанный метод может быть использован для определения μ_0 . Это имеет большое практическое значение в случае, когда гидрированный мономер не растворяется в неполярном растворителе. При увеличении концентрации полярного мономера взаимодействие между полярными группами в цепи увеличивается и корреляционный параметр уменьшается; его зависимость от концентрации характеризует изменение внутримолекулярного взаимодействия. Методом эффективных дипольных моментов было исследовано межмолекулярное взаимодействие в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии. С этой целью сопоставлялись результаты исследования параметров корреляции для полимеров в растворе, где отсутствует взаимодействие между макромолекулами, и параметров корреляции полимеров в высокоэластическом состоянии, в котором нельзя исключить межмолекулярное взаимодействие^{45, 46}.

В табл. 18 приведены параметры корреляции некоторых полимеров в высокоэластическом состоянии.

Таблица 18

Параметры корреляции некоторых полимеров

Полимер	g	
	в растворе	в высокоэластическом состоянии
Полиметилметакрилат	0,65	0,72
Полибутилметакрилат	0,65	0,72
Полиметилакрилат	0,65	0,70
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	0,46	0,45

Из данных табл. 18 видно, что величины параметров корреляции полимеров в растворе и в высокоэластическом состоянии мало отличаются друг от друга. Полученные результаты свидетельствуют об определяющем влиянии внутримолекулярного взаимодействия в макромолекулах на высокоэластические свойства полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. К о б е к о, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
2. Г. И. С к а н а в и, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гос. изд. тех.-теор. лит., 1949.
3. Г. И. С к а н а в и, Физика диэлектриков (область сильных полей), Гос. изд. тех.-теор. лит., 1958.

4. G. E. Bötcher, Theory of Polarisation, New York, 1952.
5. Н. И. Шишкин, М. П. Вершинина, Физика твердого тела, 1, 798 (1959).
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Усп. хим., 30, 895 (1961).
7. Г. П. Михайлов, Makromol. chem., 35, 26 (1960).
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомол. соед. 2, 1772 (1960).
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Усп. физ. наук, 85, 63 (1964).
10. Н. И. Шишкин, ЖТФ, 26, 1461 (1956).
11. J. Koppelmann, Koll.-Z., 144, 12 (1955).
12. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, ЖТФ, 28, 139 (1958).
13. И. А. Арбузова, Т. И. Борисова, О. Б. Ив, Г. П. Михайлов, А. С. Нигманходжаев, К. Султанов, Высокомол. соед., 8, 926 (1966). Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, А. С. Нигманходжаев, Высокомол. соед., 8, 6 (1966).
14. П. П. Кобеко, Н. М. Кумшацкая, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950.
15. П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов, З. И. Новикова, ЖТФ, 14, 12 (1944).
16. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского политехнического института им. С. М. Кирова, 91, 399 (1956).
17. И. М. Эрлих, П. Н. Щербак, ЖТФ, 25, 1578 (1955).
18. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко, ЖТФ, 26, 1924 (1956).
19. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., 1, 542 (1959).
20. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., 1, 563 (1959).
21. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомол. соед., 2, 287, 295; 10, 1548, 1552 (1960).
22. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомол. соед., 2, 619 (1960).
23. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомол. соед., 4, 1479 (1962).
24. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, ЖТФ, 23, 2159 (1953).
25. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Б. И. Сажин, ЖТФ, 25, 590 (1955).
26. A. H. Willbourn, Trans. Farad. Soc., 54, 717 (1958).
27. Г. П. Михайлов, ЖТФ, 21, 1395 (1951).
28. K. Huff, F. H. Müller, Koll.-Z., 153, 5 (1957).
29. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ЖТФ, 30, 1075 (1956).
30. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, ЖТФ, 26, 1693 (1956).
31. K. Schmieder, K. Wolf, Koll.-Z., 134, 2/3, 1953.
32. J. Koppelmann, J. Gieleben, Koll.-Z., 175, 97 (1961).
33. P. Heydemann, Koll.-Z., 195, 122 (1964).
34. H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford, London, 1949.
35. F. Harris, O. Haусock, B. Alder, J. Chem. Phys., 21, 1943 (1953).
36. W. Ostwald, R. Riedel, Koll.-Z., 59, 150 (1932).
37. J. Sacurada, S. Zee, Z. phys. Chem., 43, 245 (1939).
38. W. Kuhn, Helv. chim. acta, 31, 1259 (1948).
39. W. Kuhn, Helv. chim. acta, 33, 2057 (1950).
40. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ, 27, 2744 (1957).
41. О. Б. Птицын, Т. М. Бирштейн, ЖТФ, 24, 1998 (1954).
42. J. Marchal, H. Venoit, J. Pol. Sci., 23, 223 (1957).
43. P. Debye, F. Bueche, J. Chem. Phys., 19, 5 (1951).
44. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ, 29, 192 (1959).
45. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ, 27, 692 (1957).
46. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Высокомол. соед., 1, 1824 (1959).

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ —
ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ***

За последние годы синтезировано множество полимеров с свойствами, необычными для органических веществ: повышенной электропроводностью, фотопроводимостью, парамагнетизмом, значительной термостойкостью и разнообразными каталитическими свойствами. Эти полимеры, наряду с некоторыми другими органическими соединениями, проявляющими сходные свойства (конденсированные ароматические системы, ряд красителей, угли, твердые комплексы с переносом заряда, белки), получили название органических полупроводников. В настоящее время открываются широкие перспективы использования органических полупроводников на практике, и многие из них уже нашли применение в качестве нагревательных элементов, материалов для электрофотографии, проводящих экранирующих покрытий, термисторов, элементов в радиосхемах и т. д.¹

Для понимания специфики поведения органических полупроводников и определения места этих соединений в ряду уже хорошо изученных обычных полупроводников и парамагнетиков кратко рассмотрим некоторые сведения об электрических и магнитных свойствах твердых тел.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ²

В твердых телах перенос зарядов осуществляется либо ионами (электролитические, или ионные проводники), либо электронами (электронные проводники). По величине электропроводности электронные проводники подразделяют на три класса: металлы, полупроводники и изоляторы (диэлектрики)**. Примерные области значений удельной электропроводности κ , характерные для этих классов, представлены ниже:

	Удельная электропро- водность κ <i>ом</i> ⁻¹ · <i>см</i> ⁻¹
Металлы	10^6 — 10^4
Полупроводники	10^3 — 10^{-10}
Изоляторы (диэлектрики)	ниже 10^{-10}
Ионные проводники	10^{-2} — 10^{-10}

Самую большую группу составляют полупроводники, т. е. вещества со значениями электропроводности в интервале примерно от 10^{-10} до 10^3 *ом*⁻¹ · *см*⁻¹. К ним относятся многие простые тела (германий, кремний, бор, иод), сплавы (например, цинка с сурьмой), различные неорганические соединения (окислы, сульфиды) и, как было обнаружено в последние годы, довольно много органических веществ (конденсированные ароматические соединения, некоторые комплексы, белки, ряд синтетических полимеров). Однако особенности электрических свойств полупроводников не определяются только повышенными значениями электропроводности. Одним из наиболее существенных отличий полупроводника от металла является характер зависимости электропроводности от температуры. В то время как сопротивление металлов при нагревании лишь очень слабо уве-

* Глава XII написана А. А. Дуловым и А. А. Слинкиным.

** Свойства диэлектриков рассмотрены в главе XI.

личивается, сопротивление полупроводника с повышением температуры сильно уменьшается.

Особенности свойств полупроводников, так же как и многие другие свойства кристаллических тел, в настоящее время удовлетворительно объяснены на основании так называемой *зонной теории* кристаллов. Квантовомеханический анализ поведения электрона в периодическом электрическом поле, создаваемом регулярно расположенными ионами кристаллической решетки, показывает, что электроны в кристалле могут обладать только некоторыми строго определенными значениями энергии. На энергетической диаграмме эти значения энергии оказываются сгруппированными в полосы, соответствующие определенным диапазонам энергии. Между этими энергетическими полосами (*разрешенными зонами*) находятся так называемые *запрещенные зоны*, соответствующие интервалам значений энергии, которыми не может обладать электрон (рис. 130). Внутри каждой

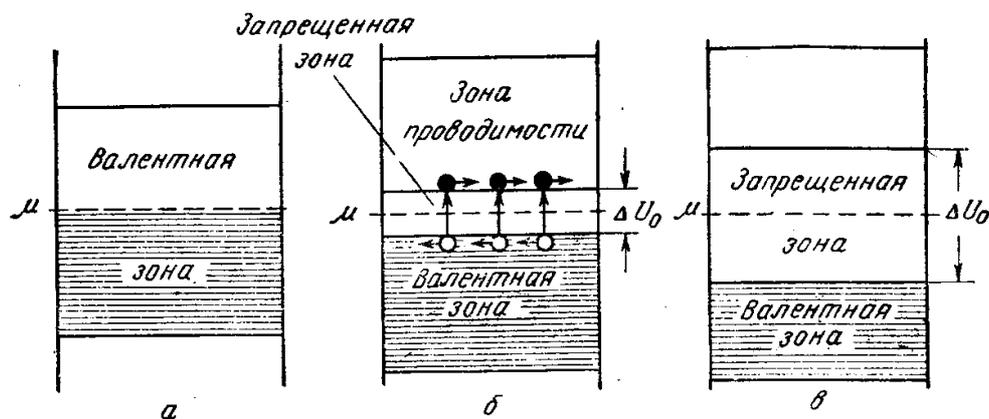


Рис. 130. Структура энергетических зон для металла (а), полупроводника (б) и диэлектрика (в). Заштрихованные участки соответствуют заполнению всех уровней электронами:

● — электроны; ○ — дырки.

разрешенной зоны энергетические уровни расположены практически непрерывно; это значит, что даже при очень низких температурах и в самых слабых электрических полях электроны легко возбуждаются и переходят на свободные уровни данной зоны. Но для переходов из одной разрешенной зоны в другую, соответствующую более высокой энергии, электрон должен получить энергию, по крайней мере равную ширине запрещенной зоны.

Зонная теория позволяет понять различие в механизме электропроводности металла и полупроводника.

В случае металла наивысшая разрешенная зона, в которой еще содержатся электроны (*валентная зона*), не полностью заполнена электронами; среднестатистическая граница заполнения уровней электронами — *уровень Ферми* μ — проходит где-то внутри разрешенной зоны (рис. 130, а). Наличие в валентной зоне свободных уровней, на которые беспрепятственно могут переходить электроны с заполненных уровней той же зоны, и обуславливает хорошую электропроводность металлов при любой температуре и при очень малых напряжениях, а также многие другие, характерные для металлов свойства.

В изоляторе и в собственном полупроводнике (в полупроводнике, не содержащем ионизирующихся примесей) валентная зона заполнена целиком, и поэтому для протекания электрического тока необходимо, чтобы электроны попали в следующую зону, свободную от них (рис. 130, б и в). Между изолятором и собственным полупроводником не существует принципиальной разницы, и отличительным признаком, помимо различия в электропроводности, служит ширина запрещенной зоны ΔU_0 . Условно к полупроводникам относят вещества с шириной

запрещенной зоны, не превышающей 2—3 эв. Для преодоления этого энергетического барьера электроны должны получить извне дополнительную энергию в виде тепла (*термическая электропроводность*) путем освещения вещества (*фотопроводность*) или под действием высокого электрического потенциала (*пробой диэлектрика*, см. главу XI).

При достаточно низких температурах и в отсутствие света полупроводники ведут себя как изоляторы. По мере нагревания вещества все большее количество электронов приобретает энергию, необходимую для перехода через запрещенную зону в следующую разрешенную, называемую *зоной проводимости*. Большое число близко расположенных свободных уровней этой зоны позволяет электронам, попавшим в зону проводимости, включиться в процесс электропроводности и тем самым уменьшить электросопротивление вещества (*электронная проводимость*). С другой стороны, покидая заполненную нижнюю зону, электроны оставляют в ней свободные энергетические уровни, называемые *дырками*. Появление

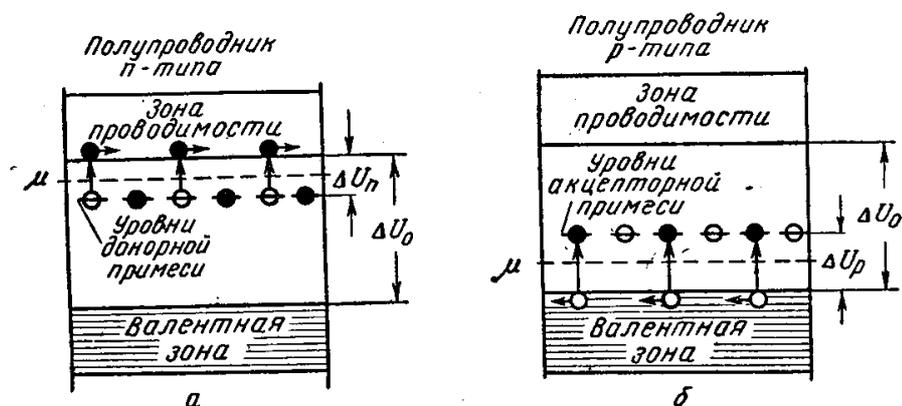


Рис. 131. Энергетические схемы примесных полупроводников с электронной (а) и дырочной проводимостью (б):

● — электроны; ○ — дырки.

в валентной зоне дырок создает возможность последовательного перехода на них электронов этой же зоны, что эквивалентно перемещению дырки в противоположном направлении, т. е. возникновению в веществе так называемой *дырочной проводимости*. Таким образом, дырки ведут себя аналогично электронам (но имеют положительный знак заряда).

Физический смысл перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости состоит в том, что электрон перестает быть связанным с каким-то одним атомом кристаллической решетки и получает возможность свободно передвигаться по кристаллу, а освободившийся уровень (дырка) также может свободно переходить от атома к атому. Как видно из рис. 130, б, в собственном полупроводнике число электронов проводимости равно числу дырок.

Если в веществе присутствуют способные к ионизации примеси, энергетические уровни которых располагаются в запрещенной зоне, то носители тока (электроны и дырки) могут возникать за счет электронных переходов между уровнями примеси и одной из разрешенных зон (рис. 131). В случае, когда примесные атомы отдают электроны в зону проводимости (донорная примесь), возникает электронная проводимость; такие полупроводники называются полупроводниками *n*-типа. Если же примесные атомы захватывают электроны из валентной зоны (акцепторная примесь), носителями тока оказываются дырки; такие полупроводники называются полупроводниками *p*-типа. Концентрация примеси обычно невелика, поэтому примесные атомы не взаимодействуют друг с другом, и локализованные на них заряды не могут участвовать в процессе электропроводности непосредственно путем перехода электронов между примесными уровнями.

Для определения знака носителей заряда используют эффект Холла* или измеряют термо-э. д. с.** Измерения эффекта Холла позволяют, кроме того, определить концентрацию носителей тока и, если известна величина электропроводности, их подвижность, так как удельная электропроводность κ любого вещества выражается формулой

$$\kappa = enu$$

где e — величина заряда носителя тока;

n — концентрация носителей тока (электронов или дырок);

u — подвижность носителей тока.

В полупроводниках концентрация носителей тока колеблется в пределах 10^{10} — 10^{18} (редко до 10^{21}) в 1 см^3 , а подвижность — от нескольких единиц до десятков тысяч $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. Подвижность электронов в веществе может заметно отличаться от подвижности дырок, поэтому обычно даже собственные полупроводники обладают проводимостью n - или p -типа.

Отмеченное выше различие температурных зависимостей электропроводности для полупроводника и для металла обусловлено чаще всего неодинаковым изменением концентрации носителей тока с температурой. В металле концентрация носителей тока практически равна количеству атомов (10^{22} — 10^{23} в 1 см^3) и не зависит от температуры, а очень слабый рост сопротивления при нагревании связан с некоторым уменьшением подвижности носителей, составляющей обычно 10 — $100 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. В большинстве же полупроводников повышение температуры вызывает увеличение концентрации носителей тока, которое тем резче, чем меньше ширина запрещенной зоны. Соответствующее возрастание электропроводности с температурой количественно описывается уравнением:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \kappa_0 e^{-\frac{E}{kT}} = \kappa_0 e^{-\frac{\Delta U_0}{2kT}}$$

где κ — удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

ρ — удельное сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$;

E — энергия активации проводимости (электрон-вольты), равная для собственных полупроводников половине ширины запрещенной зоны ΔU_0 , а для примесных полупроводников — половине расстояния между уровнями примеси и краем зоны проводимости или валентной зоны;

κ_0 — предэкспоненциальный множитель, почти не изменяющийся с температурой и зависящий от концентрации примеси и от подвижности носителей тока;

k — константа Больцмана;

T — абсолютная температура.

Если в некотором интервале температур κ_0 имеет постоянное значение, т. е. носители тока энергетически однородны, то зависимость $\kappa(T)$ в координатах $\lg \kappa - \frac{1}{T}$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой соответствует энергии активации проводимости E (рис. 132). Правда, при определенных

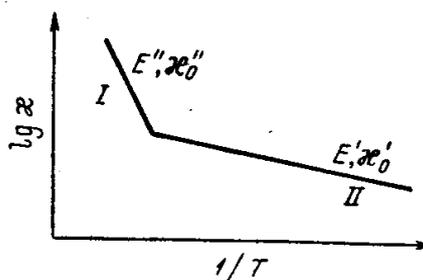


Рис. 132. Зависимость удельной электропроводности κ полупроводника от температуры:

I — область собственной проводимости; II — область примесной проводимости ($E' < E''$).

* Эффект Холла — возникновение поперечной разности потенциалов в помещенном в магнитное поле образце, через который пропускают ток; э. д. с. Холла в зависимости от знака носителей имеет различную величину.

** Термо-э. д. с. — разность потенциалов между нагретым и холодным концами образца; в n -полупроводниках нагретый край заряжается положительно,

условиях (полная ионизация примесей) в некоторых полупроводниках электропроводность может стать независимой от температуры (псевдометаллическая проводимость), хотя и в этом случае, несмотря на постоянную концентрацию носителей тока, может наблюдаться небольшое изменение сопротивления с температурой, вызванное относительно слабой температурной зависимостью подвижности носителей.

Иногда перенос тока по описанному выше зонному механизму оказывается затрудненным (например, при образовании слишком узких зон проводимости вследствие слабых электронных взаимодействий в кристалле). Тогда может осуществляться другой, так называемый *перескоковый* механизм. Согласно этому механизму, ток возникает вследствие перескоков носителей заряда по уровням примесей (как это происходит при частично компенсированных донорных и акцепторных примесях в германии и кремнии) за счет обмена электронами между разнозарядными ионами переходных металлов (например, в ферритах типа $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ между Fe^{2+} и Fe^{3+}). По всей вероятности, перескоковый механизм реализуется и в органических полупроводниках (стр. 311). Для перечисленных выше объектов наблюдается обычная экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры (см. рис. 132), но обусловлена она не изменением концентрации носителей, а экспоненциальным температурным ходом их подвижности. Подобные вещества характеризуются очень низкой подвижностью носителей — порядка нескольких единиц $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ и менее.

В веществах с молекулярной кристаллической решеткой возможен также *туннельный* механизм переноса тока, основанный на квантовомеханическом эффекте «просачивания» (туннелирования) электронов сквозь энергетические барьеры. Такой механизм вероятен в случае высоких, но достаточно узких межмолекулярных энергетических барьеров.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ ³

В веществе, помещенном в магнитное поле с напряженностью H , возникает магнитная индукция B , которая может быть больше или меньше H , в зависимости от природы вещества.

Магнитная индукция связана с напряженностью поля уравнением:

$$B = H + 4\pi I$$

где I — намагниченность.

Отношение магнитной индукции к напряженности поля B/H называется *магнитной проницаемостью* вещества и обозначается γ , а отношение намагниченности к напряженности поля I/H называется *магнитной восприимчивостью* вещества и обозначается χ . Тогда приведенное уравнение может быть записано в виде:

$$\gamma = 1 + 4\pi\chi$$

Явления, наблюдаемые при взаимодействии внешнего магнитного поля с веществом, можно разделить на четыре класса; диамагнетизм ($\gamma < 1$), парамагнетизм ($\gamma > 1$), ферромагнетизм ($\gamma \gg 1$) и антиферромагнетизм. Нас будет интересовать поведение только диамагнитных и парамагнитных веществ.

Диамагнетизм присущ всем соединениям и заключается в следующем.

Движение электрона по замкнутой орбите вокруг ядра можно уподобить электрическому току. Такой замкнутый ток создает определенный магнитный момент. При помещении вещества в магнитное поле H на вращающийся электрон действует дополнительная сила (сила Лоренца), которая изменяет частоту обращения электрона по орбите, т. е. создает добавочный круговой ток и соответствующий дополнительный магнитный момент, направленный противоположно полю H . Вследствие этого диамагнитное вещество выталкивается из поля. Такому дополнительному магнитному моменту соответствует диамагнитная восприимчивость, имеющая отрицательный знак. Суммируя эти дополнительные магнит-

ные моменты всех электронов в атоме, для магнитной восприимчивости атома получим уравнение:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} = \sum_i r_i^{-2} \quad (1)$$

где e — заряд электрона;

m — масса электрона;

c — скорость света;

r_i^{-2} — средний квадрат расстояния от ядра (радиус «орбиты») i -того электрона.

Формула (1) выведена для атома со сферической симметрией электронной оболочки. При отсутствии сферической симметрии магнитная восприимчивость молекулы в различных направлениях неодинакова. Это явление называется анизотропией магнитной восприимчивости. Такая особенность диамагнетизма играет большую роль в исследовании органических соединений (см. стр. 305).

Если атомы, ионы или молекулы, из которых построено вещество, имеют неспаренные электроны, то в таком веществе независимо от внешнего магнитного поля имеются постоянные магнитные моменты*. Однако в отсутствие внешнего поля эти магнитные моменты ориентированы беспорядочно, так что суммарный магнитный момент вещества равен нулю. Такие вещества называются *парамагнитными*.

При помещении парамагнитного вещества в магнитное поле магнитные моменты ориентируются параллельно силовым линиям в направлении поля, давая суммарный магнитный момент и соответствующую ему положительную (парамагнитную) восприимчивость. В результате этого парамагнитное вещество втягивается в поле. Ориентации магнитных моментов вдоль поля мешает тепловое движение. Учитывая одновременное влияние внешнего магнитного поля H и температуры на систему с постоянными хаотически ориентированными магнитными моментами, можно получить следующую формулу для парамагнитной восприимчивости (закон Кюри).

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (2)$$

где N — число парамагнитных центров в 1 моль или 1 г вещества;

μ — постоянный магнитный момент одного парамагнитного центра (иона или радикала);

k — константа Больцмана;

T — абсолютная температура.

В отличие от диамагнитной восприимчивости, которая не зависит от температуры [уравнение (1)], парамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. Из формулы (2) следует, что температурная зависимость χ , соответствующая закону Кюри, выполняется только в том случае, когда число парамагнитных центров N не изменяется с температурой.

Концентрацию парамагнитных центров N можно определить не только по формуле (2), т. е. по значению χ , но и по интенсивности сигнала *электронного парамагнитного резонанса* (метод ЭПР).

Метод электронного парамагнитного резонанса

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытый в 1944 г. в СССР Е. К. Завойским, является важным методом исследования веществ, содержащих неспаренные электроны.

* Магнитный момент неспаренного электрона обусловлен вращением электрона вокруг ядра (*орбитальный магнетизм*) и собственным вращением электрона (*спиновый магнетизм*). В тех веществах, магнитные свойства которых будут рассматриваться в этой главе, основную роль играет спиновый магнетизм.

Физические основы метода заключаются в следующем. Как уже говорилось, во внешнем магнитном поле магнитный момент электрона может ориентироваться только параллельно силовым линиям поля. При этом большинство электронов приобретает энергетически наиболее выгодное направление магнитных моментов, совпадающее с направлением напряженности поля H . Однако квантовомеханические законы, определяющие поведение электрона в поле внешних сил, допускают возможность и другой, энергетически менее выгодной ориентации магнитных моментов — противоположно направлению напряженности поля H . Каждой из этих двух возможных ориентаций соответствует свое значение магнитного квантового числа m_s ($-\frac{1}{2}$ или $+\frac{1}{2}$) и определенная величина энергии неспаренного электрона W ($-\mu H$ или $+\mu H$):

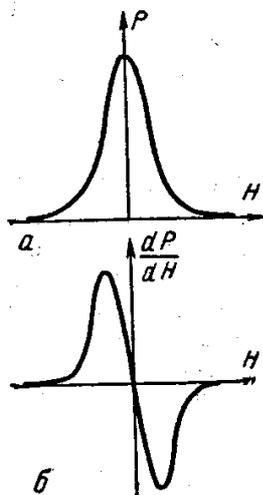


Рис. 133. Сигнал электронного парамагнитного резонанса (а) и его дифференциальная форма (б):

P — интенсивность сигнала;
 H — напряженность поля.

$$\begin{array}{c}
 \uparrow \\
 H \quad \left. \begin{array}{l} \mu \downarrow \\ \mu \uparrow \end{array} \right\} \Delta W = +2\mu H \\
 m_s = +\frac{1}{2}; W = +\mu H \\
 m_s = -\frac{1}{2}; W = -\mu H
 \end{array}$$

Сообщая электронам энергию, равную разности между двумя разрешенными состояниями ($\Delta W = 2\mu H$), можно перевести часть электронов в возбужденное состояние, при котором магнитные моменты ориентированы противоположно направлению напряженности приложенного поля. Необходимой для такого возбуждения энергией обладают кванты радиоизлучения с длиной волны 1–3 см, которые и используются в методе ЭПР для обнаружения в веществе неспаренных электронов.

Методика измерения ЭПР состоит в том, что к объекту, помещенному между полюсами магнита, подводят энергию радиоизлучения соответствующей частоты и, изменяя напряженность магнитного поля (или, реже, частоту радиоизлучения), подбирают то значение энергии, которое точно соответствует энергетической разности двух состояний неспаренного электрона в магнитном поле. При этом вещество начинает интенсивно поглощать энергию радиоволн за счет происходящей в нем переориентации магнитных моментов электронов. Такое поглощение строго определенных квантов энергии называется *резонансным поглощением*; оно фиксируется и усиливается посредством специальной радиосхемы и наблюдается на экране осциллографа или на ленте самопишущего потенциометра в виде линии поглощения, называемой сигналом ЭПР (рис. 133).

Интенсивность сигнала пропорциональна концентрации неспаренных электронов N , а по форме и ширине этого сигнала можно судить о характере их взаимодействия между собой. Например, на ширину линии сигнала ЭПР влияют два основных фактора: магнитное взаимодействие неспаренных электронов между

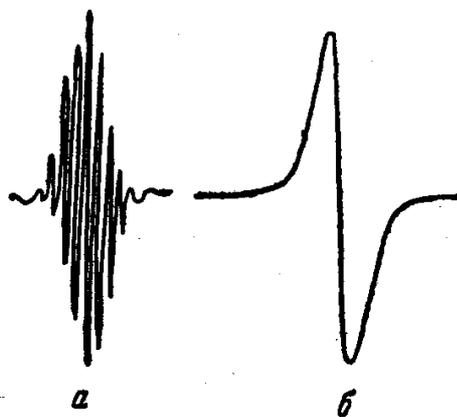


Рис. 134. Сигнал ЭПР со сверхтонкой структурой (СТС):

a — анион дифенилметана в сильно разбавленном растворе (хорошо разрешенная СТС); b — тот же анион в более концентрированном растворе (неразрешенная СТС).

собой (спин-спиновое взаимодействие), которое приводит к уширению линии, и обменное взаимодействие (перекрывание волновых функций электронов), ведущее к сужению линии. Если в молекуле парамагнитного вещества содержатся атомы, ядра которых имеют магнитный момент (H, N и др.), то взаимодействие неспаренного электрона с таким ядром приводит к так называемой сверхтонкой структуре (СТС) спектра ЭПР, т. е. к расщеплению основной линии на ряд компонентов (рис. 134). При значительном обменном взаимодействии или при достаточной степени делокализации неспаренного электрона, которая, вероятно, имеет место в полимерах с системой сопряженных связей, сверхтонкая структура смазывается, линия ЭПР сужается и обычно наблюдается одиночный сигнал ЭПР (неразрешенная СТС).

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ¹

Особенности поведения органических полупроводников

В отличие от обычных органических соединений, являющихся типичными изоляторами, органические полупроводники обладают заметной электропроводностью, которая в ряде случаев (например, для углей или некоторых комплексов с переносом заряда) может даже приближаться к металлической ($\kappa \approx 10^2 - 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при очень малых значениях энергии активации проводимости.

Кроме того, многие органические полупроводники (полимеры, угли, комплексы с переносом заряда), несмотря на то, что по химической структуре их молекулы никак нельзя отнести к обычным свободным радикалам, дают узкий сигнал ЭПР, интенсивность которого часто соответствует концентрации неспаренных электронов N , характерной для таких стабильных радикалов, как дифенилпикрилгидразил (где $N \approx 10^{21}$ на 1 г, т. е. один неспаренный спин на молекулу).

Особенности электрических и магнитных свойств органических полупроводников определяются, как будет показано ниже, двумя факторами:

- 1) строением отдельной молекулы;
- 2) структурой и свойствами органического вещества как твердого тела, т. е. характером упаковки молекул и взаимодействием между ними.

Строение молекулы. С точки зрения химического строения все органические полупроводники имеют одну общую черту: в молекуле любого из этих веществ содержится большое число ненасыщенных связей $C=C$, которые обычно образуют сопряженную систему. Как известно, в подобных системах π -электроны не связаны с определенными атомами C , а способны перемещаться (т. е. делокализоваться) по всей молекуле. Так, π -электроны конденсированных ароматических соединений не локализованы около атомов углерода, а образуют единую систему π -электронов, передвигающихся в поле всех углеродных атомов в плоскости колец. Такое движение электронов можно уподобить круговому току, протекающему по конденсированным кольцам и вызывающему появление значительной магнитной восприимчивости в направлении, перпендикулярном плоскости колец.

Если допустить, что особые свойства органических полупроводников объясняются только присутствием в молекуле подвижных π -электронов, то с ростом их числа должна увеличиваться электропроводность. Обусловлено это тем, что, как показывает квантовомеханический расчет, увеличение количества двойных связей в молекуле приводит к снижению энергии ΔU , необходимой для перехода электрона с наивысшего заполненного уровня на наинизший свободный (рис. 135).

Действительно, оказалось, что энергия активации проводимости E для низкомолекулярных органических полупроводников в общем снижается по мере нарастания числа π -связей в молекуле. Такая закономерность хорошо видна из рис. 136, а также из данных табл. 19. Насыщение кратных связей приводит к резкому ухудшению электрических свойств (например, виолантрен и гидрированный виолантрен). Улучшение электрических свойств с ростом числа π -связей

Таблица 19

Электрические и магнитные свойства конденсированных углеводородов

Вещество	Формула	Потенциал ионизации I в	Удельная электропроводность χ $\text{О.М}^{-1} \cdot \text{С.М}^{-1}$	Энергия активации проводимости E эВ	Магнитная восприимчи- вость (молярная) $-\chi \cdot 10^{-6}$	Анизотропия восприимчи- вости $-\Delta K \cdot 10^6$	Средний радиус орбиты л-электронов $(r^2)^{1/2}$ А
Бензол		9,25	—	~5 *	55,0	54	1,44
Нафталин		8,12	$\sim 10^{-19}$	3,7	93,6	114	1,57
Антрацен		7,38	$\sim 10^{-16}$	1,93	134,2	183	1,63
Нафтацен		6,88	$8 \cdot 10^{-15}$	1,70	—	—	—
Пентацен		6,23	$3 \cdot 10^{-14}$	1,50	172,0	—	—
Виолантрон		—	$4,5 \cdot 10^{-11}$	0,75	204,8	141	1,05
Виолантрен		—	$5 \cdot 10^{-15}$	0,85	274,5	320	1,49
Графит	—	4,39	10^4 (в плоскости ко- леса); $0,5$ (перпенди- кулярно слоям)	0,005	6,4 **	21,5 **	7,8
Виолантрен гидрированный	$\text{C}_{34}\text{H}_{40}$	—	10^{-26}	3,4	—	—	—

* Получено экстраполяцией.

** В расчете на 1 г ($\chi_{\text{уд}}$). При сравнении с соответствующими показателями, например, для виолантрена восприимчивость графита оказы-
вается больше в 10 раз, а анизотропия восприимчивости — в 3 раза.

в молекуле сопровождается снижением потенциала ионизации I , т. е. энергии отрыва электрона от молекулы (например, в ряду полиаценов от бензола к пентацену). Определяющая роль π -электронов в рассмотренных закономерностях подтверждается величинами диамагнитной восприимчивости (см. табл. 19). С увеличением числа сопряженных π -связей в молекуле вещество становится более диамагнитным, причем растет средний радиус гипотетической «орбиты» π -электронов, или, иными словами, область их делокализации в молекуле (стр. 301). Рост диамагнетизма сопровождается увеличением диамагнитной анизотропии ($\Delta K = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$), т. е. растет различие между восприимчивостью χ_{\parallel} , измеренной

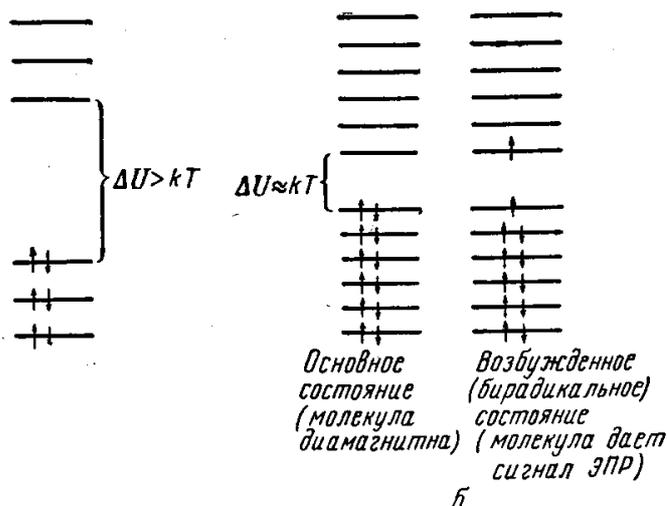


Рис. 135. Уменьшение ширины запрещенной зоны ΔU в молекуле по мере роста числа сопряженных π -связей:

a — молекула с малым числом π -электронов; *b* — молекула с большим числом π -электронов [уже при обычной температуре возможно возбуждение в триплетное (бирадикальное) состояние].

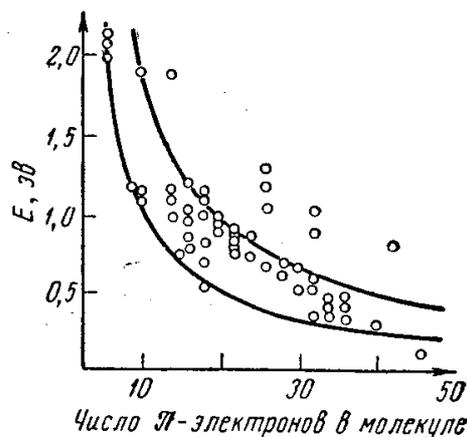


Рис. 136. Зависимость энергии активации проводимости E от числа сопряженных π -связей в молекуле для различных органических полупроводников.

параллельно плоскости конденсированных ароматических колец, и восприимчивостью χ_{\perp} в перпендикулярном направлении). Это значит, что π -электроны становятся более подвижными именно в плоскости молекулы.

Используя представления об определяющей роли π -электронов для особого поведения органических полупроводников, можно объяснить и парамагнетизм (сигнал ЭПР), обнаруживаемый у многих из этих веществ. Можно предположить, что при достаточной длине сопряженной системы энергия возбуждения электрона ΔU (т. е. распаривание π -связи) настолько низка, что уже при комнатной температуре молекулы переходят в бирадикальное состояние (рис. 135).

Таким образом, гипотеза об определяющей роли подвижных π -электронов объясняет многие закономерности, наблюдаемые в органических полупроводниках. Однако эта гипотеза не может объяснить ряд существенных особенностей поведения рассматриваемых соединений. В частности, электропроводность некоторых красителей и конденсированных ароматических соединений даже в случае большого числа π -электронов в молекуле остается очень низкой — порядка 10^{-15} — 10^{-11} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При этом часто отсутствует прямое соответствие между числом π -связей и электрическими свойствами. Парамагнетизм, обнаруживаемый в некоторых веществах по сигналу ЭПР, может быть обусловлен различными примесями. Такие вещества после тщательной очистки, несмотря на довольно большое число π -связей в молекулах многих из них, оказываются диамагнитны-

ми. Для соединений, в которых сигнал ЭПР появляется за счет основного вещества (полимеры, комплексы с переносом заряда), концепция подвижных электронов все равно оказывается неприменимой, так как, согласно этой концепции, содержание бирадикалов, определяемое по интенсивности сигнала ЭПР, должно возрастать с температурой, а в действительности интенсивность сигнала ЭПР изменяется в соответствии с законом Кюри, т. е. концентрация неспаренных электронов не зависит от температуры (стр. 301).

Структура твердого тела. Гипотеза о подвижных π -электронах остается справедливой до тех пор, пока речь идет об отдельной (пусть даже очень большой), молекуле. А электрические свойства твердых тел, таких, как органические полупроводники, определяются не только свойствами молекул, но и возможностями межмолекулярных взаимодействий, так как кристаллизующиеся органические вещества образуют решетку молекулярных кристаллов, в которой молекулы находятся на расстоянии нескольких ангстрем. Высокие межмолекулярные энергетические барьеры, затрудняющие движение электронов в твердом теле, обуславливают плохую электропроводность большинства органических полупроводников. Это легко продемонстрировать на примере графита, который построен из взаимно параллельных бесконечных конденсированных плоскостей и должен, согласно концепции подвижных π -электронов, обладать металлической проводимостью. Действительно, электропроводность поликристаллического графита весьма близка к металлической. Однако при измерениях на монокристаллах графита оказывается, что металлическая проводимость ($\kappa \approx 10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) осуществляется только вдоль конденсированных плоскостей, а в перпендикулярном направлении электропроводность меньше примерно в 10 000 раз.

Возникает вопрос: нельзя ли понизить межмолекулярные барьеры с тем, чтобы облегчить взаимодействие между подвижными π -электронами отдельных молекул? Для ответа на этот вопрос естественно обратиться к одной из групп органических полупроводников — комплексам с переносом заряда (КПЗ), в которых, как известно, осуществляются сильные взаимодействия между отдельными молекулами без образования новых валентных связей.

Сейчас получено очень много таких кристаллических КПЗ, в частности комплексы перилена, виолантрена и других конденсированных соединений с галогенами (йодом и бромом), антрацена и бензохинолина со щелочными металлами, ароматических аминов с тетрагалогенхинонами, комплексы на основе тетрацианхинодиметана, тетрацианэтилена, ряда полимеров и т. д. Все эти вещества характеризуются повышенной электропроводностью, небольшой шириной запрещенной зоны, появлением специфических полос в оптических спектрах и наличием сигнала ЭПР. Одна из наиболее интересных особенностей КПЗ заключается в том, что электрическое сопротивление образующегося комплекса оказывается значительно (иногда — на много порядков) ниже сопротивления исходных компонентов. Исследования комплексов с переносом заряда показывают, что такой рост электропроводности обусловлен не возникновением новых химических соединений, а появлением в комплексе специфической структуры, способствующей сильному снижению межмолекулярных энергетических барьеров и, следовательно, облегчению электронных переходов между молекулами. Поскольку один из компонентов КПЗ всегда является восстановителем, т. е. донором электронов (Д — амины, щелочные металлы), а другой — сильным окислителем, т. е. акцептором (А — хиноны, галогены), наиболее благоприятная для электронных переходов структура состоит из чередующихся слоев молекул Д и А. В некоторых комплексах на основе тетрацианхинодиметана облегчение межмолекулярных переносов электрона настолько велико, что такие КПЗ обладают сопротивлением всего в сотые доли ома — значение, уникальное для органических полупроводников (кроме графита), и превосходят характеристики лучших неорганических полупроводников (например, сопротивление германия $\rho_{20} = 60 \text{ ом} \cdot \text{см}$).

При высоком окислительно-восстановительном потенциале системы может произойти полный перенос части подвижных электронов от молекул Д к моле-

кулам А с образованием ион-радикалов:



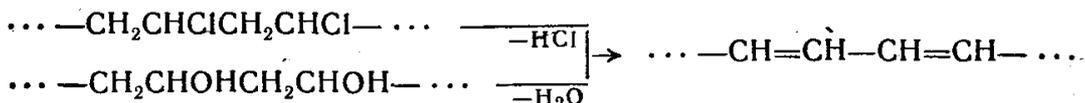
Появлением ион-радикалов и объясняется парамагнетизм (сигнал ЭПР), обнаруживаемый у КПЗ. Такие представления о парамагнетизме КПЗ послужили, как будет видно далее, ключом к пониманию природы сигнала ЭПР во всех органических полупроводниках и, в частности, в полимерных.

Итак, особые электрические и магнитные свойства органических полупроводников создаются двумя главными факторами: во-первых, степенью сопряжения, т. е. легкостью возбуждения π -электронной системы в сопряженной молекуле, являющейся источником подвижных электронов, и, во-вторых, структурой вещества, т. е. характером упаковки молекул, который определяет возможности межмолекулярных переносов электрона в твердом теле. Следовательно, если мы хотим получить органические вещества с хорошими полупроводниковыми и парамагнитными свойствами, нужно обеспечить оптимальное сочетание этих двух факторов. Разумно предположить, что наиболее подходящими объектами для реализации такого условия являются полимеры с системой сопряженных связей, которые наряду с возможностью синтеза длинных сопряженных цепей позволяют получать достаточно упорядоченную структуру.

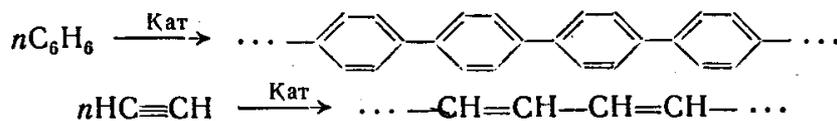
Полимеры с системой сопряженных связей⁴

Полимеры с сопряженными связями привлекли внимание широкого круга ученых после 1959 г., когда Бореру в США и Берлину с сотр. в СССР удалось впервые синтезировать такие системы. Выяснились их новые интересные свойства: помимо повышенной электропроводности, были обнаружены значительная термостабильность, фотоэлектрическая активность, каталитические свойства, ингибирующее влияние на термодеструкцию полимеров и т. д.

Пути синтеза и свойства. Существуют два основных принципа синтеза таких полимеров. Первый из них заключается в создании сопряженной цепи в готовой несопряженной молекуле полимера путем термического, химического или радиационного отщепления определенным образом расположенных боковых групп. Примером может служить синтез поливинилена из поливинилхлорида (или из поливинилового спирта):

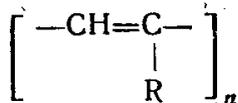


Второй — это получение сопряженной макромолекулы полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих кратные связи. Например, поликонденсация бензола до полифенилена или синтез поливинилена из ацетилена:

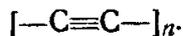


В настоящее время получено уже много сотен полимеров с системой сопряженных связей. Перечислим некоторые наиболее интересные типы таких полимеров.

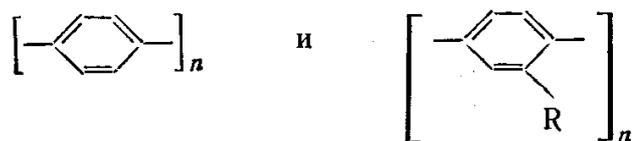
Полимеры с ациклической цепью сопряжения, к которым относятся поливинилены общей формулы (R=H, алкил, арил, ацил и т. п.):



и полиацетилен



Полимеры с ароматическими ядрами в цепи сопряжения, в частности полифенилен и его производные:

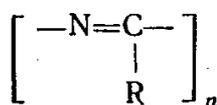


и полиариленацетилены, например поли-*n*-диэтинилбензол:

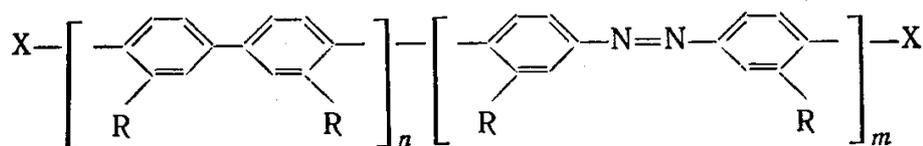


Полимеры с гетероатомами в цепи сопряжения. К этому классу полимерных соединений относятся:

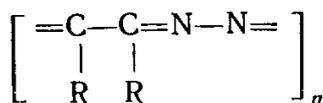
полонитрилы



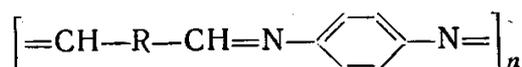
полиазополифенилены



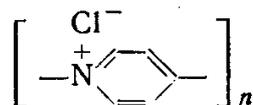
полиазины



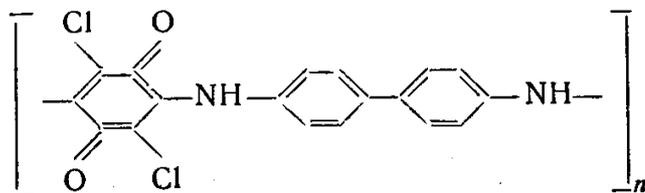
полимерные шиффовы основания



«ониевые полимеры», например полихлорпиридиний:

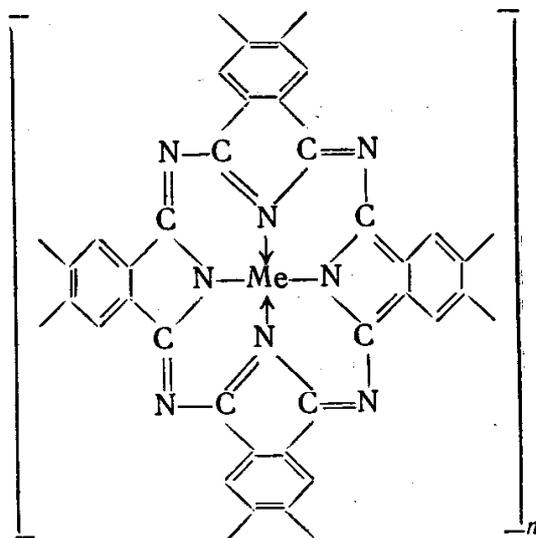


полиаминохиноны, например

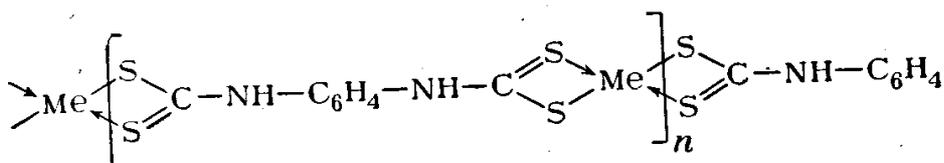


К этой же группе относятся полимеры более сложного строения — в частности, полимеры со структурой звена типа фталоцианина (политетрацианэтилен) и продукты конденсации фталевого, пиромеллитового и других ангидридов с фенолами и хинонами, так называемые поликсантены и полиаценхинонные радикалы.

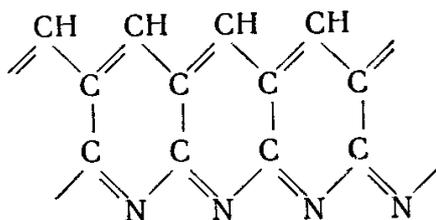
Полимеры с атомами металла в цепи сопряжения. К этим полимерам принадлежит большая группа хелатных полимеров, в которых можно выделить полимеры типа полифталоцианинов меди, железа и других металлов:



Еще одним примером полихелатов может служить полимер структуры:



Другие системы на основе органических полимеров с полупроводниковыми свойствами. К таким системам можно отнести продукты термической обработки полимеров, не содержащих сопряженных связей: полиакрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилового спирта, предварительно облученного полиэтилена и т. п. Наиболее важным из них является продукт термообработки полиакрилонитрила, имеющий, по-видимому, следующее строение:



и, наконец, следует назвать интересную группу веществ, представляющих собой композиции различных порошкообразных металлов (Fe, Al) с полимерами (полиэтиленом, полиизопреном и др.), и комплексы с переносом заряда на основе полимеров (например, комплексы полиазинов с галогенами).

Электрические и магнитные свойства некоторых полимеров с системой сопряженных связей представлены в табл. 20. Как видно из данных этой таблицы, различные полимеры с системой сопряженных связей очень сильно отличаются друг от друга по электропроводности κ , которая изменяется от значений, характерных для диэлектриков (10^{-13} — 10^{-19} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$), до величин, обнаруживаемых у хороших полупроводников (десятые доли $ом^{-1} \cdot см^{-1}$). Концентрация неспарен-

Таблица 20

Электрические и магнитные свойства полимеров с сопряженными связями

Полимер	Удельная электропроводность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Энергия активации проводимости E эв	Число неспаренных электронов на 1 г, N	Метод получения
Поли-4,4'-диэтинилдифенилоксид	10^{-19} *	0,90	$2,8 \cdot 10^{16}$	Окислительная поликонденсация 4,4'-диэтинилдифенилоксида
Политриазен	10^{-16}	1,0	10^{19}	Взаимодействие солей бисдиазония с аминами в присутствии CH_3COONa
Поливинилен	10^{-13}	0,57	10^{18}	Термическое дегидрохлорирование поливинилхлорида (400°C)
Полихлорпиридин	10^{-7}	0,79	$3,8 \cdot 10^{18}$	Нагревание 4-хлорпиридина ($50-60^\circ \text{C}$)
Политетрацианэтилен	10^{-7}	0,30	10^{20}	Полимеризация тетрацианэтилена (200°C , катализатор — спирт)
Полиакрилонитрил	$3 \cdot 10^{-3}$	0,32	10^{19}	Термическая обработка полиакрилонитрила (500°C)
Полициановая кислота	$6 \cdot 10^{-3}$	0,02	10^{19}	Полимеризация циануровой кислоты в присутствии ZnCl_2 при $300-350^\circ \text{C}$
Полифталоцианин меди	$1 \cdot 10^{-2}$	0,08	**	Нагревание смеси тетрацианбензола с CuCl и карбамидом при $300-350^\circ \text{C}$ под давлением

* Получено экстраполяцией.

** В спектре ЭПР наблюдается широкая линия, обусловленная, вероятно, присутствием ионов металла.

ных электронов для разных полимеров также колеблется в широких пределах: от 10^{16} до 10^{20} неспаренных электронов на 1 г, или 1 неспаренный электрон на $10-10^5$ молекул полимера.

Механизм электропроводности

Электрические свойства полимеров с сопряженными связями характеризуются рядом особенностей, которые необычны не только для органических веществ, но и для большинства хорошо изученных неорганических полупроводников. Во-первых, это столь малые подвижности носителей тока, что их не удается обычно измерить с помощью эффекта Холла (подвижность не превышает $0,01 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$). Во-вторых, — постоянное значение или увеличение коэффициента термо-э. д. с. α с температурой. Это значит, что обычный для всех полупроводников экспонен-

циальный рост электропроводности при нагревании обусловлен в данном случае не увеличением концентрации носителей, а повышением их подвижности. В третьих, — электронная неоднородность структуры (хорошо проводящие области, разделенные диэлектрическими барьерами).

Существуют различные объяснения механизма переноса тока в органических полупроводниках.

Используемый при рассмотрении большинства неорганических полупроводников зонный механизм (стр. 297) в применении к таким системам показывает, что π -электронные взаимодействия приводят к возникновению общей для всего вещества зоны проводимости, в которой концентрация носителей экспоненциально возрастает с температурой. Низкая подвижность объясняется узостью зон проводимости. Однако зонные представления вряд ли пригодны в качестве основы для описания общего механизма электропроводности в полупроводниковых полимерах, поскольку такой схеме противоречат обнаруживаемый в большинстве случаев положительный температурный ход коэффициента α и слишком низкие подвижности, при которых понятие *зоны* теряет смысл.

Согласно другому механизму — *туннельному* — электропроводность определяется вероятностью межмолекулярного туннельного перехода электронов, т. е. частотой квантовомеханического безактивационного «просачивания» сквозь межмолекулярный барьер. Эффективность туннелирования пропорциональна концентрации электронов на возбужденных уровнях, которая, в свою очередь, экспоненциально растет с температурой. В некоторых случаях туннельный механизм подтверждается соответствием экспериментальных данных с расчетами, проведенными на основании учета формы барьеров. Однако и этот механизм, по-видимому, не является преобладающим в случае полимерных полупроводников, потому что он очень мало вероятен для веществ с низкой подвижностью носителей.

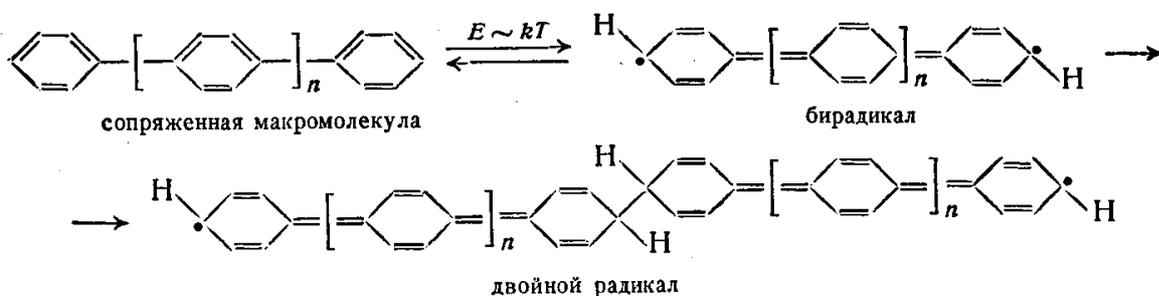
Наиболее удовлетворительно особенности проводимости в органических полупроводниках объясняет *перескоковый* механизм (стр. 300), согласно которому ток переносится путем активационных перескоков носителей из одной полисопряженной области в другую над диэлектрическими барьерами, создаваемыми неупорядоченной (несопряженной) структурой. Зарождение и перемещение носителей внутри полисопряженной области практически не требует энергии активации. С повышением температуры не изменяется концентрация носителей, а экспоненциально увеличивается вероятность перескоков, т. е. подвижность. Как показывает расчет, в системах с таким характером перемещения носителей наблюдение эффекта Холла должно быть затруднено. Теоретические работы последних лет указывают на большую вероятность перескокового механизма по сравнению с другими схемами для систем с низкой подвижностью носителей.

Недавно Литтл⁵ путем теоретических расчетов показал, что на основе полимеров с системой сопряженных связей можно создать *сверхпроводники*; эти вещества, в отличие от всех известных сейчас неорганических сверхпроводников, будут способны сохранять сверхпроводимость не только при очень низких, но и при обычных температурах. Такие материалы произвели бы настоящий переворот в технике. Для их получения необходимо синтезировать строго упорядоченную структуру, состоящую из длинных цепей сопряженных связей с соответствующими заместителями, способными создавать и поддерживать в цепи сопряжения особые возбужденные состояния электронов.

Природа сигнала ЭПР

Одним из самых необычайных свойств полимеров с системой сопряженных связей является их парамагнетизм, т. е. способность давать сигнал ЭПР. Как уже было указано, это явление связано с присутствием в веществе неспаренных электронов. Вопрос о причинах появления неспаренных электронов в рассматриваемых полимерах имеет принципиальное значение для понимания особенностей поведения органических полупроводников, и поэтому на нем следует остановиться более подробно.

После того, как выяснилась несостоятельность первой попытки объяснить парамагнетизм органических полупроводников (гипотеза «частичного распаривания» кратных связей в системах с большим числом подвижных π -электронов), было высказано предположение, что сигнал ЭПР в подобных органических веществах обусловлен посторонними примесями. Однако тщательная проверка, проведенная с многими полимерами, показала, что это не так. Сигнал ЭПР в исследованных системах не может быть обусловлен ни неорганическими парамагнитными загрязнениями (которые имеют другой характер сигнала), ни радикалами, оставшимися от процесса синтеза (потому что такие радикалы должны легко рекомбинировать при нагревании), ни разорванными связями (поскольку сигнал часто обнаруживается в непрогретых полимерах). Парамагнетизм сопряженных полимеров нельзя объяснить и легким возбуждением молекул в бирадикальное состояние (стр. 305). В настоящее время существуют два наиболее вероятных объяснения сигнала ЭПР полупроводниковых полимеров. Согласно А. А. Берлину⁶, при полимеризации в массе вещества возникают отдельные молекулы с такой высокой степенью сопряжения, которая делает вероятным возбуждение этих молекул в триплетное (бирадикальное) состояние. Взаимодействие двух или нескольких возбужденных бирадикалов («квазирадикальная полимеризация») дает стабильный *двойной радикал*:



Неспаренные электроны этого двойного радикала не взаимодействуют друг с другом и не рекомбинируют вследствие нарушенного сопряжения между отдельными блоками с сопряженными связями.

Более универсальным является объяснение Блюменфельда и Бендерского⁷, которые предложили так называемую *теорию полярных состояний*. Авторы исходят из того, что в полупроводниковых полимерах существуют условия, благоприятствующие образованию комплексов с переносом заряда. Действительно, большое число сопряженных связей вызывает снижение потенциала ионизации молекулы, а так как все полимеры являются полидисперсными системами, то при этом возникает возможность переноса электрона между молекулами с различным молекулярным весом и, следовательно, с различным потенциалом ионизации. В результате такого переноса заряда образуются ион-радикалы (полярные состояния), которые и обуславливают сигнал ЭПР полупроводниковых полимеров. В общем случае электрон, оторвавшийся от молекулы полимера, не обязательно захватывается соседней молекулой с образованием КПЗ — «ловушками» для него могут служить структурные, химические и прочие дефекты твердого тела.

Иногда парамагнетизм полупроводниковых полимеров может быть обусловлен заведомо иными причинами. Так, сигнал ЭПР может появляться за счет образования КПЗ при взаимодействии полимеров с адсорбированными молекулами кислорода, галогенов и других веществ, а для полимеров, прокаленных при температуре выше 900 °С, наблюдается сигнал от носителей тока — электронов и дырок, не являющихся локальными парамагнитными центрами.

Последний факт, так же как ряд других данных, свидетельствует о том, что специфические магнитные и электрические свойства органических полупроводников не являются независимыми друг от друга, а имеют единую природу. Например, установлено, что повышение концентрации неспаренных электронов при обработке разных полимеров галогенами (т. е. в результате образования КПЗ)

или при мягком восстановлении полиаминохинонов до радикальной (семихиноновой) формы одновременно приводит к значительному возрастанию электропроводности. А для комплексов полимерных шиффовых оснований с галогенами удалось даже показать, что максимальная концентрация парамагнитных центров наблюдается при том же содержании галогенов в комплексе, что и минимумы сопротивления и энергии активации проводимости.

Теория полярных состояний⁷ указывает возможную причину взаимосвязи электрических и магнитных явлений в органических полупроводниках. Согласно этой теории, магнитные и электрические свойства определяются энергией возбуждения полярного состояния в кристалле, т. е. концентрацией, а также природой локальных парамагнитных центров, являющихся дефектами структуры. Образование носителей заряда происходит путем диссоциации полярного состояния. При очень слабых межмолекулярных взаимодействиях уровни полярных состояний расположены очень высоко по отношению к основному состоянию системы, поэтому концентрация полярных (парамагнитных) центров минимальна и эти вещества должны быть диамагнетиками и изоляторами. Сигнал ЭПР в таких соединениях (к ним, вероятно, относится большинство плохо проводящих полимеров) может возникнуть только за счет КПЗ, образующихся при взаимодействии молекул основного вещества с легко ионизирующимися непарамагнитными примесями (в частности, с высокомолекулярными фракциями). По мере усиления взаимодействий в твердом теле уровни полярных состояний снижаются и возрастает концентрация собственных парамагнитных центров, обуславливающих появление сигнала ЭПР вследствие электронных переходов между молекулами основного вещества. В этих соединениях (сюда относятся многие хорошо проводящие полимеры) должна обнаруживаться связь между электрическими и парамагнитными свойствами. При достаточно сильных межмолекулярных связях уровни полярных состояний могут практически совпадать с невозбужденным уровнем, и тогда парамагнитное состояние системы становится основным. Такие вещества должны характеризоваться парамагнетизмом, не зависящим от температуры, и высокой проводимостью, как, например, лучшие индивидуальные КПЗ на основе тетрацианхинодиметана. Однако при дальнейшем снижении уровней полярных состояний образующиеся в результате электронного переноса ион-радикалы могут проявлять себя как независимые парамагнитные центры (в соответствии с законом Кюри), и тогда сопротивление должно снова возрасти (как в ионных кристаллах); это, вероятно, осуществляется в случае КПЗ с галогенхинонами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд. АН СССР, 1963.
2. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1957; С. С. Шалыт, Электропроводность полупроводников, в Сб. «Полупроводники в науке и технике», т. I, Изд. АН СССР, 1957; М. С. Соминский, Полупроводники, Изд. «Наука», 1967.
3. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Изд. тех.-теор. лит., 1955; Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Издатинлит, 1961; Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.
4. А. А. Дулов, Усп. хим., 35 (10), 1853 (1966).
5. У. Литтл, Усп. физ. наук, 86 (2), 315 (1965).
6. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, № 1, 59.
7. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Журн. структ. хим., 4 (3), 405 (1963); 7 (5), 686 (1966).

ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, приводящие к набуханию и растворению полимеров, имеют большое практическое значение как при переработке полимеров, так и при эксплуатации полимерных изделий. Например, многие синтетические волокна и пленки получают из растворов. Процесс пластификации, применяемый в производстве изделий из полимерных материалов, основан на набухании полимеров в пластификаторах. Лаки и клеи — это растворы полимеров. Во всех перечисленных случаях очень важно, чтобы полимеры хорошо набухали и растворялись в низкомолекулярных жидкостях.

С другой стороны, очень часто изделия из полимерных материалов в процессе эксплуатации соприкасаются с различными жидкими средами (бензином, маслом, водой и т. д.) и очень важно, чтобы изделия не взаимодействовали с этими средами. Очевидно, для решения вопроса о том, в какой жидкости данный полимер растворяется и по отношению к какой жидкости он устойчив, следует хорошо знать закономерности взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, т. е. теорию растворов высокомолекулярных соединений.

ПРИЗНАКИ ИСТИННОГО РАСТВОРА

Растворение — это частный случай распределения (диспергирования, раздробления) одного компонента в другом. Многокомпонентные системы, в которых компоненты находятся в раздробленном (диспергированном) состоянии, называются *дисперсными системами*. Степень раздробленности компонентов называется их *степенью дисперсности*. В зависимости от степени дисперсности дисперсные системы делятся на суспензии, коллоидные системы и истинные растворы.

Истинными растворами называются дисперсные системы, в которых компоненты могут быть диспергированы до молекул, атомов или ионов; следовательно, истинный раствор представляет собой молекулярно-дисперсную систему*, для которой характерны следующие признаки:

- 1) сродство между компонентами;
- 2) самопроизвольность образования;

* Это не исключает образования ассоциатов (стр. 338).

- 3) постоянство концентрации во времени;
- 4) однофазность, или гомогенность;
- 5) термодинамическая устойчивость.

Рассмотрим эти признаки подробнее. Истинные растворы могут образоваться тогда, когда между компонентами имеется сродство, т. е. взаимодействие. В этом случае при непосредственном контакте компонентов они самопроизвольно, без затраты работы извне, диспергируются до молекул, атомов или ионов. Следовательно, наличие сродства, самопроизвольность образования и молекулярная (или ионная) степень дисперсности — это взаимосвязанные признаки. Такое самопроизвольное диспергирование называется *растворением* или *взаимным смешением* компонентов.

Компоненты могут смешиваться в любых соотношениях (*неограниченное смешение*) или в определенных соотношениях (*ограниченное смешение*). В результате смешения образуется раствор определенного состава, т. е. определенной концентрации. Если внешние условия (давление, температура) не изменяются, концентрация истинного раствора остается постоянной во времени.

Истинный раствор представляет собой *однофазную систему**.

Фаза раствора может быть отделена поверхностью раздела от другой фазы (осадка, пара или раствора), но внутри самого раствора поверхности раздела нет, т. е. система гомогенна.

Наиболее важным признаком истинного раствора является его *термодинамическая устойчивость*, или *равновесность*. Термодинамически устойчивой называется система, образование которой сопровождается уменьшением свободной энергии (при постоянных объеме и температуре), или уменьшением изобарно-изотермического потенциала G (при постоянных давлении и температуре). Изобарно-изотермический потенциал уменьшается до определенного равновесного значения, которое затем не изменяется во времени.

Если обозначить изобарно-изотермический потенциал 1 моль раствора через $G_{\text{раств}}$, а через $\sum G_{\text{комп}}$ — 1 моль компонентов до смешения, то $G_{\text{раств}} < \sum G_{\text{комп}}$, или $\Delta G < 0$. В состоянии равновесия $G_{\text{раств}} = \sum G_{\text{комп}}$ и $\Delta G = 0$ (более подробно это рассмотрено в главе XIV).

Система, в которой изобарно-изотермический потенциал не изменяется, называется *равновесной системой*, причем истинное состояние равновесия характеризуется независимостью от пути процесса. Например, при определенных давлении и температуре двухкомпонентный истинный раствор имеет определенный состав и свойства, независимо от того, приготовлен ли этот раствор при нагревании от более низких температур до более высоких или, наоборот, охлаждением от более высоких до более низких.

* Понятие «фаза» рассмотрено на стр. 126.

РАСТВОРЕНИЕ И НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРОВ¹

Подобно низкомолекулярным веществам, полимер не может быть растворен в любой жидкости. В одних жидкостях (при непосредственном контакте с ними) данный полимер самопроизвольно растворяется, в других жидкостях никаких признаков растворения не наблюдается. Например, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в бензоле и не взаимодействует с водой. Желатин хорошо растворяется в воде и не взаимодействует с этиловым спиртом. Очевидно, в одних случаях полимер и низкомолекулярная жидкость имеют взаимное сродство, а в других оно отсутствует. В первом случае следует ожидать образования истинного раствора, во втором — коллоидного. Действительно, самопроизвольно образующиеся растворы полимеров имеют все признаки истинных растворов, в том числе основной признак — обратимость и равновесность, о чем свидетельствуют исследования применимости правила фаз к растворам полимеров (стр. 325). Однако истинные растворы полимеров имеют свои особенности, отличающие их от истинных растворов низкомолекулярных веществ. К ним относятся набухание, предшествующее растворению, высокая вязкость, медленная диффузия и неспособность проникать через полупроницаемые мембраны. Все это обусловлено огромной разницей в размерах частиц смешиваемых компонентов.

На практике часто наблюдается самопроизвольное растворение полимеров, однако этот процесс имеет характерную особенность: прежде чем раствориться, полимер «набухает», т. е. поглощает низкомолекулярную жидкость, увеличиваясь в массе и объеме. Если образец полимера нарезать на мелкие кусочки и залить растворителем, то набухает каждый кусочек, а затем они все сливаются, образуя единый жидкий слой, состоящий из полимера и поглощенной им жидкости. В этом случае система представляет собой истинный раствор жидкости в полимере. Полимер играет роль растворителя, а низкомолекулярная жидкость — растворенного вещества. Набухание — не просто процесс проникновения малых молекул растворителя в фазу полимера, связанный с заполнением пустот или пор в нем, как, например, при поглощении жидкостей или паров твердыми пористыми сорбентами. Набухание обязательно связано с изменением структуры полимера, что приводит к резкому возрастанию объема образца. Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Неограниченное набухание — это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта или воды и серной кислоты. Если осторожно налить одну жидкость поверх слоя другой, происходит их взаимное проникновение; в случае воды и этилового спирта молекулы последнего проникают в фазу

воды, а молекулы воды — в фазу спирта. Поскольку молекулы обеих жидкостей малы и подвижны, их взаимное проникновение происходит с одинаковыми скоростями, и жидкости смешиваются.

Особенность растворения полимера состоит в том, что смешиваются компоненты, размеры молекул которых различаются в тысячи раз; отсюда и разная подвижность молекул. Подвижность молекул низкомолекулярной жидкости очень велика. При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, прежде всего в пространство между элементами надмолекулярных структур, например между пачками аморфных полимеров. Этот вид набухания называется *межпачечным набуханием*. Жидкости, имеющие большее сродство к данному полимеру, так называемые хорошие растворители (стр. 358), способны проникать внутрь пачек, вызывая *внутрипачечное набухание*. При этом процесс сопровождается раздвижением длинных цепных макромолекул, которые вследствие большого размера чрезвычайно медленно проникают в среду молекул низкомолекулярной жидкости.

Следовательно, процесс растворения полимеров разделен во времени: растворению всегда предшествует набухание.

Процесс набухания — это *одностороннее смещение*, обусловленное большими размерами молекул полимера. Доказательством этого является растворение деструктурированных полимеров без предварительного набухания.

Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует с слоем чистой низкомолекулярной жидкости. Через некоторый промежуток времени, когда цепи полимера уже достаточно раздвинуты, они начинают медленно диффундировать в растворитель. Возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий с слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрации обоих слоев делаются равными — слои сливаются, образуя однофазную гомогенную систему.

Ограниченным набуханием называется процессе взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, ограниченный только стадией их поглощения полимером; самопроизвольного растворения полимера не происходит, т. е. цепи полимера полностью не отделяются друг от друга. При этом образуются две сосуществующие фазы. Одна фаза представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, другая является чистой низкомолекулярной жидкостью (если полимер совсем не растворяется) или разбавленным раствором полимера в низкомолекулярной жидкости. Эти фазы разделены ясно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Следует различить ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс

аналогичен ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (температуре, концентрации компонентов) набухание ограничено, но при соответствующем изменении условий оно может перейти в неограниченное растворение.

Ограниченное набухание линейных полимеров можно объяснить тем, что энергия взаимодействия цепей между собой больше энергии их взаимодействия с молекулами растворителя, вследствие чего цепи полностью не отделяются. Повышение температуры способствует нарушению связей между цепными молекулами, и ограниченное набухание переходит в неограниченное. Примером может служить набухание желатина в воде. Между белковыми молекулами желатина имеются прочные связи, которые при комнатной температуре взаимодействие с водой не может полностью нарушить, и желатин набухает ограниченно. Лишь при нагревании до 35—40° С образуется гомогенный раствор.

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то цепи ни при каких температурах (ниже температуры разложения полимера) не могут быть разделены. Следовательно, сетчатые полимеры принципиально нерастворимы, однако они могут набухать, образуя студни, или гели (глава XV).

Со спецификой растворения полимеров связан практический прием приготовления их растворов. Так, никогда не следует вводить сразу весь растворитель, поскольку при этом вокруг кусочков полимера образуется набухшая оболочка, затрудняющая дальнейшее проникновение в них растворителя. Переход макромолекул из этой набухшей оболочки в растворитель также осуществляется медленно, и в целом процесс образования гомогенного раствора сильно замедляется. Поэтому рекомендуется вначале прилить только такое количество растворителя, которое покрывает тонким слоем поверхность полимера. При этом, в результате набухания, которое происходит быстрее, чем собственно растворение, образуется сплошной набухший прозрачный слой. Тогда можно при перемешивании добавлять остальной растворитель и доводить раствор до заданной концентрации; при этом набухание самопроизвольно переходит в растворение.

Иногда полимер растворим не полностью, и в жидкости, которая применяется в качестве растворителя, могут оказаться небольшие кусочки набухшего сетчатого полимера — «гелики». Часто они имеют показатель преломления, близкий к показателю преломления растворителя, и поэтому визуально их трудно обнаружить. Учитывая это, полноту растворения необходимо тщательно проверять, рассматривая, например, раствор в ярком луче света. Обнаруженные «гелики» можно удалить фильтрованием через плотные стеклянные фильтры или центрифугированием².

Присутствие нерастворимых частиц, однако, в ряде случаев еще не свидетельствует о том, что часть образца не растворилась. Это может быть следствием замедленности процесса растворения. Если растворимость полимера улучшается с повышением температуры (стр. 327), то слабое нагревание ускоряет исчезновение этих частиц. Однако нагревание растворов следует применять с осторожностью, так как у ряда полимеров это может вызвать дополнительное структурирование (стр. 67), т. е. образование пространственной сетки. Кроме того, следует помнить, что растворенные полимеры способны к окислению и деструкции. Это может коренным образом изменить свойства раствора. Поэтому перед исследованием растворы полимеров нельзя долго хранить; иногда их даже следует стабилизировать специальными веществами, ингибирующими реакции свободных радикалов.

Поскольку набухание связано с раздвижением цепных макромолекул или более сложных надмолекулярных структур, межмолекулярные связи нарушаются и, как правило, разрыва химических связей в цепи полимера не происходит. Однако в ряде случаев в набухом полимере развиваются очень большие давления (стр. 357), которые способны вызвать деструкцию полимера, т. е. разрыв химических связей.

СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ И КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ

С практической точки зрения очень важно знать способность сшитых полимеров к набуханию в различных жидких и парообразных средах. Эта способность оценивается по *степени набухания*, которая выражается количеством поглощенной полимером жидкости (или ее пара), отнесенным к единице массы или объема полимера.

Степень набухания может быть определена весовым или объемным методом. Весовой метод заключается во взвешивании образца до и после набухания и в вычислении степени набухания α по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

где m_0 — навеска исходного полимера;
 m — навеска набухшего полимера.

Объемный метод определения степени набухания основан на измерении объема полимера до и после набухания:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (2)$$

где V_0 — объем исходного полимера;
 V — объем набухшего полимера.

Степень набухания можно определить только у ограниченно набухающих полимеров, так как при неограниченном набухании

сам полимер начинает растворяться и масса образца уменьшается. Степень набухания изменяется во времени. Зависимость $\alpha = f(t)$ обычно выражается кривой, типичный вид которой показан на рис. 137. Как видно из рисунка, начиная с определенного времени степень набухания становится постоянной. Величина степени набухания, которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется *максимальной*, или *равновесной* *степенью набухания*. У различных полимеров равновесная степень набухания достигается через разные промежутки времени, что имеет большое практическое значение. Так, на рис. 137 максимальная степень набухания образца 2 больше, чем образца 1, следовательно, при нахождении их в данной жидкости в течение длительного времени второй образец набухнет значительно больше. Если определять степень набухания через какой-то более короткий промежуток времени, может наблюдаться обратная картина: степень набухания первого

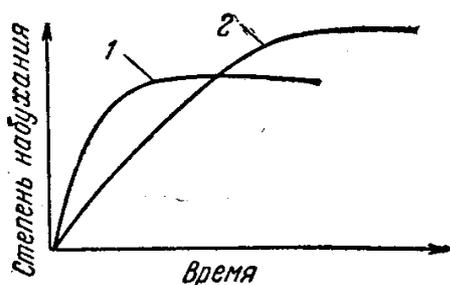


Рис. 137. Кинетика набухания:

1 — быстро набухающий образец;
2 — медленно набухающий образец.

образца окажется больше, чем второго. Для оценки способности полимера к набуханию следует пользоваться величиной *максимальной степени набухания*.

Полимеры могут поглощать низкомолекулярные вещества не только из жидкой фазы, но и из газовой; если при этом полимер набухает в данной жидкости, то он набухает и в ее парах. Скорость набухания в парах значительно меньше, но величина максимальной, или равновесной, степени набухания не изменяется.

Иногда наблюдается явление так называемого *отрицательного набухания* полимера, т. е. не увеличение, а уменьшение массы образца во времени. Это происходит при растворении полимеров линейного или сетчатого строения в результате вымывания из них растворимых примесей.

Определение степени набухания используется на практике при испытании готовых полимерных изделий, предназначенных для работы в жидких и газовых средах. Это определение служит методом оценки степени сшивания цепей полимера (стр. 396).

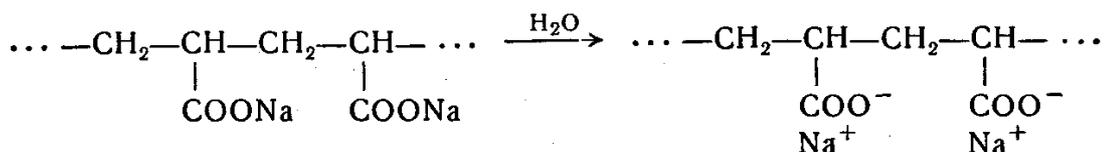
РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы высокомолекулярных соединений, так же как и низкомолекулярных веществ, можно разделить на растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

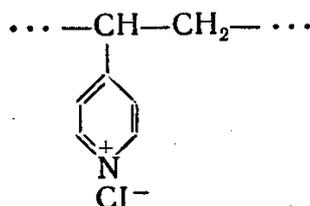
Полимеры, не диссоциирующие на ионы, образуют растворы *полимерных неэлектролитов*; полимеры, при растворении которых

происходит электролитическая диссоциация, образуют растворы *полимерных электролитов*. При растворении полимерных углеводов, спиртов, галогенпроизводных образуются растворы неэлектролитов.

В настоящее время получены *синтетические полиэлектролиты* — полимеры, способные диссоциировать в растворах на ионы, причем в одной макромолекуле возникает большое число периодически повторяющихся зарядов. Примером *поликислот* могут служить полиакриловые и полиметакриловые кислоты. Растворимые в воде соли этих кислот диссоциируют в растворе:



Примером *полиоснований* является поливинилпиридиний:



Большое значение имеют так называемые *сшитые полиэлектролиты*, которые готовят путем введения ионизирующих групп в различные сетчатые полимеры. Так, реакцией сополимеризации полистирола с небольшими количествами дивинилбензола получают сетчатый полимер, в который при сульфировании вводится большое количество сульфогрупп SO_3H . Такой сульфированный сшитый полимер в воде не растворяется, а только набухает; при этом сульфогруппы полимера диссоциируют по уравнению:



Отщепившиеся ионы водорода могут обмениваться с другими ионами, находящимися в низкомолекулярной жидкости. На этом основано действие ионообменных смол, которые являются сшитыми полиэлектролитами (глава XX).

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАСТВОРЕНИЕ И НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

На способность полимеров образовывать гомогенные, термодинамически устойчивые системы влияют следующие факторы:

- 1) природа полимера и растворителя;
- 2) гибкость цепи полимера;

- 3) молекулярный вес полимера;
- 4) химический состав полимера;
- 5) кристаллическая структура полимера;
- 6) поперечные химические связи между цепями;
- 7) температура.

Природа полимера и растворителя. Набухание и растворение аморфных линейных полимеров зависит от химического строения их цепей и молекул растворителя и прежде всего от полярности последних. Если звенья цепей и молекулы растворителя близки по полярности, то энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами примерно одинакова — происходит набухание (неограниченное или ограниченное). Если звенья цепи полимера и молекулы растворителя сильно различаются по полярности, то набухания и растворения не происходит.

Неполярные полимеры (полиизопрен, полибутадиен) неограниченно смешиваются с предельными углеводородами (бензином) и не взаимодействуют с сильнополярными жидкостями (водой, спиртом). Полярные полимеры (целлюлоза, поливиниловый спирт) совершенно не взаимодействуют с углеводородами и хорошо набухают в воде. Однако очень часто сильнополярные полимеры вследствие большой жесткости их цепей только ограниченно набухают в полярных жидкостях.

Полимеры, в состав которых входят группы средней полярности, растворяются лишь в жидкостях средней полярности. Например, полистирол не растворяется ни в воде, ни в предельных углеводородах и неограниченно смешивается с ароматическими углеводородами (толуолом, бензолом, ксилолом, этилбензолом), метилэтилкетон, некоторыми эфирами и др. Полиметилметакрилат не растворяется и не набухает ни в воде, ни в предельных углеводородах и хорошо растворяется в дихлорэтаноле. Полихлоропрен не растворяется и не набухает в воде, ограниченно набухает в бензине и хорошо растворяется в дихлорэтаноле и бензоле.

Гибкость цепи полимера. Растворение полимера связано с гибкостью его цепи. Механизм растворения заключается в отделении цепей друг от друга и диффузии их в растворитель. Гибкая же цепь может перемещаться по частям, поэтому отпадает необходимость разделения двух цепей по всей длине, для которого требуется затратить энергию. Если цепь гибкая, некоторые участки ее могут раздвинуться без большой затраты энергии. Последняя компенсируется при этом энергией взаимодействия звеньев цепей с молекулами растворителя. Набуханию полимеров с гибкими цепями способствует тепловое движение звеньев. Гибкая цепь, будучи отделена от соседней цепи, легче диффундирует в растворитель, поскольку ее диффузия осуществляется последовательным перемещением группы звеньев. Поэтому полимеры с гибкими цепями, как правило, неограниченно набухают, т. е. растворяются.

Большой гибкостью обладают цепи неполярных полимеров, которые способны взаимодействовать с неполярными жидкостями. Следовательно, неполярные аморфные полимеры с гибкими цепями в любой неполярной жидкости практически растворяются неограниченно.

Жесткие цепи не могут перемещаться по частям, поэтому для отделения двух жестких цепей друг от друга следует затратить большое количество энергии. При обычных температурах величина энергии взаимодействия звеньев с молекулами растворителя недостаточна для полного отделения цепей. Аморфные линейные полимеры, жесткость цепей которых обусловлена присутствием полярных групп, хорошо набухают в сильнополярных жидкостях, но, как правило, не растворяются в них при обычных температурах. Для растворения очень жестких полимеров необходимо сильное взаимодействие между полимером и растворителем (например, целлюлоза растворяется в четвертичных аммониевых основаниях, полиакрилонитрил — в диметилформамиде).

Молекулярный вес полимера. Чем выше молекулярный вес полимера (т. е. длина его цепи), тем больше энергия взаимодействия между цепями. Поэтому для отделения длинных цепей друг от друга требуется большая затрата энергии, чем для раздвижения коротких. С увеличением молекулярного веса полимера в полимергомологическом ряду способность к растворению в одном и том же растворителе понижается. Низкомолекулярные члены ряда могут неограниченно растворяться в жидкости, с которой высокомолекулярные даже не смешиваются. Различная способность к растворению у полимергомологов используется для разделения их на фракции (стр. 333).

Химический состав полимера. Многие полимеры, в зависимости от условий их получения, могут иметь неодинаковый химический состав. Например, образцы ацетата целлюлозы могут иметь разную степень ацетилирования, образцы нитрата целлюлозы — разную степень нитрования, образцы поливинилацетата могут содержать разное количество неомыленных ацетильных групп и т. д. Такие полимеры обладают различной растворимостью в связи с тем, что их цепи содержат разные функциональные группы (OCONH_2 и OH или OH и ONO_2). Так, например, триацетат целлюлозы растворяется в метиленхлориде, ледяной уксусной и муравьиной кислотах, но не растворяется и не набухает в углеводородах и ограниченно смешивается с кетонами и эфирами. Ацетат целлюлозы, содержащий примерно 54—57% ацетильных групп, неограниченно смешивается с ацетоном и другими кетонами. Нитрат целлюлозы, содержащий 10—12% азота, неограниченно смешивается с ацетоном, а тринитрат целлюлозы в нем только незначительно набухает. При этом оба нитрата с водой и углеводородами не взаимодействуют.

Кристаллическая структура полимера. Кристаллические полимеры растворяются значительно хуже, чем аморфные. Это объясняется наличием большого межмолекулярного взаимодействия (глава VI). В этом случае для отрыва цепей друг от друга необходимо одновременно нарушить большое число связей, что требует значительной затраты энергии. Поэтому при комнатных температурах кристаллические полимеры, как правило, не растворяются даже в жидкостях, сходных по полярности. Например, при 20°С полиэтилен ограниченно набухает в *n*-гексане и растворяется в нем только при нагревании; изотактический кристаллический полистирол не растворяется при комнатной температуре в растворителях, пригодных для атактического полистирола — для растворения его также необходимо нагреть. Политетрафторэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей ни при каких температурах.

Поперечные химические связи. Даже небольшое количество поперечных химических связей между цепями препятствует их отделению друг от друга и переходу в раствор. Чтобы получить нерастворимый полимер, достаточно создать хотя бы одну связь между каждыми двумя цепями; например, при вулканизации каучуков серой на 2 моль полимера требуется 1 моль серы. Это означает, что при среднем молекулярном весе каучука, равном 100 000, на 200 000 г каучука требуется 32 г серы или на 1 кг каучука — примерно 0,16 г серы. Если каучук способен к реакциям сшивания при взаимодействии с кислородом, то присутствие 0,08 г кислорода на 1 кг каучука достаточно для того, чтобы каучук перестал растворяться. Таким образом, ничтожные количества сшивающих добавок совершенно лишают полимеры способности растворяться в любых растворителях. Полимеры сетчатого строения не становятся растворимыми при нагревании до любых температур.

Если количество поперечных связей в полимере сравнительно невелико, т. е. отрезки цепей между мостиками достаточно большие, то молекулы низкомолекулярных веществ могут проникать в фазу полимера. Это проникновение сопровождается раздвижением отрезков цепей, следовательно, сшитый полимер может ограниченно набухать. Увеличение количества поперечных связей приводит к уменьшению способности полимера поглощать низкомолекулярную жидкость; при наличии частой пространственной сетки полимер полностью теряет способность набухать. Это можно проиллюстрировать рядом примеров. Так, при увеличении содержания серы в полимере способность вулканизатов каучука к набуханию непрерывно уменьшается. Эбонит (вулканизат, содержащий около 32% серы) совершенно не набухает. Резольные феноло-формальдегидные полимеры линейного строения хорошо растворяются в ацетоне и спирте. Резитол только ограниченно набухает в этих растворителях, а резит полностью лишен способности набухать.

Температура. Изменение температуры по-разному влияет на растворение полимеров. Для большинства полимеров растворимость с повышением температуры увеличивается; ограниченно набухающие линейные полимеры при нагревании неограниченно смешиваются с низкомолекулярной жидкостью. Однако известны и системы с нижней критической температурой смешения.

Влияние температуры более подробно рассматривается ниже.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА ФАЗ К РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ

Самопроизвольное образование растворов полимеров (неограниченное или ограниченное набухание) сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т. е. в результате получается термодинамически устойчивая система (стр. 315). Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о постоянстве концентраций таких растворов, следовательно, эти растворы обладают некоторыми признаками истинных растворов. Однако основным доказательством термодинамической устойчивости растворов полимеров является подчинение их правилу фаз Гиббса.

Правило фаз — это основной закон равновесия, сформулированный Гиббсом для гетерогенных систем. Правило фаз устанавливает взаимосвязь между числом фаз r , числом компонентов в системе n и числом ее степеней свободы Φ :

$$\Phi = n + 2 - r \quad (3)$$

Компоненты системы — это индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы.

Число степеней свободы показывает, сколько термодинамических переменных, определяющих состояние системы (давление, температура и др.), можно изменять произвольно, не вызывая изменения числа фаз в системе, т. е. не нарушая ее равновесия. Правило фаз применимо только к равновесным обратимым системам и, наоборот, применимость правила фаз является критерием обратимости и термодинамической устойчивости системы.

В конденсированных системах (системы, в которых компоненты находятся только в жидком и твердом состоянии) изменение давления незначительно сказывается на свойствах, поэтому давление можно считать постоянным, и уравнение (3) принимает вид:

$$\Phi = n + 1 - r \quad (4)$$

Согласно уравнению (4), двухкомпонентная однофазная конденсированная система имеет две степени свободы (состояние системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов).

При наличии двух фаз ($r=2$) конденсированная двухкомпонентная система имеет одну степень свободы. Это значит, что изменение температуры вызывает изменение концентрации обеих фаз.

Первые работы по применению правила фаз к растворам полимеров относятся к 1912 г. В качестве объекта исследования были взяты белковые вещества: яичный и сывороточный альбумин и желатин. Наибольшее значение в этой области имели работы

Зеренсена³ и Мак Бена⁴, которые изучали процессы высаливания белков и желатина из водных растворов солями Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NaNO_3 и т. д. Зная число компонентов и число фаз, они рассчитывали по уравнению (3) число степеней свободы для исследованных систем. На основании этого был сделан вывод, что растворы желатина «термодинамически устойчивы в том смысле, в каком устойчивы кристаллы или растворы сахара и соли»⁴. Несмотря на наличие таких указаний, растворы желатина, так же как и других полимеров, очень долго считались коллоидными, агрегативно и термодинамически неустойчивыми системами. Такие представления, однако, впоследствии были опровергнуты и были получены диаграммы состояния для многих систем полимер — растворитель.

Для получения диаграмм состояния экспериментально путем многократного нагревания и охлаждения растворов полимеров разной концентрации определяют температуры фазового расслоения $T_{\text{ф.р.}}$, т. е. температуры помутнения и осветления раствора, и составы образующихся двух фаз.

Бинарные системы. Впервые диаграммы состояния бинарных систем полимер — растворитель были получены В. А. Каргиным, З. А. Роговиным и С. П. Папковым⁵. Эти диаграммы строят в координатах температура — состав; состав выражают в весовых, мольных или объемных долях компонентов.

Мольная доля компонента для бинарного раствора вычисляется по уравнению*:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (5)$$

где n_1 и n_2 — число молей первого и второго компонентов в растворе;

g_1 и g_2 — масса первого и второго компонентов;

M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов.

Поскольку молекулярный вес полимера M_2 является очень большой величиной, числитель дроби в уравнении (5) мал. Следовательно, даже в растворах, содержащих большое весовое количество полимера, его мольная доля очень мала, а мольная доля низкомолекулярного компонента близка к единице. Поэтому в растворах полимеров концентрацию компонентов выражают не в мольных долях, а в весовых и объемных.

Весовая доля компонента — это отношение его массы к сумме масс всех компонентов:

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \quad (6)$$

Объемная доля компонента — это отношение его парциального мольного объема к общему объему раствора:

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (7)$$

* Индексом 2 обозначается полимер, а индексом 1 — низкомолекулярный компонент.

Очевидно, что

$$\omega_1 + \omega_2 = 1 \quad \text{и} \quad \varphi_1 + \varphi_2 = 1 \quad (8)$$

В ряде случаев при вычислении мольной доли в уравнение (5) подставляют не молекулярный вес полимера, а молекулярный вес звена $M_{зв}$:

$$N_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_{зв}}} \quad (9)$$

Концентрацию полимера в растворе выражают также количеством граммов, растворенных в 100 мл низкомолекулярной жидкости (г/100 мл).

Типичная диаграмма состояния бинарной системы полимер — растворитель, обладающей *верхней критической температурой смешения*, приведена на рис. 138. Точка, соответствующая этой температуре, расположена на вершине кривой смешения. Такие системы подобны, например, системе фенол — вода, но отличаются от нее тем, что кривые сильно смещены в сторону малых концентраций одного компонента — полимера. Следовательно, критическая концентрация полимера очень мала. Она зависит от молекулярного веса полимера. С увеличением последнего критическая температура повышается, а критическая концентрация уменьшается⁶.

Кривая взаимного смешения отделяет область неограниченного смешения от области ограниченного смешения. При любой температуре всякая точка, лежащая над кривой (например, точка А или В), соответствует концентрации гомогенного раствора. Точки, лежащие в области под кривой (например, точка С), соответствуют двухфазной системе. Концентрации полимера и растворителя в этих фазах при заданной температуре определяются абсциссами точек, полученных пересечением кривой смешения прямой линией, проведенной параллельно оси абсцисс через ординату, соответствующую данной температуре.

При повышении температуры значения концентрации компонентов в обоих слоях изменяются, приближаясь друг к другу, однако каждой температуре соответствует определенная растворимость одной жидкости в другой. При критической температуре смешения составы обеих фаз выравниваются, граница раздела между ними исчезает и образуется гомогенный раствор.

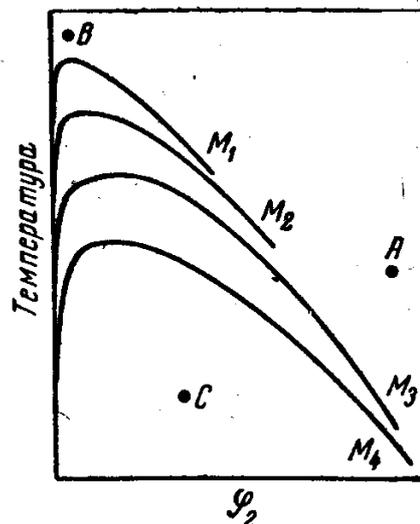


Рис. 138. Зависимость верхней критической температуры смешения от молекулярного веса полимера ($M_1 > M_2 > M_3 > M_4$).

Верхняя критическая температура обнаружена для систем ацетат целлюлозы — тетрагидрофуран, ацетат целлюлозы — хлороформ⁵, полиизобутилен — бензол⁷, полистирол — циклогексан⁶, полистирол — декалин⁹ и др. В этих случаях растворимость полимеров улучшается с повышением температуры.

Однако существуют полимерные системы, взаимная смешиваемость компонентов в которых улучшается с понижением температуры, а расслаивание наблюдается при нагревании. Эти системы,

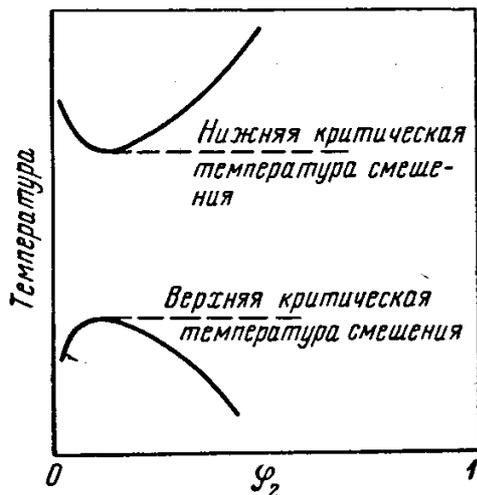


Рис. 139. Типичная диаграмма смешения системы полимер — растворитель.

подобно системе триэтиламин — вода, характеризуются *нижней критической температурой смешения*. Эта температура соответствует минимуму кривой взаимного смешения.

Обычно нижняя критическая температура смешения наблюдается для систем с сильно взаимодействующими компонентами, между молекулами которых могут образовываться водородные или другие более прочные связи. Такие явления, характерные для процессов набухания и растворения целлюлозы и некоторых ее эфиров, имеют не только теоретическое, но и практическое значение. Этилцеллюлоза лучше растворяется в воде при охлаждении, чем при нагревании; то же наблю-

дается при растворении нитрата целлюлозы в этаноле. Система полипропиленоксид — вода имеет замкнутую кривую взаимного смешения: верхняя критическая температура смешения выше нижней. В системах с сильно взаимодействующими компонентами нижняя критическая температура лежит ниже температуры кипения растворителя.

Недавно были обнаружены системы, имеющие особый тип нижней критической температуры смешения. В таких системах неполярные компоненты сильно различаются размерами (например, система этан — декан¹⁰). Особенность этих систем заключается в том, что их нижняя критическая температура смешения лежит в области температур от температуры кипения до критической температуры более летучего компонента. Наличие нижней критической температуры смешения впервые было обнаружено для растворов полиизобутилена в алканах⁷, которые расслаиваются при температурах, выше температуры кипения углеводорода. При этом обе жидкие фазы находятся под значительным давлением пара растворителя. Положение этой температуры зависит от молекулярного веса растворенного полимера и критической температуры растворителя. Так, для растворов полимера сравнительно низкого молекулярного

веса нижняя критическая температура смешения близка к критической температуре растворителя; по мере увеличения молекулярного веса полимера она понижается. При переходе от *n*-пентана к *n*-гептану $T_{\text{крит}}$ углеводорода изменяется от 199 до 267°С и соответственно нижняя критическая температура смешения повышается от 75 до 168°С.

Нижняя критическая температура смешения обнаружена и для других неполярных или слабополярных систем полимер — растворитель^{11, 12}.

Теория предсказывает, что для любой системы полимер — растворитель расслоение должно происходить как при охлаждении, так и при нагревании, т. е. что должны существовать и верхняя, и нижняя критические температуры смешения (рис. 139). Обе кривые взаимного смешения несимметричны. Область между кривыми отвечает образованию гомогенных растворов; эта область тем меньше, чем больше молекулярный вес полимера. Для некоторых систем обе критические температуры смешения были обнаружены экспериментально (табл. 21).

Таблица 21

Верхние и нижние критические температуры смешения некоторых систем полимер — растворитель^{7, 12}

Система	Верхняя критическая температура смешения °С	Нижняя критическая температура смешения °С
Полистирол — циклогексан	30	180
Полистирол — циклопентан	6	150
Полиизобутилен — бензол	23	160
Поливинилацетат — этилацетат	—	206

Трехкомпонентные системы

Для графического выражения состава трехкомпонентных систем при постоянной температуре пользуются равносторонним треугольником (рис. 140). Вершины треугольника соответствуют 100%-ному содержанию компонентов А, В и С. Точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составам двойных смесей А—В, В—С и А—С. Состав трехкомпонентной смеси может быть выражен точкой, лежащей внутри треугольника, например точкой О. Если из этой точки провести прямые, параллельные сторонам треугольника, то сумма отрезков $Oa + Oc + Ob$ всегда равна стороне треугольника, т. е. единице. Отрезки Oa , Oc и Ob соответствуют долям компонентов А, С и В в смеси. При различных соотношениях, взятых для смешения компонентов, образуются растворы, составы которых могут быть изображены точками внутри треугольника.

При некоторых соотношениях компонентов система расслаивается с образованием двух фаз, состав которых выражается точками, лежащими на кривой взаимного смешения трех компонентов. Кривая отделяет области неограниченного и ограниченного смешения.

В трехкомпонентных системах¹³ 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. 141,а). Если в одной жидкости полимер набухает неограниченно, а с другой совсем не взаимодействует, то область неограниченного смешения мала (рис. 141,б). Эта область еще меньше, если в одной жидкости полимер набухает ограниченно, а с другой совсем не взаимодействует (рис. 141,в). Когда взяты две жидкости, и в обеих полимер ограниченно набухает, возможны два случая, представленные на рис. 142.

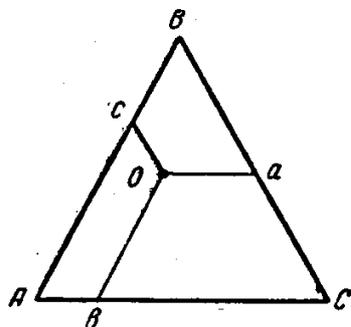


Рис. 140. Диаграмма состояния трехкомпонентной смеси при постоянной температуре.

Особенно интересен случай, показанный на рис. 142,б, свидетельствующий о том, что при добавлении *n*-пропиллаурата к полистиролу, набухающему в ацетоне, образуется гомогенный раствор с широкой областью неограниченного смешения. Однако введение больших количеств *n*-пропиллаурата снова приводит к расслоению системы. Следовательно, существует такая область

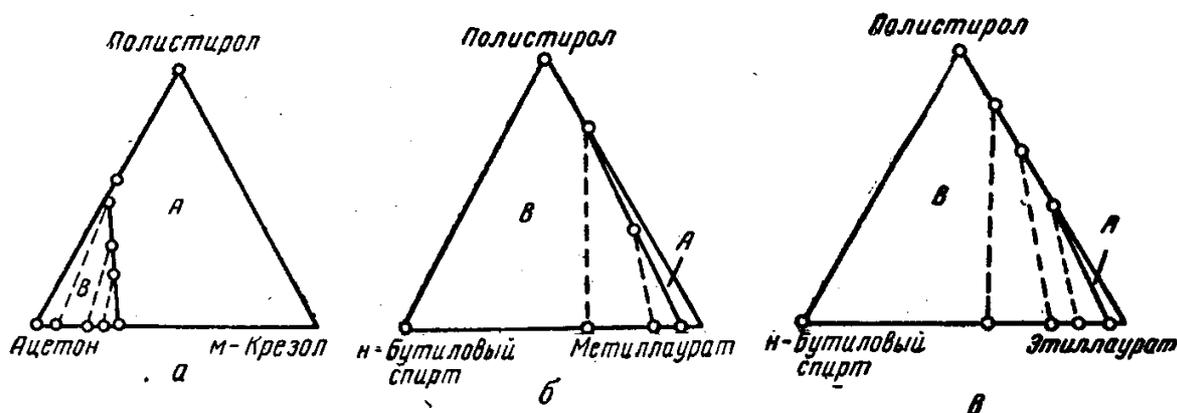


Рис. 141. Диаграммы состояния систем:

а — полистирол — *m*-крезол — ацетон; б — полистирол — метиллаурат — *n*-бутиловый спирт; в — полистирол — этиллаурат — *n*-бутиловый спирт;
А — область неограниченного смешения; В — область ограниченного смешения.

составов этих двух жидкостей, в которой полимер неограниченно растворяется в их смеси. Такие смеси часто используют на практике. Например, нитрат целлюлозы, содержащий 10—12% азота, ограниченно набухает в этиловом спирте и этиловом эфире. Смесь этих жидкостей, взятых в определенных соотношениях, неограниченно растворяет нитрат целлюлозы, что и используется для получения коллодия.

Из рис. 141—142 следует, что во всех системах при ограниченном набухании одна из фаз содержит только две низкомолекуляр-

ные жидкости, а полимер в ней отсутствует. В другой фазе находятся все три компонента. При этом следует отметить, что жидкость, инертная по отношению к полимеру, поглощается им в присутствии жидкости, взаимодействующей с полимером.

Метод треугольных диаграмм широко применяется для изучения систем, содержащих полимер и две низкомолекулярные жидкости (полимер — жидкость I — жидкость II), а также более сложных систем, содержащих два разных полимера и одну низкомолекулярную жидкость (полимер I — полимер II — жидкость). Проведенные исследования показывают, что самопроизвольно

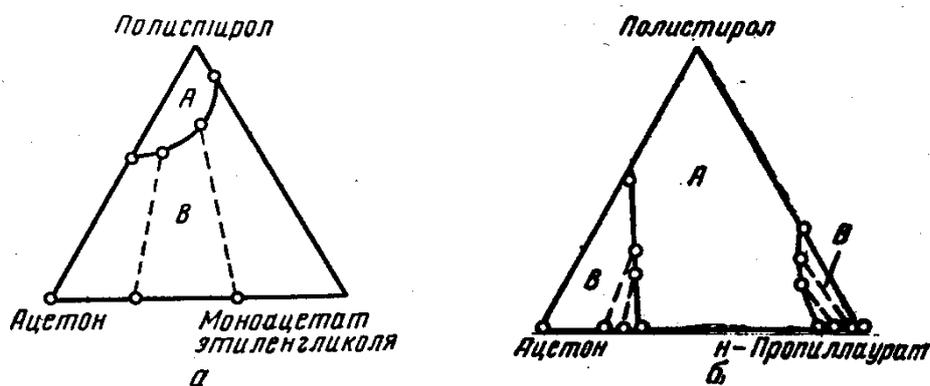


Рис. 142. Диаграмма состояния систем:

а — полистирол — моноацетат этиленгликоля — ацетон; *б* — полистирол — *н*-пропилаурат — ацетон;
А — область неограниченного смешения; *В* — область ограниченного смешения.

образующиеся растворы полимеров являются термодинамически устойчивыми равновесными системами. Это истинные растворы, в которых полимеры диспергированы до молекул.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Кинетические свойства системы обусловлены подвижностью молекул или атомов. В растворах полимеров присутствуют большие макромолекулы, время релаксации которых очень велико. Поэтому все процессы в истинных растворах полимеров происходят очень медленно, что делает их похожими на коллоидные системы. Но в отличие от коллоидных систем, малая скорость процессов, происходящих в истинных растворах полимеров, не связана с неравновесностью системы. Истинные растворы полимеров — это термодинамически устойчивые равновесные системы. Состояние равновесия устанавливается в них очень медленно вследствие очень больших времен релаксации цепных молекул, причем время релаксации тем больше, чем выше концентрация полимера в растворе. Рассмотрим это явление подробнее.

Каждой температуре соответствует строго определенная концентрация обеих сосуществующих фаз, т. е. определенное состояние равновесия. При изменении температуры концентрация фаз должна измениться; это сопровождается переходом макромолекул из одной фазы в другую. Такой переход требует времени, которое тем больше, чем выше концентрация раствора. Следовательно, при изменении температуры равновесие в растворах полимеров устанавливается не мгновенно, а в течение длительного времени. Поэтому для правильной оценки свойств растворов полимеров следует изучать изменения их во времени и считать достоверными только те данные, которые уже больше не изменяются.

На время достижения состояния равновесия в растворах полимеров (т. е. на время релаксации) значительно влияют примеси электролитов, например минеральные соли, которые часто содержатся в полимерах. Соли в водных растворах диссоциируют, и образующиеся ионы притягивают полярные группы цепей полимеров, создавая между цепями мостичные межмолекулярные связи. Наличие таких связей приводит к увеличению времени релаксации, затрудняет перемещение цепей и замедляет установление равновесия. Если эти связи не очень прочны, полимер растворяется; иногда они настолько прочны, что препятствуют неограниченному растворению полимера. Поэтому полимеры, содержащие минеральные примеси, следует тщательно очищать. Для этого используют диализ и электродиализ.

Диализ и электродиализ полимеров. *Диализ* — это процесс, при котором возможно проникновение малых ионов через полупроницаемые перегородки и невозможно проникновение больших частиц или больших молекул.

Если полимер нерастворим в воде, то многократным промыванием его бидистиллированной водой можно добиться удаления посторонних ионов. В случае водорастворимых полимеров необходимо применить полупроницаемую перегородку, пропускающую ионы и задерживающую молекулы полимера, т. е. применить диализ. Простейшим диализатором является мешочек из полупроницаемого материала (например, целлофана), внутри которого находится водный раствор или суспензия полимера. Мешочек помещается в сосуд с бидистиллированной водой. Поскольку концентрации ионов по обе стороны перегородки различны, ионы диффундируют через полупроницаемую перегородку до тех пор, пока их концентрации не выравняются. Многократно сменяя воду, можно достаточно полно удалить ионы из полимера.

Процесс диализа протекает очень медленно, поэтому для его ускорения в настоящее время применяют *электродиализ*. В среднюю камеру прибора, называемого электродиализатором, наливают раствор или суспензию полимера, а в боковые камеры, в которые впаяны электроды, — воду. Ионы диффундируют из средней каме-

ры через полупроницаемую мембрану к противоположно заряженным электродам. При электролизе применяется напряжение от 300 до 10 000 в. В случае больших напряжений происходит сильный разогрев воды, поэтому боковые камеры всегда снабжают охлаждающим устройством. Так как в процессе диализа концентрация ионов в боковых камерах постепенно увеличивается, достигая равновесного значения, периодически производится смена воды. Следует отметить, что при диализе вместе с электролитами в воду могут диффундировать низкомолекулярные примеси, молекулы которых меньше пор полупроницаемой перегородки.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ^{2, 14}

Как уже указывалось, большинство полимеров полимолекулярны, т. е. представляют собой смеси полимергомологов. Такие смеси бывает необходимо разделить на более однородные по молекулярному весу части — фракции. Метод деления полимеров на фракции называется фракционированием, или препаративным фракционированием. Кроме того, существует так называемое аналитическое фракционирование, которое дает представление о фракционном составе полимера без его деления на фракции.

Известно много методов препаративного фракционирования, из которых наибольшее распространение получили методы, основанные на различной растворимости полимеров разного молекулярного веса. Изменения растворимости полимера можно достигнуть либо варьируя состав растворителя, либо понижая температуру раствора.

Чтобы разделить на фракции смесь полимергомологов, необходимо иметь несколько жидкостей, из которых каждая растворяет только одну фракцию и не растворяет другие. Подбор такого ряда жидкостей является практически невыполнимой задачей, так как в одних жидкостях большей частью растворяются все фракции полимера, а в других — ни одна. Поэтому для фракционирования чаще всего применяют не индивидуальные жидкости, а смеси двух жидкостей, из которых одна неограниченно растворяет все фракции данного полимера, другая — не взаимодействует ни с одной фракцией; вторую жидкость называют нерастворителем, или осадителем. Изменяя соотношение растворителя и нерастворителя, можно получить смеси, обладающие различной растворяющей способностью. Чем больше в такой бинарной смеси содержится нерастворителя, тем меньше ее растворяющая способность по отношению к наиболее высокомолекулярной фракции.

При фракционировании растворением образец полимолекулярного полимера при постоянной температуре последовательно заливают бинарными смесями, содержащими все меньшее и меньшее количество нерастворителя. Первая смесь содержит большое

количество нерастворителя, поэтому ее растворяющая способность мала и в ней растворяются наиболее низкомолекулярные фракции. Этот раствор сливают и полимер заливают бинарной смесью с меньшим содержанием нерастворителя. В этой смеси растворяется фракция с более высоким молекулярным весом; раствор снова сливают, заливают новой смесью жидкостей и т. д. В последней порции бинарной смеси, содержащей наименьшее количество нерастворителя, растворяется наиболее высокомолекулярная фракция. В результате таких последовательных операций получается ряд растворов, из которых растворенный полимер следует высадить.

При *фракционировании осажждением* образец полимолекулярного полимера при постоянной температуре растворяют в жидкости, которая неограниченно растворяет все его фракции. Образуется гомогенный прозрачный раствор, к которому при тщательном перемешивании постепенно добавляют нерастворитель до появления устойчивого помутнения. Появление мути является первым признаком начала расслоения системы, которое наступает через некоторое время. При этом образуются две фазы, разделенные ясно видимой поверхностью раздела. Одна фаза представляет собой наиболее высокомолекулярную фракцию, выпавшую в осадок в результате понижения растворяющей способности среды при добавлении нерастворителя, или, как его называют, осадителя. Эта фаза содержит небольшое количество обеих жидкостей, в которых высокомолекулярная фракция набухает. Вторая жидкая фаза — это раствор смеси остальных фракций полимера.

После разделения слоев ко второму, жидкому слою, добавляют нерастворитель до начала помутнения. Снова образуются две прозрачные фазы, из которых одна представляет собой набухшую более высокомолекулярную фракцию, а другая — раствор всех остальных фракций. При многократном повторении этой операции можно последовательно выделить различные фракции, из которых последняя будет самой низкомолекулярной. В результате получается ряд набухших полимеров, к которым добавляют большое количество того же растворителя.

Таким образом, при использовании обоих методов в конечном итоге получают растворы, содержащие более однородные по молекулярному весу фракции, которые затем выделяют, или высаживают из раствора. Высаживание проводят двумя способами. По первому способу к растворам, содержащим различные фракции, при перемешивании добавляют большое количество нерастворителя, понижая тем самым растворяющую способность среды. Полимер выпадет в осадок, который отдают от жидкости, несколько раз промывают нерастворителем и тщательно высушивают. По второму способу растворы полимерных фракций при энергичном перемешивании тонкой струей выливают в большой избыток нерастворителя. Осаждение происходит в струе; при этом образуются очень

тонкие нити полимера, которые после отделения от жидкости и многократного промывания свежими порциями нерастворителя также высушивают. Последний способ более эффективен, так как тонкие нити значительно легко просушить.

Каждый метод фракционирования имеет свои преимущества и недостатки. Одним из недостатков метода фракционирования осаждением является вероятность механического захвата полимеров другого молекулярного веса при осаждении данной фракции. Метод растворения лишен этого недостатка. Однако он значительно продолжительнее, так как основная масса полимера находится не в растворителе и диффузия макромолекул происходит очень медленно.

Современная теория фракционирования показывает, что эффективность его возрастает с уменьшением концентрации раствора, взятого для осаждения. Поэтому процесс обычно проводят из растворов концентрации порядка 1% и ниже. Однако для получения большого количества каждой фракции требуются огромные количества растворителя и осадителей. Если нужно получить много узких фракций в небольших количествах, то фракционируют из разбавленных растворов. Когда требуется получить большое количество одной фракции, проводят сначала грубое фракционирование из более концентрированных растворов, затем одну из фракций подвергают повторному фракционированию (рефракционированию) из разбавленного раствора.

Поскольку критическая температура смешения зависит от молекулярного веса полимера (стр. 327), принципиально последовательное понижение температуры раствора полимера в чистом растворителе или в смеси растворителя с осадителем эквивалентно увеличению концентрации осадителя. Однако метод фракционирования охлаждением не получил широкого распространения, так как многие полимеры не могут быть до конца разделены только путем изменения температуры. Кроме того, при высоких температурах уменьшается стабильность полимеров, осложняется техническое оформление процесса. Этот метод применяется при фракционировании некоторых полимеров, например полиэтилена и полипропилена.

Кроме описанных методов, для разделения полимеров на фракции применяют метод молекулярной хроматографии^{2, 14}.

К аналитическим методам фракционирования относятся ультрацентрифугирование (стр. 470) и турбидиметрическое титрование. Турбидиметрический метод заключается в титровании раствора гетерогенного полимера осадителем в специальном приборе, называемом турбидиметром, и регистрации мутности системы. Раствор и осадитель должны находиться при одинаковой температуре. Увеличение мутности по мере прибавления осадителя может быть описано турбидиметрической кривой (рис. 143). Такие кривые очень

удобны для качественной оценки ширины молекулярно-вещного распределения полимера, т. е. его полимолекулярности. Крутой подъем кривой характерен для полимера с узким молекулярно-вещным распределением. Пологие кривые свидетельствуют об очень большой полимолекулярности образца. На основании полученных данных можно вычислить массу осажденного полимера и его молекулярный вес и построить кривую молекулярно-вещного

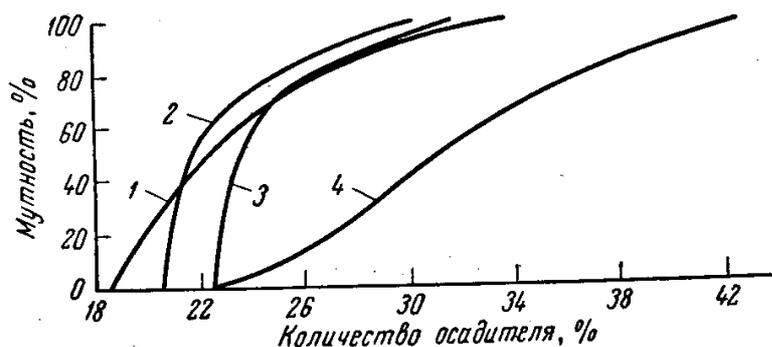


Рис. 143. Кривые турбидиметрического титрования полистирола А и В и их фракций:

1 — полистирол А, $[\eta]=2,18$; 2 — фракция полистирола В, $[\eta]=1,99$; 3 — фракция полистирола В, $[\eta]=1,27$; 4 — полистирол В, $[\eta]=0,64$.

распределения (стр. 478). Однако количественные результаты, полученные таким способом, ненадежны, и этот метод служит главным образом для качественного исследования полимолекулярности полимеров.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

В растворах между компонентами могут проявляться все виды взаимодействий, т. е. могут образовываться как химические, так и нехимические соединения. Вновь образованные химические соединения в растворе можно обнаружить по характеру кривых изменения свойств раствора в зависимости от состава. Так, Н. С. Курнаковым и его школой¹⁵ было показано, что при отсутствии химических соединений все свойства раствора в зависимости от состава изменяются непрерывно. При образовании химического соединения на кривой свойство — состав наблюдается разрыв сплошности и появляются так называемые *сингулярные* точки. Такие точки обнаружены для ряда систем на кривых вязкость — состав и теплота смешения — состав. Для большинства жидких растворов появления сингулярных точек на кривых свойство — состав не наблюдается, что указывает на отсутствие в них определенных химических соединений. В этом случае в растворе между компонентами действуют обычные межмолекулярные силы типа вандерваальсовых сил или водородных связей (стр. 167).

Взаимодействие разнородных молекул в растворе получило название *сольватации*, а образующиеся молекулярные соединения разнородных молекул были названы *сольватами*. Взаимодействие между однородными молекулами называется *ассоциацией* и приводит к образованию *ассоциатов*.

К образованию сольватов или ассоциатов способны вещества, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. В молекулах таких жидкостей имеются сильнополярные группы или группы, образующие водородные связи. Эти жидкости в изолированном состоянии склонны к ассоциации. В растворах образование сольватов или ассоциатов зависит от строения молекул обоих компонентов. Одна и та же жидкость А в жидкости В ассоциируется, а в жидкости С может образовывать сольваты. Это зависит от соотношения полярностей жидкостей. Сильнополярная жидкость А в неполярных жидкостях склонна к ассоциации, так как молекулы А взаимодействуют друг с другом. При смешении полярных жидкостей близких по полярности обычно наблюдается сольватация.

Сольватироваться могут не только молекулы, но и ионы. Так, при исследовании ионных водных растворов было установлено, что ион притягивает к себе большое число молекул воды, образующих вокруг него прочно связанную с ним гидратную оболочку.

Таким образом, сольватация является результатом сильных взаимодействий между молекулами или между ионами и молекулами, поэтому она всегда сопровождается изменением внутренней энергии системы. Сольватация — это результат энергетического взаимодействия между компонентами.

Результаты многих работ свидетельствуют о том, что молекулы или ионы растворенного вещества могут связывать лишь определенное число молекул растворителя, в то время как остальной растворитель энергетически не взаимодействует с растворенным веществом.

Сильные межмолекулярные взаимодействия вызывают взаимную ориентацию молекул, следовательно, сольватация и ассоциация создают в растворах преимущественные расположения молекул, т. е. упорядоченность, которая нарушается тепловым движением молекул. Структура раствора зависит от соотношения энергии взаимодействия и энергии теплового движения.

Если энергия взаимодействия компонентов мала, а тепловое движение достаточно интенсивно, оно нарушает любой порядок в растворе. Поэтому сольваты и ассоциаты — это временно существующие статистические образования, разрушающиеся тепловым движением молекул.

Средний период жизни ассоциата или сольвата зависит от времени релаксации τ (стр. 167). Чем больше время релаксации, тем дольше период жизни ассоциата или сольвата. Для низкомолекулярных веществ $\tau \approx 10^{-10}$ сек, следовательно, в растворах низкомолекулярных веществ происходит непрерывное разрушение и образование ассоциатов.

При повышении температуры увеличивается кинетическая энергия молекул и уменьшается время релаксации. Поскольку тепловое движение становится более интенсивным, средний размер ассоциатов и сольватов уменьшается.

Возможность взаимного смешения компонентов зависит от энергии взаимодействия, формы и размеров молекул смешиваемых компонентов и теплового движения. Если бы силы взаимодействия отсутствовали, то все компоненты смешивались бы неограниченно благодаря тепловому движению, подобно идеальным газам. Взаимодействие между компонентами может способствовать или препятствовать смешению. Так, если силы взаимодействия между молекулами обоих компонентов различаются между собой (сильнополярные и неполярные соединения), то истинного раствора не образуется. Когда силы взаимодействия между однородными молекулами больше, чем между разнородными, растворы склонны к ассоциации. По мере повышения температуры ассоциаты разрушаются и растворимость улучшается. Когда силы взаимодействия между

разнородными молекулами больше, чем между однородными, образуются сольваты, разрушающиеся при нагревании, т. е. с повышением температуры растворимость ухудшается и может наступить расслоение системы (стр. 327). Эти основные положения теории растворов в равной мере справедливы для растворов полимеров, но в последних возникают особенности, связанные с различием в размерах молекул смешиваемых компонентов.

Сольватация в растворах полимеров¹⁶⁻²²

Как и в любом истинном растворе, в растворах полимеров наблюдается сольватация и ассоциация. Сольватация обусловлена взаимодействием макромолекул полимера с молекулами растворителя, приводящим к относительно прочному их соединению.

Поскольку образование сольватов сопровождается изменением внутренней энергии, методы определения количества молекул низкомолекулярной жидкости, удерживаемых молекулами полимеров (так называемый связанный растворитель), должны быть основаны на измерении физических величин, непосредственно зависящих от энергии взаимодействия между молекулами. Такими величинами является теплота набухания, диэлектрическая проницаемость раствора, его сжимаемость.

Исследования, в которых измерялись эти величины для растворов полимеров, свидетельствуют о том, что 1 г полимера способен прочно связать очень небольшое количество растворителя, порядка 0,5 г и даже меньше. Расчет показывает, что одна полярная группа макромолекулы притягивает к себе 1—2 полярные группы растворителя. Весь остальной растворитель энергетически с полимером не взаимодействует. Таким образом, наблюдается полная аналогия с растворами низкомолекулярных веществ²³.

Большую часть растворителя из растворов полимеров сравнительно легко удалить испарением, но меньшую часть, прочно удерживаемую в сольватном слое (остаточный растворитель), удалить чрезвычайно трудно даже при испарении в высоком вакууме. В связи с этим для полного удаления растворителя из полимера часто вытесняют жидкостью, которая с ним хорошо смешивается, но имеет меньшее сродство к данному полимеру. Например, сушку целлюлозы осуществляют, последовательно вытесняя воду метанолом, метанол — инертной по отношению к целлюлозе жидкостью (пентаном), которую потом испаряют.

Ассоциация и процессы структурообразования в растворах полимеров

В любом истинном растворе, если он не бесконечно разбавлен, в результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом наблюдаются флуктуации концентрации, т. е. отклонения концентрации от среднего значения. Эти флуктуации

концентрации при определенных условиях могут увеличиваться и быть причиной возникновения временно существующих и непрерывно разрушающихся тепловым движением образований — ассоциатов. Естественно было предположить, что в истинных растворах полимеров также должна происходить ассоциация макромолекул. Изолированные макромолекулы, очевидно, присутствуют только в бесконечно разбавленных растворах; в зависимости от гибкости цепи они сворачиваются в более или менее вытянутые клубки. Существование таких клубков в бесконечно разбавленных растворах полимеров доказано экспериментально (глава XVIII). При увеличении концентрации раствора (даже при большом разбавлении) начинается взаимодействие между макромолекулами, т. е. образуются ассоциаты. Существование ассоциатов в растворах полимеров в плохих растворителях доказано при определении молекулярных весов. Так, например, при определении молекулярных весов ряда полимеров методами осмометрии²⁴, ультрацентрифугирования²⁵, светорассеяния^{26–28} было обнаружено, что значения молекулярного веса одного и того же образца в растворах разных растворителей могут различаться в 7—25 раз. Особенно чувствителен к образованию ассоциатов метод рассеяния света, при помощи которого были обнаружены ассоциаты в разбавленных растворах поливинилхлорида, метилцеллюлозы и др.

Возникает вопрос, каковы размеры и форма этих ассоциатов и конформация цепей при ассоциации.

Вначале предполагали, что макромолекулы взаимодействуют друг с другом, оставаясь неизменяемыми клубками²⁹. Однако большая часть экспериментальных данных опровергает эту точку зрения и свидетельствует о том, что по мере увеличения концентрации молекулярные клубки разворачиваются^{30–32} и между собой взаимодействуют вытянутые макромолекулы. При этом образуются ассоциаты или структуры.

На протяжении всей истории развития науки о полимерах представления о структуре растворов были тесно связаны с представлениями о структуре самих полимеров. Так, мицеллярной теории строения полимеров соответствовала мицеллярная теория их растворов, которая рассматривала последние как коллоидные системы. Эта концепция не способствовала развитию науки, а задерживала его. На смену таким представлениям пришли представления о перепутанных цепях в самих полимерах и о «перепутывании», «переплетениях», «зацеплениях» макромолекул в концентрированных растворах³³. По аналогии с сетками в полимерах появились представления о «флюктуационных сетках» в концентрированных растворах³⁴. Эти сетки образованы временными контактами, которые разрушаются под действием теплового движения и внешних сил и восстанавливаются вследствие межмолеку-

лярного взаимодействия. Предполагается, что изменение конформаций цепей происходит быстрее, чем разрыв и восстановление контактов. Когда одни контакты прекращают свое существование, возникают другие.

В соответствии с современными представлениями о структуре полимеров естественно было предположить наличие в растворах упорядоченных структур. Такое предположение тем более обоснованно, что иначе невозможно представить себе быстрого образования кристаллов и сферолитов из растворов.

Методом непосредственного изучения структурообразования в растворах полимеров может служить электронная микроскопия. Однако при использовании этого метода для изучения растворов возникает ряд трудностей, связанных с приготовлением объектов. Одним из распространенных способов приготовления объектов для электронной микроскопии является испарение растворителя. Но при этом макромолекулы и их агрегаты сближаются друг с другом и картина, наблюдаемая после испарения растворителя, не соответствует структуре самого раствора.

В последние годы было предложено несколько путей преодоления этих затруднений, например сублимация растворителя в вакууме из охлажденных до температуры жидкого азота полимерных растворов³⁵⁻³⁶, применение стеклующегося растворителя и применение растворителей с низкой критической температурой, например пропана.

Метод сублимации растворителя, или лиофильной сушки, заключается в том, что водный раствор или суспензия полимера замораживаются, после чего растворитель сублимируется без нагревания. Этот метод, однако, не обеспечивает сохранения взаимного расположения и формы молекул или частиц в растворе или суспензии, так как применение в качестве растворителей кристаллизующихся веществ неизбежно приводит к макрорасслаиванию системы в процессе охлаждения^{35, 36}. Описываемый метод был несколько видоизменен.

Замораживание проводится во время пульверизации; при этом предполагается, что вследствие небольших размеров капель и большой скорости охлаждения кристаллизация не происходит.

Метод стеклующегося растворителя заключается в следующем. В качестве растворителя для исследуемой системы полимер — растворитель берется вещество с температурой стеклования выше комнатной, легко стеклующееся при охлаждении. После полного растворения полимера в таком растворителе при нагревании раствор резко охлаждается до температур ниже температуры стеклования растворителя. При этом получается однородное стекло, в котором заморожена структура исходного раствора полимера. Затем с этого стекла при помощи тонкой иглы делаются хрупкие сколы, поверхность которых исследуется методом реплик (стр. 119).

Этот метод был предложен В. А. Каргиным и сотр.³⁰. В качестве стеклющихся растворителей были использованы канифоль, новолачные феноло-формальдегидные олигомеры и др.

Метод критических температур, разработанный впервые для препарирования биологических суспензий, предусматривает замену одного растворителя другим с более низкой критической температурой. Для препарирования полимерных объектов этот метод усовершенствован В. А. Каргиным и сотр.^{35, 36} Растворителем для исследуемых систем служили соединения с невысокой критической температурой, например, пропан, этилен, аммиак и др. Растворитель конденсируется в капилляре, в который предварительно помещен полимер, и капилляр запаивается. Заполнение капилляра сжиженным растворителем проводят так, чтобы при последующем нагревании выше $T_{кр}$ не происходило заметного увеличения объема системы. Запаиваемый стеклянный капилляр нагревают в специальной печи на 20—25° выше критической температуры. При этом получается раствор полимера в газообразном растворителе. Затем конец капилляра отрезают и происходит «выстреливание» раствора полимера в газообразном растворителе на мишень, которой служит электронно-микроскопическая сетка с предварительно нанесенной подложкой.

Этот метод, однако, тоже не лишен недостатков, так как при температурах выше критической температуры растворителя растворы могут расслаиваться (стр. 328) и структуры могут образоваться вследствие этих процессов.

При использовании первого метода было показано, что в очень разбавленных растворах нитрата целлюлозы, поликарбоната и полистирола (концентрация порядка 10^{-3} — $10^4\%$) присутствуют отдельные молекулы, имеющие шарообразную, глобулярную форму³⁷. При больших концентрациях, по-видимому, молекулярные клубки разворачиваются и на снимках получаются агрегаты, образованные распрямленными молекулами (рис. 144) (см. стр. VIII). Следовательно, при определенных условиях даже в разбавленных растворах полимеров возникают упорядоченные структурные образования³⁶. К сожалению, исследовать этим методом более концентрированные растворы не представляется возможным. Поэтому особое значение приобретают косвенные методы исследования структуры растворов, главными из которых являются изучение их вязкости и светорассеяния. В главах XVII и XVIII будут изложены результаты таких исследований, свидетельствующие о многообразии структурных образований в растворах.

В предельно разбавленных растворах наблюдаются отдельные свернутые в клубки макромолекулы; в области концентраций до объемной доли полимера, равной примерно 0,01—0,05, клубки разворачиваются и образуются ассоциаты фибриллярного типа. При дальнейшем увеличении концентрации эти агрегаты пачечного

характера образуют сетки типа флюктуационных, степень упорядоченности которых с повышением концентрации возрастает. Наконец, при объемной доле полимера несколько большей 0,5 возникают очень упорядоченные образования, сохраняющиеся в самом полимере, который получается из раствора.

Все указанные образования обратимо разрушаются и вновь возникают при изменении концентрации и температуры, т. е. носят флюктуационный характер. Этим они значительно отличаются от коллоидных частиц, существующих в растворе постоянно. Однако вследствие малой подвижности макромолекул и структур время их жизни может быть очень продолжительным.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К РАСТВОРИТЕЛЯМ

При эксплуатации полимерных материалов очень важно, чтобы материал совершенно не взаимодействовал со средой. Очевидно, этого можно достигнуть, если применять сильнополярные полимеры и неполярные среды или неполярные полимеры и полярные среды. Так, по отношению к воде или водяным парам наиболее устойчивы полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, политетрафторэтилен, полистирол, поливинилхлорид, кремнийорганические полимеры. Все указанные полимеры гидрофобны и не набухают в воде.

Наоборот, полимеры, содержащие гидроксильные группы, гидрофильны, неустойчивы к воде.

По отношению к минеральным маслам и бензину, которые состоят в основном из предельных углеводородов, неустойчивы неполярные полимеры. Даже при наличии пространственной сетки они набухают в этих средах. Поэтому натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутадиен, бутадиен-стирольные каучуки нестойки к действию масел и бензина.

Изделия из них нельзя эксплуатировать в маслах или в бензине. Очевидно, для этого следует применять каучуки (и полимеры), содержащие полярные группы. К числу масло- и бензостойких каучуков относятся полихлоропрен и бутадиен-нитрильные каучуки. Устойчивость последних к маслам повышается с увеличением содержания нитрильных групп. Высокой масло- и бензостойкостью обладают поливиниловый спирт и политетрафторэтилен, не растворяющийся и не набухающий ни в одном из известных растворителей.

Кроме водо- и бензостойкости, очень важной характеристикой полимеров является их стойкость к действию различных агрессивных сред, например концентрированных кислот (азотной, серной). В этом отношении наиболее стойки поливинилхлорид, и в особенности политетрафторэтилен.

Однако очень часто высокая стойкость к действию растворителей сочетается у полимеров с плохими показателями других свойств. Например, улучшение масло- и бензостойкости при увеличении количества полярных групп в цепи (групп CN) приводит к ухудшению морозостойкости полимера (глава VIII). Промышленности же требуются полимеры, сочетающие высокие морозо- и маслостойкость. Одним из путей получения полимеров со свойствами, характерными для высокомолекулярных соединений совершенно разных типов, является получение привитых сополимеров (глава II). Так, например, прививая к цепи маслостойкого полимера какой-нибудь морозостойкий полимер, можно сохранить свойства обоих полимеров.

В данной главе были изложены только общие положения относительно процессов растворения и набухания полимеров. Поскольку эти процессы имеют большое практическое значение, необходима более глубокая разработка теории растворов высокомолекулярных соединений. За последние годы в этом направлении достигнуты определенные успехи. В последующих главах эти вопросы будут рассмотрены более подробно.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
2. Р. В. Аллен, Методы исследования полимеров, Издательский центр, 1961.
3. S. P. L. Sorensen, Koll.-Z., 53, 102 (1930); J. Am. Chem. Soc., 47, 457 (1925).
4. J. W. McBain, Fr. Kellog, J. Gen. Physiol., 12, 1 (1928); J. W. McBain, E. Jameson, Trans. Farad. Soc., 26, 768 (1930); J. W. McBain, M. L. Field, J. Chem. Soc., 32, 920, 924 (1933); J. W. McBain, R. D. Jold, M. J. Jold, J. Am. Chem. Soc., 60, 1866 (1938).
5. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, ЖФХ, 9, 156; 10, 607, 793 (1937); 13, 206 (1939). A. Dobry, J. chim. Phys., 35, 387 (1938); 36, 102 (1939).
6. A. Schultz, P. Flory, J. Am. Chem. Soc. (1952).
7. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20 (1960).
8. P. Outer, C. J. Carr, В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830 (1950).
9. G. V. Schulz, H. Bauman, Makromol. Chem., 60, 120 (1963).
10. J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths-London, 1959.
11. J. B. Kinsiger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., P. B2, 879 (1964).
12. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181 (1965).
13. J. N. Brønsted, C. R. Lab, Carlsberg, Ser. Chem., 22, 99 (1938); J. N. Brønsted, Volgværts, Trans. Farad. Soc., 36, 119 (1940).
14. А. И. Шатенштейн и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения полимеров, Изд. «Химия», 1964.
15. В. Я. Аносов, С. А. Погдин, Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947.
16. H. Rodewald, Z. phys. Chem., 24, 208 (1897); 33, 593 (1900).
17. С. М. Липатов, З. А. Преображенская, ЖОХ, 4, 59 (1934); С. М. Липатов, И. Н. Путилова, ЖОХ, 4, 73 (1934); С. М. Липатов, Б. А. Карцовник, Л. В. Бабич, Колл. ж., 10, 349 (1948).
18. В. А. Каргин, С. П. Папков, ЖФХ, 7, 483 (1936); С. Папков, В. А. Каргин, ЖФХ, 9, 631 (1937).

19. А. В. Думанский, Я. Ф. Меженный, Е. Ф. Некряч, Колл. ж., 9, 355 (1947); 10, 103 (1948); 13, 20 (1951); 15, 91 (1953); 17, 168 (1955).
20. Marinesco, Koll.-Z., 58, 285 (1932).
21. А. В. Думанский, О. Д. Куриленко, Колл. ж., 11, 67 (1949).
22. А. Г. Пасынский, ЖФХ, 20, 981 (1946); Колл. ж., 8, 53 (1946).
23. Д. И. Менделеев, Собр. соч., т. IV, ОНТИ, 1937; Основы химии, изд. 10-е, ГНТИ, 1931.
24. H. Morawetz, J. Polymer Sci., 12, 133 (1954); H. Morawetz, R. H. Sobran, J. Polymer Sci., 18, 455 (1955).
25. J. Henstenberg, E. Schuch, Makromol. Chem., 74, 55 (1964).
26. И. Я. Поддубный, Е. Т. Эренбург, Е. П. Чернова-Иванова, Г. Т. Карташова, АН СССР, 148, 384 (1963).
27. S. Newman, W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 60, 648 (1956).
28. W. Kuhn, P. Moser, H. Majer, Helv. Chim. Acta, 44, 770 (1961).
29. R. F. Boyer, R. S. Spenser, J. Polymer Sci., 5, 375 (1950).
30. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, ДАН СССР, 159, 885 (1964).
31. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, ДАН СССР, 141, 387 (1961).
32. С. Я. Френкель, В. Т. Баранов, Н. П. Бельникевич, Ю. Н. Панов, Высокотемп. соед., 6, 1917 (1964).
33. F. Bueche, Physical properties of Polymers, N. Y.—London, 1962, p. 65.
34. A. S. Lodge, Kolloid-Z., 171, 46 (1960).
35. С. Х. Факиров, Диссертация, МГУ, 1966.
36. Fakirov S., Kargin V. A., Bakeev N. F., Paper to Intern. Symp. on Macromol. Chem., Prague, 1965, p. 119.
37. Ch. Ruscher, Paper to Intern. Symp. on Macromol. Chem., Prague, 1965, p. 359.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Раствор, как и любая система, характеризуется термодинамическими параметрами: объемом V , внутренней энергией U , энтропией S , изобарно-изотермическим потенциалом G (величину G часто называют свободной энергией при постоянном давлении, или свободной энергией Гиббса), энтальпией H и т. д.

Однако обычно пользуются разностью этих величин в двух каких-нибудь состояниях системы: $\Delta G = G_2 - G_1$; $\Delta H = H_2 - H_1$ и т. д.

Для процессов растворения принято определять разность между термодинамическими функциями раствора и этими же функциями компонентов до растворения:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{раств}} - \Sigma G_{\text{комп}} && \text{свободная энергия смешения} \\ \Delta H &= H_{\text{раств}} - \Sigma H_{\text{комп}} && \text{энтальпия смешения} \\ \Delta S &= S_{\text{раств}} - \Sigma S_{\text{комп}} && \text{энтропия смешения} \end{aligned} \quad (1)$$

Если термодинамическая величина, характеризующая состояние раствора, равна сумме термодинамических величин для его компонентов, то она является аддитивной, например:

$$Z_{\text{раств}} = N_1 Z_1^0 + N_2 Z_2^0 + N_3 Z_3^0 + \dots \quad (2)$$

где Z_1^0, Z_2^0, Z_3^0 — значения мольных термодинамических функций чистых компонентов;

N_1, N_2, N_3 — их мольные доли в растворе.

В реальных растворах свойства неаддитивны:

$$V_{\text{раств}} \neq \Sigma V_{\text{комп}}; \quad H_{\text{раств}} \neq \Sigma H_{\text{комп}} \quad \text{и т. д.}$$

Следовательно, объем, энтальпия, энтропия и т. д. компонентов в растворе отличаются от значений этих же величин до растворения. В связи с этим для характеристики термодинамического поведения компонентов в растворе было введено понятие о парциальных мольных (удельных) величинах.

**ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ (УДЕЛЬНЫЕ) ВЕЛИЧИНЫ.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН**

Одной из важнейших величин, характеризующих поведение каждого компонента в растворе, является химический потенциал компонента μ_i . Согласно Гиббсу¹, химический потенциал равен приращению внутренней энергии раствора при добавлении к нему бесконечно малого количества молей компонента i ,

отнесенному к этому количеству вещества при постоянных объеме, энтропии и количествах каждого из остальных компонентов.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} \quad (J \neq i) \quad (3)$$

Можно показать, что при сохранении других параметров постоянными химический потенциал равен производным термодинамических потенциалов G , H или F по n_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} \quad (4)$$

Таким образом, химические потенциалы при различных постоянных параметрах определяются приращением разных термодинамических потенциалов.

Льюисом² был предложен способ вычисления приращения всех термодинамических потенциалов при постоянных давлении и температуре. При $P, T = \text{const}$ добавление бесконечно малого количества компонента i к раствору вызывает изменение его энтальпии, энтропии, изобарно-изотермического потенциала. Эти бесконечно малые приращения, отнесенные к 1 моль добавленного компонента, т. е. поделенные на величину dn_i , называются парциальными мольными энтальпией \bar{H}_i , энтропией \bar{S}_i , изобарно-изотермическим потенциалом \bar{G}_i :

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}; \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}; \quad \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (4a)$$

При этом объем раствора изменяется на величину dV . Производная $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \bar{V}_i$ является парциальным мольным объемом компонента i в растворе.

Из сравнения уравнений (4) и (4a) следует, что парциальный мольный изобарно-изотермический потенциал совпадает с химическим потенциалом:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (J \neq i) \quad (5)$$

Если буквой Z обозначить любую экстенсивную функцию состояния* (G, F, H, U, V и др.), то парциальная мольная величина может быть записана в общем виде:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (J \neq i) \quad (6)$$

При рассмотрении процессов растворения представляет интерес разность между парциальными мольными термодинамическими величинами компонентов в растворе ($\bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i$ и др.) и значением мольных термодинамических функций этих же компонентов до растворения (V_i^0, S_i^0, H_i^0 и др.):

$$\begin{aligned} \bar{V}_i - V_i^0 &= \Delta \bar{V}_i & \bar{H}_i - H_i^0 &= \Delta \bar{H}_i & S_i - S_i^0 &= \Delta S_i \\ \bar{G}_i - G_i^0 &= \Delta \bar{G}_i & &= \Delta \mu_i & & \end{aligned}$$

* Экстенсивной термодинамической функцией называется функция, зависящая от массы компонентов или системы.

Для парциальных мольных величин справедливы все известные термодинамические соотношения, например:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (7)$$

$$\Delta\mu_i \equiv \Delta\bar{G}_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (8)$$

Парциальные мольные величины связаны между собой соотношением:

$$Z = \bar{Z}_1 n_1 + \bar{Z}_2 n_2 + \bar{Z}_3 n_3 + \dots \quad (9)$$

где Z — любая экстенсивная термодинамическая функция системы; $\bar{Z}_1, \bar{Z}_2, \bar{Z}_3$ и т. д. — соответствующие ей парциальные мольные величины; n_1, n_2, n_3 и т. д. — числа молей компонентов.

Для 1 моль раствора число молей входящих в него компонентов равно их мольным долям; тогда уравнение (9) можно записать в следующей форме:

$$Z = \bar{Z}_1 N_1 + \bar{Z}_2 N_2 + \bar{Z}_3 N_3 + \dots \quad (10)$$

Для 1 моль бинарного раствора:

$$\begin{aligned} V &= \bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2; & S &= \bar{S}_1 N_1 + \bar{S}_2 N_2 \\ H &= \bar{H}_1 N_1 + \bar{H}_2 N_2; & G &= \bar{G}_1 N_1 + \bar{G}_2 N_2 \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (11) справедливо и для разностей термодинамических функций:

$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta\bar{V}_1 N_1 + \Delta\bar{V}_2 N_2; & \Delta S &= \Delta\bar{S}_1 N_1 + \Delta\bar{S}_2 N_2 \\ \Delta H &= \Delta\bar{H}_1 N_1 + \Delta\bar{H}_2 N_2; & \Delta G &= \Delta\bar{G}_1 N_1 + \Delta\bar{G}_2 N_2 \end{aligned} \quad (12)$$

По разности парциальных мольных величин компонентов и составу раствора можно вычислить по уравнению (12) общую разность экстенсивной функции. Изменение парциальных мольных величин выражается уравнением:

$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 + N_3 d\bar{Z}_3 + \dots = 0 \quad (13)$$

Для бинарного раствора

$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad (14)$$

Разделив уравнение (14) на dN_1 , получаем:

$$N_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dN_1} + N_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dN_1} = 0 \quad (15)$$

отсюда

$$N_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dN_1} = -N_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dN_1} \quad (16)$$

Поскольку в бинарном растворе $N_1 + N_2 = 1$ или $dN_1 = -dN_2$, уравнение (16) может быть записано следующим образом:

$$N_1 \frac{d\bar{Z}_1}{dN_1} = N_2 \frac{d\bar{Z}_2}{dN_2} \quad (17)$$

В таком виде это уравнение часто называют уравнением Гиббса — Дюгема. Оно справедливо и для величин $\Delta\bar{Z}_1$:

$$N_1 \frac{d(\Delta\bar{Z}_1)}{dN_1} = N_2 \frac{d(\Delta\bar{Z}_2)}{dN_2} \quad (18)$$

Зная изменение парциальной мольной величины одного компонента в зависимости от состава, по уравнениям (17) и (18) можно рассчитать изменение парциальной мольной величины другого компонента в зависимости от состава. Для этого следует проинтегрировать уравнение (18) в определенных пределах:

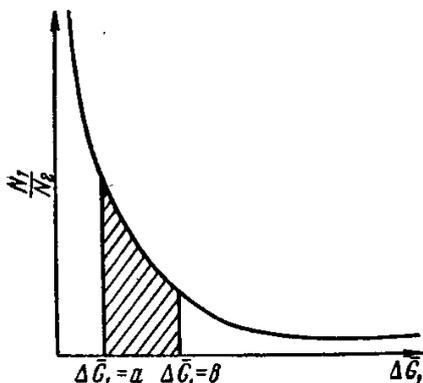


Рис. 145. Изменение химического потенциала компонента в зависимости от состава раствора.

$$N_2 d(\Delta \bar{Z}_2) = -N_1 d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (19)$$

или

$$\int d(\Delta \bar{Z}_2) = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (20)$$

$$\Delta \bar{Z}_2 = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (21)$$

где a и b — значения $\Delta \bar{Z}_1$, соответствующие двум определенным концентрациям раствора, т. е. двум значениям отношения $\frac{N_1}{N_2}$.

Для интегрирования строят кривую зависимости величины $\Delta \bar{Z}_1$ от $\frac{N_1}{N_2}$, например кривую $\Delta \bar{G}_1 - \frac{N_1}{N_2}$ (рис. 145). Площадь, заключенная между кривой, двумя ординатами, соответствующими точкам a и b и осью абсцисс, равна величине интеграла правой части уравнения (21).

Если молекулярный вес компонентов точно неизвестен и поэтому нельзя рассчитать их мольные доли, то удобнее пользоваться не мольными, а удельными парциальными величинами, т. е. величинами, отнесенными не к 1 моль, а к 1 г компонента.

Удельная парциальная величина равна мольной, деленной на молекулярный вес компонента:

$$\bar{z}_{i,уд} = \frac{z_{i,мол}}{M_i} \quad (22)$$

Для удельных парциальных величин справедливы все приведенные выше термодинамические соотношения.

Существуют два графических метода определения парциальных величин.

Первый метод, называемый *методом касательных*, состоит в построении графика зависимости какой-либо термодинамической величины ($Z_{общ}$), например объема раствора V , от числа молей одного из его компонентов (рис. 146).

Очевидно, производная $\frac{\partial V}{\partial n_2}$, определенная для любой точки кривой, равна парциальному мольному объему V_2 этого компонента в растворе данной концентрации.

Недостаток этого метода состоит в том, что он дает возможность вычислять парциальные величины только одного компонента.

Второй метод, называемый *методом пересечения отрезков*, заключается в том, что на оси ординат откладывается значение какой-нибудь термодинами-

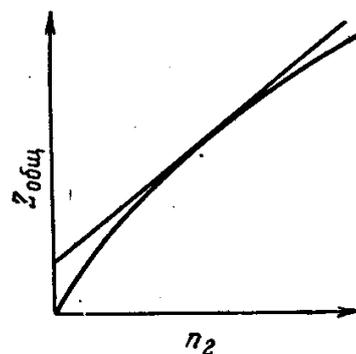


Рис. 146. Определение парциальных мольных или удельных термодинамических величин (метод касательных).

ческой величины раствора ($Z_{общ}$) или ее изменение ($\Delta Z_{общ}$), отнесенные к 1 моль раствора (например, $\frac{V_{общ}}{n_1 + n_2}$ или интегральная теплота растворения $\frac{\Delta H_{общ}}{n_1 + n_2}$). На оси абсцисс откладывается состав раствора, выраженный в мольных долях (рис. 147). Если через какую-либо точку полученной кривой провести к ней касательную, то она отсекает на оси ординат отрезки, численно равные парциальным мольным величинам (\bar{V}_1 и \bar{V}_2 или $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$). Если по оси ординат откладывать общие термодинамические свойства, отнесенные к 1 г раствора ($\frac{V_{общ}}{g_1 + g_2}$), а на оси абсцисс — состав, выраженный в весовых долях, то касательные отсекают на оси ординат отрезки, численно равные парциальным удельным величинам.

Парциальные мольные величины зависят от состава раствора. Эта зависимость [см. уравнение (17)] может быть записана в следующей форме:

$$\frac{\partial \bar{Z}_1 / \partial N_1}{\partial \bar{Z}_2 / \partial N_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad (23)$$

Допустим, что раствор бесконечно разбавлен относительно второго компонента ($N_2 \rightarrow 0$; $N_1 \rightarrow 1$). Тогда $\frac{N_2}{N_1} \rightarrow 0$ и, следовательно

$$\frac{\partial \bar{Z}_1 / \partial N_1}{\partial \bar{Z}_2 / \partial N_2} \rightarrow 0 \quad (24)$$

Уравнение (24) имеет два решения:

$$\begin{aligned} 1) \lim_{N_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} = 0 & \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2} \neq 0 \\ 2) \lim_{N_1 \rightarrow 1} \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} \neq 0 & \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2} = \infty \end{aligned} \quad (25)$$

Согласно первому решению, с составом изменяются парциальные энтальпии и объемы компонентов; согласно второму решению, — парциальные энтропии и изобарно-изотермические потенциалы.

Первое решение означает, что при $N_1=1$ ($N_2=0$) абсцисса является касательной к кривой $\Delta \bar{H}_1=f(N_1)$ или $\bar{\Delta V}_1=f(N_1)$, а тангенс угла наклона этих кривых к оси абсцисс при $N_2=1$ ($N_1=0$) равен конечной величине. При $N_2=1$ ($N_1=0$) абсцисса является касательной к кривой $\Delta \bar{H}_2=f(N_1)$ или $\bar{\Delta V}_2=f(N_1)$, а тангенс угла наклона этих кривых к оси абсцисс при $N_1=1$ ($N_2=0$) равен конечной величине (рис. 148, а).

Второе решение означает, что при $N_1=1$ ($N_2=0$) тангенс угла наклона касательной к кривой $\Delta \bar{G}_1=f(N_1)$ равен конечной величине, а кривая $\Delta \bar{G}_2=f(N_2)$ в пределе стремится к минус бесконечности. При $N_2=1$ ($N_1=0$) конечную величину имеет тангенс угла наклона кривой $\Delta \bar{G}_2=f(N_1)$, и к минус бесконечности стремится кривая $\Delta \bar{G}_1=f(N_1)$ (рис. 148, б). Из уравнения $\Delta \bar{G}_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$ сле-

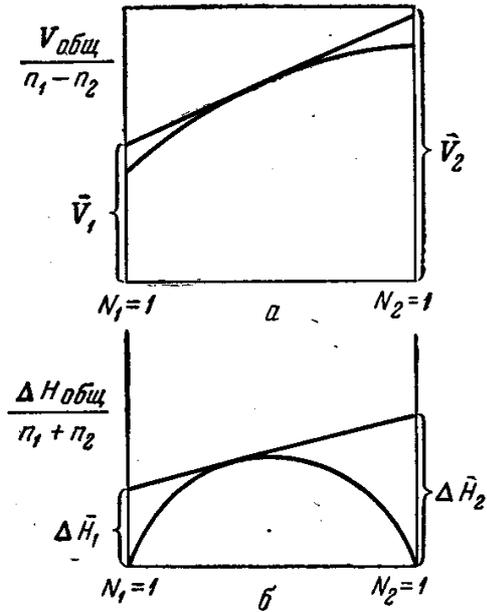


Рис. 147. Определение парциальных мольных термодинамических величин (метод пересечения отрезков):
а — парциальные мольные объемы; б — парциальные мольные энтальпии.

дует, что величины $\Delta\bar{G}_i$ изменяются в зависимости от состава. При $N_i=1$ отношение $\frac{p_i}{p_i^0} = 1$, следовательно, $\Delta\bar{G}_i=0$. Если $N_i=0$, то $p_i=0$; следовательно, $\Delta\bar{G}_i = -\infty$.

При $N_i=1$ величина $\Delta\bar{S}_i = -R \ln N_i = 0$; при $N_i=0$ величина $\Delta\bar{S}_i = +\infty$.

Таким образом, величина $\Delta\bar{G}_i$ изменяется с составом раствора от нуля до минус бесконечности, а $\Delta\bar{S}_i$ от нуля до плюс бесконечности.

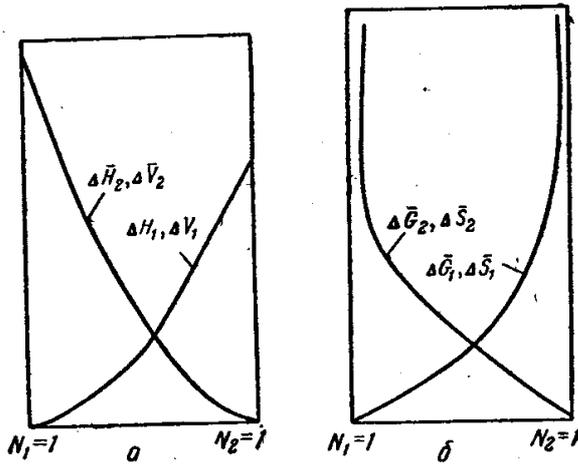


Рис. 148. Изменения парциальных мольных величин в зависимости от состава: а — изменение $\Delta\bar{H}_i$ и $\Delta\bar{V}_i$; б — изменение $\Delta\bar{G}_i$ и $\Delta\bar{S}_i$.

ИДЕАЛЬНЫЕ И НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Идеальными называются растворы, образование которых сопровождается нулевым тепловым эффектом $\Delta\bar{H}_i=0$, $\Delta H=0$ и идеальной энтропией смешения* $\Delta\bar{S}_i \equiv \Delta S_{ид} = -R \ln N_i$. Следовательно, в согласии с уравнением (8) изменение химического потенциала i -го компонента, находящегося в идеальном растворе, равно:

$$\Delta\mu_i = -T \Delta\bar{S}_{i,ид} = RT \ln N_i \quad (26)$$

т. е. определяется только мольной долей данного компонента в растворе.

Для реального раствора:

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (27)$$

где p_i и p_i^0 — парциальное давление пара i -го компонента над раствором и над чистым компонентом.

Заменяя отношение давлений паров отношением летучестей**, можно написать:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (28)$$

где f_i и f_i^0 — летучести компонента над раствором и над чистым компонентом. Сопоставляя уравнения (26) и (27), получаем:

$$\frac{p_i}{p_i^0} = N_i \quad (29)$$

* Подробнее об идеальной энтропии смешения см. стр. 365.

** Летучестью называется функция давления, температуры и концентрации, которой пользуются вместо парциальных давлений при решении термодинамических уравнений для реальных газов.

Выражение (29) было получено эмпирически Раулем и называется законом Рауля³. Следовательно, в идеальных растворах соблюдается закон Рауля во всей области составов, что графически выражается прямой линией (рис. 149).

Идеальные растворы обычно образуются при смешении веществ, сходных по своему химическому строению и размерам молекул. В этом случае энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул близки и энтропия смешения равна идеальной. При образовании идеальных растворов изменения объема не происходит ($\Delta V = 0$, т. е. $\bar{V}_i = V_i^0$).

Из изложенного следует, что при образовании идеального раствора энтальпия и объем раствора складываются аддитивно из энтальпий и объемов отдельных компонентов ($\Delta \bar{H}_i = 0$ и $\Delta \bar{V}_i = 0$). Что касается энтропии и изобарно-изотермического потенциала, то даже в идеальном растворе их изменения не аддитивны:

$$G_{\text{раств}} \neq \Sigma G_{\text{комп}} \quad S_{\text{раств}} \neq \Sigma S_{\text{комп}}$$

$$\Delta \bar{G}_i \equiv \Delta \mu_i = RT \ln N_i \quad \Delta \bar{S}_i = -R \ln N_i$$

Большинство реальных растворов не подчиняется уравнениям (26) и (29). Такие растворы называются *неидеальными*, или *реальными*. В них также по мере увеличения концентрации растворенного компонента парциальное давление пара над раствором понижается; однако при этом наблюдаются как положительные ($\frac{p_1}{p_1^0} > N_1$), так и отрицательные ($\frac{p_1}{p_1^0} < N_1$) отклонения от идеальности (см. рис. 149).

Отрицательные отклонения от идеальности свидетельствуют об уменьшении числа молекул данного компонента в парообразной фазе, т. е. о хорошем взаимодействии компонентов в растворе. Положительные отклонения от идеальности являются следствием плохого взаимодействия между компонентами, в результате чего их молекулы стремятся перейти в парообразную фазу в большем количестве, что приводит к возрастанию парциального давления пара p_i .

Как следует из уравнения (26), отклонения от идеальности в растворах обуславливаются несоблюдением следующих условий:

$$\Delta H \neq 0 \quad \text{и} \quad \Delta \bar{H}_i \neq 0$$

$$\Delta S_{\text{см}} \neq \Delta S_{\text{см. ид.}} \quad (30)$$

Для оценки степени отклонения от идеальности пользуются обычно двумя методами.

Первый метод, предложенный Скотчардом, состоит в вычислении так называемого *избытка изменения термодинамической функции* — разности между изменением этой функции при образовании данного реального раствора и изменением ее при образовании идеальной смеси⁴.

Если изменения изобарно-изотермического потенциала, энтальпии и энтропии, сопровождающие образование реального раствора, обозначить через G^M , H^M и S^M ($G^M = \Delta G$; $H^M = \Delta H$; $S^M = \Delta S$), а изменение этих же функций при

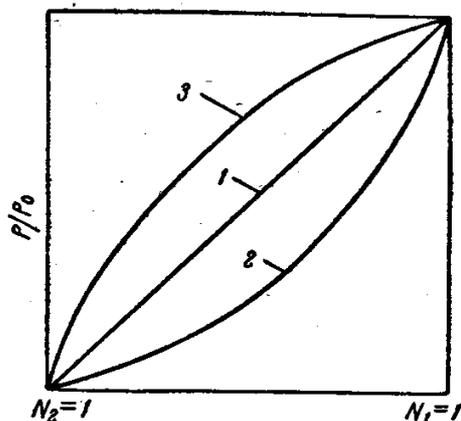


Рис. 149. Зависимость давления пара от состава раствора:

1 — идеальный раствор $\frac{p_1}{p_1^0} = N_1$;
 2 — отрицательные отклонения от идеальности $\frac{p_1}{p_1^0} < N_1$;
 3 — положительные отклонения от идеальности $\frac{p_1}{p_1^0} > N_1$.

образовании идеального раствора — через G^i , H^i и S^i , то избыток функции можно записать как разность:

$$G^E = G^M - G^i \quad (31)$$

$$S^E = S^M - S^i \quad (32)$$

Так как при образовании идеального раствора $H^i = \Delta H = 0$, то

$$H^E = H^M \quad (33)$$

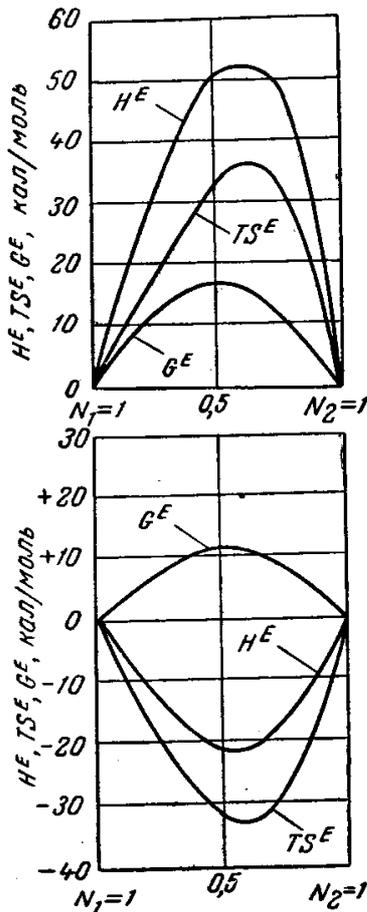


Рис. 150. Изменение избытка термодинамической функции в зависимости от состава⁴.

от значения концентрации данного компонента в растворе является мерой отклонения от идеальности.

При смешении жидкостей возможен положительный или отрицательный избыток термодинамической функции, например положительный или отрицательный избыток энтальпии, что соответствует эндо- и экзотермическому растворению. Избыток энтропии также может быть положительным и отрицательным.

На рис. 150 изображены экспериментальные кривые зависимости избытка термодинамической функции от состава для смесей алифатических и алициклических углеводородов. Из верхнего рисунка следует, что наблюдается положительный избыток всех термодинамических функций. На нижнем графике видно, что положительному избытку изобарно-изотермического потенциала может соответствовать отрицательный избыток энтропии и энтальпии.

Второй метод оценки отклонения растворов от идеальности, предложенный Льюисом², состоит в том, что во все термодинамические уравнения, не являющиеся справедливыми для реальных растворов, вместо мольной доли подставляется некоторая функция, названная *активностью*. Так, вместо уравнений (26) и (29) можно записать уравнения:

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i \quad (34)$$

$$\frac{p_i}{p_i^0} = a_i \quad (35)$$

Пользуясь любым из этих уравнений, по известным величинам $\frac{p_i}{p_i^0}$ или $\Delta\mu_i$ можно рассчитать величину активности. Степень отклонения этой величины

данного компонента в растворе является мерой отклонения от идеальности.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ

В состоянии равновесия над жидким раствором всегда находятся пары его компонентов.

Высокомолекулярное соединение практически не может быть переведено в парообразное состояние, следовательно, парциальное давление его пара над раствором $p_2 \approx 0$. Поэтому обычно измеряе-

мое над раствором полимеров давление пара является, по существу, давлением пара низкомолекулярного компонента, которое всегда меньше давления пара над чистым растворителем. Чем больше концентрация полимера, тем меньше величина p_1 и тем больше она отличается от давления пара над чистым низкомолекулярным компонентом p_1^0 . Наиболее, существенное различие между p_1 и p_1^0 наблюдается при высоких концентрациях полимера в растворе. В разбавленных растворах (ω_2 мало) различие между

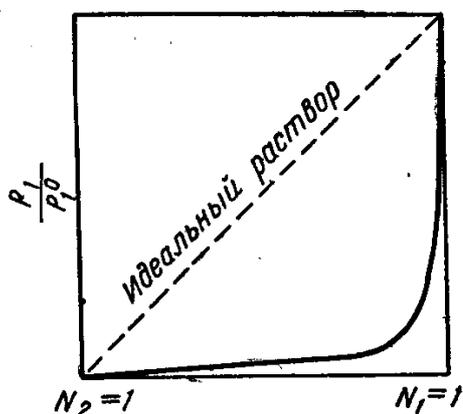


Рис. 151. Зависимость давления пара над раствором полимера от мольной доли компонентов.

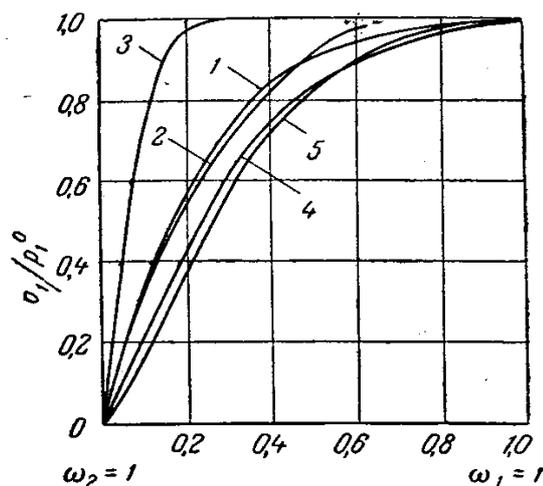


Рис. 152. Зависимость давления пара над раствором полистирола от весовой доли компонентов:

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — ацетон; 4 — хлороформ; 5 — четыреххлористый углерод.

этимися величинами так незначительно, что для измерения p_1 требуется применение очень точных и чувствительных методов.

Измерение давления пара проводят либо над предварительно приготовленными растворами, либо над растворами, которые образуются в процессе поглощения полимером паров растворителя^{5, 6}.

Для растворов полимеров характерны резко отрицательные отклонения от идеальности, что хорошо видно из рис. 151, на котором представлена зависимость относительного давления пара над раствором от мольной доли полимера в растворе. На рис. 152 приведены типичные кривые зависимости относительного давления пара над раствором полимера от состава, выраженного в весовых или объемных долях.

Поскольку для термодинамически устойчивого раствора $p_i < p_i^0$, согласно уравнению (27), величина $\Delta\mu_i < 0$, т. е. химический потенциал каждого компонента в растворе меньше, чем чистого компонента:

$$\mu_i < \mu_i^0 \quad (36)$$

Таким образом, процесс растворения протекает самопроизвольно. По мере перехода компонента i в фазу с меньшим химическим потенциалом, его величина в этой фазе увеличивается, следовательно

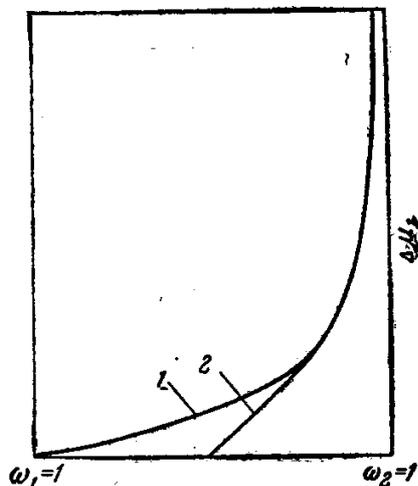


Рис. 153. Зависимость $\Delta\mu_1$ от состава раствора:

1 — неограниченное смешение;
2 — ограниченное набухание.

$\frac{\partial\mu_i}{\partial N_i}$ является существенно положительной. Величина μ_1 возрастает до тех пор, пока $\mu_1 = \mu_1^0$ ($\Delta\mu_i = 0$), что соответствует состоянию равновесия. При неограниченном смешении полимера с низкомолекулярной жидкостью это происходит тогда, когда весь растворитель переходит в раствор, т. е. при $\phi_1 = 1$. При ограниченном набухании полимера величина $\Delta\mu_1 = 0$ при некотором определенном значении ϕ_1 , соответствующем максимальной степени набухания. С ростом ϕ_2 величина $\Delta\mu_1$ становится более отрицательной и при $\phi_2 \rightarrow 1$, в согласии с изложенным на стр. 350, $\Delta\mu_1 \rightarrow -\infty$ (рис. 153).

Так как полимеры нелетучи, величина $\Delta\mu_2$ не может быть определена непосредственно; ее можно вычислить методом графического интегрирования (стр. 348).

Зная $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ для каждой концентрации раствора, по уравнению (12) рассчитывают величину ΔG .

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Осмозом называется явление проникновения растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку (мембрану), т. е. через такую перегородку, которая проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, в частности, для больших молекул полимеров.

Стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению в раствор, вызванное неравенством $\mu_1 < \mu_1^0$, количественно оценивается величиной *осмотического давления*. Последнее действительно имеет размерность давления ат. Однако оно существенно отличается по своей природе от газового давления, т. е. не является результатом ударов молекул о стенки сосуда или полупроницаемую перегородку. Осмотическое давление раствора — это термодинамическое сродство между компонентами, отнесенное к единице объема растворителя $\pi = \frac{\Delta\mu_1}{V_1}$. Покажем это.

Допустим, что в объеме AC (рис. 154) содержится чистый растворитель, а в объеме AB — раствор какого-то компонента в том же растворителе. Объемы раз-

делены перегородкой, проницаемой только для растворителя. Если внешнее давление на оба поршня одинаково, то растворитель переходит из объема AC в объем AB ; поршень B поднимается.

Если увеличить давление на поршень B до величины, компенсирующей стремление растворителя перейти в раствор, то в системе установится динамическое равновесие, при котором $\mu_1 = \mu_1^0$. Обозначим через P^0 — внешнее давление на чистый растворитель и через P — давление на раствор. В момент равновесия избыточное давление $P - P^0$ становится равным осмотическому давлению π :

$$\pi = P - P^0 \quad (37)$$

Таким образом, осмотическое давление раствора равно добавочному давлению, которое необходимо приложить к раствору для того, чтобы химический потенциал компонента в растворе стал равным химическому потенциалу чистого растворителя.

Изменение химического потенциала растворителя с внешним давлением при постоянной температуре выражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_1 \quad (38)$$

или

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 dP \quad (39)$$

Отсюда

$$\int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP \quad (40)$$

Если предположить, что величина \bar{V}_1 постоянна, то после интегрирования получаем:

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{V}_1 (P - P^0) = \bar{V}_1 \pi \quad (41)$$

где π — осмотическое давление;

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

Отсюда

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \Delta\mu_1 = -\bar{V}_1 \pi \quad (42)$$

Уравнение (42) справедливо только в том случае, если раствор несжимаем ($V_1 = \text{const}$).

Зная \bar{V}_1 и измерив осмотическое давление, по уравнению (42) можно рассчитать величину $\Delta\mu_1$.

Из сопоставления уравнений (42) и (26) следует, что осмотическое давление идеального раствора может быть выражено соотношением:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln N_1 \quad (43)$$

Разложив $\ln(1 - N_2)$ в ряд и для больших разбавлений взяв первый член этого ряда, получим:

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) = -N_2 - \frac{N_2^2}{2} - \dots \quad (44)$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} N_2 \quad (45)$$

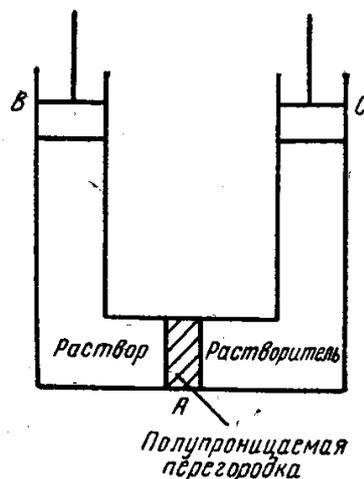


Рис. 154. Равновесие между осмотическим и внешним давлением.

Как известно, мольная доля компонента выражается соотношением:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где n_1 и n_2 — числа молей компонентов. Если $n_1 \gg n_2$, то $N_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$.

Подставив это выражение в уравнение (45), получим:

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 = c_2 RT \quad (46)$$

где V — объем раствора, равный $n_1 V_1^0$;

$c_2 = \frac{n_2}{V}$ — концентрация растворенного вещества, моль/л.

Уравнение (46) было впервые получено эмпирическим путем Вант-Гоффом и носит его имя.

Для растворов полимеров, даже очень разбавленных, уравнение Вант-Гоффа $\pi = RTc_2$ неприменимо. Концентрационная зависимость осмотического давления выражается более сложным уравнением, которое получается при замене концентрации c_2 степенным рядом:

$$\pi = RT (A_1 c_2 + A_2 c_2^2 + A_3 c_2^3 + \dots) \quad (47)$$

или

$$\frac{\pi}{c_2} = RT (A_1 + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots) \quad (48)$$

где c_2 — концентрация полимера в растворе, г/мл;

A_1, A_2, A_3 и т. д. — так называемые *вириальные коэффициенты*, значения которых можно вычислить по экспериментальной зависи-

мости $\frac{\pi}{c_2} = f(c_2)$.

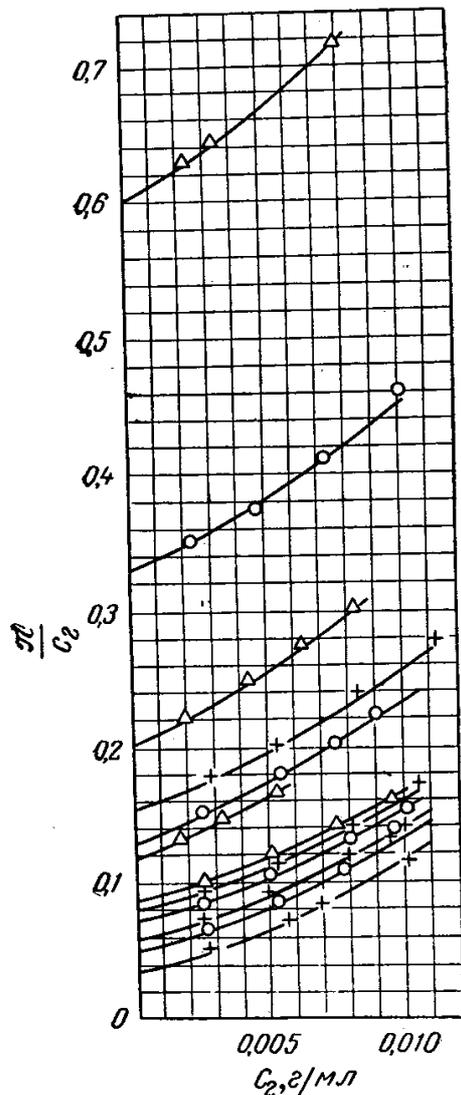


Рис. 155. Зависимость $\frac{\pi}{c_2}$ (атм·мл/г) от концентрации раствора для бутадиеновых каучуков различного молекулярного веса. ⁷

мой молекулярного веса полимера соотношением: $A_1 = \frac{1}{M}$ (стр. 463). Поэтому уравнение (48) может быть записано в виде:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right) \quad (49)$$

Для ряда систем зависимость $\frac{\pi}{c_2} = f(c_2)$ в области больших разбавлений выражается прямой линией, т. е. $A_3=0$, и уравнение (49) принимает более простой вид:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c_2 \right) \quad (50)$$

В этом случае для растворов одной фракции полимера в различных растворителях зависимость $\frac{\pi}{c_2} = f(c_2)$ выражается серией веерообразных прямых (рис. 156). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен RT/M и не зависит от природы растворителя. Второй вириальный коэффициент характеризует наклон прямых. Значение его зависит от взаимодействия полимера с растворителем (стр. 358).

Осмотическое давление определяют в приборах, называемых *осмометрами*. Они представляют собой сосуды, в которых осмотическая ячейка, наполненная раствором полимера, соединена с узким капилляром. Раствор поднимается по капилляру до тех пор пока осмотическое давление не уравновесится весом гидростатического столба в капилляре. С увеличением концентрации полимера значительно повышается вязкость раствора, вследствие чего затрудняется подъем раствора по капилляру осмометра. Поэтому обычно ограничиваются определением осмотического давления очень разбавленных растворов ($c < 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$). Имеется лишь очень небольшое число работ, в которых осмотическое давление растворов определялось в области более высоких концентраций⁸.

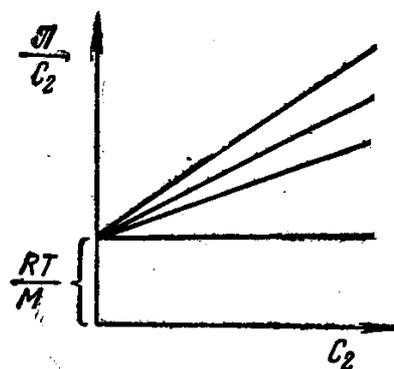


Рис. 156. Зависимость $\frac{\pi}{c_2}$ от концентрации для растворов полимера в разных растворителях.

ДАВЛЕНИЕ НАБУХАНИЯ

При больших концентрациях полимера образуется по существу раствор низкомолекулярного компонента в полимере, или набухший полимер. Набухание полимера можно осуществить в условиях, в которых его объем не увеличивается (ограничить образец со всех сторон жесткими стенками и оставить отверстие для проникновения растворителя). При этом набухающий образец будет оказывать на ограничивающие его стенки давление, называемое *давлением набухания*.

С увеличением концентрации полимера давление набухания сильно возрастает. Так, например⁹, при концентрации каучука в бензоле, равной $144,6 \text{ г}/\text{л}$, давление набухания составляет $720 \text{ Г}/\text{см}^2$,

а при концентрации 289,4 г/л эта величина достигает 5120 Г/см², или 5 атм.

Природа давления набухания и осмотического давления одна и та же. И то, и другое является результатом взаимодействия низкомолекулярного компонента с полимером. При ограниченном набухании или на первой стадии неограниченного набухания полимер одновременно играет роль полупроницаемой перегородки и осмотической ячейки, внутри которой находится раствор. Молекулы низкомолекулярного компонента проникают в этот раствор, в то время как молекулы полимера не могут перейти из раствора в растворитель. В разбавленных растворах измеряют осмотическое давление π , в более концентрированных растворах — давление набухания P . Если откладывать на осях координат величины π и P в зависимости от концентрации полимера в растворе, то кривая $\pi = f(c)$ должна плавно перейти в кривую зависимости $P = f(c)$. Зная давление набухания P и подставляя эту величину в уравнение (42), можно рассчитать значение $\Delta\mu_1$ для области очень концентрированных растворов: $\Delta\mu_1 = -P\bar{V}_1$ (51)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ. «КАЧЕСТВО» РАСТВОРИТЕЛЯ

Термодинамической мерой сродства между взаимодействующими компонентами является разность термодинамических потенциалов (например, разность изобарно-изотермических потенциалов ΔG) при постоянных температуре и давлении. Любой самопроизвольный процесс (химическая реакция или растворение) протекает с уменьшением изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$). Чем больше абсолютная величина ΔG , тем полнее протекает процесс, тем больше сродство между компонентами. Процессы растворения сопровождаются уменьшением химических потенциалов. Следовательно, разность $\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0$ и связанные с химическим по-

тенциалом величины давления пара над раствором $\frac{P_1}{P_1^0}$ [уравнение (27)] и осмотического давления раствора π [уравнение (42)] также являются мерой сродства между компонентами. По величине термодинамического сродства принято оценивать качество растворителя и делить растворители на хорошие и плохие.

Хорошим называется растворитель, характеризующийся большими абсолютными величинами $\Delta\mu_1$, сильным понижением давления пара, большими значениями осмотического давления и второго вириального коэффициента. *Плохим* является растворитель, при взаимодействии которого с полимером наблюдаются малые величины $\Delta\mu_1$, небольшое понижение давления пара, малые значения осмотического давления и отрицательные значения вторых вириальных коэффициентов.

Для идеального раствора зависимость $\frac{\pi}{c_2} = f(c_2)$ выражается законом Вант-Гоффа, а на графике — линией, проходящей параллельно оси абсцисс (см. рис. 15б). Следовательно, второй вириальный коэффициент $A_2 = 0$. Такие растворители называют *идеальными*. Очевидно, они обладают меньшим термодинамическим сродством к полимеру по сравнению с хорошими растворителями; чем лучше растворитель, тем больше величина A_2 . В табл. 22 приведены значения вторых вириальных коэффициентов для некоторых систем полимер — растворитель.

Таблица 22

Значения вторых вириальных коэффициентов для некоторых систем полимер — растворитель

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Растворитель	Температура °C	$A_2 \cdot 10^{-4}$ см ³ ·моль/г ²	Литературный источник
Полистирол	1600	Толуол	22,0	3,12	[10]
	1600	Дихлорэтан	22,0	2,88	[10]
	1600	Циклогексан	27,0	-0,37	[10]
Полиизобутилен	720	Циклогексан	30,0	5,38	[11]
	720	Бензол	40,0	1,51	[11]
Поливинилацетат	200	Ацетон	30,0	6,0	[12]
	200	Метилэтилкетон	30,0	4,6	[12]

Термодинамическое сродство, или изменение химического потенциала определяется изменением парциальной энтальпии и энтропии, т. е. изменением энергии взаимодействия между молекулами и их расположением. Для того чтобы растворение при $P, T = \text{const}$ происходило самопроизвольно ($\Delta\mu_1 < 0$), необходимо соблюдение следующего условия:

$$\Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i < 0$$

Это возможно в трех случаях:

- 1) $\Delta\bar{H}_i < 0$ (тепло выделяется), $\Delta\bar{S}_i > 0$ (энтропия возрастает);
- 2) $\Delta\bar{H}_i < 0$; $\Delta\bar{S}_i < 0$ (энтропия уменьшается), при этом $|\Delta\bar{H}_i| > |T\Delta\bar{S}_i|$.
- 3) $\Delta\bar{H}_i > 0$ (тепло поглощается), $\Delta\bar{S}_i > 0$ (энтропия возрастает), при этом $|T\Delta\bar{S}_i| > |\Delta\bar{H}_i|$.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗБАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Теплота, которая выделяется или поглощается при растворении, называется *теплотой растворения* или *теплотой смешения* (в случае двух жидкостей). Если теплота выделяется, растворение называется экзотермическим, если поглощается — эндотермическим. *Атермическим* называется процесс растворения, при котором тепловой эффект равен нулю.

Интегральной теплотой растворения называется теплота, которая выделяется или поглощается при растворении данного количества одного компонента в определенном объеме другого компонента, т. е. теплота, соответствующая определенной концентрации раствора. Интегральную теплоту растворения принято относить к единице массы растворенного компонента или к единице раствора и выражать соответственно:

$$Q \text{ кал/г; } Q \text{ кал/моль; } Q \text{ кал/г раствора; } Q \text{ кал/моль раствора}^*$$

Интегральная теплота растворения, измеренная при постоянных давлении и температуре ($P=\text{const}$; $T=\text{const}$), равна разности энтальпий раствора и компонентов до растворения, т. е. энтальпии смешения **::

$$Q = \Delta H$$

Если теплота выделяется, энтальпия уменьшается и $\Delta H < 0$; если теплота поглощается, энтальпия увеличивается и $\Delta H > 0$; если $Q_p = 0$, то $\Delta H = 0$.

Интегральная теплота смешения жидкостей зависит от состава раствора. Эта зависимость для различных пар жидкостей имеет разный характер (рис. 157).

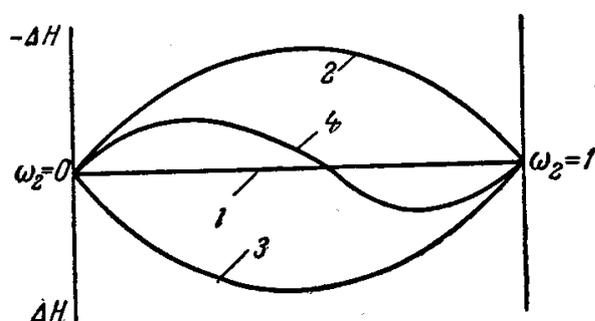


Рис. 157. Зависимость теплоты смешения от состава раствора.

Кривая 1 соответствует атермическому растворению во всей области составов, кривая 2 — экзотермическому, кривая 3 — эндотермическому. Кривая 4 отвечает смешению двух компонентов, сопровождающемуся в одной области составов поглощением, в другой — выделением теплоты.

Интегральной теплотой разбавления называется теплота, которая выделяется или поглощается при разбавлении раствора определенной концентрации большим количеством растворителя. Знак теплоты смешения зависит от соотношения энергии взаимодействия компонентов.

Допустим, что энергия связей 1 моль вещества А равна E_{11} , энергия связей 1 моль вещества В равна E_{22} и энергия связей между молекулами А и В в 1 моль смеси составляет E_{12} . При смешении 1 моль вещества А с 1 моль вещества В для разрыва связей между молекулами А—А и В—В затрачивается энергия E_{11} и E_{22} и выделяется энергия $2E_{12}$. Следовательно, суммарный тепловой эффект Q_p пропорционален алгебраической сумме этих величин:

$$-Q_p = -\Delta H = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (52)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

При этом возможны три случая.

1) *Атермическое смешение.* Энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинакова, т. е. $E_{11} = E_{22} = E_{12}$. Тогда

$$Q_p = \Delta H = 0 \quad (53)$$

2) *Экзотермическое смешение.* Энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными, т. е. $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$. Следовательно

$$\Delta H < 0 \quad (54)$$

Растворение сопровождается выделением теплоты или уменьшением энтальпии,

* Теплоты растворения выражают также в джоулях.

** Мы пользуемся системой термодинамических знаков: если теплота поглощается, $Q_p > 0$; если выделяется, $Q_p < 0$.

3) *Эндотермическое смешение.* Энергия взаимодействия между разнородными молекулами меньше, чем между однородными, т. е. $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$. Тогда

$$\Delta H > 0 \quad (55)$$

Растворение сопровождается поглощением теплоты, т. е. увеличением энтальпии.

Интегральная теплота растворения полимера может быть измерена калориметрическим методом. Это достигается смешением навески полимера с определенным количеством низкомолекулярного компонента, находящегося

в калориметрическом сосуде. При соприкосновении с растворителем полимер набухает, а затем растворяется. Процесс в целом, даже при очень малых навесках полимера, продолжается от 20 до 60 мин. Основная трудность этого метода заключается в том, что в единицу времени выделяется или поглощается очень небольшое количество теплоты. Подобные измерения требуют точных

приборов и искусства экспериментатора. Применять большие навески полимеров практически невозможно, так как, во-первых, значительно увеличивается вязкость образующихся растворов, что затрудняет их перемешивание, а во-вторых, очень возрастает время тепловой реакции. Поэтому в большинстве исследований определяют интегральную теплоту образования растворов, в которых весовая доля полимера не превышает 0,1.

Интегральные теплоты растворения и набухания некоторых полимеров приведены в табл. 23, из которой следует, что растворение полимеров может быть атермическим, экзо- и эндотермическим.

Однако для растворов полимеров можно получить значения интегральных теплот растворения и во всей области концентрации¹³⁻¹⁶.

На рис. 158 представлены кривые зависимости $\Delta H = f(\omega_2)$ для ряда систем полимер — растворитель во всей области составов. Из рисунка видно, что эти кривые аналогичны кривым интегральных теплот смешения двух низкомолекулярных жидкостей, с той лишь разницей, что здесь максимум сильно смещен в сторону больших весовых долей высокомолекулярного компонента.

Для получения зависимостей $\Delta H = f(\omega_2)$ интегральные теплоты растворения в области разбавленных растворов определяются обычным способом (разбивают

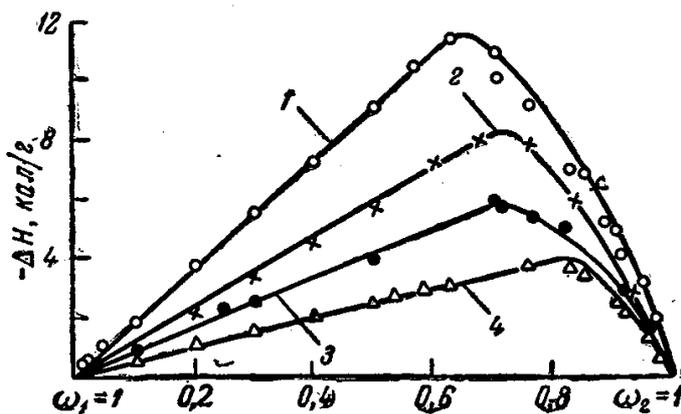


Рис. 158. Зависимость $\Delta H = f(\omega_2)$ для растворов полимеров:

1 — нитрат целлюлозы — ацетон; 2 — полиметилметакрилат — дихлорэтан; 3 — триацетат целлюлозы — хлороформ; 4 — полистирол — этилбензол.

Таблица 23

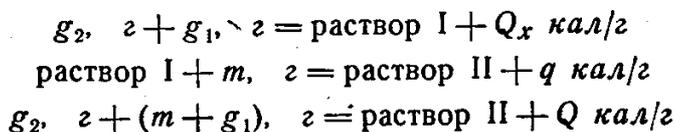
Интегральные теплоты растворения и набухания некоторых полимеров при 25° С

Полимер	Молекулярный вес полимера	— Растворитель	ΔH кал/г	Литературный источник	
Полиизобутилен	30 000	n-Пентан	—0,86	[16]	
		n-Гексан	—0,61	[16]	
		n-Гептан	—0,43	[16]	
		n-Октан	—0,29	[16]	
		n-Тетрадекан	0	[16]	
Натуральный каучук		Бензол	1,36	[17]	
		Бензин	0,1	[17]	
		Хлороформ	—3,0	[17]	
Поливинилацетат	93 000	Этилацетат	0	[18]	
	93 000	Ацетон	—0,11	[14]	
Поливиниловый спирт	17 000	Этиловый спирт	2,3	[14]	
	17 000	Вода	—2,03	[14]	
Полистирол	142 000	Этилбензол	—3,8	[14]	
	142 000	Бензол	—4,0	[14]	
	20 000	»	—3,69	[19]	
	142 000	Толуол	—4,32	[14]	
	20 000	»	—3,99	[19]	
	142 000	Ксилол	—3,52	[14]	
	20 000	»	—3,20	[19]	
	142 000	Метилэтилкетон	—3,96	[14]	
	20 000	»	—3,65	[19]	
	142 000	Ацетон	—2,35	[14]	
	20 000	»	—2,51	[19]	
	142 000	Этилацетат	—3,02	[14]	
	20 000	Этилацетат	—2,62	[19]	
	Полиметилметакрилат	$3,06 \cdot 10^6$	Метилизобутират	0	[14, 20]
		$3,06 \cdot 10^6$	Дихлорэтан	—12	[14, 20]
Целлюлоза	—	Вода	—10,0	[21]	
	—	Четвертичные аммониевые основания	—35,0	[22]	
Нитрат целлюлозы	—	Ацетон	от —18,0	[15, 23, 24]	
			до —19,2		

ампулу с навеской полимера в растворителе), а в области концентрированных растворов теплоты растворения рассчитывают по закону Гесса. Для этого точно взвешенную навеску полимера (g_2 , г) помещают в атмосферу паров низкомолекулярной жидкости для поглощения определенного количества пара (g_1 , г). При этом образуется раствор I с весовой долей полимера $\omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2}$. Его образование сопровождается тепловым эффектом Q_x . Можно приготовить растворы с весовой долей полимера от $\omega_2=1$ до $\omega_2 \approx 0,5$.

Для равномерного распределения компонентов растворы выдерживают в запаянной ампуле в течение 4—5 суток, и затем ампулу с предварительно приготовленным концентрированным раствором I разбивают в калориметре, содержащем определенное количество того же растворителя (m , г). При этом происходит образование раствора II, сопровождающееся выделением или поглощением интег-

ральной теплоты разбавления q . Очевидно, что раствор II может быть получен путем непосредственного растворения в калориметре того же количества полимера g_2 в $m, z+g_1, z$ растворителя. Эти процессы могут быть записаны при помощи следующих термохимических уравнений:



Согласно закону Гесса

$$Q_x + q = Q \quad (56)$$

откуда

$$Q_x = Q - q \quad (57)$$

Следовательно, для вычисления интегральной теплоты растворения, выделяющейся при образовании концентрированного раствора, необходимо определить интегральную теплоту растворения этого же полимера в большом количестве растворителя и вычесть интегральную теплоту разбавления.

Чем больше разбавлен предварительно приготовленный раствор I (чем меньше в нем весовая доля полимера), тем меньше величина q , которая при значении $\omega_2 \approx 0,6$ становится равной нулю, следовательно, $Q_x = Q$ [уравнение (57)].

Для построения графика зависимости $\Delta H = f(\omega_2)$ по оси ординат откладывают значения интегральной теплоты растворения, отнесенные к 1 г раствора. Чтобы получить эти значения, величину Q_x умножают на массу полимера, помещенного в ампулу, и делят на массу раствора, т. е. умножают на весовую долю полимера в предварительно приготовленном растворе:

$$\Delta H \frac{\text{кал}}{z \text{ раствора}} = Q_x \frac{g_2}{g_1 + g_2} = Q_x \omega_2 \quad (58)$$

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗБАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Дифференциальной теплотой растворения или разбавления называется теплота, которая выделяется или поглощается при добавлении бесконечно малого количества молей компонента i к раствору определенной концентрации, отнесенная к 1 моль этого компонента:

$$\frac{q_i}{\delta n_i}$$

Дифференциальная теплота растворения равна изменению парциальной энтальпии:

$$\frac{q_1}{\delta n_1} = \Delta \bar{H}_1; \quad \frac{q_2}{\delta n_2} = \Delta \bar{H}_2 \quad (59)$$

Если теплота выделяется, $\Delta \bar{H}_i < 0$, если поглощается, $\Delta \bar{H}_i > 0$; если $q_i = 0$, то $\Delta \bar{H}_i = 0$.

Дифференциальные теплоты растворения можно определять опытным путем (в калориметрах) или рассчитывать.

Для вычисления дифференциальных теплот растворения и разбавления в растворах полимеров целесообразно пользоваться методом пересечения отрезков, описанным на стр. 348, или методом

определения дифференциальных теплот адсорбции. В первом случае необходимо располагать экспериментальными данными об интегральных теплотах растворения во всей области концентраций и производить расчет по кривой $\Delta H = f(\omega_2)$. Во втором случае поступают следующим образом.

Допустим, что до калориметрического опыта полимер поглотил g_1 г паров низкомолекулярного компонента. Добавим к полученному раствору еще небольшое количество паров до g'_1 г. При этом выделится количество теплоты, равное

$$\int_{g_1}^{g'_1} Q_a dg$$

где Q_a — дифференциальная удельная теплота разбавления, кал/г.

Образовавшийся концентрированный раствор полимера разбавим большим количеством этого же растворителя (m_2) в калориметре и определим интегральную теплоту разбавления q .

Такой же раствор можно приготовить непосредственным растворением полимера в $(m + g'_1)r$ растворителя. Выделившаяся при этом теплота Q , согласно закону Гесса, равна:

$$Q = \int_{g_1}^{g'_1} Q_a dg + q \quad (60)$$

откуда

$$\int_{g_1}^{g'_1} Q_a dg = Q - q \quad (61)$$

Дифференцируя обе части уравнения (61), поскольку $\frac{dQ}{dg_1} = 0$, получаем:

$$Q_a = - \frac{dq}{dg_1} \quad (62)$$

Следовательно, значение дифференциальной теплоты разбавления равно тангенсу угла наклона касательной к кривой зависимости интегральной теплоты разбавления от состава.

Типичная зависимость дифференциальных теплот $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ от состава раствора полимера приведена на рис. 159. Из рисунка следует, что при малых концентрациях полимера в растворе величина $\Delta \bar{H}_1$ очень мала; она значительно возрастает с увеличением концентрации.

В ряде случаев значения теплот растворения рассчитывают по уравнению Гиббса — Гельмгольца, которое после интегрирования

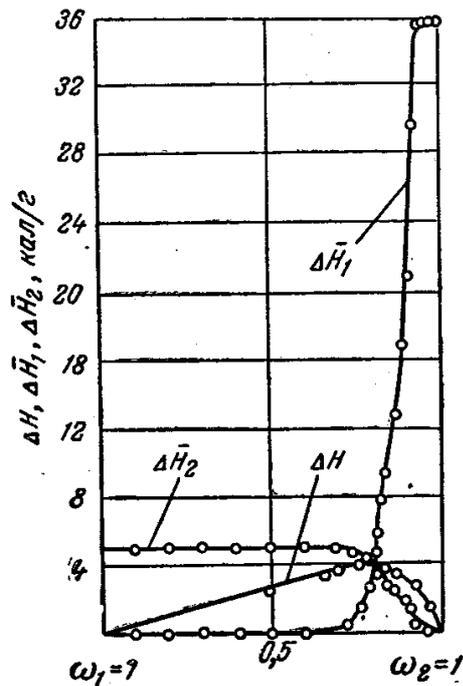


Рис. 159. Зависимость ΔH , $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ от состава для системы полистирол — бензол.

в предположении независимости теплоты растворения от температуры, принимает вид:

$$\Delta \bar{H}_i = \frac{T_1 \Delta \mu_{iT_2} - T_2 \Delta \mu_{iT_1}}{T_1 - T_2} \quad (63)$$

где $\Delta \mu_1$ и $\Delta \mu_2$ — разности химических потенциалов, определенные одним из изложенных способов, при двух температурах.

Многие исследователи указывают на неточность подобных расчетов, тем более, что теплота растворения некоторых полимеров сильно изменяется с температурой (стр. 375).

ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ

Энтропией смешения называется разность между энтропией раствора и энтропией компонентов до смешения:

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{раств}} - \Sigma S_{\text{комп}} \quad (64)$$

Парциальной энтропией смешения называется разность между парциальной мольной энтропией компонента в растворе и мольной энтропией чистого компонента:

$$\Delta S_{i \text{ см}} = \bar{S}_i - S_i^0 \quad (65)$$

Гиббс показал, что при смешении двух идеальных газов происходит возрастание энтропии, которое для 1 моль смеси равно:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (66)$$

Величина $\Delta S_{\text{см}}$, рассчитанная по уравнению (66), называется *идеальной энтропией смешения* (расчет ее приведен в главе XV).

Парциальные идеальные энтропии смешения могут быть получены дифференцированием уравнения (66):

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_1 &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_1} = -R \ln N_1 \\ \Delta \bar{S}_2 &= \frac{\partial \Delta S}{\partial n_2} = -R \ln N_2 \end{aligned} \quad (67)$$

Для процессов растворения полимеров, так же как и для смешения низкомолекулярных жидкостей, уравнения (66) и (67) в большинстве случаев неприменимы, и энтропию смешения вычисляют как разность между величинами ΔH и ΔG , определенными опытным путем:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (68)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \frac{\Delta \bar{H}_i - \Delta \mu_i}{T} \quad (69)$$

Рассчитанные таким образом величины ΔS для растворов полимеров всегда меньше их значений для смесей низкомолекулярных

жидкостей. Это объясняется малой подвижностью звеньев, химически связанных в длинные цепи, по сравнению с подвижностью молекул мономеров. Ограниченность свободы движения звеньев цепи полимера приводит к тому, что в растворе полимера число способов расположения разных молекул, или термодинамическая вероятность системы, меньше, чем в растворах его низкомолекулярного аналога.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В предыдущих главах было показано, что механические и электрические свойства полимеров в сильной степени зависят от их строения, фазового и физического состояния. Эти же факторы влияют и на термодинамические свойства растворов полимеров. Поэтому целесообразно рассмотреть термодинамические закономерности процесса растворения высокоэластических, стеклообразных и кристаллических полимеров.

Термодинамика растворения высокоэластических полимеров

Наиболее простой системой для изучения является *атермическая система*, в которой $\Delta H=0$ и изменение химического потенциала определяется только температурой и изменением энтропии. Атермической системой должна являться система полимергидрированный мономер (глава VI), так как химическое строение молекул мономера сходно со строением звена полимера, и при одинаковой плотности молекулярной упаковки обоих компонентов энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{11}=E_{22}=E_{12}$, а следовательно, $Q=0$ (стр. 360).

Действительно, растворение полиэтилена при повышенных температурах в *n*-гексане, поливинилацетата при 25°С в этилацетате, полиизобутилена в тетрадекане происходит атермически. Однако

Таблица 24

Парциальные энтропии смешения полиизобутилена (М-320 000) и изооктана⁶ при 24°С

Весовая доля полиизобутилена ω_2	N_1	N_2	$T\Delta\bar{S}_1$, кал/моль		$T\Delta\bar{S}_2$, кал/моль	
			идеальные	опытные	идеальные	опытные
0,990	0,966	0,034	0,053	4,67	8,03	65
0,955	0,993	0,007	0,014	2,33	9,88	194
0,910	0,996	0,004	0,008	1,50	11,3	395
0,836	0,998	0,002	0,004	1,19	12,4	525

в низших алканах полиизобутилен растворяется экзотермически, причем тепловой эффект тем меньше, чем больше длина молекулы

Таблица 25

Парциальные энтропии смешения каучука и толуола²⁵ при 25° С

ω_2	$N_2 \cdot 10^3$	$T\Delta\bar{S}_1$, кал/моль	
		идеальные	опытные
0,3	0,146	0,086	5
0,4	0,227	0,134	12
0,5	0,341	0,201	37
0,6	0,512	0,302	88
0,7	0,795	0,468	178
0,8	1,36	0,802	321
0,9	3,06	1,81	687
0,95	6,43	3,79	950

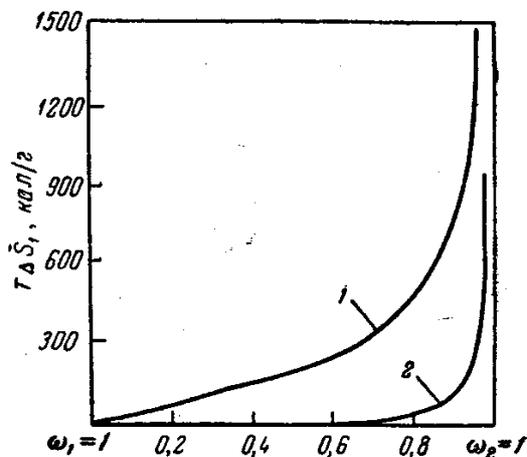


Рис. 160. Зависимость $T\Delta\bar{S}_1$ от состава раствора полимеров:

1 — полиизобутилен — изооктан; 2 — поливиниловый спирт — этиловый спирт.

углеводорода¹⁶. Нулевые тепловые эффекты при растворении полимеров в их низкомолекулярных аналогах свидетельствуют об одинаковой плотности упаковки молекул.

Энтропия разбавления и растворения положительна и гораздо больше идеального значения, особенно в области больших концентраций полимера в растворе (табл. 24 и 25 и рис. 160).

Зная $\Delta\mu_1$ и $\Delta\bar{S}_1$ и подсчитав методом графического интегрирования величины $\Delta\mu_2$ и ΔS_2 , можно рассчитать значения ΔG и ΔS . Зависимость ΔG , ΔH и $T\Delta S$ от состава раствора, выраженного в объемных долях, для растворов полиизобутилена различной концентрации представлена рис. 161.

Таким образом, растворение полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, характеризуется очень небольшими как

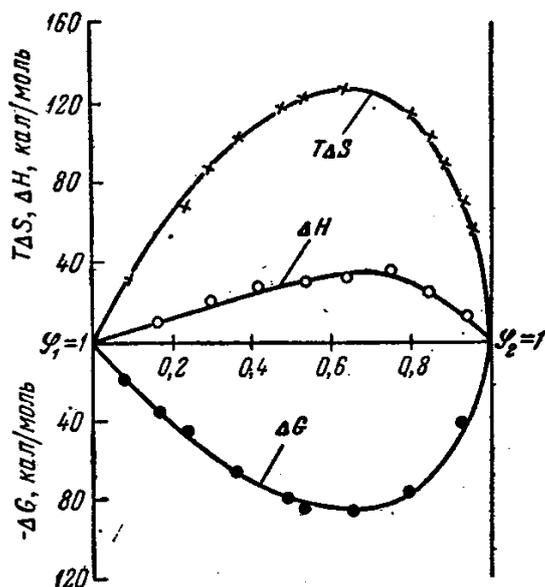


Рис. 161. Изменение термодинамических функций в зависимости от состава для системы полиизобутилен — четыреххлористый углерод²⁶.

положительными, так и отрицательными значениями энтальпии смешения и резким увеличением энтропии обоих компонентов ($\Delta S \gg 0$). Следовательно, $\Delta G < 0$. Поэтому полимеры, находящиеся

в эластическом состоянии, самопроизвольно и в большинстве случаев неограниченно смешиваются с жидкостями, соответствующими им по полярности. Растворению полимеров способствует гибкость цепи, поскольку при этом звенья цепи могут независимо друг от друга обмениваться местами с молекулами растворителя, что и приводит к большим положительным значениям энтропии смешения ΔS .

Растворение гибких полимеров носит *диффузионный характер*.

Термодинамика растворения стеклообразных полимеров

Знак и величина теплоты и энтропии смешения при растворении стеклообразных полимеров зависит от гибкости цепей и плотности их упаковки. При этом возможны два случая:

1. Полимер имеет жесткие цепи, которые плотно упакованы и, следовательно, не могут перемещаться по частям. Поэтому отдельные звенья цепи полимера

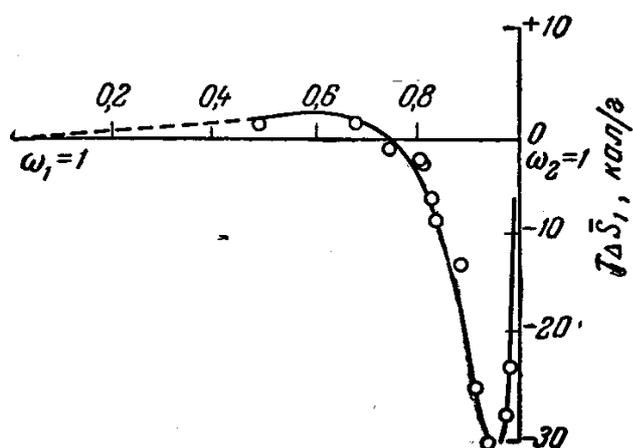


Рис. 162. Изменение парциальной энтропии бензола при смешении его со стеклообразным полистиролом.

не могут обмениваться местами с молекулами растворителя, отчего величина ΔS_1 мала. Малые, но положительные значения энтропии смешения всегда являются следствием жесткости цепи.

2. Полимер упакован рыхло, и на начальной стадии сорбции молекул растворителя представляет собой как бы микропористый сорбент, в порах которого образуются ориентированные адсорбционные слои, что сопровождается уменьшением энтропии сорбирующей жидкости.

В связи с этим стеклообразные плотно упакованные полимеры (например, поливиниловый спирт) набухают в гидрированных мономерах с поглощением теплоты; в жидкостях, с которыми они энергетически взаимодействуют ($E_{12} > E_{22}$), они растворяются с выделением теплоты. Энтропия разбавления положительна ($\Delta S_1 > 0$), но невелика и близка к идеальному значению (см. кривую 2 на рис. 160).

Стеклообразные рыхло упакованные полимеры растворяются в гидрированных мономерах и в других жидкостях, близких к ним по полярности, с выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Проникновение низкомолекулярного компонента в фазу полимера в определенной

степени приводит к образованию ориентированных адсорбционных слоев, что сопровождается уменьшением энтропии сорбирующей жидкости.

области концентраций сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta\bar{S}_1 < 0$); в более разбавленных растворах $\Delta\bar{S}_1 > 0$, но по абсолютной величине все же меньше, чем при растворении эластических полимеров (рис. 162).

Если $|\Delta H| > |T\Delta S|$, происходит растворение (полистирол растворяется в большом числе растворителей, полиметилметакрилат — в дихлорэтано). Если $|\Delta H| < |T\Delta S|$, наблюдается ограниченное набухание (целлюлозы — в воде, агар-агара — в воде и др.). Ограниченное набухание всегда связано с большими отрицательными значениями $\Delta\bar{S}$ (табл. 26).

Таблица 26

Изменение некоторых термодинамических функций в системах полимер — вода (содержание воды 5,66%)²⁷

Полимер	Температура °C	$\Delta\bar{H}_1$ кал/моль	$\Delta\bar{Z}_1$ кал/моль	$T\Delta\bar{S}_1$ кал/моль
Агар-агар	5	—3200	—1850	—1350
Казеин	5	—2050	—900	—1150
Кератин волоса	5	—2250	—1200	—1050
Кератин шерсти	20	—2800	—1400	—1400
Целлюлоза	50	—1000	—230	—770

Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения^{28–29}

Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения было изучено главным образом на примере стеклообразных полимеров, плотность упаковки которых заметно изменяется с увеличением длины цепи. Однако наблюдаемые закономерности, по-видимому, справедливы и в случае растворения высокоэластических полимеров. Чем длиннее цепи, тем больше времени требуется полимеру для образования равновесной плотной упаковки. Если низкомолекулярные полимергомологи за время охлаждения успевают плотно упаковаться, то с увеличением молекулярного веса это время оказывается недостаточным для образования равновесной плотной упаковки макромолекул. Поэтому по мере увеличения молекулярного веса полимера величина E_{22} уменьшается и, согласно уравнению (52), энтальпия смешения

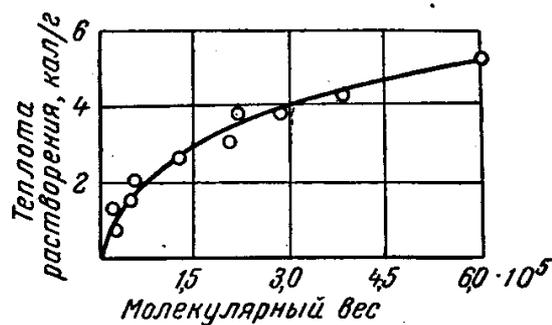


Рис. 163. Зависимость теплоты растворения полистирола в этилбензоле от величины молекулярного веса полимера.

становится более отрицательной величиной. Это отчетливо наблюдается при растворении полистирола (рис. 163), полиметилметакрилата²⁹ и триацетата целлюлозы разных молекулярных весов.

Энтропия смешения также зависит от молекулярного веса растворяющегося полимера. По мере увеличения молекулярного веса полимера величина $\Delta\bar{S}_1$ уменьшается и становится отрицательной (рис. 164). Это хорошо видно на примере растворения стеклообразных полистирола и полиметилметакрилата. Недавно было показано, что при растворении полиизобутилена очень высокого молекулярного веса также наблюдается отрицательная энтропия смешения.

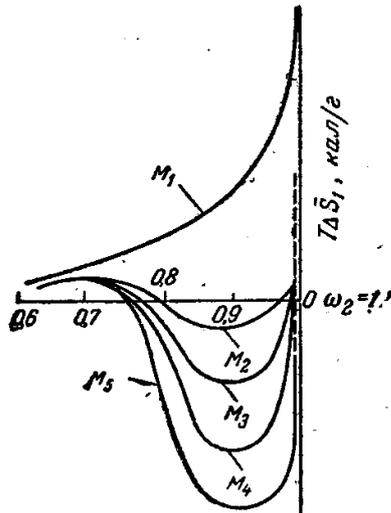


Рис. 164. Зависимость $\Delta\bar{S}_1 = f(\omega_2)$ для полимеров с различным молекулярным весом ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$).

Это дает возможность разделять полимеры путем их фракционирования. Ухудшение термодинамического сродства полимера к растворителю по мере увеличения молекулярного веса полимера сопровождается уменьшением второго вириального коэффициента.

Термодинамика растворения сополимеров³⁰⁻³³

Для растворов сополимеров наблюдается непрерывный переход от термодинамических закономерностей, характерных для полимера, полученного полимеризацией только одного мономера, к закономерностям, характерным для полимера, полученного полимеризацией другого мономера. Так, из рис. 165 видно, что сополимеры, содержащие в цепи большое число звеньев бутадиена и находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, характеризуются эндотермическим растворением; полистирол и СКС-90 характеризуются экзотермическим растворением. Соплимеры СКС-60 и СКС-70 в бензоле растворяются атермически.

На рис. 166 представлена зависимость $\Delta\bar{S}_1=f(\omega_2)$ для сополимеров бутадиена и стирола. Из рисунка следует, что проникновение низкомолекулярного компонента в сополимеры, находящиеся в условиях опыта в высокоэластическом состоянии, сопровождается возрастанием энтропии ($\Delta\bar{S}_1>0$); по мере увеличения в цепи числа фенильных остатков величина $\Delta\bar{S}_1$ закономерно уменьшается. Проникновение бензола в СКС-90 в области небольших значений ω_1 сопровождается уменьшением энтропии.

Приведенные закономерности находятся в полном согласии с изложенными выше объяснениями. С увеличением содержания фенильных остатков в сополимере цепь становится жестче, а более жесткие цепи при отсутствии сильнополярных групп менее плотно упаковываются. Поэтому с увеличением жесткости цепи наблюдается закономерное уменьшение $\Delta\bar{S}_1$ вследствие образования рыхлой структуры, и энтропия низкомолекулярного компонента в растворе становится меньше, чем в фазе самого компонента, т. е. $\Delta\bar{S}_1<0$.

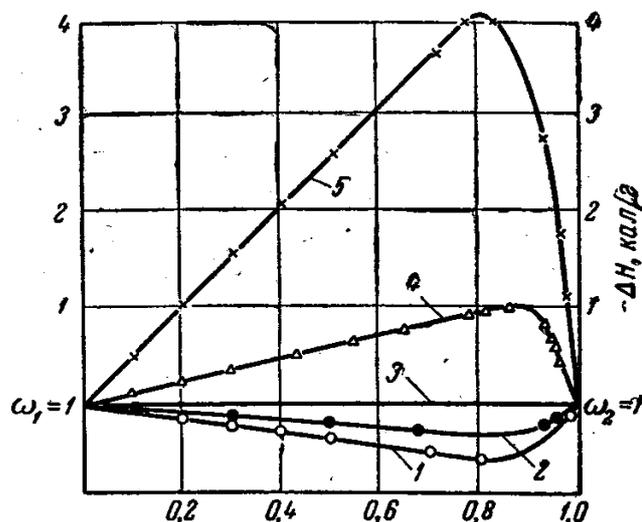


Рис. 165. Зависимость теплоты растворения сополимеров бутадиена и стирола в бензоле от состава раствора:
1 — СКС-10; 2 — СКС-30; 3 — СКС-60 и СКС-70;
4 — СКС-90; 5 — полистирол.

Термодинамика растворения кристаллических и высокоориентированных аморфных полимеров

Термодинамика растворения кристаллических полимеров изучена в настоящее время еще мало. Это объясняется плохой растворимостью кристаллических полимеров, что обусловлено очень высокой степенью ориентации их цепей и большим межмолекулярным взаимодействием. Даже такой неполярный кристаллический полимер, как полиэтилен, при комнатных температурах только ограниченно набухает в гексане, который, по существу, является его гидрированным мономером. Растворение происходит лишь при нагревании и сопровождается нулевым тепловым эффектом³⁴.

Полярные кристаллические полимеры растворяются только в растворителях, энергия взаимодействия с которыми превышает энергию взаимодействия между цепями ($E_{12}>E_{22}$). Поэтому следует ожидать экзотермического растворения полярных кристаллических полимеров³⁵; например, полиамидные волокна,

растворяются в муравьиной кислоте с выделением тепла, равным 12,6 кал/г.

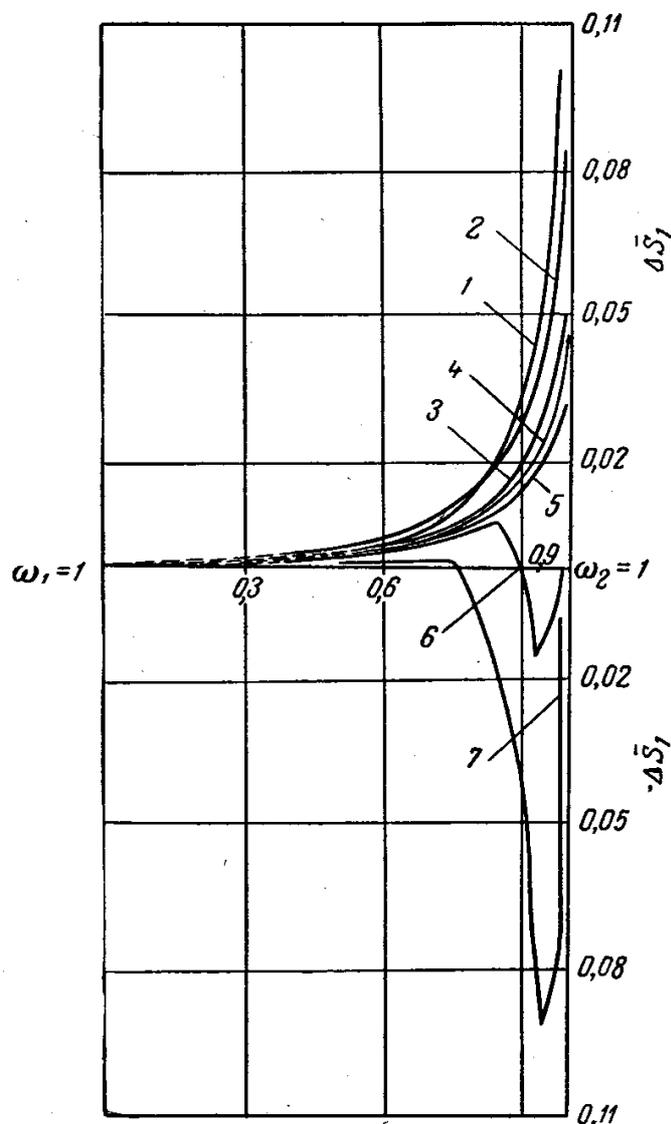


Рис. 166. Зависимость парциальной удельной энтропии смешения сополимеров бутадиена и стирола в бензоле от состава раствора: 1—СКС-10; 2—СКС-30; 3—СКС-60; 4—СКС-70; 5—СКС-80; 6—СКС-90; 7—полистирол.

ции от изотропного состояния до высокоориентированного не изменяет своего фазового состояния²².

Изменение объема при растворении полимеров³⁶

Изменение объема при растворении или смешении жидкостей зависит от состава раствора. При этом возможны четыре случая, аналогичные изменению энтальпий: 1) $\Delta V = 0$ во всей области со-

Большой интерес представляет исследование теплот растворения растянутых образцов полимеров, так как это позволяет установить наличие или отсутствие фазовых превращений при растяжении. Так, например, теплота растворения в одном и том же растворителе закристаллизованного при растяжении натурального каучука отличается от теплоты растворения аморфного нерастянутого образца. Разность между их теплотами растворения равна теплоте кристаллизации.

Определение теплот растворения подвергнутых растяжению гидратцеллюлозных волокон в четвертичном аммониевом основании показало, что при изменении степени ориентации от 0 до 120% значения интегральных теплот растворения остаются практически постоянными, равными 34,5 кал/г.

Этот опыт свидетельствует о том, что гидратцеллюлозное волокно во всем интервале ориента-

ставов; 2) $\Delta V > 0$ во всей области составов (расширение); 3) $\Delta V < 0$ во всей области составов (сжатие); 4) в одной области составов происходит сжатие ($\Delta V < 0$), в другой — расширение ($\Delta V > 0$).

Изменение объема связано с изменением расстояний между молекулами и может обуславливаться следующими причинами: 1) разностью энергий притяжения молекул компонентов в изолированном состоянии и в молекулярной смеси: чем больше притяжение в смеси, тем меньше объем; 2) разностью в плотностях упаковки молекул до смешения и в растворе, что связано с геометрической формой молекул; 3) разностью в плотностях упаковки, связанной с различными размерами молекул.

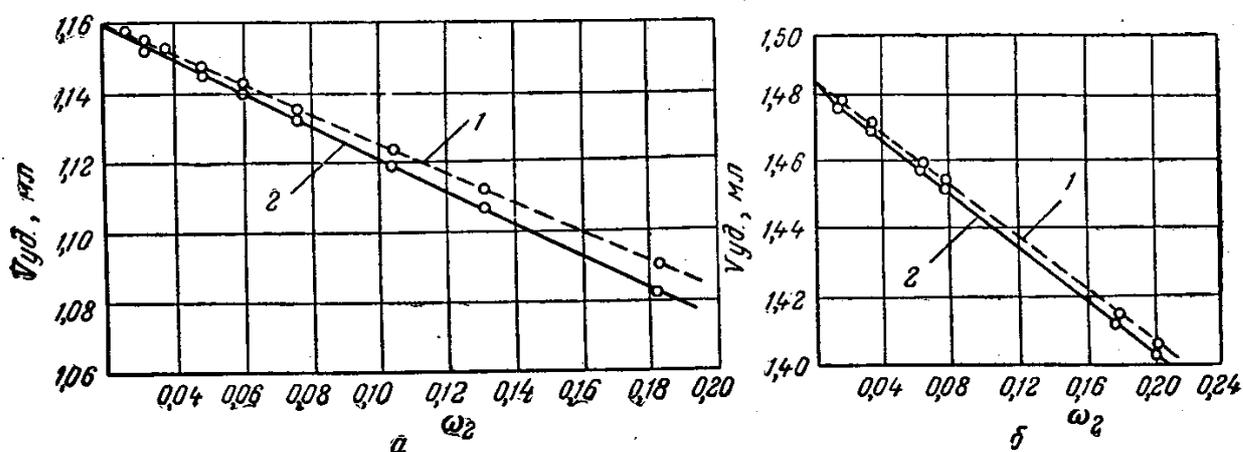


Рис. 167. Изменение объемов растворов полистирол — этилбензол (а) и полиизобутилен — изооктан (б) в зависимости от состава: 1 — аддитивное изменение объема; 2 — реальное изменение объема.

При растворении и набухании полимеров наблюдается явление сжатия, т. е. объем раствора меньше суммы объемов компонентов. Величина сжатия зависит от природы полимера.

На рис. 167 показано изменение объемов растворов полимеров в зависимости от их состава; о величине сжатия можно судить по отклонению объема от аддитивного значения. Из рисунка видно, что при растворении полистирола в гидрированном мономере — этилбензоле величина сжатия значительно больше, чем при растворении полиизобутилена в изооктане. Следует указать, что полистирол растворяется и в других жидкостях с заметным сжатием, в то время как объем растворов полиизобутилена в ряде углеводородов близок к аддитивному значению.

Эти данные свидетельствуют о том, что сжатие при растворении и набухании полимеров обуславливается различием в плотности упаковки, или в свободных объемах (стр. 146) смешиваемых компонентов: чем более рыхло упакован полимер, тем больше величина сжатия.

ОЦЕНКА ГИБКОСТИ ЦЕПИ И ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ПОЛИМЕРОВ

Из всего изложенного выше следует, что существует связь между термодинамическими закономерностями растворения полимеров и их строением. Поэтому в ряде случаев по характеру изменения термодинамических функций можно судить о гибкости цепей полимера и плотности их упаковки.

Термодинамическую гибкость цепи полимера можно оценить двумя путями:

1. По энтропии смешения, величина которой тем больше, чем больше гибкость цепи растворяемого полимера. Этот метод дает сравнительную характеристику гибкости цепи полимера (см. рис. 166).

2. По понижению давления пара (закон Рауля)⁶. Зная экспериментальное значение относительного давления пара p_1/p_1^0 и считая раствор идеальным, можно найти эффективную мольную долю N_1^* и так называемый *кажущийся молекулярный вес полимера*:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = N_1^* = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2^*}} \quad (70)$$

где p_1 — давление пара над раствором;

p_1^0 — давление пара над чистым растворителем;

g_1 и g_2 — навески растворителя и полимера;

M_1 — молекулярный вес растворителя;

M_2^* — кажущийся молекулярный вес полимера — величина, эквивалентная молекулярному весу вещества, которое образовало бы с данным растворителем идеальный раствор.

Кажущийся молекулярный вес полимера зависит от концентрации раствора. Например, для очень концентрированных растворов полиизобутилена кажущийся молекулярный вес равен 1500. Это значит, что в цепи полиизобутилена независимой единицей, способной к обмену с молекулами растворителя, является отрезок цепи, равный ~ 30 звеньям $\left(\frac{1500}{56} \approx 27\right)$. Это и есть *термодинамический сегмент* цепи полимера. Для полиизобутилена величина сегмента, рассчитанная на основании термодинамических данных, совпадает с величиной кинетического сегмента (глава VIII).

По данным теплот растворения полимеров можно оценить плотность их упаковки.

Экзотермическое растворение стеклообразного полимера в собственном гидрированном мономере с одновременным резким уменьшением энтропии растворителя в области высоких значений ω_2 свидетельствует о неплотной упаковке цепей. Эндотермическое рас-

творение полимера в собственном гидрированном мономере и небольшие изменения энтропии растворителя свидетельствуют о плотной упаковке высокоориентированных цепей стеклообразных полимеров.

Эластические полимеры всегда имеют плотную упаковку, а степень плотности молекулярной упаковки стеклообразных полимеров варьирует в очень широких пределах. К стеклообразным полимерам с высокой плотностью упаковки относятся поливиниловый спирт и, по-видимому, полиакрилонитрил. Рыхлой упаковкой характеризуются полистирол, целлюлоза, ацетат и нитрат целлюлозы. Остальные полимеры, например полиметилметакрилат, занимают промежуточное положение. Связь между термодинамикой растворения и структурой полимера дает возможность оценивать изменения структуры полимерного материала, происходящие при различных технологических процессах. Так, для оценки изменения плотности упаковки полимеров применяется метод определения теплот растворения.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ ³⁷⁻⁴²

В главе XIII было показано, что для систем полимер — растворитель наблюдаются как верхние, так и нижние критические температуры смешения, т. е. качество растворителя (см. стр. 358) с температурой изменяется по кривой с максимумом. Рассмотрим это явление с термодинамической точки зрения и попробуем предсказать, в каких системах следует ожидать расслоения при охлаждении или при нагревании.

С этой целью запишем уравнение для избытка химического потенциала растворителя:

$$\mu_1^E = \mu_1^m - \mu_1^i = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} - RT \ln N_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0 N_1} \quad (71)$$

При положительных отклонениях от идеальности $p_1/p_1^0 > N_1$ и величина $\mu_1^E > 0$. То же можно написать для второго компонента $\mu_2^E > 0$. Следовательно, избыток свободной энергии системы $G^E > 0$. Положительные отклонения от идеальности характеризуют плохую смешиваемость компонентов. При определенных значениях G^E система расслаивается. Если G^E возрастает с повышением температуры ($\frac{\partial G^E}{\partial T} > 0$), то расслоение происходит при нагревании (нижняя критическая температура смешения). Если G^E возрастает при понижении температуры ($\frac{\partial G^E}{\partial T} < 0$), то расслоение происходит при охлаждении (верхняя критическая температура смешения).

Известно, что:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (72)$$

Эти соотношения можно записать и для избытка термодинамических функций:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S^E \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\left(\frac{G^E}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H^E}{T^2} \quad (73)$$

где S^E и H^E — избыток энтропии и энтальпии смешения.

Отсюда следует, что:

а) верхняя критическая температура смешения $\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} < 0\right)$ может быть при условии $S^E > 0$ и $H^E > 0$, т. е. при эндотермическом смешении и возрастании энтропии;

б) нижняя критическая температура смешения может наблюдаться при условии $S^E < 0$ и $H^E < 0$, т. е. при экзотермическом смешении и уменьшении энтропии.

Следует отметить, что отрицательный избыток энтальпии смешения и положительный избыток энтропии смешения благоприятствует растворению, так как при этом член ΔG в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ становится более отрицательным. Поэтому наиболее существенными условиями являются: для нижней критической температуры — $S^E < 0$ и для верхней критической температуры — $H^E > 0$.

Таким образом, зная знак энтропии и энтальпии смешения для системы полимер — растворитель, можно предсказать наличие верхней или нижней критических температур смешения.

Для некоторых систем необходимые термодинамические критерии наблюдаются задолго до этих температур; для других систем при изменении температуры знак H^E и S^E может меняться.

Так, полиизобутилен растворяется в низших алканах уже при комнатных температурах экзотермически (табл. 23), при этом $S^E > 0$. С повышением температуры обе величины — H^E и S^E становятся более отрицательными и член S^E меняет знак⁴².

Растворение полистирола в циклогексане происходит с поглощением теплоты ($H^E > 0$), что соответствует верхней критической температуре в этой системе. В ароматических углеводородах полистирол растворяется экзотермически, $H^E < 0$, при этом $S^E < 0$. Следовательно, можно ожидать расслоения при нагревании. Действительно, второй вириальный коэффициент для первой системы возрастает при понижении, а для второй — при повышении температуры.

Изменение знака избытка энтальпии и энтропии смешения с температурой зависит от знака избыточной теплоемкости:

$$\frac{\partial H^E}{\partial T} = c_p^E \quad \text{и} \quad \frac{\partial S^E}{\partial T} = \frac{c_p^E}{T} \quad (74)$$

Если теплоемкость раствора равна сумме теплоемкостей компонентов, т. е. $c_p^E = 0$, энтальпия и энтропия смешения от температуры не зависят.

Если теплоемкость раствора больше суммы теплоемкостей компонентов, то

$$\frac{\partial H^E}{\partial T} < 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial S^E}{\partial T} > 0$$

Если теплоемкость раствора меньше суммы теплоемкостей компонентов, то $c_p^E < 0$, $\frac{\partial H^E}{\partial T} < 0$ и $\frac{\partial S^E}{\partial T} < 0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гос. изд. теор. лит., 1920.
2. Льюис Рендал, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936; М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.
3. F. M. Raoult, Z. phys. Chem., 2, 353 (1888); F. M. Raoult, Recouga, Z. phys. Chem., 5, 423 (1890).
4. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, Изд. «Наука», Новосибирск, 1966.
5. Д. Джи, Химия больших молекул, Издатинлит, 1948, стр. 137.
6. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. ж., 10, 455 (1948).
7. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Колл. ж., 11, 151 (1949).
8. M. J. Schik, P. Doty, V. Zimm, J. Am. Chem. Soc., 72, 530 (1950); G. V. Browning, J. D. Ferry, J. Chem. Phys., 17, 1107 (1949).
9. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Гос. научн-техн. изд., 1947.
10. P. Outer, C. J. Carr, V. H. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830 (1950).
11. W. R. Krigbaum, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1775 (1953).
12. M. Matsumoto, J. Ohyanagi, J. Polymer Sci., 46, 441 (1960).
13. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Колл. ж., 15, 69 (1953).
14. А. А. Тагер, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1956.
15. Д. И. Гальперин, Л. И. Мосеев, Колл. ж., 19, 167 (1957).
16. G. Delmas, D. Pattesson, T. Somcynsky, J. Polymer Sci., 57, 79 (1962).
17. L. Hock, H. Schmidt, Rubb. Chem. Technol., 7, 462 (1934).
18. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. ж., 14, 367 (1952).
19. H. Hellfritz, Z. Makromol. Chem., 7, 191 (1951).
20. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. К. Доронина, ЖФХ, 33, 335 (1959).
21. P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, Amsterdam, 1946.
22. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, ДАН СССР, 109, 1160 (1956).
23. С. М. Липатов, С. А. Преображенская, ЖОХ, 4, 59 (1934).
24. А. А. Тагер, В. А. Каргин, ЖФХ, 15, 1036 (1941).
25. K. H. Meyer, E. Wolff, Ch. G. Boissonos, Helv. chim. acta, 23, 430 (1940).

26. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. Е. Древаль, О. В. Нечаева, *Высокомол. соед.*, **5**, 94 (1963).
27. J. R. Katz, *Koll. Chem. Beih.*, **9**, 116 (1917); *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, **3**, 348 (1924).
28. А. А. Тагер, Р. В. Кривокорытова, П. М. Ходоров, ДАН СССР, **100**, 741 (1955); Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, А. А. Тагер, *ЖФХ*, **29**, 883 (1955).
29. А. А. Тагер, *Высокомол. соед.*, **1**, 21 (1959).
30. А. А. Тагер, М. Иовлева, *ЖФХ*, **32**, 1774 (1958).
31. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Д. Ю. Карлинская, И. А. Юрина, *Колл. ж.*, **17**, 315 (1955).
32. А. А. Тагер, Л. К. Косова, *Колл. ж.*, **17**, 391 (1955).
33. А. А. Тагер, В. А. Каргин, *ЖФХ*, **32**, 1362 (1958).
34. J. H. Van der Waals, *Rec. trav. chim.*, **69**, 101 (1951).
35. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, *Колл. ж.*, **18**, 208, 315 (1956).
36. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысуева, *Научн. докл. высш. школы, сер. «Хим. и хим. технол.»*, **1**, 135 (1958).
37. J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixture*, Butterworths, London, 1959.
38. С. М. Липатов, ДАН СССР, **49**, 434 (1945).
39. С. И. Меерсон, С. М. Липатов, *Колл. ж.*, **18**, 447 (1956).
40. А. А. Тагер, Н. М. Гурьянова, *ЖФХ*, **32**, 1958 (1958).
41. R. Kirste, G. Schulz, *Z. phys. Chem.*, **27**, 301 (1961).
42. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова, *Высокомол. соед.*, **В10**, № 8 (1968).

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

При теоретических расчетах термодинамических свойств жидкостей и жидких растворов обычно интересуются так называемыми *конфигурационными* свойствами, т. е. свойствами, зависящими только от межмолекулярного взаимодействия. Внутренние движения в молекулах и атомах при этом во внимание не принимаются. Так, конфигурационная, или межмолекулярная энергия, — это энергия жидкости за вычетом энергии того же вещества, находящегося при той же температуре в состоянии идеального газа. $U_{\text{конф}}$ — величина отрицательная, равная энергии испарения жидкости с обратным знаком, т. е. $\lambda - RT$, где λ — теплота испарения. Некоторые конфигурационные термодинамические свойства можно разделить на комбинаториальные и некомбинаториальные.

Энтропия смешения, обусловленная только перестановкой различных молекул, называется *геометрической*, или *комбинаториальной* энтропией смешения. Помимо этого существует *негеометрический* (некомбинаториальный) вклад в энтропию смешения, обусловленный энергетическим взаимодействием компонентов в растворе, приводящим к сжатию растворителя и к образованию ориентированных сольватных слоев. Это влечет за собой уменьшение энтропии растворителя. Если первый вклад ($\Delta S^M > 0$) благоприятствует растворению (член ΔG в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ становится более отрицательным), то второй вклад ($\Delta S^M < 0$) не благоприятствует растворению. При определенных условиях в некоторых системах второй вклад может превалировать над первым, поэтому общая энтропия смешения становится отрицательной ($\Delta S^M < 0$).

В соответствии с этим свободная энергия смешения Гиббса может быть разделена на две части: комбинаториальную, зависящую от комбинаториальной энтропии смешения, и некомбинаториальную, равную $\Delta H - T\Delta S_{\text{некомб}}$. Если $\Delta S_{\text{некомб}} = 0$, то $\Delta G_{\text{некомб}} = \Delta H$.

Для вывода теоретических уравнений, связывающих термодинамические параметры с молекулярными константами, необходимо исходить из какой-либо модели раствора. Наиболее простой является модель идеального раствора, т. е. раствора, образованного веществами, молекулы которых идентичны по своему химическому строению и размерам.

Идеальный раствор. При образовании идеального раствора, вследствие равенства энергии взаимодействия между всеми молекулами, теплота растворения

равна нулю. Поэтому распределение молекул обусловлено только тепловым движением, и для энтропии смешения можно воспользоваться уравнением, выведенным Гиббсом для смесей идеальных газов. Вывод этого уравнения основан на предположении о хаотическом расположении молекул. Энтропия смешения в этом случае равна разности энтропии смеси и суммы энтропий компонентов, т. е. для бинарного идеального раствора:

$$\Delta S_{\text{см}}^1 = S_{\text{раств}} - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k (\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (1)$$

где W , W_1^0 , W_2^0 — число способов расположения молекул в смеси и в чистых компонентах.

Число способов расположения молекул, или *термодинамическая вероятность*, системы, состоящей из x_1 молекул I сорта, равно числу их перестановок, т. е. $x_1!$. Число способов расположения x_2 молекул II сорта равно $x_2!$. Число возможных способов расположения молекул в смеси равно $(x_1 + x_2)!$. Следовательно

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln (x_1 + x_2)! - k (\ln x_1! + \ln x_2!)$$

или

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln \frac{(x_1 + x_2)!}{x_1! + x_2!} \quad (2)$$

Согласно формуле Стирлинга, справедливой для больших значений N , $\ln N! \approx N \ln N - N$, поэтому

$$\Delta S_{\text{см}} = k [(x_1 + x_2) \ln (x_1 + x_2) - x_1 - x_2 - x_1 \ln x_1 + x_1 - x_2 \ln x_2 + x_2]$$

откуда

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left[x_1 \ln \frac{x_1}{x_1 + x_2} + x_2 \ln \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right]$$

здесь

$$\frac{x_1}{x_1 + x_2} = N_1; \quad \frac{x_2}{x_1 + x_2} = N_2$$

где N_1 и N_2 — мольные доли компонента.

Тогда

$$\Delta S_{\text{см}} = -k (x_1 \ln N_1 + x_2 \ln N_2) \quad (3)$$

Разделив и умножив правую часть уравнения (3) на число Авогадро, получим:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k N_A \left(\frac{x_1}{N_A} \ln N_1 + \frac{x_2}{N_A} \ln N_2 \right)$$

где $k N_A = R$, а отношения $\frac{x_1}{N_A}$ и $\frac{x_2}{N_A}$ равны числам молей компонентов n_1 и n_2 .

Таким образом, энтропия смешения двух идеальных газов, или *идеальная энтропия смешения*

$$\Delta S_{\text{см}} = -R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (4)$$

Для 1 моль идеальной смеси $n_1 = N_1$ и $n_2 = N_2$. Следовательно

$$\Delta S_{\text{см}} = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (5)$$

Уравнение (5) применимо для расчета энтропии смешения при образовании идеального раствора двух жидкостей. В этом случае $S^E = 0$.

Модель идеального раствора не отвечает реальным растворам. Поэтому для расчета термодинамических функций этих растворов принимают более сложные модели. Рассмотрим кратко некоторые из них.

Регулярный раствор.¹ Регулярным раствором Гильдебранд назвал раствор, при образовании которого $\Delta H \neq 0$, а распределение молекул смешиваемых компонентов такое же, как и в идеальном растворе, т. е. совершенно беспорядочное. Это означает, что энтропия смешения равна идеальной энтропии смешения ($\Delta S_{см} = \Delta S_{ид}$; $S^E = 0$).

Предполагается, что в бинарном растворе молекулы X_1 и X_2 компонентов первого и второго сорта могут образовывать пары X_1X_1 , X_2X_2 и X_1X_2 с энергией взаимодействия каждой пары E_{11} , E_{22} и E_{12} .

Принимают также, что энергия взаимодействия молекул в жидкости пропорциональна энергии испарения жидкости.

Можно показать, что если молекулы смешиваемых компонентов близки по размерам, то изменение внутренней энергии компонента при образовании 1 моль регулярного раствора равно:

$$\Delta \bar{U}_1 = \bar{U}_1 - U_1^0 = [(\Delta E_1^0)^{1/2} - (\Delta E_2^0)^{1/2}]^2 N_2^2 \quad (6)$$

где \bar{U}_1 — парциальная мольная внутренняя энергия первого компонента в растворе;

U_1^0 — мольная внутренняя энергия первого компонента до смешения;

N_2 — мольная доля второго компонента;

(ΔE_1^0) и (ΔE_2^0) — энергия испарения 1 моль первого и второго компонентов.

Для растворов, в которых молекулы компонентов различаются размерами, выражение для изменения внутренней энергии первого компонента имеет вид:

$$\bar{U}_1 - U_1^0 = \bar{V}_1 \phi_2^2 \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (7)$$

где \bar{V}_1 и \bar{V}_2 — парциальные мольные объемы компонентов;
 ϕ_2 — объемная доля второго компонента.

Отношение $\Delta E_i^0 / \bar{V}_i$ называется плотностью энергии молекулярного притяжения или *плотностью энергии когезии* данного компонента, а величина $(\Delta E_i^0 / \bar{V}_i)^{1/2}$ — *параметром растворимости* (она обозначается буквой δ).

Квадрат величины, стоящей в квадратных скобках и характеризующей взаимодействие между молекулами обозначают буквой B :

$$B = \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

В конденсированных системах изменения объемов обычно очень малы, и поэтому приближенно можно считать изменение внутренней энергии равным изменению энтальпии, т. е. для первого компонента:

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta \bar{U}_1 = B \bar{V}_1 \phi_2^2 \quad (9)$$

а для второго компонента:

$$\Delta \bar{H}_2 = B \bar{V}_2 \phi_1^2 \quad (10)$$

Разность химических потенциалов компонента выражается уравнением:

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta S_{i,ид} = RT \ln N_i + V_i \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2) \quad (11)$$

Все приведенные уравнения доступны для экспериментальной проверки, так как энергия испарения легко может быть определена. Однако сама теория регулярных растворов построена на неправильных допущениях о независимости расположения молекул в растворе от теплового эффекта растворения; совершенно

хаотическое распределение молекул возможно только при нулевом тепловом эффекте растворения. Выделение или поглощение тепла всегда влечет за собой преимущественные группировки молекул в растворе, что исключает хаотическое распределение. При наличии теплового эффекта энтропия смешения должна отличаться от идеальной. Поэтому теория регулярных растворов имеет ограниченное применение и справедлива только для слабополярных и неполярных молекул, обладающих сферической симметрией.

Решеточные модели растворов. В 30-х годах большинство теорий растворов основывались на представлении о квазикристаллическом строении жидкостей и жидких растворов. Одной из них является теория «строго регулярных растворов», развитая Гугенгеймом² для молекулярных смесей неполярных и слабополярных жидкостей.

Теория строго регулярных растворов основана на следующих допущениях:

1. Раствор имеет квазикристаллическую решетку с координационным числом Z .
2. Каждая молекула занимает одно место в решетке и, следовательно, молекулы компонентов должны быть примерно одинакового размера и формы.
3. Взаимодействуют только молекулы, являющиеся ближайшими соседями.
4. Молекулы движутся относительно своего положения равновесия в ячейке решетки и их движение не изменяется при смешении.

Из этих допущений вытекает очень важный вывод: изменение объема при смешении равно нулю и влиянием этого изменения на теплоту и энтропию смешения можно пренебречь.

Как следует из сказанного, понятия «строго регулярный» и «регулярный» растворы, несмотря на сходство названий, прямо противоположны. В модели регулярного раствора предполагается полный беспорядок в расположении молекул, в модели строго регулярного раствора — полный порядок.

В теории строго регулярных растворов важнейшим параметром, характеризующим систему количественно, является так называемая *обменная энергия*, которая равна алгебраической сумме энергий межмолекулярного взаимодействия:

$$\frac{1}{2} (2E_{12} - E_{11} - E_{22}) \quad (12)$$

Если величина обменной энергии равна нулю, система является атермической, если она не равна нулю, — неатермической.

В атермической смеси при одинаковом размере молекул обоих компонентов энтропия смешения должна быть равна идеальному значению.

Если атермическая смесь образована компонентами, молекулы которых сильно различаются размерами (растворы полимеров), то энтропия смешения не равна идеальному значению.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ. ТЕОРИЯ ФЛОРИ—ХАГГИНСА

Энтропия смешения при получении атермического раствора

Растворы высокомолекулярных соединений, в зависимости от химического строения молекул полимера и растворителя, могут быть, так же как и растворы низкомолекулярных веществ, разделены на классы, в которых ориентация молекул несущественна и в которых молекулярная ориентация играет важную роль. Очевидно, что более простые системы — это системы первого класса, из которых простейшей является атермическая система.

Поэтому первые теоретические расчеты, произведенные независимо друг от друга Флори⁵ и Хаггинсом⁶, были сделаны для

атермического смешения полимера с низкомолекулярной жидкостью.

Оба автора исходили из квазикристаллической модели раствора, схематически представленной на рис. 168. Белые шары

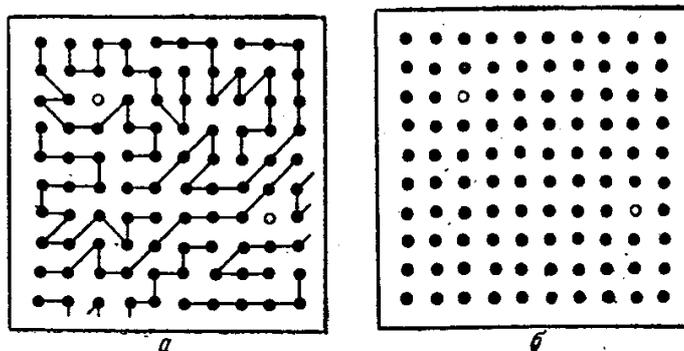


Рис. 168. Модель квазикристаллической решетки при малых концентрациях растворителя:

a — черные шары связаны в цепи; *b* — свободные черные шары.

изображают молекулы растворителя, черные шары — звенья цепи полимера, связанные химическими связями или молекулы гидрированных мономеров, между которыми химические связи отсутствуют. Предполагается, что молекулы растворителя могут обмениваться местами с молекулами гидрированного мономера и со

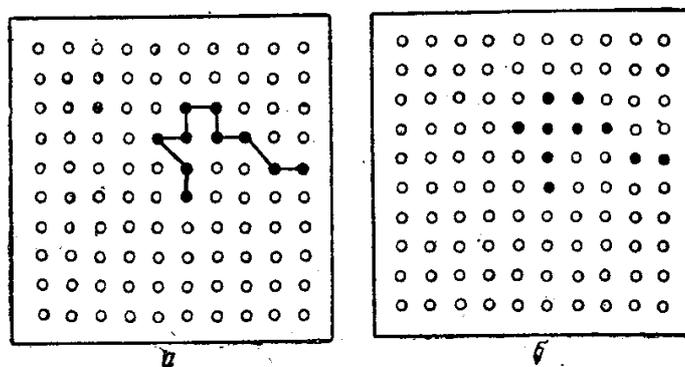


Рис. 169. Модель квазикристаллической решетки при больших концентрациях растворителя:

a — черные шары связаны в цепи; *b* — свободные черные шары.

звеньями цепи полимера. Последнее возможно только в том случае, если цепи обладают способностью изгибаться. Обмен местами разнородных молекул приводит к увеличению числа способов их расположения (термодинамической вероятности), а следовательно, к возрастанию энтропии. Величина энтропии смешения, очевидно, должна зависеть от наличия или отсутствия связей между звеньями, а также от концентрации раствора.

При небольших концентрациях растворителя (начальная стадия растворения или набухания) число способов расположения белых шаров в обоих случаях одинаково, так как белые шары могут занять какое угодно положение, обмениваясь местами с черными шарами. При более высоких концентрациях растворителя число способов расположения белых шаров в системе больше в том случае, когда черные шары не связаны между собой, поскольку химические связи между звеньями ограничивают возможность обмена (рис. 169). Такое качественное рассмотрение раствора, данное Мейером⁷, было положено в основу теоретических расчетов Флори и Хаггинса.

При расчете были сделаны следующие допущения:

1. Все молекулы полимера гибкие и обладают одинаковыми размерами*.

2. Квазикристаллическая решетка состоит из n_0 ячеек, в каждой из которых находится одна молекула растворителя или один отрезок цепи, способный обмениваться местами с молекулами растворителя. При этом $\Delta H = 0$.

3. В системе имеется n молекул растворителя и N цепей, причем каждая цепь состоит из x отрезков. Следовательно, $n_0 = xN + n$.

4. Координационное число решетки Z . Если какой-то отрезок цепи расположен в определенной ячейке, то Z показывает число соседних ячеек, в которых может расположиться последующий отрезок цепи.

Метод подсчета числа возможных конформаций, которые может принять цепь, состоит в заполнении решетки путем последовательного введения в нее отрезков цепи полимера.

Если допустить, что в решетке уже имеется N цепей полимера или эквивалентное число молекул растворителя, то это будет означать, что осталось $n_0 - xN$ свободных ячеек, и, следовательно, первый отрезок $(N+1)$ -й цепи может быть расположен $(n_0 - xN)$ способами. Если бы решетка была пустая, то второй отрезок при закрепленном первом отрезке мог бы расположиться Z способами. Так как часть ячеек занята, то это число должно быть уменьшено во столько раз, во сколько раз число незанятых ячеек меньше общего числа ячеек, т. е. число способов расположения второго отрезка равно:

$$\frac{Z(n_0 - xN)}{n_0} \quad (13)$$

Число возможных способов расположения третьего отрезка цепи

$$\frac{(Z-1)(n_0 - xN)}{n_0} \quad (14)$$

* В последующих работах Флори показал, что этот расчет справедлив и для полимолекулярного полимера⁸.

Авторы принимают число возможных расположений каждого последующего отрезка равным вычисленному по уравнению (14).

Тогда число возможных конформаций (v_{N+1}), которые может принять одна цепь, состоящая из x отрезков, равно:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(n_0 - xN) Z (n_0 - xN) (Z - 1)^{x-2} (n_0 - xN)^{x-2}}{n_0 n_0^{x-2}} \quad (15)$$

Множитель $\frac{1}{2}$ вводится в уравнение (15) потому, что цепь имеет два конца, каждый из которых может быть первым отрезком, помещенным в решетку. Вследствие этого рассчитанное без множителя $\frac{1}{2}$ число возможных конформаций, принимаемых цепью, оказывается в два раза больше действительного.

После упрощений выражение (15) принимает вид:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} (Z - 1)^{x-1} (n_0 - xN) n_0^{1-x} \quad (16)$$

Термодинамическая вероятность \mathcal{W} раствора может быть подсчитана как произведение числа способов расположения всех N цепей и всех молекул растворителя. При этом значение имеют только перестановки молекул растворителя и цепей полимера друг с другом. Перестановки между цепями полимера или между молекулами растворителя не дают новых способов расположения.

Поэтому произведение $\prod_{N=1}^N v_N$ должно быть уменьшено в $N!$ раз, где $N!$ — число перестановок из однородных молекул. Таким образом

$$\mathcal{W} = \frac{1}{N!} \prod_{N=1}^N v_N \quad (17)$$

Подставив в уравнение (17) значение v_N , соответствующее уравнению (16), применив формулу Стирлинга и сделав ряд преобразований, получим выражение:

$$\mathcal{W} = \left(\frac{Z - 1}{e} \right)^{(x-1)N} \left(\frac{1}{2} \right)^N \frac{(n + xN)^{n+N}}{n^n (xN)^N} \quad (18)$$

Согласно уравнению Больцмана после логарифмирования уравнения (18) получаем:

$$S = k \ln \mathcal{W} = -k \left(n \ln \frac{n}{n + xN} + N \ln \frac{Nx}{n + xN} \right) + \\ + k(x - 1)N [\ln(Z - 1) - 1] - kN \ln 2 \quad (19)$$

Выражение (19) представляет собой энтропию раствора — $S_{\text{раств}}$.

Энтропия смешения равна:

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{раств}} - (S_{\text{полимер}} + S_{\text{растворит}}) \quad (20)$$

Предположим, что исходные компоненты находятся в идеальном кристаллическом состоянии, т. е. $S_{\text{полимер}} \approx 0$ и $S_{\text{растворит}} \approx 0$. Тогда энтропия смешения $\Delta S_{\text{см}}$ будет равна энтропии раствора $S_{\text{раств}}$. Если исходные компоненты находятся не в кристаллическом, а в жидком состоянии, необходимо рассчитать энтропию перехода из кристаллического в жидкое состояние, так называемую «энтропию дезориентации» полимера ΔS^* .

Энтропия дезориентации — это разность между энтропией вещества в аморфном и кристаллическом состояниях. Последняя равна нулю, энтропия же аморфного вещества подсчитывается по уравнению (19) в предположении, что в решетке присутствуют либо только цепи полимера ($n=0$), либо только молекулы растворителя ($N=0$). При этих условиях

$$\Delta S^* = k(x-1)N[\ln(Z-1) - 1] - kN \ln 2 \quad (21)$$

Энтропия смешения полимера с растворителем равна:

$$\Delta S_{\text{см}} = S - \Delta S^*$$

Вычитая из уравнения (19) уравнение (21), получаем:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left(n \ln \frac{n}{n+xN} + N \ln \frac{Nx}{n+xN} \right) \quad (22)$$

Отношения $\frac{n}{n+xN}$ и $\frac{Nx}{n+xN}$ были названы объемными долями растворителя и полимера; обозначая их соответственно φ_1 и φ_2 , можно уравнение (22) переписать так:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k(n \ln \varphi_1 + N \ln \varphi_2) = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (23)$$

где n_1 и n_2 — числа молей компонентов.

Уравнение (23) отличается от уравнения (4) тем, что в него входят объемные, а не мольные доли компонентов.

Из уравнения (22) можно найти значения парциальных энтропий смешения компонентов:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\partial (\Delta S)}{\partial n} = -R \ln (1 - \varphi_2) - R \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 \quad (24)$$

и

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{\partial (\Delta S)}{\partial N} = -R \ln (1 - \varphi_1) + R(x-1) \varphi_1 \quad (25)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала при растворении полимеров

Расчет Флори и Хаггинса сделан для атермического смешения ($\Delta H=0$). В соответствии с этим изменение изобарно-изотермического потенциала растворов выражается уравнением:

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{см}} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (26)$$

Авторы теории полагают, что выведенное ими уравнение для энтропии смешения применимо и к неатермическим процессам смешения. Поэтому для выражения разности химических потенциалов они используют, основное термодинамическое соотношение $\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i$ подставляя в него значение $\Delta\bar{S}_i$ из уравнения (24) и значения $\Delta\bar{H}_i$ из уравнений (9) и (10). При этом получаются следующие уравнения:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln(1 - \varphi_2) + RT \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + B\bar{V}_1\varphi_2^2 \quad (27)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \ln(1 - \varphi_1) - RT(x - 1)\varphi_1 + B\bar{V}_2x\varphi_1^2 \quad (28)$$

Параметр B имеет то же значение, что и в уравнении (8), т. е. это параметр энергетического взаимодействия компонентов.

Хаггинс вывел уравнения для активностей компонентов:

и
$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (29)$$

$$\ln a_2 = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}\right) \varphi_1 + \chi_2\varphi_1^2 \quad (30)$$

В этих формулах

где a_1 и a_2 — активности растворителя и полимера;

φ_1 и φ_2 — объемные доли;

\bar{V}_1 и \bar{V}_2 — парциальные объемы растворителя и полимера в растворе;

χ_1 и χ_2 — эмпирические константы, учитывающие теплоту смешения и отклонения от полного беспорядка (константы Хаггинса) *.

Поскольку молекула полимера состоит из x отрезков, объем каждого из которых в теории принимается равным объему одной молекулы растворителя, то объем 1 моль полимера в x раз больше объема 1 моль растворителя, т. е. $\bar{V}_2 = \bar{V}_1x$. Следовательно

$$\frac{1}{x} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \quad (31)$$

Принимая во внимание соотношения $\Delta\mu_1 = RT \ln a_1$ и подставляя выражение (31) в уравнение (29), получаем уравнение (27). Отсюда следует, что

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} \quad (32)$$

Для полимера очень большого молекулярного веса величина \bar{V}_1/\bar{V}_2 мала и ею можно пренебречь. Поэтому уравнение (29) принимает более простой вид:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (33)$$

* В первых работах по термодинамике растворов полимеров константа Хаггинса обозначалась буквой μ . В настоящее время обычно пользуются буквой χ .

Параметр χ_1 играет очень большую роль в теории растворов полимеров и обычно рассматривается как параметр взаимодействия между полимером и растворителем. В этой связи одной из задач теории является нахождение количественного значения параметра χ_1 . Однако пока его можно определить только экспериментально.

Определение параметра χ_1 по относительному давлению пара над раствором. Уравнение (33) может быть представлено в виде:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (34)$$

где $\frac{p_1}{p_1^0}$ — относительное давление пара растворителя.

Измеряя величины $\frac{p_1}{p_1^0}$ в широкой области концентрации и строя

зависимость величины $\frac{2.303 \lg \frac{p_1}{p_1^0 (1 - \varphi_2)}}{\varphi_2} - 1$ от объемной доли полимера φ_2 , получаем прямую линию, тангенс угла наклона которой равен значению χ_1 .

Определение χ_1 по осмотическому давлению раствора. Подставляя в уравнение $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1$ значение $\ln a_1$ из уравнения (29), можно получить теоретическое уравнение для осмотического давления растворов полимеров в форме:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln \varphi_1 - \frac{RT}{V_1} \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{V_2}\right) \varphi_2 - \frac{RT}{V_1} \chi_1 \varphi_2^2 \quad (35)$$

После некоторых преобразований и замены объемной доли на концентрацию, выраженную в г/мл ($c_2 = \varphi_2 d_2$), получаем уравнение:

$$\frac{\pi}{c_2} - \frac{RT d_1 c_2^2}{3 M_1 d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) c_2 \quad (36)$$

где d_1 и d_2 — плотности растворителя и полимера;
 M_1 и M_2 — их молекулярные веса.

Второй член левой части уравнения при небольших концентрациях является малой величиной, которой можно пренебречь. Тогда уравнение (36) переходит в уравнение (50) главы XIV, выражаемое графически прямой линией (см. рис. 156). Тангенс угла наклона этой прямой равен $\frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)$. Отсюда можно вычислить второй вириальный коэффициент:

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) \quad (37)$$

Таблица 27

Значения χ_1 для растворов натурального каучука в различных растворителях⁹

Растворитель	Температура °C	χ_1	Растворитель	Температура °C	χ_1
Бензол и этиловый спирт (90 и 10%)	25	0,26	Толуол	27	0,43—0,44
Четыреххлористый углерод	15 ÷ 20	0,28	Бензол	7—40	0,43—0,44
Камфора	180	0,29	Хлорбензол	7	0,44
Цимен	15 ÷ 20	0,33	Тиофен	15 ÷ 20	0,45
Тетрахлорэтан	15 ÷ 20	0,36	Сероуглерод	25	0,49
Хлороформ	15 ÷ 20	0,37	Амилацетат	25	0,49
Легкий бензин	25	0,43	Бензол и метиловый спирт (85 и 15%)	25	0,50

и параметр χ_1 , значения которого для некоторых растворов натурального каучука приведены в табл. 27. Чем лучше растворитель, тем больше A_2 (стр. 356), тем меньше параметр χ_1 , который теоретически должен также быть мерой сродства между компонентами. Однако согласно допущений, принятых при выводе уравнений (8) и (32), параметр χ_1 определяется только энергией взаимодействия, в то время как термодинамическое сродство зависит еще и от энтропии смешения. Для исправления этого несоответствия параметр χ_1 представляют иногда в виде суммы двух составляющих, одна из которых зависит от энтальпии, другая — от энтропии смешения:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (38)$$

Фазовое равновесие в растворах полимеров³

При равновесии сосуществующих фаз химические потенциалы обоих компонентов в обеих фазах должны быть равны (индексы I и II означают первую и вторую фазы):

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^I &= \Delta\mu_1^{II} \\ \Delta\mu_2^I &= \Delta\mu_2^{II} \end{aligned} \quad (39)$$

Если смешение полимера растворителем происходит атермически ($\Delta\bar{H}_1=0$), то B в уравнении (9) равно нулю. Анализируя уравнение (27), видим, что при $\varphi_2=0$ величина $\Delta\mu_1=0$, а при $\varphi_2 \rightarrow 1$ величина $\Delta\mu \rightarrow -\infty$. Следовательно, в атермической смеси, как и следовало ожидать, при изменении концентрации раствора от чистого растворителя до чистого полимера $\Delta\mu_1$ изменяется от нуля

до минус бесконечности, т. е. во всей области составов происходит неограниченное смешение.

Если $B \neq 0$, то при φ_2 от 0 до 1 все три члена правой части уравнения (27) изменяются так, что на кривой зависимости $\Delta\mu = f(\varphi_2)$ появляются максимум и минимум.

При концентрациях, отвечающих точкам экстремума, соблюдается условие (39), т. е. происходит расслоение раствора на две фазы.

Для определения условий расслоения, очевидно, следует продифференцировать уравнение (27) по φ_2 и производную $\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2}$ при-

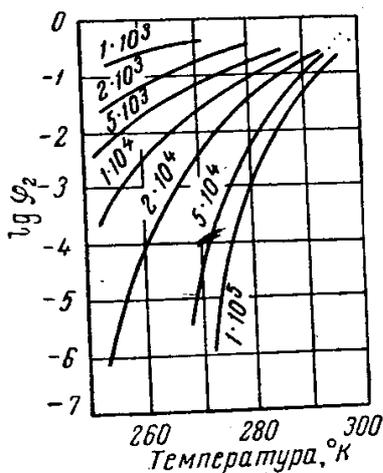


Рис. 170. Растворимость натурального каучука в бензоле при различных температурах. Цифры на кривых — молекулярный вес натурального каучука.

стем полимер — растворитель для полимеров, имеющих высокий молекулярный вес.

При критической температуре смешения состав сосуществующих фаз одинаков. Но при охлаждении состав фаз изменяется с температурой. Это изменение происходит тем более резко, чем выше молекулярный вес полимера (рис. 170). Из рисунка видно, что при сравнительно небольшом изменении температуры объемная доля полимера в данной фазе может стать очень малой. При этом сосуществующая с ней фаза представляет собой набухший полимер с большим значением φ_2 . Теоретические предпосылки, рассмотренные выше, могут быть положены в основу теории фракционирования, т. е. разделения полимера на фракции, близкие по молекулярному весу (глава XIII). Из уравнения (41) следует, что критическая температура смешения для полимергомологов зависит от их молекулярного веса (величина x). Следовательно, при изменении температуры раствора нефракционированного полимера

равнять нулю. После соответствующих математических преобразований получаем выражения для критической концентрации:

$$\varphi_{2 \text{ крит}} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad (40)$$

и критической температуры:

$$T_{\text{крит}} = \frac{B\bar{V}_1 x}{R(1 + \sqrt{x})^2} \quad (41)$$

Из уравнения (40) следует, что $\varphi_{2 \text{ крит}}$ тем меньше, чем больше x , т. е. при больших значениях x расслоение начинается при небольших концентрациях полимера в растворе. Если, например, молекулярный вес полимера 10^6 ($x \approx 10^4$), $\varphi_{2 \text{ крит}} \approx 0,01$. Таким образом, теория предсказывает расслоение неатермических систем

при значениях $T = T_{\text{крит}}$ фракции данного молекулярного веса должны выпадать в осадок. Таким образом, принципиально возможно фракционировать полимер путем охлаждения его раствора в какой-либо жидкости. Однако как уже указывалось в главе XIII, осуществление этого способа сопряжено с большими трудностями. Температурный коэффициент растворимости высокомолекулярных полимеров очень велик, т. е. резкое изменение состава фазы соответствует изменению температуры всего на несколько градусов (см. рис. 172). Это значит, что полимер или неограниченно смешивается с данной жидкостью, или совсем в ней не растворяется. Область температур, в которой происходит ограниченное смешение полимера и низкомолекулярной жидкости, можно наблюдать только в некоторых случаях. Поэтому индивидуальные жидкости для фракционирования практически не применяются. Фракционирование полимеров проводится при постоянной температуре путем добавления нерастворителя в раствор полимера до его помутнения. Все приведенные выше теоретические рассуждения остаются справедливыми, за исключением лишь того, что фазы при таком фракционировании различаются не только объемными долями полимера, но и соотношением взятых жидкостей.

Теория разбавленных растворов полимеров^{10, 11}

Для очень разбавленных растворов уравнения могут быть упрощены. Так, если в уравнении (24) член $\ln(1 - \varphi_2)$ разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами ряда, получим:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{x} \right) \quad (42)$$

При больших значениях x последним членом этого уравнения можно пренебречь, тогда

$$\Delta \bar{S}_1 = R \frac{\varphi_2^2}{2} \quad (43)$$

Поскольку парциальная энтропия смешения в разных растворителях различна, вводится множитель ψ_1 , учитывающий влияние природы растворителя на энтропию смешения. При этом получается уравнение:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \psi_1 \varphi_2^2 \quad (44)$$

Из уравнений (9) и (32) следует, что

$$\Delta \bar{H}_1 = RT k_1 \varphi_2^2 \quad (45)$$

где $k_1 = \chi_1$ — константа, учитывающая энергию взаимодействия системы полимер — растворитель.

Подставив значение $\Delta\bar{H}_1$ из уравнения (45) и значение $\Delta\bar{S}_1$ из уравнения (47) в уравнение $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$, получим:

$$\Delta\mu_1 = RT(k_1 - \psi_1)\varphi_2^2 \quad (46)$$

Если ввести параметр θ , определяемый соотношением

$$\theta = \frac{k_1 T}{\psi_1} \quad (47)$$

то уравнение (46) примет вид:

$$\Delta\mu_1 = -RT\psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)\varphi_2^2 \quad (48)$$

Из уравнений (47) и (48) следует, что θ имеет размерность температуры. Эта температура называется *характеристической температурой*, или *температурой Флори*; ее физический смысл может быть показан следующим образом:

а) для идеального раствора $\Delta\mu_1 = RT \ln N_1$. Если идеальный раствор очень разбавлен, то $N_1 \rightarrow 1$, $\ln N_1 \rightarrow 0$, следовательно $\Delta\mu_1 \rightarrow 0$. Из уравнения (48) следует, что это возможно, когда $\theta = T$. Таким образом, температура Флори — это температура, при которой в разбавленных растворах полимеров не наблюдается отклонения от идеальности;

б) в идеальных разбавленных растворах осмотическое давление $\pi = RTc_2$ [уравнение (46), глава XIV], или $\frac{\pi}{c_2} = RT$. Следовательно, второй вириальный коэффициент равен нулю.

Таким образом, температура Флори — это та температура, при которой второй вириальный коэффициент обращается в нуль;

в) из уравнения (41) следует, что:

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{R(1 + \sqrt{x})^2}{B\bar{V}_1 x} \quad (49)$$

Воспользовавшись уравнением (47) и преобразовав члены, содержащие x , получим:

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \right) \quad (50)$$

Верхняя критическая температура, как было показано, зависит от величины молекулярного веса полимера, она повышается с возрастанием последнего.

Если на оси ординат откладывать значения $\frac{1}{T_{\text{крит}}}$ для членов одного полимергомологического ряда (разное число сегментов x), а на оси абсцисс — величины $\left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x}\right)$, получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{\theta}$ (рис. 171). По величине этого отрезка можно определить температуру θ .

Поскольку величина x пропорциональна молекулярному весу полимера M , можно предположить, что зависимость $\frac{1}{T_{\text{крит}}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right)$ выразится прямой такого же типа, как на рис. 171, а зависимость $T_{\text{крит}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right)$ — прямой, имеющей отрицательное значение тангенса угла наклона.

Экстраполируя прямую к $\frac{1}{\sqrt{M}} \rightarrow 0$ (т. е. $M \rightarrow \infty$), по отрезку ординаты можно рассчитать значение θ -температуры. Таким образом, температура Флори, или θ -температура, — это критическая температура смешения полимера бесконечно большого молекулярного веса. Следовательно, при температуре θ все члены данного полимергомологического ряда образуют в одном и том же растворителе идеальные растворы.

Таким образом, θ -температуру определяют по температурной зависимости второго вириального коэффициента, экстраполируя ее к значению $A_2=0$, или по зависимости критических температур смешения узких фракций полимеров одного полимергомологического ряда от их молекулярного веса к $M \rightarrow \infty$.

Теория разбавленных растворов полимеров позволяет связать некоторые термодинамические характеристики раствора с размером клубков, которые образуются гибкими цепями.

В очень разбавленных растворах, когда взаимодействие между полимерными цепями отсутствует, последние можно рассматривать как изолированные образования. Такая гибкая изолированная цепь стремится свернуться в клубок, размер которого может быть определен экспериментально (глава XVIII) и рассчитан теоретически.

Вычисление размера клубка сводится к подсчету среднеквадратичного расстояния между концами цепи по формулам, приведенным в главе IV. Однако размеры клубков, вычисленные по данным светорассеяния (глава XVIII), значительно больше, чем рассчитанные теоретически.

Расхождение теоретических и опытных данных объясняется тем, что при расчетах обычно пренебрегают внутримолекулярным взаимодействием дальнего порядка (стр. 83), т. е. взаимодействием между звеньями, расположенными далеко по цепи, но сблизившимися вследствие сворачивания цепи. Между звеньями свернутой цепи может возникнуть притяжение или отталкивание, в результате

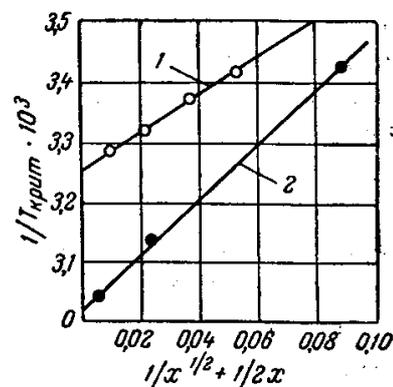


Рис. 171. Зависимость обратной критической температуры разделения фаз от молекулярного веса¹²:

1 — раствор полистирола в циклогексане; 2 — раствор полиизобутилена в диизобутилкетоне.

чего объем полимерного клубка изменится. Влияние взаимодействия дальнего порядка на объем молекулярного клубка получило название *объемного эффекта*. Учет объемного эффекта означает, что при теоретических расчетах из рассмотрения исключается ряд конформаций, главным образом сильно свернутых, так как ни одна пара звеньев не может находиться одновременно в одном элементе объема. Этот эффект иногда называют *эффектом исключенного объема*. При учете объемного эффекта наиболее вероятное состояние соответствует клубку большого размера.

Влияние взаимодействия между группами (расположенными в цепи на больших расстояниях друг от друга), приводящее к увеличению размера клубка, эквивалентно линейному растяжению цепи при высокоэластической деформации. Можно принять, что клубок растянут в α раз по сравнению с его размером, найденным при расчете статистическим методом по формуле Гаусса (глава IV). Следовательно, истинный размер клубка будет

$$\sqrt{\bar{r}^2} = \alpha \sqrt{\bar{r}_0^2}$$

где $\sqrt{\bar{r}_0^2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, найденное расчетным путем.

Изменение изобарно-изотермического потенциала с увеличением степени растяжения, т. е. с увеличением α при эластической деформации, согласно Флори, выражается уравнением

$$\frac{\partial \Delta G_{эл}}{\partial \alpha} = -3kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (51)$$

В растворах на размер клубка, кроме объемного эффекта, влияет взаимодействие клубка с растворителем. Молекулы его проникают внутрь клубка, он набухает, увеличивается.

Изменение изобарно-изотермического потенциала с размером клубка, вызванное набуханием, выражается уравнением:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = \frac{6C_M kT (k_1 - \psi_1) M^{1/2}}{\alpha^4} \quad (52)$$

где k — постоянная Больцмана;

C_M — параметр, сложным образом зависящий от свойств системы;

M — молекулярный вес полимера.

Общее изменение изобарно-изотермического потенциала, сопровождающее увеличение размера клубка, равно:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = \frac{6C_M kT (k_1 - \psi_1) M^{1/2}}{\alpha^4} - 3kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (53)$$

При равновесии $\frac{\partial \Delta G}{\partial \alpha} = 0$; следовательно

$$\frac{2C_M (k_1 - \psi_1) M^{1/2}}{\alpha^4} = \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad (54)$$

или

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (55)$$

Из уравнения (55) следует, что размер реального клубка возрастает с увеличением молекулярного веса полимера. На размер клубка даже в очень разбавленных растворах значительное влияние оказывает энтропия смешения (член ψ_1). Из уравнения (55) вытекает также, что при температуре, равной температуре Флори ($\theta = T$), $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$, т. е. $\alpha = 1$. Таким образом, для каждого разбавленного раствора полимера существует такая температура, при которой он ведет себя как идеальный, при этом множитель α равен единице, т. е. внутримолекулярное дальнодействующее взаимодействие с растворителем не влияет на размеры макромолекул — клубок находится в «невозмущенном» состоянии. В идеальном растворе размеры цепей определяются только их гибкостью.

Все эти рассуждения применимы лишь к очень разбавленным растворам, в которых цепи не взаимодействуют друг с другом.

Статистическая теория набухания сетчатых полимеров

На основании изложенной теории растворов Флори и Ренер¹³ вывели уравнение для парциальной энтропии смешения низкомолекулярного компонента, проникающего в фазу сетчатого полимера при его ограниченном набухании:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) \right] \quad (56)$$

Суммируя выражение $T\Delta S_1$ с членом $\chi_1 \varphi_2^2$, они получили уравнение для $\Delta \mu_1$ низкомолекулярного компонента:

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) \right] \quad (57)$$

где φ_2 — объемная доля полимера в набувшем образце;
 d_2 — плотность полимера;
 \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя;
 M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки;
 χ_1 — константа Хаггинса;
 f — функциональность сетки. Для тетрагональной сетки $f=4$.

При равновесном набухании $\Delta \mu_1 = 0$. Следовательно

$$\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left(\varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) = 0 \quad (58)$$

Из уравнения (58) можно рассчитать значение M_c , характеризующее частоту сетки полимера. Для этого экспериментально определяют объемную долю полимера в равновесно набувшем образце

и параметр χ_1 (стр. 388). Если сетка в пространственном полимере не очень частая, изотермы сорбции паров органических веществ пространственными и линейными полимерами одинакового химического строения совпадают. В этом случае параметр χ_1 вычисляют по уравнению (34).

В большинстве случаев, в особенности для определения частоты сетки вулканизированных каучуков, пользуются методом, предложенным Джи¹⁴. Метод основан на предположении о максимальном набухании вулканизата в жидкости, удельная энергия когезии которой равна удельной энергии когезии вулканизата. Определив экспериментально степень набухания вулканизата в различных жидкостях, строят график зависимости равновесной степени набухания от величины их энергий когезии. В идеальном случае должна получиться единая для всех жидкостей кривая с максимумом, абсцисса которого отвечает плотности энергии когезии полимера $\Delta E_1/V_1$. Подставив эту величину в уравнение

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{\left\{ \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \right\} V_1}{RT} \quad (59)$$

рассчитывают параметр χ_1 .

Следует, однако, указать на неточность этого метода. Уже самим автором было замечено, что экспериментальные результаты, полученные при использовании некоторых растворителей, не укладываются на единую кривую. Другими словами, при одинаковом параметре растворимости δ различных жидкостей степень набухания в них вулканизата разная. Это объясняется тем, что жидкости с различными функциональными группами могут иметь одинаковые параметры δ , но различное термодинамическое сродство к полимеру. Параметр χ_1 является параметром энергетического взаимодействия и не может служить мерой термодинамического сродства (стр. 389).

Для получения более точных данных в уравнение (59) вводят поправочные коэффициенты¹⁵, однако удовлетворительные результаты получаются только для эластомерных сеток. Возникает принципиальный вопрос о соответствии экспериментально определенной частоты сетки с заданной. Для ответа на этот вопрос надо располагать образцами с очень регулярно расположенными поперечными связями, синтез которых является довольно сложным.

Поскольку модели с «регулярными сетками» отсутствуют, теория, положенная в основу метода, как будет показано ниже, несовершенна. Поэтому, справедливо замечает Флори, оценка частоты сетки полимеров относится к одной из нерешенных проблем современной физики полимеров¹⁶.

Кроме того, в основу расчета положена модель сетки с поперечными связями между макромолекулами. В настоящее время,

однако, показано, что поперечные связи могут возникать между более или менее крупными структурными образованиями¹⁷. Следовательно, M_c — это не реально существующий отрезок цепи, а некоторая эквивалентная величина, характеризующая частоту сетки.

Достоинства и недостатки современной теории растворов полимеров

Теоретические расчеты термодинамических функций, произведенные Флори и Хаггинсом, имеют большое значение не только для понимания процессов растворения высокомолекулярных соединений, но и для общей теории растворов. Один из крупнейших специалистов в области термодинамики Гунгенгейм отмечает, что в теории растворов «мы сильно продвинулись вперед, главным образом благодаря работам, связанным с растворами высокомолекулярных соединений»².

Существующая теория позволила рассчитать энтропию смешения полимера с растворителем, величина которой ближе к значениям, найденным опытным путем, чем к рассчитанным по уравнению (5). Это наглядно показано на рис. 172. Теория предсказывает отрицательные отклонения от идеальности для растворов полимеров, и тем большие, чем выше молекулярный вес полимера. Уравнение (36) для осмотического давления растворов полимеров в некоторых случаях удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Однако современная теория растворов не может объяснить ряд новых фактов и некоторые ее основные положения не подтверждаются опытом.

1. Теория показывает существование только верхней критической температуры смешения для растворов полимеров, но, как известно (стр. 328), наряду с верхней, существует нижняя критическая температура смешения. Следовательно, должны существовать и две θ -температуры.

2. Теория предсказывает для растворения неполярных полимеров в неполярных растворителях только положительные энтальпии смешения; в действительности (стр. 362) для ряда полимеров наблюдается экзотермическое смешение.

3. Параметр χ_1 , согласно этой теории, должен быть постоянной величиной, не зависящей от концентрации; в действительности он

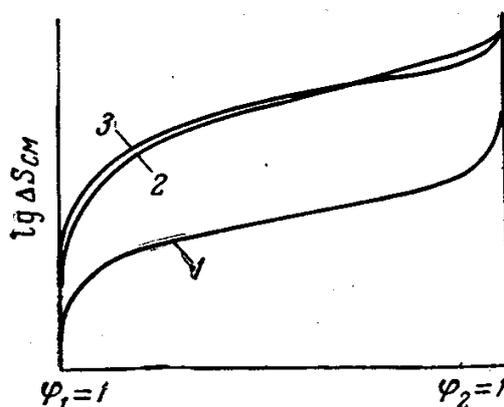


Рис. 172. Зависимость энтропии смешения от состава раствора для системы натуральный каучук — бензол¹⁸:

1 — идеальная энтропия смешения; 2 — истинная энтропия смешения; 3 — энтропия смешения, вычисленная по уравнению (23).

зависит от концентрации раствора в тем большей степени, чем полярнее системы (рис. 173).

Указанные факты современная теория растворов объяснить не может, так как в основу ряда ее выводов положены неточные допущения. Остановимся на некоторых из них.

1. Основная теоретическая формула для энтропии смешения выведена в предположении атермического смешения, а ее приме-

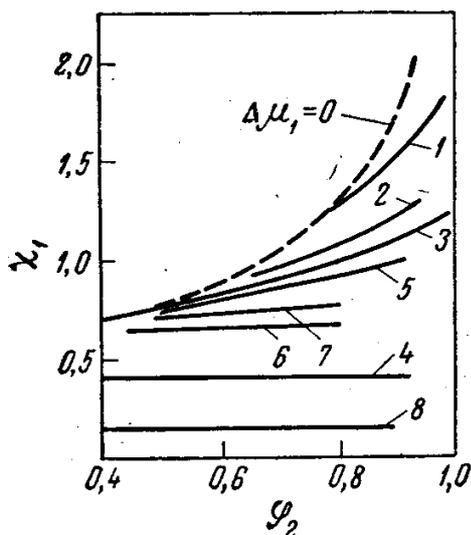


Рис. 173. Зависимость параметра χ_1 от объемной доли полимера в растворе:

1 — натуральный каучук — ацетон; 2 — натуральный каучук — метилэтилкетон; 3 — натуральный каучук — этилацетат; 4 — натуральный каучук — бензол; 5 — полистирол — ацетон; 6 — полистирол — *n*-пропилацетат; 7 — полиизобутилен — бензол; 8 — полиизобутилен — хлороформ¹⁹.

няют для вычисления энтропии неатермических смесей. Если с известным приближением это справедливо для растворов с небольшими тепловыми эффектами, то для растворов, образование которых сопровождается значительным выделением или поглощением тепла, — это недопустимо. В последнем случае в растворе наблюдаются преимущественные расположения молекул (сольватация или ассоциация), т. е. определенная упорядоченность (глава XIII). В таких растворах, согласно Гугенгейму, основную роль играет молекулярная ориентация.

Например, в растворах нитрата целлюлозы в ацетоне молекулы растворителя располагаются упорядоченно по отношению к группам ONO_2 , поэтому смешение ацетона с нитратом целлюлозы должно приводить к уменьшению энтропии ацетона. Как было показано в главе XV, в случае рыхло упакованных полимеров образуются ори-

ентированные адсорбционные слои, вследствие чего энтропия смешения в концентрированных растворах намного меньше нуля. В растворах полимеров с гибкими, неполярными цепями наблюдается обратное явление. Молекулы бензола в своей среде ориентированы сильнее, чем в фазе каучука; их проникновение в каучук сопровождается дезориентацией, что способствует дополнительному увеличению энтропии. Поэтому опытные значения $\Delta \bar{S}_1$ в концентрированных растворах каучука выше рассчитанных по уравнениям Флори и Хаггинса. За последние годы в теоретических работах Томпа⁴ и Мюнстера²⁰ была сделана попытка учесть эффект взаимной ориентации молекул в растворах как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных веществ. Расчеты приводят к выражениям, согласно которым энтропия при смещении не возрастает, а уменьшается.

2. В основу теоретических уравнений было положено представление о гибких цепях, однако уравнения Флори и Хаггинса часто применяют к растворам полимеров любой степени гибкости. Очевидно, по мере уменьшения гибкости цепей различие между вычисленной по уравнениям (23) — (25) величиной $\Delta \bar{S}_1$ и опытным значением $\Delta \bar{S}_{1\text{опытн}}$ увеличивается. Для очень разбавленных растворов даже эластичных гибких полимеров теоретические уравнения неприменимы, так как цепи свернуты в клубки, что расчетом не предусмотрено.

3. Можно показать, что величина ϕ_2 , которую Флори называет объемной долей полимера [уравнение (22)], является в действительности «долей мест» и совпадает с объемной долей только при условии:

$$\frac{M_0}{M_1} = \frac{d_2}{d_1} \quad (60)$$

где M_1 и M_0 — молекулярные веса растворителя и звена цепи полимера;
 d_1 и d_2 — плотности растворителя и полимера.

Соотношение (60) выполняется далеко не всегда.

Эта теория, как и другие теории растворов, основана на грубой, квазикристаллической модели, которая, как справедливо замечают Флори и сотр.²¹, искусственно подавляет основное свойство жидкостей — нерегулярность во взаимном расположении молекул.

Наиболее серьезным недостатком решеточной теории растворов является пренебрежение эффектом изменения объема при растворении. Постоянство объема при смешении компонентов является прямым следствием этой теории, так как одним из ее существенных допущений является отсутствие изменений движения молекул компонентов относительно положения равновесия в каждой ячейке решетки. Отсюда следует, что энтропия может возрастать только за счет обмена местами разнородных молекул. Таким образом, теория Флори — Хаггинса учитывает только комбинаториальную энтропию смешения (стр. 379). Единственной теорией, учитывающей эффект изменения объема, является теория Пригожина.

ТЕОРИЯ ПРИГОЖИНА

Одним из основных положений этой теории является предположение о различии свободных объемов полимера и растворителя, очень близкое к идее, развиваемой в работах школы В. А. Каргина, о различной плотности упаковки молекул полимеров и их гидрированных мономеров²².

Наиболее существенное отличие аморфных линейных полимеров от низкомолекулярной жидкости состоит в том, что в первых звенья связаны ковалентными связями, длина которых меньше длины межмолекулярных связей в жидкости. Поэтому полимеризация всегда сопровождается сжатием, т. е. свободный объем полимера всегда меньше по сравнению с объемом его низкомолекулярного аналога (стр. 373).

При смешении изменение свободного объема полимера и растворителя имеет противоположные знаки, а именно: свободный объем растворителя как бы уменьшается, а свободный объем полимера возрастает. Однако оба эффекта взаимно не компенсируются, т. е. $\Delta V^M \neq 0$, и обычно наблюдается уменьшение общего объема (стр. 373).

Различия в свободных объемах полимера и растворителя являются причиной различия их термических коэффициентов расширения, которые значительно меньше у полимера, чем у растворителя. Поэтому при комнатных, и в особенности при повышенных температурах, мономерная жидкость должна расширяться значительно больше, чем полимерная. Однако растворитель в растворе находится как бы в уплотненном состоянии и подобен сконденсированному сжатому газу. Теплота, затраченная на это «сжатие», должна быть равна «теплоте испарения» и иметь противоположный знак. Этот отрицательный вклад, являющийся как бы результатом взаимодействия молекул растворителя друг с другом, добавляется к положительной энтальпии смешения — результату дисперсионного взаимодействия между неполярными полимером и растворителем.

В итоге общая теплота смешения в таких системах может стать отрицательной ($H^E < 0$), что наблюдается, например, при растворении полиизобутилена в низших нормальных алканах (стр. 362). Смешение очень полярных веществ с диполь-дипольным взаимодействием или межмолекулярными водородными связями также сопровождается выделением тепла и уменьшением энтропии. Таким образом, в обоих случаях $H^E < 0$ и $S^E < 0$, что является необходимым условием наличия нижней критической температуры смешения (стр. 375).

Эти качественные представления подтверждаются количественными расчетами.

В первом варианте теории ее авторы использовали решеточную, или ячеистую, модель раствора, однако в отличие от других теорий, жесткая решетка, неспособная к изменению объема, заменена решеткой из ячеек, объем которых может изменяться под влиянием давления, температуры и состава раствора.

В более поздних работах Пригожина и сотр. не делается никаких предположений о решетке в растворах и показана возможность применения *принципа соответственных состояний* (см. ниже) к жидкостям с цепными молекулами; при этом делаются определенные допущения о строении таких жидкостей.

Чистые жидкости с цепными молекулами ^{23, 24}

Цепная молекула рассматривается как последовательность квазисферических жестких сегментов, которые могут различаться химическим составом или структурой. Для такой жидкости харак-

терны два вида сил взаимодействия, резко различающиеся своими энергиями и расстояниями — это валентные и межмолекулярные силы (стр. 16). Свойства жидкостей, зависящие только от валентных сил, т. е. определяемые внутренними степенями свободы, называются *внутренними* свойствами. Свойства жидкостей, зависящие от межмолекулярных сил, т. е. определяемые внешними степенями свободы, называются *внешними* свойствами. Внутренние степени свободы — это движения ядер и электронов, а также валентные и деформационные колебания химических связей.

Под внешними степенями свободы понимают поступательное и вращательное движение молекулы как целого, а также внутреннее вращение. Заторможенное внутреннее вращение может быть представлено как наложение крутильных колебаний на последовательность переходов между различными состояниями вращательных изомеров²⁴. Если первое движение можно отнести к внутреннему, то второе — это внешнее движение, на которое оказывает влияние плотность упаковки молекул, а следовательно, объем жидкости. Внутренние свойства жидкостей зависят от температуры, внешние — от температуры и объема.

В теории Пригожина учитываются только внешние свойства и поэтому жидкость с цепными молекулами рассматривается как ансамбль квазисвободных сегментов, взаимодействующих между собой только за счет вандерваальсовых сил. Однако между таким ансамблем и ансамблем свободных сферических молекул имеется различие. Существование химических связей между сегментами влияет на их поведение следующим образом:

1. Поверхность вокруг сегмента только частично свободна для межмолекулярных взаимодействий, остальная часть заблокирована соседними сегментами той же самой молекулы.

Допустим, что цепь, состоящую из n атомов, можно рассматривать как последовательность r квазисферических сегментов. Число внешних контактов q этих r сегментов значительно меньше числа внешних контактов независимых сферических сегментов; q и r близки по величине.

2. Каждый сегмент такой цепи имеет меньше трех степеней свободы, которые имела бы независимая сферическая молекула. Если число внешних степеней свободы цепной молекулы $3s$, то s — это число эквивалентных сферических молекул.

Предполагается, что все внешние контакты между сегментами характеризуются потенциалом одного и того же вида, например потенциалом Ленарда — Джонса:

$$\varphi(R) = 4\epsilon^* \left[\left(\frac{\sigma^*}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^*}{R} \right)^6 \right] \quad (61)$$

где ϵ^* — энергия контакта при 0°K ;

σ^* — расстояние, на котором этот контакт осуществляется (диаметр сферы действия);

R — расстояние между молекулами;
 $\varphi(R)$ — энергия межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, жидкость с цепными молекулами может быть охарактеризована двумя параметрами ϵ^* и σ^* каждого сегмента и тремя безразмерными параметрами q , r , c , которые имеют смысл эффективного числа сегментов.

Когезионная энергия мономерной жидкости, приходящаяся на молекулу, пропорциональна величине $Z\epsilon^*$, а полимерной жидкости — $qZ\epsilon^*$, где Z — координационное число жидкости и $q\epsilon^*$ — энергия внешних контактов n сегментов.

Если имеется N цепных молекул, то когезионная энергия жидкости равна $NqZ\epsilon^*$; ее объем равен $Nr\sigma^*$, а ее энтропия — Nck , где k — постоянная Больцмана.

Величины

$$U_0 = q\epsilon^*, \quad v_0 = r\sigma^* \quad \text{и} \quad s_0 = ck \quad (62)$$

называются молекулярными единицами.

Принцип, или закон, соответственных состояний

Принцип, или закон соответственных состояний, впервые сформулированный для реальных газов, гласит, что при соответственных температурах и давлениях соответственные объемы веществ должны быть одинаковыми.

Соответственным состоянием двух веществ называется такое состояние, при котором они имеют одинаковые приведенные давления, температуры и объемы. *Приведенными величинами* называются безразмерные величины, которые обычно получают делением температуры, объема и давления газа на соответствующие критические параметры; приведенная температура $\tau = T/T_{\text{крит}}$; приведенное давление $\pi = P/P_{\text{крит}}$; приведенный объем $\omega = V/V_{\text{крит}}$.

Питцер²⁵, а позднее Гугенгейм²⁶ показали, что закон соответственных состояний может быть с успехом применен к жидкостям со сферическими молекулами, для которых можно найти универсальное уравнение состояния $P^*(V^*T^*)$, если давление, объем и температуру выразить в приведенном виде (обозначено *).

Впервые возможность применения закона соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами была показана Пригожиным и сотр. В приведенном виде можно получить любую мольную термодинамическую функцию таких веществ. Конфигурационная энергия, объем, конфигурационная энтропия и т. д. полимерной жидкости являются функциями температуры и числа атомов n в цепи [$V(T, n)$; $U(T, n)$; $S(T, n)$ и т. д.]. Приведенная величина не должна зависеть от природы вещества и должна быть функцией только температуры. Для этого нормирующий параметр, или пара-

метр приведения (v_0 , u_0 , s_0 и т. д.) должен быть функцией только природы вещества, т. е. для гомологического ряда веществ должен зависеть только от n .

Приведение термодинамических величин может быть сделано различными путями. Так, одна из методик состоит в нанесении на график в логарифмическом масштабе экспериментальных данных по температурной зависимости объема для различных жидкостей и последующем смещении полученных кривых в направлении x и y до наложения на кривую $V(T)$ жидкости, выбранной в качестве стандартной, или эталонной. Величина сдвига дает в этом случае не абсолютное значение параметра приведения, а отношение $v_0/v_{0, \text{эт}}$ и $T_0/T_{0, \text{эт}}$. Таким путем было показано, что для всех n -алканов может быть получена единая кривая $V^*(T^*)$.

Симха и Хавлик²⁷ показали, что на единую кривую ложатся все экспериментальные данные по температурной зависимости объемов для гомологических рядов алканов (от метана до полиэтилена), полистирола (от димера до полимера бесконечно большого молекулярного веса), полиэтиленоксидов, полидиметилсилоксанов, фторированных алканов разной степени полимеризации. Все эти исследования являются подтверждением приложимости принципа соответственных состояний к полимерным жидкостям. Симха и сотр. показали также, что принципу соответственных состояний подчиняется температурная зависимость объемов полимерных стекол.

В теории Пригожина параметры приведения даются уравнением (62). Приведенные величины выражаются следующими уравнениями:

$$\text{Приведенная энергия} \quad U^* = \frac{U}{Nu_0} = \frac{U}{Nq\epsilon^*} \quad (63a)$$

$$\text{Приведенный объем} \quad V^* = \frac{V}{Nv_0} = \frac{V}{Nrc\sigma^{*3}} \quad (63b)$$

$$\text{Приведенная энтропия} \quad S^* = \frac{S}{Ns_0} = \frac{S}{Nck} \quad (63b)$$

$$\text{Приведенное давление} \quad P^* = - \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*} \right)_{S^*} = \frac{Pv_0}{u_0} \quad (63r)$$

$$\text{Приведенная температура} \quad T^* = \left(\frac{\partial U^*}{\partial S^*} \right)_{V^*} = \frac{Ts_0}{u_0} \quad (63d)$$

$$\text{Приведенная теплоемкость} \quad c_p^*(T^*) = \frac{c_p(T, n)}{Ns_0} \quad (63e)$$

Приведенная температура, по существу является отношением кинетической энергии вещества, зависящей от числа степеней свободы, к его энергии когезии, т. е. она зависит от так называемого структурного фактора $\frac{c}{q}$

$$T^* = \frac{T}{T_0} = \frac{3ckT}{qZ\epsilon^*} \approx \frac{c}{q} \cdot \frac{kT}{Z\epsilon^*} \quad (64)$$

Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами

Теория Пригожина предсказывает, что молярные конфигурационные (стр. 379) термодинамические величины для смесей жидкостей с цепными молекулами также подчиняются закону соответственных состояний.

Наиболее простой является молекулярная смесь, образованная компонентами, молекулы которых являются членами одного гомологического ряда, т. е. различаются только своими размерами, а величины ϵ^* и σ^* у них одинаковы. Примером может служить смешение аморфного жидкого полимера с его низкомолекулярным аналогом, или с его гидрированным мономером. Для таких систем нормирующие параметры являются аддитивными величинами соответствующих нормирующих параметров чистых компонентов, т. е.

$$\langle v_0 \rangle = N_1 v_{0,1} + N_2 v_{0,2} \quad (65)$$

$$\langle u_0 \rangle = N_1 u_{0,1} + N_2 u_{0,2} \quad (66)$$

и т. д.

где N_1 и N_2 — мольные доли компонентов.

Подобно этому:

$$\langle q \rangle = N_1 q_1 + N_2 q_2 \quad (67)$$

$$\langle c \rangle = N_1 c_1 + N_2 c_2 \quad (68)$$

Отсюда, согласно уравнению (64), приведенная температура смеси

$$\begin{aligned} \langle T^* \rangle &= \frac{T}{\langle T_0 \rangle} = \left\langle \frac{c}{q} \right\rangle \frac{kT}{\epsilon^*} = \frac{(N_1 c_1 + N_2 c_2) kT}{(N_1 q_1 + N_2 q_2) \epsilon^*} = \\ &= \frac{N_1 c_1}{N_1 q_1 + N_2 q_2} \cdot \frac{kT}{\epsilon^*} + \frac{N_2 c_2}{N_1 q_1 + N_2 q_2} \cdot \frac{kT}{\epsilon^*} \end{aligned} \quad (69)$$

Если умножить и разделить каждое слагаемое на q_1 и q_2 , получим:

$$\langle T^* \rangle = X_1 T_1^* + X_2 T_2^* \quad (70)$$

Выражение

$$X_1 = \frac{N_1 q_1}{N_1 q_1 + N_2 q_2} \quad (71)$$

представляет собой «долю поверхности», т. е. отношение числа внешних контактов молекул компонента 1 к числу всех внешних контактов в растворе. Эта доля должна быть очень близка к доле всех сегментов типа 1. Другими словами, можно ожидать, что при $q \approx r$ $X_1 = \phi_1$. Следовательно, приведенная температура смеси

$$\langle T^* \rangle = \phi_1 T_1^* + \phi_2 T_2^* \quad (72)$$

где T_1^* и T_2^* — приведенные температуры чистых компонентов;
 ϕ_1 и ϕ_2 — их объемные доли в растворе.

Исходя из изложенного выше, можно рассчитать величины объема, энергии, энтропии смешения и соответствующие избыточные термодинамические функции. Так, объем смешения $\Delta V^M = V_{\text{раств}} - N_1 V_1 - N_2 V_2$.

Подставляя приведенные величины, получаем:

$$\Delta V^M = \langle v_0 \rangle V^* \{ \langle T^* \rangle - [N_1 v_{0,1} V^*(T_1^*) + N_2 v_{0,2} V^*(T_2^*)] \} \quad (73)$$

Полагая, что

$$\frac{N_1 v_{0,1}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{N_1 v_{0,1}}{N_1 v_{0,1} + N_2 v_{0,2}} \quad \text{и} \quad \frac{N_2 v_{0,2}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{N_2 v_{0,2}}{N_1 v_{0,1} + N_2 v_{0,2}}$$

равны объемным долям ϕ_1 и ϕ_2 , получаем:

$$\Delta V^M = \langle v_0 \rangle \{ V^* \langle T^* \rangle - [\phi_1 V^*(T_1^*) + \phi_2 V^*(T_2^*)] \} \quad (74)$$

На рис. 174 представлены кривые зависимости приведенного объема от температуры для гомологического ряда веществ и показаны приведенные объемы при T_1^* и T_2^* для низкомолекулярного гомолога (растворителя) и высокомолекулярного гомолога (полимера). Точка B обозначает приведенный объем смеси, а точка A — аддитивную сумму приведенных объемов компонентов. Из рисунка видно, что разность ΔV^M должна быть отрицательной в соответствии с соображениями, изложенными на стр. 400, и с экспериментом.

По аналогии с ΔV^M можно рассчитать энергию смешения

$$\begin{aligned} \Delta U^M &= U_{\text{раств}} - N_1 U_1 - N_2 U_2 = \\ &= \langle u_0 \rangle \{ U^* \langle T^* \rangle - [\phi_1 U_1^*(T_1^*) + \phi_2 U_2^*(T_2^*)] \} \quad (75) \end{aligned}$$

Различные модели жидкого состояния и опытные данные для n -алканов^{28, 29} показывают, что кривая для $U^*(T^*)$ также имеет вогнутую форму, по крайней мере при повышенных температурах, и, следовательно, ΔU^M также отрицательно.

Таким образом, теория Пригожина предсказывает, что при растворении полимеров, даже если отсутствуют различия в химическом строении компонентов (полимер — гидрированный мономер), значения ΔV^M и ΔN^M отличны от нуля. Это обусловлено только различием в длинах цепей и в термических коэффициентах расширения компонентов.

Вклад в термодинамические функций смешения, обязанный только различию в размерах молекул смешиваемых компонентов, в теории Пригожина называется *структурным эффектом*; последний зависит от структурного фактора c/q .

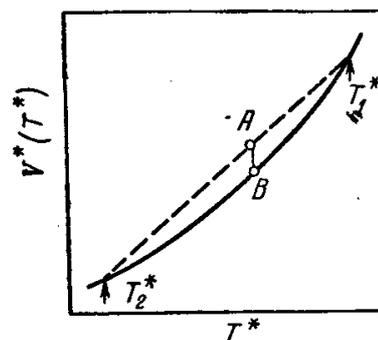


Рис. 174. Зависимость приведенного объема от приведенной температуры для жидких полимергомологов.

Отрицательные значения ΔV^M обуславливают отрицательный вклад в энтропию смешения ΔS^M , который в случае растворения жидких аморфных полимеров в их низкомолекулярных аналогах более существен, чем отрицательная величина ΔU^M . Поэтому некомбинаториальный вклад свободной энергии смешения положителен ($G^E > 0$), что является причиной фазового расслоения при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.
2. E. A. Guggenheim, Disc. Farad. Soc., № 15, 24 (1953).
3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
4. Н. Томпа, Polymer Solutions, Butterw. Publ., 1956.
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 9, 660 (1941); 10, 51 (1942).
6. M. L. Huggins, J. Chem. Phys., 9, 440 (1941); J. Phys. Chem., 46, 1 (1942).
7. К. Н. Мейер, Helv. Chim. Acta, 23, 1063 (1940).
8. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
9. M. L. Huggins, Ind. Eng. Chem., 35, 216 (1943).
10. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303 (1949); P. J. Flory, T. G. Fox, J. Am. Chem. Soc., 73, 1904 (1951).
11. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 69, 371 (1959).
12. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Издатинлит, 1958.
13. P. Flory, I. Renner, J. Chem. Phys., 11, 521 (1943); J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).
14. Д. Джи, Химия больших молекул, Сб. 2, Издатинлит, стр. 137, 1948.
15. R. L. Scott, M. Magat, J. Polymer Sci., 4, 555 (1949).
16. P. Flory, Unsolved Problems in Polymer Science, Washington, 1962; p. 142; Химия и технология полимеров, № 7, 93 (1965).
17. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Т. Калашникова, Усп. хим. 36, 203 (1967).
18. G. Gee, L. R. G. Treloar, Trans. Farad. Soc., 38, 147 (1942); G. Gee, Trans. Farad. Soc., 38, 276, 418 (1942); Д. Джи, Химия больших молекул, Издатинлит, 1948, стр. 137.
19. C. Booth, G. Gee, M. N. Jones, W. D. Taylor, Polymer, 5, 7, 353 (1964).
20. A. Münster, Z. Elektrochem., 56, 525 899 (1952); Trans. Farad. Soc., 49, 1 (1953).
21. P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Am. Chem. Soc., 86, 3507, 3515 (1964).
22. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоид. ж., 14, 367 (1952); ЖФХ, 32, 1362, 2694 (1958); В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, ЖФХ, 27, 1217 (1958).
23. J. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, Disc. Farad. Soc., 15, 93 (1953); J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, N.-4, 1957.
24. J. Hijmans, Physica, 27, 433 (1961).
25. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 7, 583 (1939).
26. E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys., 13, 253 (1945).
27. R. Simha, A. J. Havlik, J. Am. Chem. Soc., 86, 197 (1964); V. S. Nanda, R. Simha, J. Chem. Phys., 41, 3870 (1964); R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003 (1962); V. S. Nanda, R. Simha, T. Somcynsky, J. Polymer Sci., C12, 277 (1966).
28. S. N. Bhattacharyya, D. Patterson, T. Somcynsky, Physica, 30, 1276 (1964).
29. Д. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, ВМС, A11, 1814 (1967).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Механические свойства жидкости — это свойства, проявляющиеся под действием внешнего механического поля и выражающиеся в течении. Основным законом течения жидкостей является закон Ньютона; основной механической характеристикой жидкости — коэффициент вязкости η (глава VII).

При смешении жидкостей или при растворении твердых тел в жидкости обычно образуются растворы, обладающие способностью к течению.

Простейшее предположение состоит в том, что коэффициент вязкости раствора аддитивно складывается из коэффициентов вязкости компонентов, т. е.

$$\eta = \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2 \quad (1)$$

где η , η_1 и η_2 — коэффициенты вязкости раствора и компонентов;
 N_1 и N_2 — мольные доли компонентов в растворе.

Опыт, однако, показывает, что даже в идеальных растворах соотношение (1) не оправдывается. Зависимость вязкости раствора двух низкомолекулярных жидкостей от состава обычно выражается не прямой, а кривой линией. В некоторых системах при определенных соотношениях компонентов вязкость раствора может быть больше вязкости наиболее вязкого компонента и меньше вязкости наименее вязкого компонента¹. В этом отношении представляет интерес вязкость водных растворов этилового спирта, изменение которой с составом показано на рис. 175. Из рисунка видно, что вязкость раствора изменяется в зависимости от состава по кривым с максимумом, высота которого тем больше, чем ниже температура.

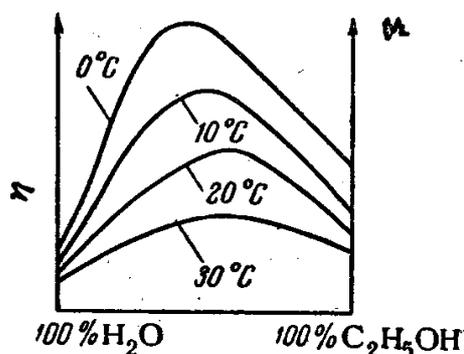


Рис. 175. Зависимость вязкости смеси этилового спирта и воды от состава.

При растворении полимера происходит смешение двух компонентов, резко различающихся коэффициентами вязкости. Так, вязкость полимера равна 10^{11} — 10^{14} пз (глава X), а вязкость низкомолекулярного компонента около 0,01 пз. Такое огромное различие, являющееся следствием неодинакового размера молекул,

обуславливает специфические особенности механических свойств растворов полимеров.

Эти особенности проявляются по-разному при низких и высоких концентрациях полимера в бинарной системе полимер—низкомолекулярная жидкость. Поэтому далее рассматриваются отдельно разбавленные и концентрированные растворы полимеров и студни.

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Абсолютная, относительная, приведенная и характеристическая вязкость

Разбавленными растворами полимеров обычно называют растворы, в которых концентрация полимера не превышает 1 г/100 мл. При таких концентрациях растворов низкомолекулярных веществ молекулы растворенного вещества практически друг с другом не взаимодействуют. В растворах полимеров, вследствие очень больших размеров макромолекул, для их полного разделения требуются большие разбавления. Как уже указывалось выше, в растворах, содержащих 0,5 г/100 мл и даже меньше, уже наблюдается взаимодействие между молекулами полимера, приводящее к образованию ассоциатов. Поэтому, если изучаются свойства, обусловленные присутствием изолированных макромолекул, то показатели обязательно экстраполируют к бесконечному разбавлению.

Совершенно очевидно, что при добавлении высоковязкого полимера к низковязкому растворителю, вязкость раствора должна повышаться. Добавление незначительных количеств полимера приводит к ее резкому возрастанию. Вязкость даже очень разбавленного раствора полимера высокого молекулярного веса может быть в 10—20 раз больше вязкости растворителя.

Коэффициент вязкости таких растворов определяют в капиллярных вискозиметрах. Объем шарика V , в котором содержится раствор, длина капилляра L и радиус капилляра R должны быть точно измерены. Коэффициент вязкости η жидкости или раствора рассчитывается по уравнению Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8LV} \tau \quad (2)$$

где ΔP — разность давлений на концах капилляра;
 τ — время истечения, определяемое в опыте.

Если жидкость вытекает из капилляра под действием собственного веса, то

$$\Delta P = gHd \quad (3)$$

где g — ускорение силы тяжести;
 H — разность уровней жидкости в коленях прибора;
 d — относительная плотность жидкости.

Подставляя значение ΔP из уравнения (3) в уравнение (2), получаем:

$$\eta = \frac{\pi g H d R^4}{8 L V} \tau \quad (4)$$

По мере истечения жидкости вес столба ее изменяется, т. е. величина H является переменной. Поэтому для получения точных данных применяют специально сконструированные вискозиметры, в которых уровень жидкости в капиллярах поддерживается постоянным. При подстановке всех величин в уравнение (4) получают абсолютное значение коэффициента вязкости жидкости или раствора.

Если измерения проводятся в одном и том же вискозиметре, величины V , L и R остаются постоянными; при этом высота столба жидкости также должна быть постоянной. Тогда

$$\eta = K d \tau \quad (5)$$

Величина

$$K = \frac{\pi H R^4 g}{8 L V} \quad (6)$$

называется *постоянной вискозиметра* и рассчитывается по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 \tau_0} \quad (7)$$

где η_0 , d_0 , τ_0 — коэффициент вязкости, плотность и время истечения калибровочной жидкости.

При исследовании разбавленных растворов полимеров часто пользуются не абсолютным значением коэффициента вязкости, а так называемой *относительной вязкостью* раствора, т. е. отношением вязкости раствора к вязкости чистого растворителя

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{раствор}}}{\eta_{\text{растворитель}}} \quad (8)$$

Для определения относительной вязкости измеряют время истечения раствора и растворителя в одном и том же вискозиметре, считая, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя равны ($d = d_0$). Тогда

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (9)$$

Определения времени истечения раствора τ и растворителя τ_0 проводятся при строго фиксированной температуре, так как вязкость зависит от температуры (глава X). При этом следует помнить, что закон Пуазейля справедлив только при ламинарном потоке, для поддержания которого должно соблюдаться определенное соотношение между вязкостью жидкости, радиусом капилляра и

скоростью истечения. Рекомендуется подбирать вискозиметры с такими капиллярами, чтобы время истечения в них чистого растворителя составляло не менее 80—120 сек.

При определении вязкости следует учитывать, что равновесие в растворах полимеров достигается очень медленно. Растворы можно готовить или хранить при температурах, отличных от тех, при которых измеряется вязкость. При изменении температуры структура раствора изменяется, а следовательно, изменяется вязкость, что проявляется в разных временах истечения. Чтобы получить точные значения вязкости, необходимо выдерживать растворы при заданной температуре в термостате в течение некоторого определенного времени, требуемого для установления равновесия в растворе. Истинные значения вязкости — это значения, не изменяющиеся во времени.

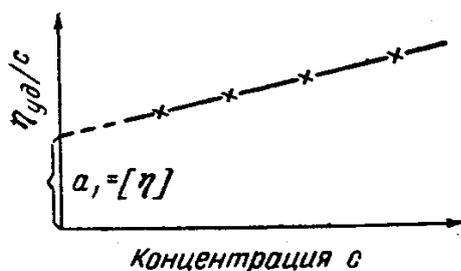


Рис. 176. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора полимера от концентрации.

Удельной вязкостью раствора называется приращение вязкости (вызванное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{раствор} - \eta_{растворитель}}{\eta_{растворитель}} = \eta_{отн} - 1 \quad (10)$$

Приведенная вязкость — это отношение удельной вязкости к концентрации

$$\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{c} \quad (11)$$

С увеличением концентрации относительная, удельная и приведенная вязкости даже разбавленных растворов возрастают.

Изменение приведенной вязкости в зависимости от концентрации в разбавленных растворах ($c < 1$ г/100 мл) выражается прямой линией (рис. 176), описываемой уравнением:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = a_1 + a_2 c \quad (12)$$

где a_1 — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат;
 a_2 — тангенс угла наклона прямой.

Очевидно, что

$$a_1 = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \right)$$

Эта величина, не зависящая от концентрации раствора и являющаяся предельным значением приведенной вязкости, получила название *характеристической вязкости* раствора $[\eta]$:

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \right) \quad (13)$$

Подставляя выражение (13) в уравнение (12), получаем:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + a_2 c \quad (14)$$

Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров

Вязкость даже разбавленных растворов полимеров может зависеть от приложенного напряжения сдвига или градиента скорости. Следовательно, разбавленные растворы полимеров могут вести себя как неньютоновские жидкости.

Длинные макромолекулы под влиянием приложенного напряжения выпрямляются и ориентируются в потоке. Однако их ориентация нарушается тепловым движением. Поэтому степень ориентации зависит от соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения сдвига или величины градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньше роль теплового движения, тем больше влияние ориентации и тем меньше вязкость. При постоянной температуре интенсивность теплового движения тем больше, чем разбавленнее раствор. Поэтому эффект понижения вязкости с увеличением напряжения сдвига нагляднее выражен в более концентрированных растворах, в которых степень ориентации больше (табл. 28). Коэффициент вязкости с ростом градиента скорости уменьшается до определенного значения, соответствующего предельной ориентации цепей.

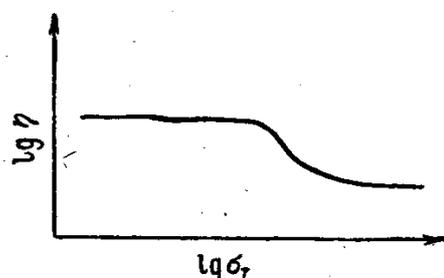


Рис. 177. Зависимость напряжения от скорости сдвига для разбавленного раствора.

Таблица 28

Относительная вязкость растворов натурального каучука в бензоле²

Давление Г/см ²	Относительная вязкость при концентрации						
	0,05%	0,1%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	1,0%
10,5	1,18	1,46	2,48	5,42	7,14	11,31	17,71
20,5	1,18	1,57	2,27	4,57	6,55	9,80	15,41
40,5	1,17	1,41	2,08	4,48	6,22	9,68	14,03
60,5	1,18	1,37	2,07	4,24	5,61	7,61	13,47

Таким образом, зависимость логарифма вязкости от напряжения сдвига для разбавленных растворов полимеров выражается полной кривой течения (рис. 177), начальный участок которой отвечает наибольшей ньютоновской вязкости, конечный — наименьшей ньютоновской вязкости при предельной ориентации макромолекул. Средний участок кривой соответствует структурной вязкости (глава IX). При определении характеристической вязкости необходимо проводить измерения в ньютоновских режимах течения. Это достигается проведением опытов при очень малых напряжениях и скоростях сдвига или экстраполяцией полученных зависимостей $\lg \eta = f(\dot{\gamma})$ или $\lg \eta = f(\sigma_T)$ к нулевой скорости или к нулевому напряжению сдвига.

Механизм течения разбавленных растворов полимеров

Природа высокой вязкости разбавленных растворов полимеров в течение долгого времени трактовалась неправильно. Предполагали, что высокая вязкость растворов обуславливается большими сольватными оболочками растворителя, якобы образующимися вокруг мицелл.

В настоящее время установлено, что в растворах полимеров мицеллы и полисольватные оболочки растворителя отсутствуют (глава XIII). Прежние предположения о причинах высокой вязкости растворов полимеров оказываются несостоятельными.

Современная трактовка природы вязкости разбавленных растворов полимеров основывается на анализе их гидродинамических свойств, т. е. свойств, связанных с их движением в растворе³. Макромолекулы могут двигаться относительно молекул растворителя поступательно. Это движение может быть хаотическим (броуновское движение), направленным (диффузия) или движением в центробежном поле (седиментация). В ламинарном потоке при определенном градиенте скорости различные части макромолекулы передвигаются с различной скоростью, в зависимости от того, расположены ли они в зоне быстрого или в зоне сравнительно медленного течения. В результате этого макромолекула подвергается воздействию пары сил, которая заставляет ее вращаться в потоке.

При вращении макромолекул в потоке и их передвижении происходит трение сегментов макромолекул о молекулы растворителя, что макроскопически проявляется в увеличении вязкости раствора по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Увеличение вязкости, вызванное вращением отдельных макромолекул, оценивается характеристической вязкостью $[\eta]$, т. е. приведенной вязкостью, экстраполированной к нулевой концентрации.

В разбавленном растворе длинная гибкая макромолекула сворачивается в клубок. Существуют две противоположные точки зрения на поведение таких клубков при течении.

Согласно первой точке зрения, клубок рассматривается как образование, через которое свободно протекают молекулы растворителя. Это означает, что движение среды не зависит от движения сегментов или что каждый сегмент испытывает такое трение в окружающей среде, как если бы других сегментов не было.

Вторая точка зрения сводится к тому, что макромолекула, свернутая в клубок, удерживает внутри себя определенное количество растворителя и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной массы растворителя сферическую частицу с эффективным радиусом R_e (радиус сферы набухшего клубка).

Для сферических частиц, не взаимодействующих с растворителем, Эйнштейн вывел уравнение:

$$\eta_{уд} = 2,5\varphi \quad (15)$$

где φ — объемная доля сферических частиц.

Можно предположить, что под влиянием напряжения сдвига клубок с заключенным в нем растворителем ведет себя подобно эйнштейновской сфере, а следовательно, удельная вязкость раствора должна подчиняться уравнению (15):

$$\eta_{уд} = 2,5\varphi = 2,5 \cdot \frac{v}{V} = 2,5 \cdot \frac{n \frac{4}{3} \pi R_e^3}{V} \quad (16)$$

где v — объем сферических частиц;
 V — объем раствора;
 R_e — эффективный радиус сферы;
 n — число сферических частиц.

Если разделить число сферических частиц на число Авогадро N_A , то получится число молей полимера.

Таким образом

$$\frac{n}{N_A} = \frac{g_2}{M} \quad \text{или} \quad n = \frac{g_2 N_A}{M}$$

Отсюда

$$\eta_{уд} = 2,5 \cdot \frac{g_2 N_A}{MV} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 \quad (17)$$

где M — молекулярный вес полимера.

Отношение $g_2/V = c$ выражает концентрацию полимера в растворе в г/мл. Поэтому

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 \quad (18)$$

При экстраполяции к нулевой концентрации получаем:

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c} \right) \approx \frac{R_e^3}{M} \quad (19)$$

Если считать, что эффективный радиус клубка пропорционален \sqrt{M} , то

$$[\eta] \approx \frac{(\sqrt{M})^3}{M} \approx \sqrt{M} \quad (20)$$

Таким образом, для клубков, обтекаемых растворителем, согласно теории, характеристическая вязкость пропорциональна \sqrt{M} , а для клубков, через которые молекулы растворителя проникают свободно, она пропорциональна M в первой степени³.

Опыт показывает, что величина $[\eta]$ связана с молекулярным весом M уравнением

$$[\eta] = KM^a \quad (21)$$

где a в большинстве случаев лежит в пределах от 0,6 до 0,8.

Расхождение теории с опытом объясняется объемным эффектом (стр. 393), т. е. тем, что реальный клубок в α раз больше идеального. Отсюда

$$[\eta] = K\alpha^3 M^{1/2} \quad (22)$$

В идеальном растворителе при $\alpha=1$ характеристическая вязкость определяется по уравнению:

$$[\eta] = KM^{1/2} \quad (23)$$

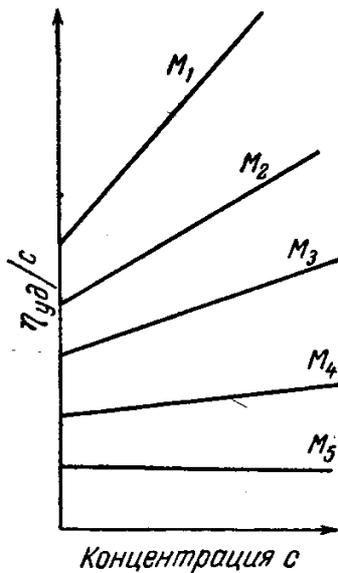


Рис. 178. Зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов от концентрации полимеров различного молекулярного веса ($M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5$).

Влияние молекулярного веса полимера и формы молекул на вязкость разбавленных растворов

На вязкость разбавленных растворов большое влияние оказывает молекулярный вес и форма молекул растворенного полимера. Так, из уравнения (21) следует, что с увеличением молекулярного веса полимера характеристическая вязкость возрастает, т. е. увеличивается отрезок, отсекаемый прямой $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ на оси ординат (рис. 178). Из этого рисунка видно также, что с повышением молекулярного веса полимера увеличивается тангенс угла наклона прямых $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$.

Из опытных данных следует, что тангенс угла наклона пропорционален характеристической вязкости в квадрате. Следовательно, уравнение (14) может быть записано в виде:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (24)$$

где k' — константа.

Хорошей моделью для изучения влияния формы макромолекул на вязкость разбавленных растворов являются растворы полиэлектролитов. Форму макромолекулы полиэлектролита легко изменять, меняя степень диссоциации⁴. Так, полиакриловая или полиметакриловая кислота в водных растворах слабо диссоциирована и содержит небольшое число зарядов вдоль цепи, поэтому в разбавленном растворе цепь сворачивается и принимает форму клубка, что доказано электронномикроскопически (глава V). Натриевые или калиевые соли этих кислот хорошо диссоциируют, отщепляя катионы, причем вдоль цепи образуется большое число отрицательных зарядов, находящихся на достаточно близких расстояниях друг от друга. Между этими зарядами возникает электростатическое отталкивание.

Вследствие электростатического отталкивания цепь стремится распрямиться, тогда как в результате теплового движения она стремится свернуться. При добавлении к поликислотам щелочей для каждого значения рН устанавливается равновесие между электростатическим отталкиванием и тепловым движением, соответствующее определенной форме молекулы. По мере увеличения степени диссоциации молекулы принимают все промежуточные конформации от свернутого клубка до вытянутой палочки, вследствие чего с повышением рН удельная вязкость раствора поликислоты возрастает в сотни и тысячи раз. Такое резкое увеличение вязкости раствора объясняется, во-первых, распрямлением цепи и, во-вторых, взаимодействием распрямленных цепей друг с другом. Очевидно, что это взаимодействие должно быть тем больше, чем больше концентрация раствора. Поэтому эффект возрастания приведенной вязкости с увеличением рН тем больше, чем выше концентрация раствора (рис. 179).

Вязкость растворов поликислоты увеличивается с возрастанием рН до определенного предела. С дальнейшим увеличением рН происходит уменьшение вязкости в связи с тем, что при определенных значениях рН концентрация ионов в растворе резко увеличивается и они начинают притягиваться макромолекулярными ионами; это вызывает экранирование зарядов цепи. При этом электро-

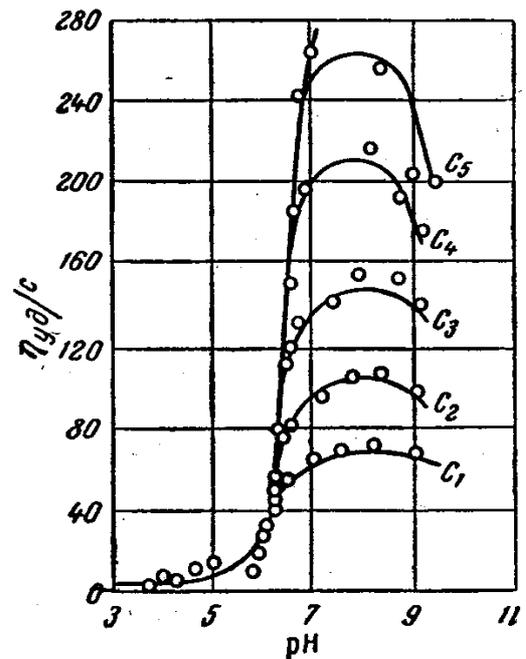


Рис. 179. Зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов поликислоты от степени диссоциации ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4 < c_5$).

статическое отталкивание уменьшается и происходит частичное сворачивание макромолекулы, что приводит к уменьшению вязкости раствора.

Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных растворов

Величина характеристической вязкости и тангенс угла наклона прямой $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ зависят от природы растворителя. Разные значения характеристической вязкости обусловлены тем, что в различных растворителях молекулярные клубки имеют неодинаковые размеры. В хороших растворителях (стр. 358) клубки набухают больше, чем в плохих, поэтому в хороших растворителях характеристическая вязкость больше (рис. 180).

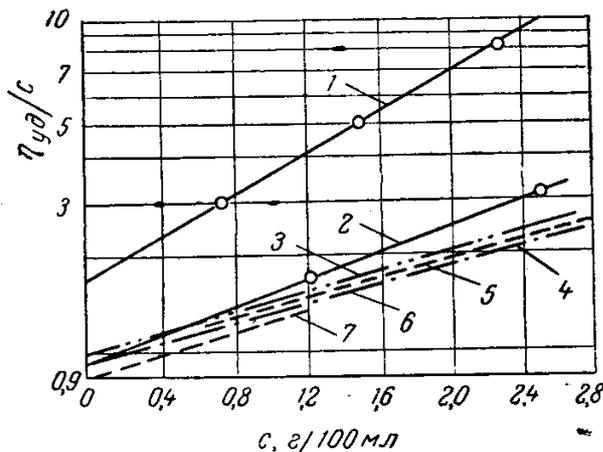


Рис. 180. Влияние природы растворителя на величину характеристической вязкости и тангенс угла наклона прямой для растворов двух образцов этилцеллюлозы^б:

1 — ацетон; 2 — бензол; 3 — бензол — спирт; 4 — спирт; 5 — бензол — спирт — вода; 6 — метилацетат (технический); 7 — метилацетат (чистый).

Очень жесткие цепи, по-видимому, даже в разбавленных растворах в клубки не сворачиваются и в различных растворителях имеют близкие формы и размеры. Поэтому для таких полимеров наблюдаются одинаковые значения характеристической вязкости в растворах в разных растворителях.

Значительное влияние оказывает растворитель на концентрационную зависимость приведенной вязкости, т. е. на величину тангенса угла наклона прямой $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$; эта величина выражается вторым членом уравнения (24). Константа k' характеризует взаимодействие полимера с растворителем.

В ряде работ^б показано, что величина k' больше в плохих растворителях и меньше — в хороших. Ее значение зависит от химического строения и молекулярного веса растворенного полимера.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Концентрированными принято называть растворы, в которых молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. В растворах полимеров это взаимодействие приводит к резкому увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя.

теля. Ферри⁷ предлагает называть концентрированными такие растворы полимеров, относительная вязкость которых составляет величину, по крайней мере, порядка 100. Нижний предел концентрации полимера в них может колебаться от доли процента для длинных жестких цепей до 10% для гибких полимеров низкого молекулярного веса; верхним пределом является неразбавленный полимер. Концентрированные растворы условно подразделяют на умеренно концентрированные и высококонцентрированные. Последние включают растворы, объемная доля полимера в которых составляет примерно 0,3 и выше. Сюда же относятся пластифицированные системы.

В связи с задачами, стоящими в области технологии переработки полимеров и их концентрированных растворов, возрос интерес к изучению их реологических свойств. Изучение упруго-вязких свойств концентрированных растворов полимеров важно не только для практики, оно может дать ценные сведения о структуре полимерных растворов.

Еще в 30-х годах было показано, что аномально-вязкий характер течения полимерных растворов, так же как и самих полимеров, связан с наложением на вязкое (необратимое) течение эластических (обратимых) деформаций. Концентрированные растворы полимеров представляют собою упруго-вязкую систему, и изучение их требует разделения обратимых и необратимых деформаций, а также исследования зависимости скорости от напряжения сдвига в широком диапазоне заданных величин⁸⁻⁹.

Зависимость логарифма скорости сдвига от логарифма напряжения сдвига для концентрированных растворов выражается кривой течения (глава IX). Для умеренно концентрированных растворов, как правило, наблюдаются полные кривые течения, участки которых отвечают наибольшей, наименьшей ньютоновским и структурной вязкости. Для высококонцентрированных растворов полимеров полные кривые течения получить очень трудно.

Наибольшая ньютоновская вязкость

Лучше всего изучена наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов полимеров, которая является характеристикой течения системы с неразрушенной структурой (глава X). Поэтому ее исследование имеет большое значение как метод оценки структуры раствора, тем более, что непосредственное изучение раствора высокой концентрации методом электронной микроскопии встречает большие экспериментальные трудности. Наибольшая ньютоновская вязкость растворов полимеров зависит от концентрации, молекулярного веса растворенного полимера, температуры и природы растворителя.

Влияние концентрации. Вязкость раствора полимера сильно изменяется с концентрацией: от значений порядка сотых долей пуаза

(вязкость растворителей) до $\sim 10^{13}$ пз (вязкость полимера). Измерение таких величин является нелегкой экспериментальной задачей и требует использования серии приборов, каждый из которых позволяет проводить измерения только в определенном диапазоне значений вязкостей.

На рис. 181 представлен график зависимости $\lg \eta$ от концентрации для раствора полиизобутилена в толуоле¹⁰. Измерения проводились на двух приборах: прибор А — сдвиговой пластометр, прибор Б — ротационный вискозиметр.

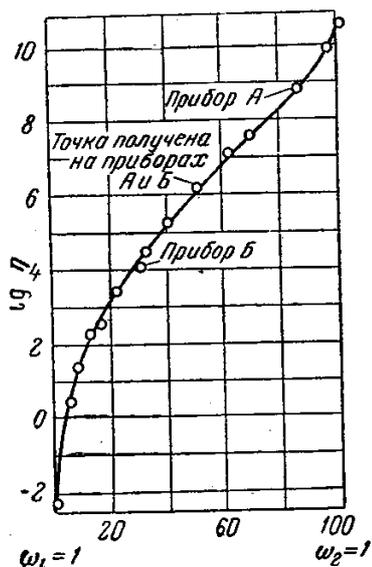


Рис. 181. Зависимость логарифма вязкости от состава для раствора полиизобутилен — толуол (при 20° С).

Кривая, приведенная на рис. 181, очень типична для растворов

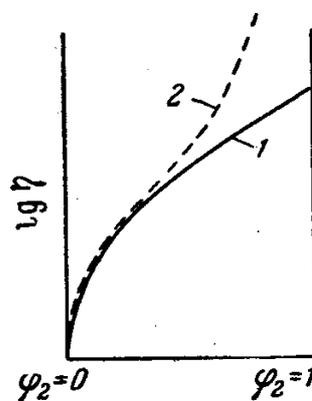


Рис. 182. Концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости:

1 — для растворов эластичных полимеров; 2 — для растворов стеклообразных полимеров.

эластичных полимеров^{11–13}. Такая зависимость наблюдается при растворении эластичных полимеров в любых растворителях (кривая 1, рис. 182). Вязкость растворов стеклообразных полимеров в области очень высоких концентраций полимера резко возрастает (кривая 2, рис. 182), что обусловлено приближением этих систем при температурах опыта к стеклообразному состоянию.

Неоднократно делались попытки аналитически установить связь между вязкостью и концентрацией раствора. Но получены были лишь эмпирические соотношения. В настоящее время предложены теоретические уравнения, основанные на представлении о свободном объеме (стр. 146).

Обычный путь теоретической интерпретации эффективного разбавления полимерной системы состоит в том, что понижение вязкости связывают с увеличением относительного свободного объема, обусловленным введением в полимер растворителя, свободный объем которого больше свободного объема полимера.

Имеется два уравнения концентрационной зависимости вязкости полимерных растворов. Первое из них¹⁴ предложено Фуджита и Кисимото:

$$-\frac{1}{\ln a_c} = f(T, \varphi_1) + \frac{f(T, \varphi_1^*)}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{\varphi - \varphi_1^*} \quad (25)$$

где

$$a_c = \frac{\eta(T, \varphi_1)(1 - \varphi_1^*)}{\eta(T, \varphi_1^*)(1 - \varphi_1)} \quad (26)$$

где $\eta(T, \varphi_1)$ и $\eta(T, \varphi_1^*)$ — коэффициенты вязкости растворов с объемной долей растворителя φ_1 и φ_1^* при температуре T . Второй раствор выбран в качестве стандартного;

$f(T, \varphi_1^*)$ — относительный свободный объем раствора стандартной концентрации;

$\beta'(T)$ — функция взаимодействия растворителя с полимером.

Из уравнения (25) следует, что зависимость $\frac{1}{\ln a_c} = f\left(\frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}\right)$ должна выражаться прямой линией, по наклону которой можно определить величину $\beta'(T)$, а по отрезку, отсекаемому на ординате, значение $f(T, \varphi_1^*)$. За стандартное состояние можно принять раствор любой концентрации или чистый полимер ($\varphi_1^* = 0$).

Уравнение (26) было проверено для многих систем полимер — растворитель и было показано хорошее совпадение с опытом, в особенности для растворов, где $\varphi_2 < 0,5$.

Второе уравнение, связывающее вязкость раствора полимера с концентрацией, выведено Бикки и Келли¹⁵. Авторы исходят из представлений об аддитивности свободных объемов полимера f_p и растворителя f_s и используют уравнение (1), глава VIII

$$f_p = \frac{V f_2}{V} = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c) \quad (27)$$

$$f_s = \frac{V f_1}{V} = 0,025 + \alpha_s (T - T_c') \quad (28)$$

где 0,025 — относительный свободный объем вещества при температуре стеклования (стр. 193);

$4,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ — коэффициент термического расширения полимера;

α_s — коэффициент термического расширения растворителя, который для жидкостей имеет порядок $10^{-3} \text{ град}^{-1}$;

T_c и T_c' — температуры стеклования полимера и растворителя.

Предполагая аддитивность свободных объемов, авторы получили уравнение:

$$\ln \eta/B = 4 \ln d_2 \left\{ \varphi_2 [0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)] + (1 - \varphi_2) [0,025 + \alpha_s (T - T_c')] \right\} \quad (29)$$

где d_2 — плотность, или весовая концентрация полимера в растворе;
 Φ_2 — объемная доля полимера в растворе;
 η — вязкость раствора;
 B — параметр, зависящий от молекулярного веса полимера.

Это уравнение было проверено для ряда систем (например, для растворов полиизобутилена) и было установлено, что лучшее совпадение теории с опытом наблюдается при температурах, лежащих

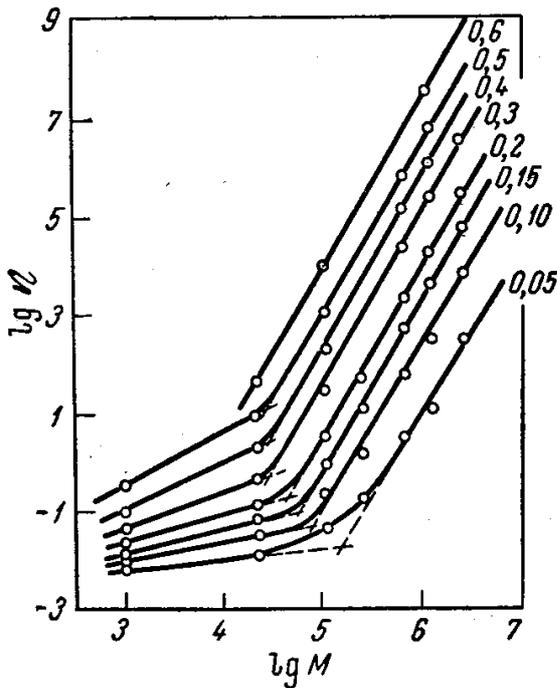


Рис. 183. Зависимость логарифма вязкости растворов полиизобутилена от логарифма молекулярного веса. Цифры на кривых — концентрации раствора в объемн. %.

как и для самих полимеров, двумя пересекающимися прямыми (см. рис. 112). Тангенс угла наклона при $P > P_{\text{крит}}$ во всех случаях равен 3,4.

Зависимость $\lg \eta = f(\lg P)$ в широкой области концентраций была изучена различными исследователями¹⁶⁻¹⁷. На рис. 183 приведены эти данные. В согласии с теоретическими предсказаниями Бикки при уменьшении концентрации раствора точки пересечения прямых смещаются в область больших значений $P_{\text{крит}}$. Однако произведение критической величины длины цепи на концентрацию раствора $P_{\text{крит}}c$ остается примерно постоянным. Оно зависит от природы растворенного полимера: чем жестче цепь полимера, тем меньше значение $P_{\text{крит}}c$. Так, для растворов полиизобутилена оно равно 180, для растворов поливинилового спирта — 80. С ростом температуры произведение $P_{\text{крит}}c$ незначительно увеличивается.

выше температуры стеклования растворенного полимера. Для растворов полистирола при комнатных температурах и для раствора полиметилметакрилата при 60°С наблюдаются расхождения теории с опытом. Это связано с неправильным допущением об аддитивности свободных объемов, которое тем менее справедливо, чем больше сжатие при смешении полимера с низкомолекулярной жидкостью (стр. 372). При растворении рыхлоупакованных стеклообразных полимеров сжатие больше, чем при растворении полиизобутилена.

Влияние молекулярного веса полимера. В последние годы работами Ферри и Бикки с сотр. было показано, что зависимость логарифма вязкости для концентрированных растворов полимеров от логарифма степени полимеризации P выражается, так же

Постоянное значение этого произведения означает, что интенсивное структурообразование в растворе начинается при тем меньшей концентрации, чем больше длина цепи.

Влияние температуры. С повышением температуры наибольшая ньютоновская вязкость растворов полимеров уменьшается. Зависимости $\lg \eta = f(1/T)$ в небольшом интервале температур выражаются прямыми линиями, а в широком диапазоне температур эти зависимости нелинейны, что, как уже указывалось, связано с природой жидкого состояния. Концентрированный раствор полимера, как и любая многокомпонентная жидкость, представляет собою единую систему, отличающуюся от самого полимера меньшими временами релаксации.

Поскольку в растворах ближайшими соседями полимерных сегментов являются молекулы растворителя, происходит их трение друг о друга и перескоки как сегментов, так и малых молекул. Величину теплоты активации, затрачиваемую в этом процессе, можно рассчитать по тангенсу угла наклона прямой $\lg \eta = f(1/T)$. Наклон прямой, а следовательно, и теплота активации течения зависят от природы растворенного полимера, его межмолекулярного взаимодействия с растворителем. В широком диапазоне концентраций теплота активации течения с концентрацией изменяется нелинейно. Особенно резко она возрастает при больших концентрациях для растворов, которые при данной температуре приближаются к температуре стеклования. Теплота активации течения раствора зависит от молекулярного веса полимера только в области очень низких молекулярных весов. Например, при изменении молекулярного веса полиизобутилена от 10^2 (изооктан) до $9 \cdot 10^2$ теплота активации изменяется от 1,9 ккал/моль до 14,5 ккал/моль; возрастание молекулярного веса от $9 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$ приводит к повышению этой величины всего на 1,5 ккал/моль. Дальнейшее увеличение молекулярного веса не влияет на теплоту активации течения¹⁷.

Независимость теплоты активации течения концентрированных растворов полимеров от молекулярного веса в области его высоких значений, соблюдение уравнения $\lg \eta = 3,4 \lg P + A$ свидетельствуют об общности механизма течения полимеров и их концентрированных растворов, которое осуществляется путем перескоков отдельных сегментов цепи или отрезков более сложных надмолекулярных образований.

Влияние природы растворителя. Вопрос о влиянии природы растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров является наименее изученным, несмотря на очень большое его значение. Варьируя природу растворителя, мы изменяем межмолекулярное взаимодействие и можем установить его влияние на все реологические характеристики раствора. Добавление малых, легкоподвижных молекул в полимер приводит к резкому увеличению текучести системы и свободного объема. Однако вязкость растворов

полимеров не определяется только объемной долей растворителя, а зависит от химической природы обоих компонентов.

Чем жестче цепь растворенного полимера и чем ближе находится температура опыта к температуре стеклования раствора, тем больше проявляется влияние растворителя.

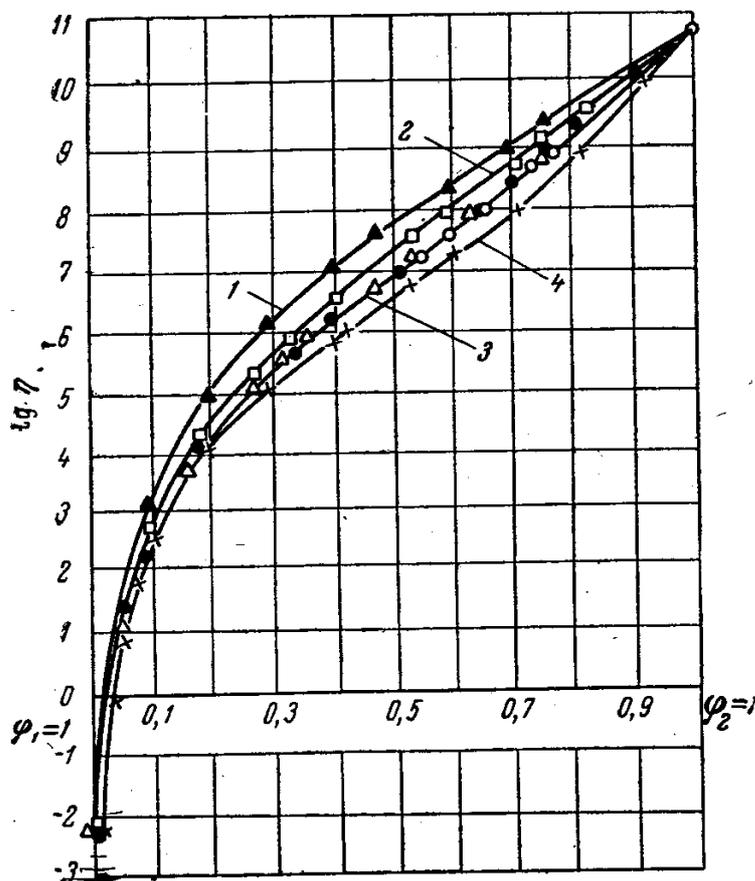


Рис. 184. Зависимость логарифма вязкости от концентрации растворов полиизобутилена¹³ в разных растворителях при 20° С:

1 — декалин; 2 — циклогексан; 3 — изооктан; 4 — толуол.

При сравнении любых свойств растворов в разных растворителях нельзя пользоваться весовыми долями, величины которых зависят от плотности взятой жидкости. Концентрацию раствора следует выражать в мольных или объемных долях. В первом случае сравниваются свойства растворов при одном и том же содержании молекул растворителя, во втором — при одинаковой степени заполнения объема различными по природе жидкостями. Вязкость растворов правильнее сравнивать при равных объемных долях.

На рис. 184 приведены кривые концентрационной зависимости наибольшей ньютоновской вязкости для растворов типичного представителя гибкоцепных полимеров — полиизобутилена — в различных растворителях¹³. Из рисунка следует, что максимально вяз-

кости различаются на один десятичный порядок. Для растворов полимеров, находящихся при температуре опыта в стеклообразном состоянии, наблюдаются значительно бóльшие различия вязкости, достигающие при некоторых концентрациях трех десятичных порядков. Это было показано для растворов полистирола и ацетата целлюлозы в разных растворителях. При повышении температуры кривые концентрационной зависимости вязкости сближаются и при температуре выше температуры стеклования или плавления самого полимера вязкости их растворов различаются практически только вязкостью самих растворителей.

Теплоты активации вязкого течения также зависят от природы растворителя, причем наблюдается корреляция между концентрационной зависимостью вязкости и теплотой активации течения; чем больше теплота активации, тем больше вязкость раствора.

Для растворов полимеров, находящихся при температуре выше T_c , может быть сформулирована следующая закономерность: чем меньше вязкость растворителя и чем больше гибкость цепи полимера в данном растворителе, тем меньше вязкость раствора. Вязкость растворов полимеров, T_c которых значительно выше температуры опыта, а в особенности растворов полимеров с полярными заместителями, сильно взаимодействующими между собой, определяется структурными особенностями раствора. Последние в еще большей степени влияют на неньютоновскую вязкость.

Неньютоновское течение концентрированных растворов полимеров

В широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига концентрированные растворы полимеров при течении ведут себя как неньютоновские жидкости. При этом в зависимости от гибкости цепи полимера, природы растворителя и температуры для концентрированных растворов полимеров можно получить полные кривые течения или кривые, состоящие только из двух участков — наибольшей ньютоновской и структурной вязкости. Наглядно влияние природы растворителя на поведение концентрированных растворов можно проиллюстрировать на примере растворов полистирола.

Для концентрированных растворов полистирола в плохих растворителях (декалин, циклогексан) при обычных температурах наблюдаются полные кривые течения; кривые течения растворов полистирола в хороших растворителях (этилбензол, бензол и др.) имеют только два участка: наибольшей ньютоновской и структурной вязкости. Различие в поведении этих систем видно из рис. 185, на котором представлены кривые течения раствора полистирола¹⁸. При малых напряжениях сдвига для всех растворов наблюдается наибольшая ньютоновская вязкость, постоянство которой сохраняется в некотором диапазоне напряжений. С увеличением напряжения

сдвига вязкость всех растворов уменьшается, что указывает на разрушение структур в растворе под действием внешнего механического поля. При очень больших напряжениях сдвига вязкость этилбензольных растворов продолжает понижаться, в то время как вязкость декалиновых растворов достигает постоянного значения, не зависящего от величины напряжения и скорости сдвига. Эти данные свидетельствуют о том, что в концентрированных растворах

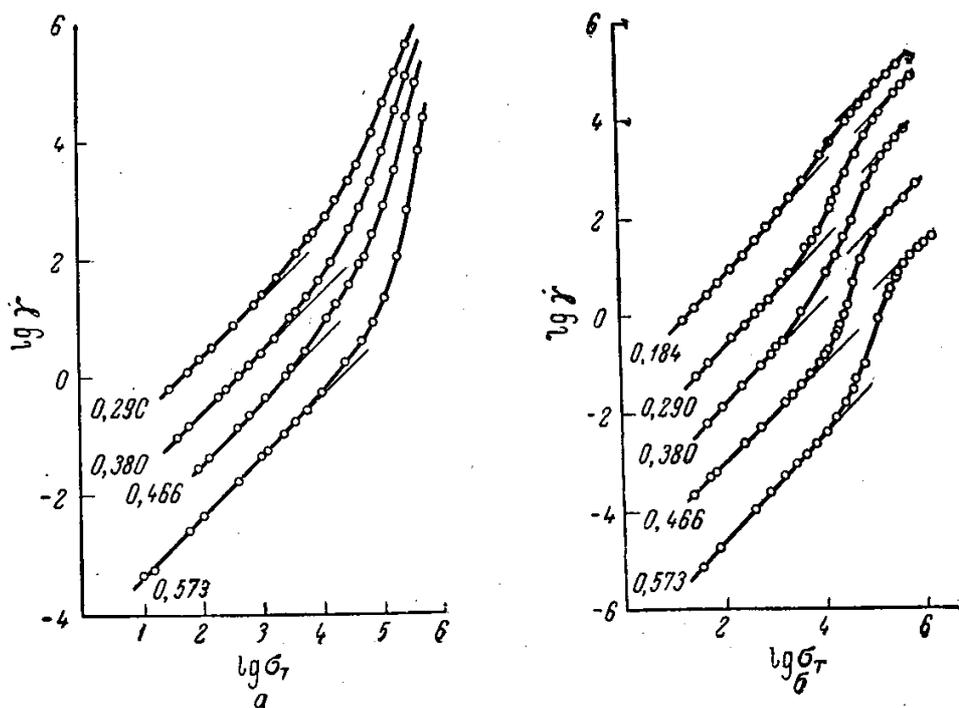


Рис. 185. Кривые течения растворов полистирола. Цифры на кривых — концентрация раствора в объемных долях:

a — в этилбензоле; *b* — в декалине.

полимеров имеются два типа структур, одни из которых сравнительно легко разрушаются под действием сдвига, а другие, более прочные, не разрушаются. По-видимому, более прочными являются первичные надмолекулярные структуры самого полимера, т. е. пачки цепей, а менее прочными — структурные образования, обусловленные их взаимодействием.

При соприкосновении полимера с хорошим растворителем (стр. 358) в результате проникновения молекул растворителя внутрь пачки, последняя разрушается и, следовательно, в растворах полимеров в хороших растворителях пачки сильно разупорядочены. Их взаимодействие приводит к образованию пространственных сеток, носящих название *флюктуационных*. (Эти сетки легко разрушаются под действием сдвига).

Плохой растворитель может проникать только между пачками, поэтому в растворах полимеров в плохих растворителях присутствуют неразрушенные пачки, взаимодействие которых друг с дру-

гом также может приводить к возникновению пространственных сеток, состоящих, однако, из пачек. Сетки могут разрушаться под действием сдвига, а пачки остаются неразрушенными и являются элементами течения с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Влияние «качества» растворителя на реологические свойства раствора полистирола наглядно показано на рис. 186. При опреде-

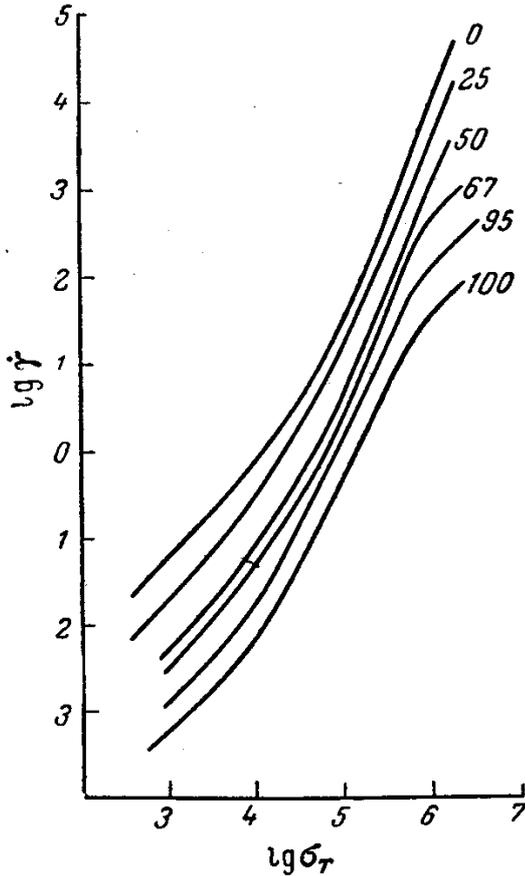


Рис. 186. Кривые течения растворов полистирола в смешанном растворителе при 25° С. Цифры на кривых — концентрация декалина в бинарной смеси в объемн. %.

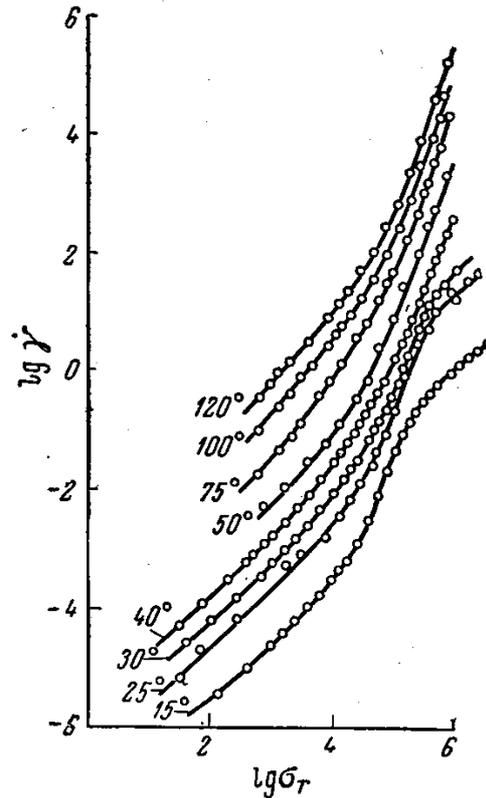


Рис. 187. Кривые течения раствора полистирола в декалине. Цифры на кривых — температура в °С.

ленном количестве добавленного этилбензола третий участок на кривой течения исчезает, т. е. хороший растворитель вызывает распад первичных надмолекулярных структур¹⁸.

Такое же действие оказывает нагревание¹⁸. Если система имеет верхнюю критическую температуру смешения, т. е. взаимная смешиваемость компонентов улучшается с повышением температуры, надмолекулярные структуры разрушаются и это приводит к исчезновению третьего участка на кривой течения (рис. 187). Плохой растворитель начинает вести себя как хороший.

Для растворов полистирола характерно то, что влияние природы растворителя сказывается значительно сильнее при больших, чем при малых напряжениях сдвига, а именно при переходе от наи-

большей к структурной и к наименьшей ньютоновской вязкости. Иное наблюдается для растворов полимеров с очень гибкими и очень жесткими цепями.

Для концентрированных растворов гибкоцепных полимеров (полиизобутилен) как в плохих, так и в хороших растворителях третий участок на кривых течения отсутствует, что свидетельствует о малой прочности и легкости разрушения первичных надмолекулярных структур, образованных очень гибкими цепями.

Структурная вязкость растворов, так же как и наибольшая ньютоновская вязкость, в разных растворителях различается незначительно.

Другая картина наблюдается в растворах жесткоцепных полимеров (например, в растворах ацетатов целлюлозы). В этом случае, по-видимому, пачечные структуры отличаются особенно большой прочностью и не разрушаются ни под действием напряжения сдвига, ни при достаточно сильном взаимодействии с растворителем. Даже для растворов ацетата целлюлозы в хороших растворителях, например в диметилформамиде, имеются все три участка на кривой течения, т. е. растворы этого полимера всегда сильно структурированы, что неоднократно было показано с помощью других методов исследования.

Все изложенное свидетельствует о том, что реологические исследования концентрированных растворов полимеров могут дать ценную информацию об их структурных особенностях. При этом следует учитывать, что высокоэластическая деформация концентрированных, особенно сильно структурированных полимерных растворов, может достигать очень больших величин, в ряде случаев значительно больших, чем у самих полимеров. Поэтому установившееся течение достигается чрезвычайно медленно, и помимо коэффициента вязкости, очень важно иметь возможность характеризовать концентрированные растворы полимеров другими реологическими параметрами, например величиной модуля. Структурированные, в ряде случаев очень эластичные текучие растворы полимеров, следует отличать от студней.

СТУДНИ ПОЛИМЕРОВ

Студнем называется лишенная текучести двухкомпонентная система, образующаяся при молекулярном диспергировании низкомолекулярной жидкости в полимере, между цепями которого имеются поперечные связи.

Природа поперечных связей между макромолекулами может быть разной:

1) химические связи, образованные в результате реакции сшивания (глава III). Если таких поперечных связей немного, полимер способен набухать в соответствующей полярной жидкости, образуя студень;

2) межмолекулярные связи, если они настолько прочные, что энергия взаимодействия полимера с растворителем недостаточна, чтобы их разрушить;

3) связи между ионами, имеющимися в растворе, и полярными группами полимера;

4) связи между цепями полимера и частицами высокодисперсного активного наполнителя, введенного в раствор.

Независимо от природы образующихся поперечных связей, студень отличается от раствора отсутствием текучести, так как локальные связи между цепями или надмолекулярными структурами не позволяют им перемещаться относительно друг друга. Поэтому студень занимает промежуточное положение между растворами и твердыми телами.

Аналогично твердым телам студень характеризуется так называемым пределом текучести. *Предел текучести* P_K — это то напряжение, при котором в системе начинается течение, т. е. происходит разрушение поперечных связей. Чем прочнее поперечные связи, тем выше предел текучести.

Образование студня (застуднение, желатинизация, гелеобразование) может происходить разными путями:

1) при контакте полимера, обладающего не очень частой пространственной сеткой, с жидкостью, близкой к нему по полярности (например, при ограниченном набухании вулканизированных резин);

2) при процессах поликонденсации или полимеризации в растворе (в случае, если при этом образуются сетчатые полимеры);

3) при охлаждении раствора линейного полимера, в цепи которого находятся сильнополярные группы, разделенные неполярными отрезками.

Студни, образованные за счет химических и межмолекулярных связей между элементами их структуры, различны.

Студни с химическими связями между элементами структуры (ограниченно набухшие сетчатые полимеры) представляют собою однофазную термодинамически устойчивую систему, содержание низкомолекулярной жидкости в которой при данных температуре и давлении зависит от природы жидкости и полимера, а также от частоты его сетки. Они обладают высоким пределом текучести, соизмеримым с напряжением, при котором происходит разрушение химических связей. Под действием большого напряжения сдвига в таких студнях происходит одновременный разрыв химических связей в основных цепях и между цепями, т. е. механическая деструкция полимера. Нагревание этих студней выше определенной температуры приводит, вследствие термической деструкции, к разрушению всей системы.

Студень с прочными межмолекулярными связями между элементами структуры (студень желатина) является системой термодинамически неустойчивой, состоянию равновесия которой отвечает

образование двух фаз. Такие студни образуются только потому, что энергия взаимодействия цепей полимера оказывается больше энергии взаимодействия цепей полимера с молекулами низкомолекулярной жидкости. Последняя должна быть плохим растворителем полимера. Если жидкость очень полярна, она не может нарушить взаимодействие между малополярными участками цепи полимера. Если жидкость неполярна или малополярна, поперечные связи возникают в результате взаимодействия полярных групп полимера друг с другом. Поскольку сродство полимера к низкомолекулярной жидкости мало, система должна расслоиться, но процесс расслоения протекает во времени.

Застудневание является началом расслоения, этот процесс замедлен, т. е. носит релаксационный характер. По справедливому замечанию С. П. Папкина студень такого типа — это система с незавершившимся расслоением²⁸. После расслоения в равновесном состоянии одна из фаз представляет собою набухший полимер, а другая — чистый растворитель или очень разбавленный раствор полимера концентрации c_1 . Концентрация раствора, образовавшегося после расслоения, равна концентрации раствора, приготовленного при набухании этого полимера в тех же условиях ($c_1 = c_2$). Процесс постепенного расслоения студня и отделения низкомолекулярной жидкости называется *синерезисом*.

Межмолекулярные связи между цепями, являясь менее прочными по сравнению с химическими, при повышении температуры могут разрушаться. Длинные цепи начинают свободно перемещаться относительно друг друга, система приобретает свойство текучести. Переход нетекучего студня в текучий раствор называется *плавлением студня*.

Студни имеют большое практическое значение. Так, например, студни желатина широко используются в пищевой и фотографической промышленности. Студни белковых веществ играют очень большую роль в жизни живых организмов. Они могут образовываться при добавлении электролитов к растворам различных полимеров (ацетат целлюлозы, сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты и др.). Добавление наполнителей в растворы каучуков также приводит к образованию студней.

Исследование механических свойств студней¹⁹

Механические свойства студней можно изучать при помощи методов, применяемых для исследования механических свойств самих полимеров, например, снимая термомеханические кривые при одинаковых или разных временах воздействия силы (глава VIII). Подвергая студни деформации при различных частотах механического поля, можно установить наличие или отсутствие временной (ча-

стотной) зависимости деформации. Изучая деформацию в широком диапазоне температур, можно обнаружить переход студня в вязко-текучее состояние при нагревании, т. е. плавление.

Если полимер склонен к студнеобразованию, можно приготовить студни различной концентрации. Все они при комнатной температуре не обладают текучестью. Для разбавленных студней (2—20%) желатина, агар-агара, технического ксантогената целлюлозы и др. характерно отсутствие частотной зависимости деформации при комнатной температуре с изменением частоты в 1000 и более раз (рис. 188). Это указывает на малые времена релаксации, в течение которых осуществляются молекулярные перегруппировки при любых примененных частотах. По-видимому, малыми временами релаксации могут обладать только звенья цепей, так

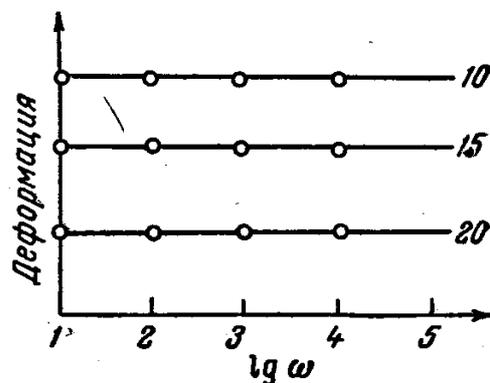


Рис. 188. Зависимость деформации сжатия от частоты воздействия силы для студней желатина. Цифры на кривых — концентрация студней в %.

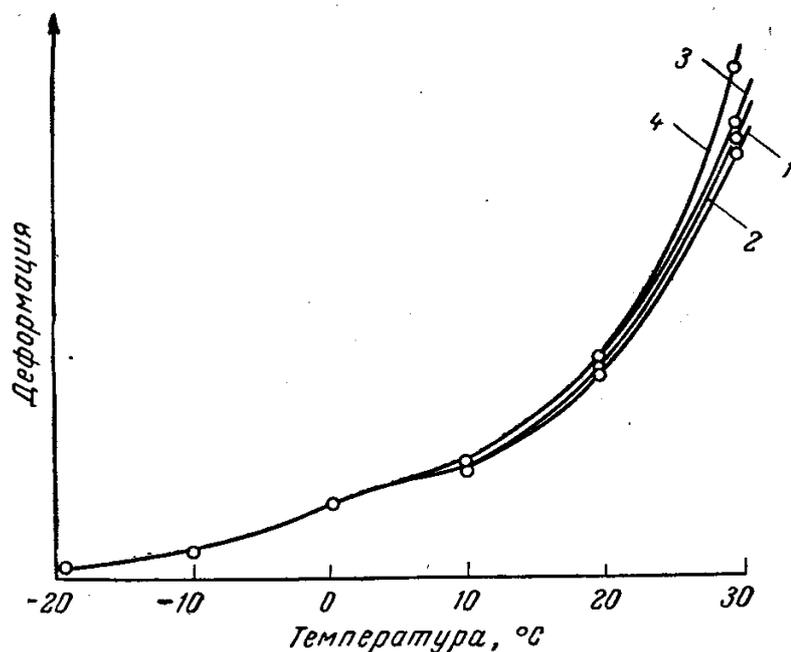


Рис. 189. Зависимость деформации сжатия от температуры для разбавленных студней желатина. Цифры на кривых — логарифмы частоты воздействия силы.

как время релаксации всей цепи должно быть очень большим. Следовательно, отсутствие частотной зависимости деформации в разбавленных студнях свидетельствует о перегруппировках звеньев,

т. е. об изменении конформации цепей; перемещение молекул как единого целого вследствие наличия поперечных связей невозможно.

Таким образом, в студнях наблюдаются высокоэластические обратимые деформации. Только при плавлении разбавленного студня величины деформации начинают зависеть от частоты воздействия (рис. 189). Это указывает на появление возможности перемещения цепей как единого целого вследствие разрушения сравнительно непрочных поперечных связей. Наличие больших

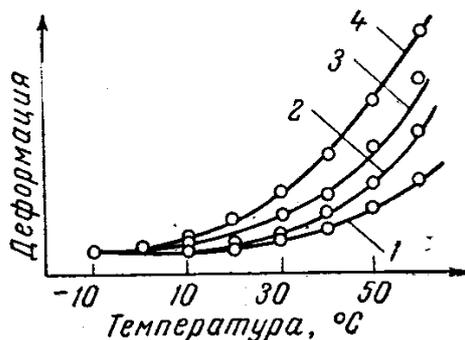


Рис. 190. Зависимость деформации сжатия от температуры для концентрированных студней желатина. Цифры на кривых — логарифмы частоты воздействия силы.

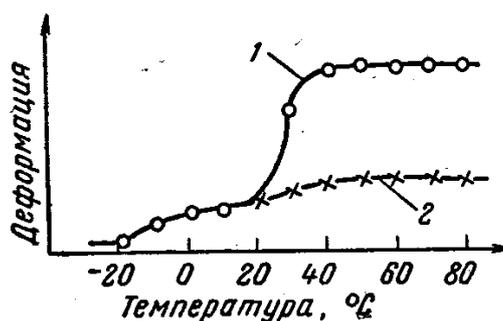


Рис. 191. Деформации 20%-ных студней желатина, отвержденных при добавлении хинона: 1—1% хинона; 2—5% хинона.

времен релаксации приводит к тому, что при некоторых частотах деформация не успевает полностью развиться.

Подвижность звеньев в сравнительно разбавленных студнях довольно велика еще и потому, что макромолекулы на участках, где отсутствуют поперечные связи, разделены прослойкой низкомолекулярной жидкости, поэтому время релаксации звеньев меньше, чем в самих полимерах.

В концентрированных студнях, где взаимодействие между цепями полимера больше, время релаксации возрастает и наблюдается частотная зависимость деформации (рис. 190).

Таким образом, небольшие времена релаксации при деформации разбавленных студней свидетельствуют о наличии локальных связей между макромолекулами. Доказательством этого положения является поведение задубленных студней. Процесс дубления, широко применяемый в практике, заключается в том, что при добавлении определенных веществ в полимерах образуются прочные пространственные сетки, которые предотвращают течение и не разрушаются при нагревании. На рис. 191 представлены кривые деформации 20%-ных студней желатина, задубленных путем добавления различного количества хинона. В таких студнях наряду с имеющимися межмолекулярными связями возникают более прочные химические связи. Большая прочность этих связей доказывает-

ся отсутствием частотной зависимости деформации в широком диапазоне температур до 100°C (кривая 2). В студне, содержащем 1% хинона, по-видимому, прочных связей немного, поэтому при температуре 30°C , при которой разрушаются межмолекулярные связи желатина, деформация возрастает (кривая 1), однако плавления не происходит.

Поведение студней полимеров может быть изучено с помощью термомеханических кривых²⁰, полученных на динамометрических весах (рис 192). Если в студне имеются сравнительно непрочные связи, легко разрушающиеся при нагревании, при определенной температуре система из высокоэластического состояния переходит в вязкотекучее (кривая 1). В том случае, если при нагревании протекают реакции сшивания, то, начиная с некоторой температуры, деформация уменьшается (кривая 2).

Если в студне имеются прочные химические связи между цепями; при нагревании до высоких температур эти связи не разрушаются и система в вязкотекучее состояние не переходит (кривая 3).

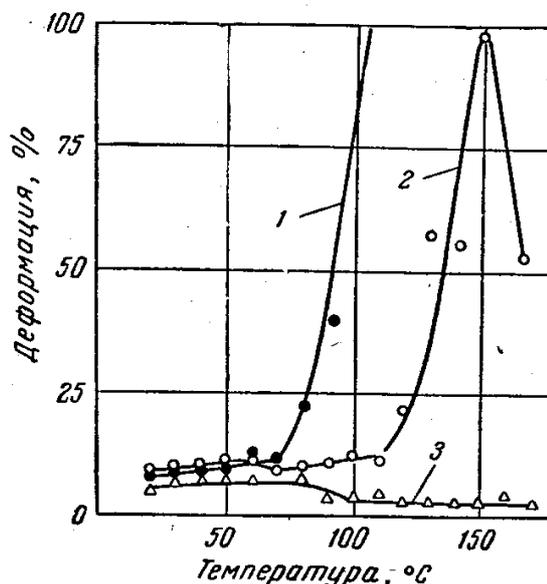


Рис. 192. Термомеханические кривые концентрированных студней новолачного феноло-формальдегидного полимера в циклогексаноне, отвержденных при добавлении уротропина:

1 — < 1% уротропина; 2 — 3–4% уротропина; 3 — 13–15% уротропина.

Влияние электролитов на механические свойства студней^{21–25}

Введение электролитов в концентрированные растворы полимеров оказывает сильное влияние на их механические свойства; при этом в присутствии одних электролитов вязкость раствора повышается, а в присутствии других — понижается. Так, добавление солей кальция к растворам нитрата целлюлозы и ацетата целлюлозы вызывает повышение вязкости и в ряде случаев приводит к образованию студней. После удаления электролитов из нитрата целлюлозы и ацетата целлюлозы путем электродиализа вязкость растворов этих полимеров понижается. Однако добавление хлористого лития к растворам нитрата целлюлозы вызывает понижение вязкости. То же происходит при добавлении нитрата аммония к растворам желатина.

Из приведенных данных следует, что механизм действия электролитов на свойства растворов полимеров очень сложен. Полагают,

что повышение вязкости и застуднение обусловлены тем, что электролиты участвуют в образовании прочных поперечных связей между макромолекулами. Понижение вязкости растворов в присутствии некоторых электролитов объясняется их сорбцией на активных полярных группах полимера, что препятствует образованию поперечных связей.

Было установлено, что добавление электролитов приводит к образованию поперечных связей нехимической природы²⁶. Так, напри-

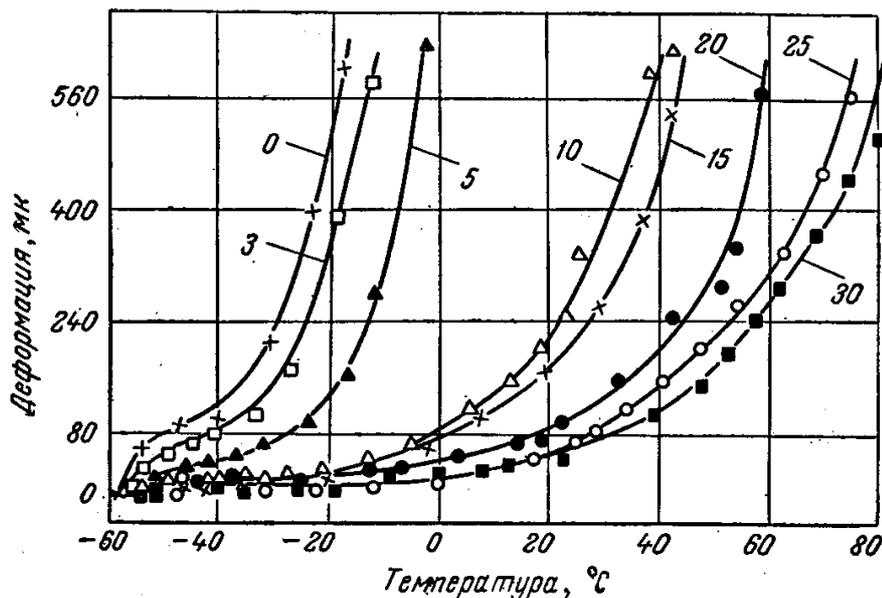


Рис. 193. Термомеханические кривые растворов и студней сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты. Цифры на кривых — содержание NaOH в %.

мер, против ожидания, при добавлении окислов двухвалентных металлов к растворам карбоксилатных каучуков не образуется солеобразных химических связей. При добавлении окислов Ca, Ba и Sr к растворам сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты (ММА и МАК) образуются студни, которые при нагревании переходят в вязкотекучий раствор. Совершенно аналогичный характер имеет студнеобразование в этих растворах в присутствии окислов и гидроокисей одновалентных металлов (NaOH, KOH, LiOH), которые не могут образовывать солеобразных межмолекулярных связей²⁶. На рис. 193 представлены термомеханические кривые растворов и студней сополимера ММА и МАК, содержащих 7,5 г сополимера на 100 мл растворителя и разные количества едкого натра²⁷. Из рисунка следует, что все растворы и студни при нагревании переходят в вязкотекучее состояние, причем с увеличением содержания NaOH температура текучести смещается в сторону более высоких температур (при наличии химических связей теку-

честь не проявляется). По-видимому, едкий натр реагирует с карбоксильными группами сополимера, образуя соль, и, очевидно, между группами COONa, принадлежащими соседним цепям, происходит нехимическое взаимодействие, которое нарушается при повышении температуры.

Свойства студней сополимеров МАК и ММА, полученных в присутствии едкого натра, аналогичны свойствам студней желатина. Возможно, что в белковых цепях, входящих в состав желатина, содержатся группы, способные давать с такими же группами соседних молекул относительно прочные связи, энергия которых больше энергии связи этих групп с молекулами воды. Существуют две противоположные точки зрения на природу этих связей. Согласно одной из них — застудневание растворов желатина объясняется образованием связей между гидрофобными участками молекул полимера. Другая точка зрения сводится к тому, что локальные связи между цепями возникают за счет полярных групп. По-видимому, определенную роль играют и те и другие связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. Изд. «Наука», 1964.
2. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
3. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, **69**, 371 (1959).
4. A. Katschalsky, J. Polym. Sci., **6**, 145; **7**, 393 (1951); **12**, 159 (1954).
5. H. M. Spurlin, A. F. Martin, H. G. Tennes, J. Polym. Sci., **1**, 63 (1946).
6. F. Eirich, J. Piseman, J. Polym. Sci., **4**, 417 (1949).
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Издательство, 1963.
8. W. Philippoff, Koll. Z., **71**, 1 (1935).
9. E. Jenckel, K. Ubbereiter, Z. phys. Chem., **A182**, 361 (1938).
10. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Колл. ж., **18**, 429 (1956).
11. J. D. Ferry, E. I. Foster, G. V. Browning, W. W. Sawyer, J. Coll. Sci., **6**, 378 (1951); J. D. Ferry, L. D. Grandine Jr., D. C. Udy, J. Coll. Sci., **8**, 529 (1953); R. F. Landel, I. W. Berge, J. D. Ferry, J. Coll. Sci., **12**, 400 (1957).
12. F. Bueche, J. Appl. Phys., **24**, 423 (1953); **26**, 738 (1955).
13. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, ДАН СССР, **145**, 136 (1962); Усп. хим., **36**, 888 (1967); А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. Хасина, Высокомол. соед., **5**, 432 (1963).
14. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Polymer Sci., **28**, 547 (1958); J. Chem. Phys., **34**, 393 (1961).
15. F. N. Kelley, F. Bueche, J. Polymer Sci., **50**, 549 (1961).
16. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., **50**, 379 (1961); **3**, 11 (1962); Р. Портер, Д. Джонсон, Химия и технология полимеров XI, 3 (1966).
17. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Троянова, ДАН АН СССР, **151**, 140 (1963).
18. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, А. А. Тагер, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомол. соед., **A9**, 345 (1967); А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Берковиц, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомол. соед., **A10**, 2032 (1968).

19. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Колл. ж., **9**, 109, 367 (1947).
20. Г. Л. Слонимский, Б. М. Коварская, С. И. Клаз, Колл. ж., **16**, 390 (1954).
21. З. А. Роговин, М. Шлаховер, ЖОХ, **6**, 1749 (1936).
22. С. Папков, ЖФХ, **10**, 418 (1937).
23. В. А. Каргин, Е. А. Винецкая, ЖФХ, **10**, 788 (1937).
24. П. В. Козлов, А. А. Фрейман, Е. С. Швайнштейн, Л. К. Локуциевская, Колл. ж., **16**, 115 (1954).
25. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Колл. ж., **16**, 109 (1954).
26. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. И. Старовойтова, ДАН СССР, **120**, 535 (1958).
27. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Колл. ж., **20**, 199, 202 (1958).
28. С. П. Папков, Диссертация, Москва, 1967; С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова, Высокомол. соед., **8**, 69 (1966).

ПЛАСТИФИКАЦИЯ

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения, но и с созданием структур. Одним из важных методов структурной модификации полимерных материалов является *пластификация*. Практически пластификация состоит в введении в полимер различных жидкостей или твердых тел (*пластификаторов* *), улучшающих эластичность материала и придающих ему морозостойкость, а также облегчающих его переработку. С теоретической точки зрения сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости молекул и подвижности надмолекулярных структур.

Введенные в полимер пластификаторы оказывают влияние на все его физико-механические свойства (прочность, эластичность, хрупкость, диэлектрические потери, температуру стеклования и текучести и т. д.).

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ
СТЕКЛОВАНИЯ И ТЕКУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРОВ**

Изучением действия пластификаторов на свойства полимеров занимались многие исследователи. Однако результаты этих работ часто трудно использовать, так как выводы о действии пластификаторов делались на основании данных примитивных исследований (например, измерялось число перегибов пленки до ее разрушения). Строгие научные выводы стали возможны лишь после разработки методов определения температур стеклования и текучести.

Температура стеклования является мерой оценки морозостойкости полимерных каучукоподобных материалов. Для создания более морозостойких полимерных материалов ее следует понизить. Температура текучести определяет технологические свойства полимеров. Переработка полимеров в вязкотекучем состоянии — это один

* Поскольку в присутствии пластификаторов часто улучшаются эластические свойства полимерных материалов, их иногда называют *эластификаторами*. В резиновой промышленности, где эти вещества добавляют для повышения морозостойкости резин, их называют *антифризами* (предотвращающие замерзание). Если пластификаторы добавляют для понижения температуры текучести, т. е. для облегчения переработки полимеров, их часто называют *мягчителями*. Как видно, в существующей терминологии имеется некоторая нечеткость.

из наиболее распространенных способов. У ряда полимеров температура текучести очень близка к температуре разложения и

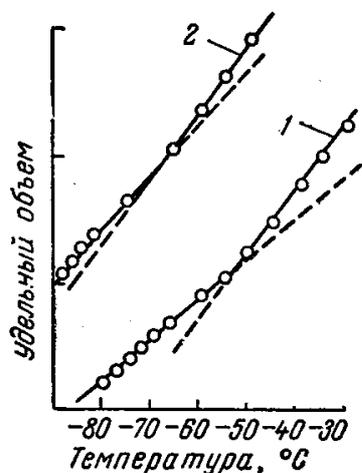


Рис. 194. Влияние пластификатора на температуру стеклования натурального каучука:
1 — непластифицированный образец; 2 — пластифицированный образец.

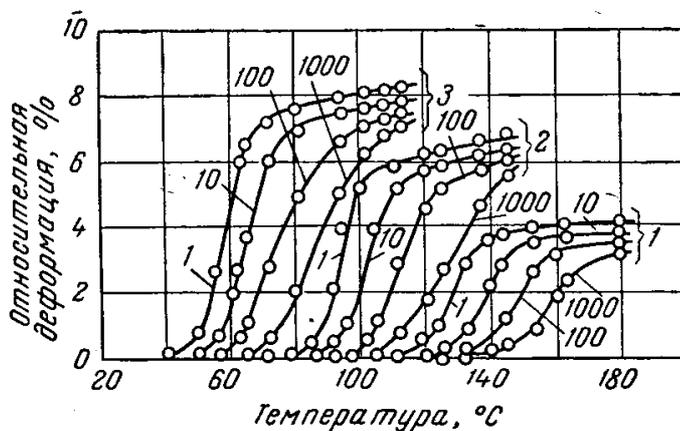


Рис. 195. Влияние пластификатора на температуру стеклования полиметилметакрилата (цифры на кривых — частота деформации в гц):
1 — непластифицированный образец; 2 — 10% пластификатора; 3 — 30% пластификатора.

даже превышает ее. Поэтому понижение температуры текучести с помощью пластификатора технологически очень выгодно.

Температуры стеклования и текучести пластифицированных систем определяют с помощью методов, описанных в главе VIII.

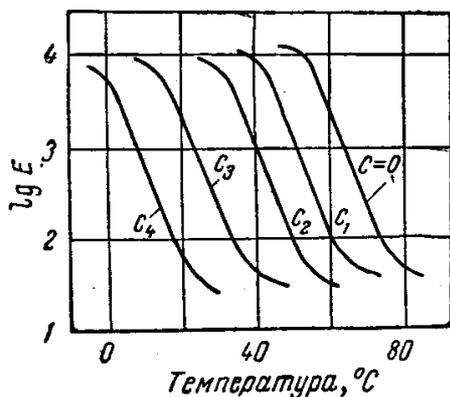


Рис. 196. Влияние содержания пластификатора на температуру стеклования полимера ($c_4 > c_3 > c_2 > c_1$).

Ниже приведены данные о влиянии пластификаторов на температуры стеклования полимеров, полученные дилатометрическим методом (рис. 194)¹, на основании измерений деформации (рис. 195)² и модуля упругости (рис. 196)³.

Из всех приведенных данных следует, что по мере увеличения содержания пластификатора температура стеклования закономерно понижается. Это означает, что в присутствии пластификаторов материал сохраняет высокоэластические свойства при более низких температурах, чем непластифицированный полимер. При этом наблюдается частотная зависимость деформации и величины самой температуры стеклования. Чем выше частота, т. е. чем меньше время воздействия, тем выше температура стеклования пластифицированной системы.

В табл. 29 приведены температуры стеклования ряда пластифицированных полимеров⁴.

Таблица 29

Температуры стеклования некоторых пластифицированных полимеров⁴

Полиметилметакрилат — дибutilфталат		Поливинилхлорид — диоктилфталат		Нитрат целлюлозы — дибutilфталат		Ацетат целлюлозы — диметилфталат	
концентрация пластификатора вес. %	T_c	концентрация пластификатора вес. %	T_c	концентрация пластификатора вес. %	T_c	концентрация пластификатора вес. %	T_c
0	110	0	81	0	Выше т. разл.	0	Выше т. разл.
5	97	9,1	55	10	120	10	119
10	82	16,6	35	20	98	20	100
15	76	23	22	25	86	30	82
20	64	33,4	-8	30	76	—	—
30	51	50	-45	40	55	—	—

Эти данные показывают, что путем добавления пластификаторов температура стеклования полимера может быть понижена очень сильно. Однако к полимеру не следует добавлять слишком большие количества пластификаторов, так как это вызывает резкое понижение температуры текучести и сужение температурного интервала высокоэластичности.

На рис. 197 представлены термомеханические кривые непластифицированного и пластифицированного поливинилхлорида⁵. Из рисунка видно, что с увеличением содержания пластификатора термомеханическая кривая смещается в сторону более низких температур, т. е. понижаются и T_c и T_T .

Изменение T_c и T_T в зависимости от концентрации введенного пластификатора представлено на рис. 198. Из рисунка следует, что при небольшом содержании пластификатора температура стеклования понижается более резко, чем температура текучести, и разность $T_T - T_c$ возрастает; с дальнейшим увеличением содержания пластификатора более резко понижается температура текучести, поэтому разность $T_T - T_c$ уменьшается.

В присутствии некоторых пластификаторов разность $T_T - T_c$ сохраняется неизменной вплоть до определенной концентрации пластификатора, а затем также начинает уменьшаться. При определенном количестве введенного пластификатора разность $T_T - T_c$ может стать равной нулю. Это означает, что $T_T = T_c$, т. е. пластифицированный образец ни при каких температурах не обладает высокой эластичностью. Температура его стеклования (она же T_T) при этом может быть очень низкой, но выше этой температуры материал не эластичный, а текучий.

Основываясь на изложенных соображениях, можно сделать вывод, что в полимер следует вводить такое количество пластификатора, в присутствии которого не наблюдается уменьшения разности $T_T - T_C$. Обычно его концентрация составляет 20—30% массы полимера.

Поскольку в присутствии пластификатора температура стеклования понижается, теплостойкость пластической массы ухудшается.

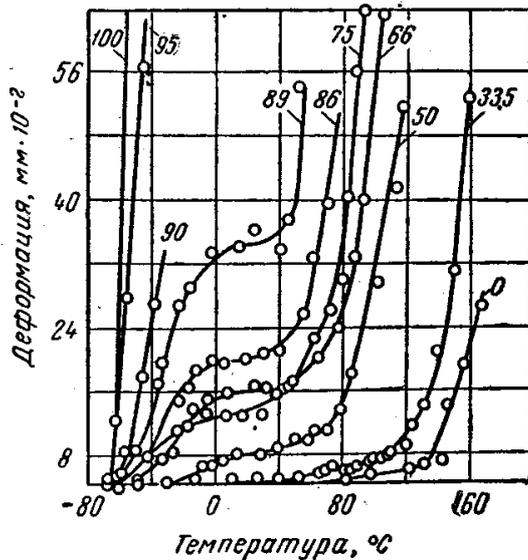


Рис. 197. Термомеханические кривые пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида. Цифры на кривых — содержание пластификатора в %.

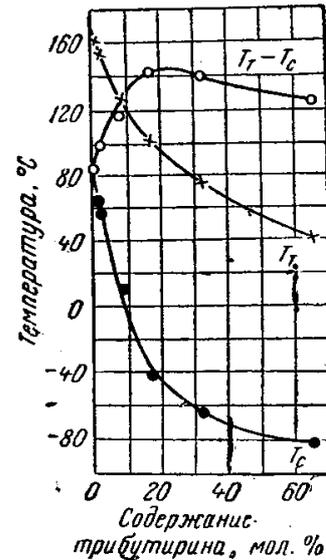


Рис. 198. Зависимость T_C , T_T и $T_T - T_C$ от состава для системы поливинилхлорид — трибутирин⁶.

Пластифицированный материал размягчается при сравнительно низкой температуре и имеет суженный температурный интервал вынужденной эластичности.

Если полимерный материал в условиях эксплуатации должен находиться в твердом состоянии, следует избегать добавления пластификаторов или вводить их в очень ограниченных количествах. Таким образом, введение пластификатора, удобное технологю, может оказаться невыгодным потребителю.

В последние годы были синтезированы стереорегулярные кристаллические полимеры (главы I и II), температура плавления которых значительно превышает комнатную, а температура текучести совпадает с температурой плавления. Выше $T_{пл}$ многие полимеры, например изотактический полистирол, переходят сразу в вязкотекучее состояние. Для переработки этих полимеров в вязкотекучем состоянии их следует нагреть до 220°С и выше. Поэтому желательно было бы понизить температуры текучести кристаллических полимеров. Однако исследования⁷ показали, что введение

пластификатора в изотактический кристаллический полистирол вызывает сильное понижение его температуры стеклования и оказывает сравнительно слабое влияние на температуру текучести, которая в присутствии пластификатора остается близкой к температуре плавления.

При изучении термомеханических свойств пластифицированных полимеров большое значение для получения правильных результатов имеет подготовка образцов. Обычно используются следующие способы:

1) предварительно взвешенный образец полимера набухает в парах растворителя. Этот способ пригоден для летучих растворителей;

2) предварительно взвешенный образец полимера набухает в жидком пластификаторе. Этот способ пригоден, если набухание протекает с измеримой скоростью и возможность растворения образца исключена.

В обоих случаях концентрацию пластификатора в образце определяют по разности масс до и после набухания (весовые проценты пересчитываются на мольные и объемные). Для равномерного распределения пластификатора рекомендуется пластифицированные образцы нагревать в предварительно эвакуированных ампулах до 100—200° С (в зависимости от фазового состояния полимера и его способности к структурированию при нагревании);

3) предварительно точно отвешенные количества полимера и пластификатора механически смешивают при комнатной температуре и в специальных формах при повышенной температуре и давлении спрессовывают в таблетки. Если полимер при повышенной температуре способен структурироваться, необходимо следить за тем, чтобы температура прессования была ниже температуры структурирования полимера.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Пластификация существенно изменяет все механические свойства полимеров. Так, эластичность полимерного материала, т. е. способность к большим обратимым деформациям, при введении пластификатора возрастает. То же самое происходит и с вынужденной эластичностью. Следовательно, для повышения эластичности введение пластификаторов всегда выгодно.

До последнего времени существовало представление о непрерывном понижении прочности с увеличением содержания пластификатора. Однако рядом исследователей⁸⁻¹⁰ было показано, что введение небольших количеств пластификатора приводит к повышению механической прочности. Но при дальнейшем увеличении

его количества прочность уменьшается (поливинилхлорид, нитрильные и стирольные каучуки). Таким образом, зависимость прочности от концентрации пластификатора носит экстремальный характер (рис. 199).

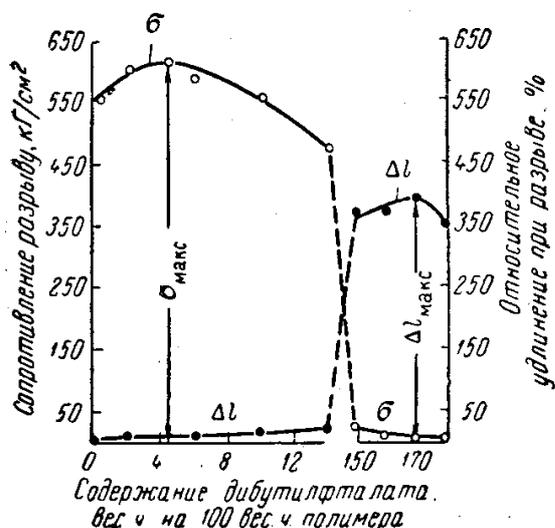


Рис. 199. Изменение физико-механических показателей поливинилхлорида при совмещении с дибутилфталатом.

повыситься (рис. 200). Интервал вынужденной эластичности при этом сужается. Так, смесь, содержащая 385 вес. ч. пластификатора (фталата) на 100 вес. ч. поливинилхлорида, при высоких температурах обладает каучукоподобными свойствами, а при низких ведет себя как низкомолекулярное хрупкое стекло⁴.

Понижение температуры хрупкости достигается только при введении очень больших количеств пластификатора, т. е. ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности при низких температурах. Поэтому исключительно важным является синтез новых полимеров с высокой теплостойкостью и низкими температурами хрупкости.

Введение пластификаторов вызывает понижение долговечности полимерных материалов, при этом величина энергии активации разрыва не изменяется, а увеличивается структурный коэффициент γ . Это связано с проникновением молекул пластификатора между макромолекулами или надмолекулярными структурами, что сопровождается изменением только межмолекулярного взаимодействия¹¹.

Понижение механической прочности в присутствии пластификатора сказывается на положении температуры хрупкости. Введение пластификатора понижает T_c . Если бы $\sigma_{хр}$ и тангенс угла наклона кривой $\sigma_{в} = f(T)$ не изменялись, то $T_{хр}$ также понижалась бы. Однако прочность пластифицированных полимеров всегда меньше, чем непластифицированных. Опыт показывает, что в присутствии пластификатора наклон кривых $\sigma_{в} = f(T)$ становится круче и поэтому температура хрупкости может даже

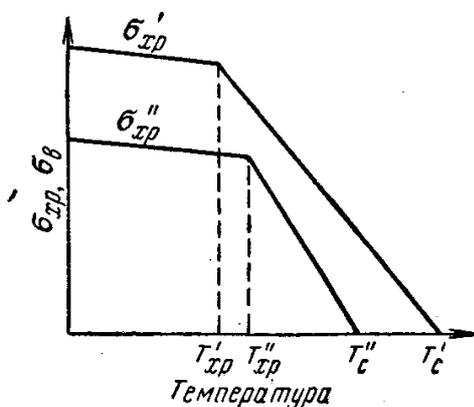


Рис. 200. Влияние пластификатора на повышение температуры хрупкости:

Индекс с одним штрихом — непластифицированный, индекс с двумя штрихами — пластифицированный полимер.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Применение полимеров в качестве изоляционных материалов обусловлено их высоким электрическим сопротивлением, низкой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями и стойкостью к действию высоких напряжений (глава XI). Введение пластификаторов, как правило, ухудшает все эти характеристики. Так, введение пластификатора в полимер вследст-

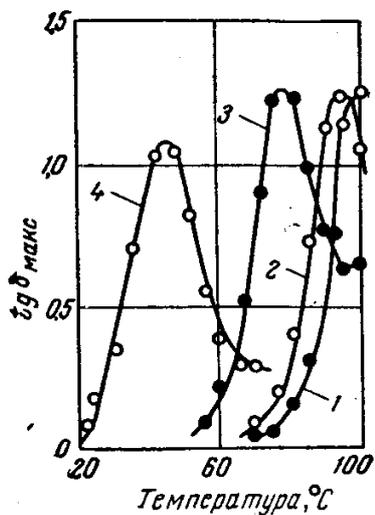


Рис. 201. Влияние пластификатора на $tg \delta_{\max}$ поливинилхлорида:
1 — непластифицированный поливинилхлорид;
2 — 1% пластификатора; 3 — 6%; 4 — 20%.

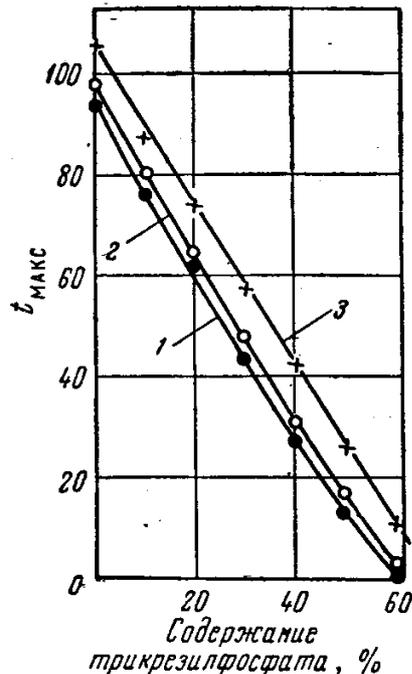


Рис. 202. Зависимость температуры, соответствующей максимуму дипольно-сегментальных потерь t_{\max} смесей поливинилхлорида, от концентрации трикрезилфосфата:
1 — 15 гц; 2 — 260 гц; 3 — 1000 гц.

вие уменьшения вязкости всегда приводит к уменьшению времени релаксации, а следовательно, к смещению максимума тангенса угла диэлектрических потерь в сторону более низких температур (рис. 201). Зависимость температуры (t_{\max}), соответствующей максимуму $tg \delta$, от концентрации пластификатора представлена на рис. 202. Из рисунка следует, что эта температура тем ниже, чем меньше частота, при которой проводятся измерения¹².

Так как максимум тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta_{\max}$ наблюдается при температуре стеклования полимера, то его смещение эквивалентно понижению температуры стеклования. Поэтому пластифицирующее действие пластификаторов можно оценивать по смещению $tg \delta_{\max}$: пластификатор тем эффективнее, чем ниже температура, соответствующая $tg \delta_{\max}$. При этом абсолютные

значения тангенса угла диэлектрических потерь и величины диэлектрической проницаемости зависят от полярности пластифика-

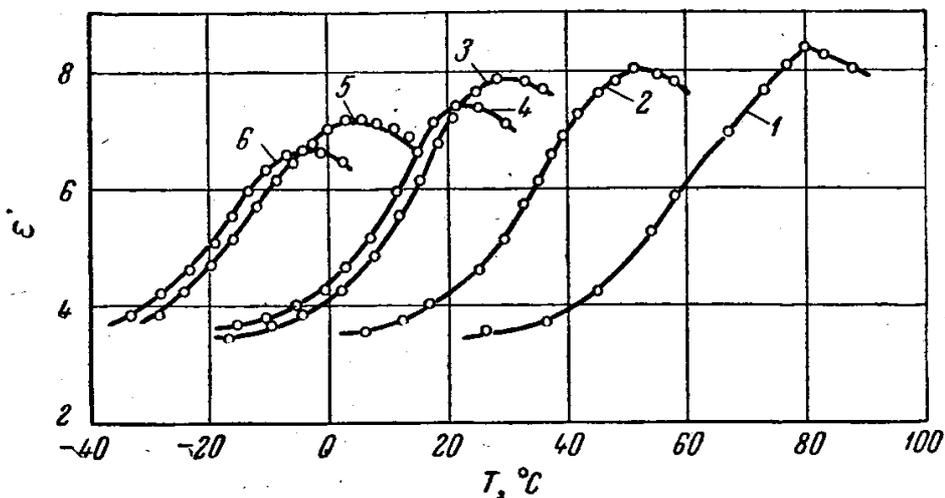


Рис. 203. Зависимость ϵ' растворов поливинилацетата (ПВА) в ортоксилоле от температуры при частоте 1000 гц:

1—ПВА—100%; 2—ПВА—93%; 3—ПВА—85%; 4—ПВА—80%; 5—ПВА—70%; 6—ПВА—60%.

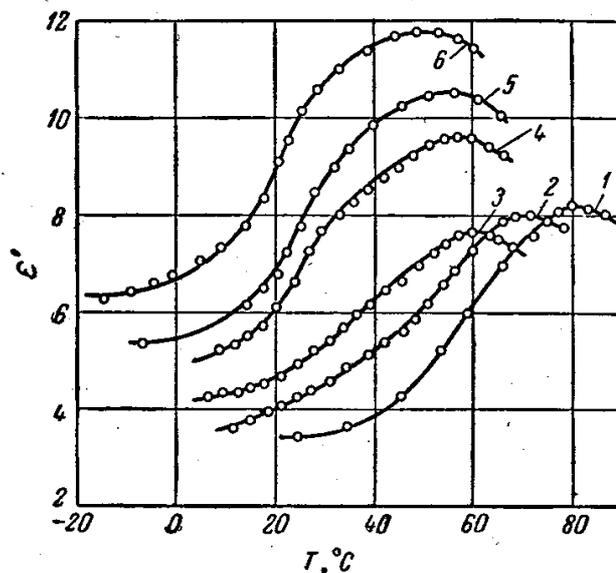


Рис. 204. Зависимость ϵ' растворов поливинилацетата (ПВА) в циклогексаноне от температуры при частоте 1000 гц:

1—ПВА—100%; 2—ПВА—95%; 3—ПВА—85%; 4—ПВА—75%; 5—ПВА—65%.

тора, т. е. от его собственной диэлектрической проницаемости. При введении неполярных пластификаторов, диэлектрическая проницаемость которых мала, ϵ' системы понижается, а введение полярных пластификаторов может привести к повышению диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ пластифицированной системы (рис.

203 и 204). Поэтому добавление полярных пластификаторов в полимерные материалы, используемые в качестве изоляторов, нежелательно. Однако это приходится иногда делать, так как малополярные пластификаторы не совмещаются или плохо совмещаются с полярными полимерами.

СОВМЕСТИМОСТЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИМЕРАМИ

Пластификатор обычно вводится в полимер в жидком состоянии. Это, как правило, высококипящие, малолетучие жидкости; пластификатор должен иметь высокую температуру кипения для того, чтобы в процессах переработки полимера он не испарялся. Большое практическое применение в качестве пластификаторов нашли эфиры фталевой, себациновой, фосфорной и других кислот, ряд продуктов природного происхождения (каменноугольная смола, мазут, гудрон) и др. Можно применять и твердые вещества, но их температура размягчения должна быть невысокой, чтобы в процессе переработки они расплавлялись или размягчались.

При проникновении жидкого пластификатора в фазу полимера может происходить коллоидное или молекулярное диспергирование (глава XIII). Если пластификатор имеет сродство к полимеру, то происходит молекулярное диспергирование, т. е. самопроизвольно образуется истинный раствор пластификатора в полимере — полимер набухает в пластификаторе. Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, он самопроизвольно не проникает в полимер, т. е. набухания не происходит.

Поскольку введение пластификатора проводят в смесителях, в результате затраты механической энергии пластификатор может коллоидно диспергироваться в полимере. Образующаяся эмульсия является термодинамически и агрегативно неустойчивой системой и поэтому расслаивается. Расслаивание может происходить сразу же после смешения, но большей частью, вследствие высокой вязкости системы, расслаивание происходит медленно, иногда при хранении изделия, а иногда даже в процессе эксплуатации. Внешне расслаивание проявляется, например, в выделении капелек пластификатора на поверхности изделия. Микроскопические капельки пластификатора, образующиеся в прозрачных изделиях, становятся центрами рассеяния света, и материал мутнеет.

Образование истинного раствора пластификатора в полимере принято называть *совместимостью*. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, — это значит, что он с ним совмещается. Коллоидное диспергирование означает отсутствие совместимости. Если полимер не совмещается с пластификатором, то даже при отсутствии перечисленных выше внешних признаков механические свойства системы резко ухудшаются. Все это указывает на необходимость образования истинного раствора, т. е. термодинамически устойчивой системы полимер — пластификатор.

Следует отметить, что нет необходимости в неограниченном смешении пластификатора с полимером. Они могут смешиваться и ограниченно, т. е. полимер может только набухать в пластификаторе, но не растворяться. Однако количество введенного пластификатора должно соответствовать его истинной растворимости в полимере не только при температуре смешения, но и в широкой

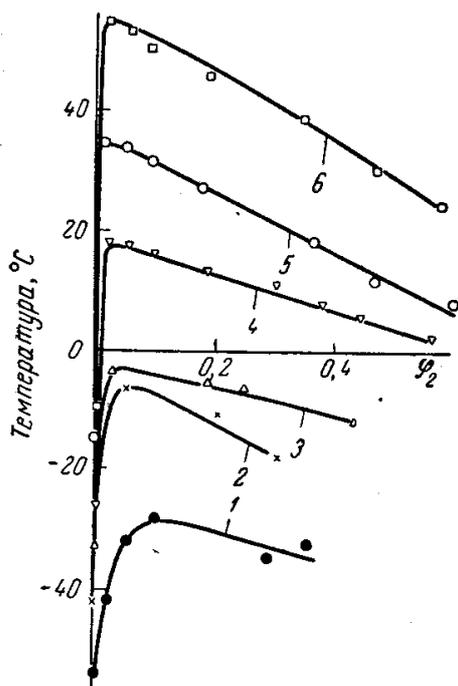


Рис. 205. Диаграммы смешения систем полистирол — фталаты:

- 1 — диметил-, 2 — дибутил-,
3 — дигексил-, 4 — диоктил-,
5 — динонил-, 6 — дидецилфталат.

области температур, охватывающей температуры хранения и эксплуатации изделий. Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию насыщенного раствора, т. е. предел совместимости, то весь избыток пластификатора как не совмещающийся выделится из системы в процессе переработки или при хранении и эксплуатации. Чтобы этого не произошло, при подборе пластификаторов следует руководствоваться теми же соображениями, что и при подборе растворителей, т. е. изучать диаграммы смешения полимера с пластификатором и термодинамическое сродство между ними. Методы исследования этих свойств описаны в гл. XIII и XIV.

Типичная диаграмма смешения для системы полимер — пластификатор представлена на рис. 205¹³. Из рисунка видно, что для всех изученных систем наблюдается верхняя критическая температура смешения, которая тем выше, чем больше размер алкильного радикала в молекуле эфира. Низшие фталаты совмещаются с полистиролом в очень широком диапазоне температур, высшие — в значительно более узком. Ниже 40°С система полистирол — дидецилфталат расслаивается при любом содержании полимера.

Получение диаграмм смешения полимер — пластификатор является нелегкой экспериментальной задачей. Поэтому в ряде случаев определяют температуру фазового расслоения при какой-нибудь одной концентрации раствора, т. е. находят одну точку на кривой смешения¹⁴. Некоторые исследователи неправильно называют эту температуру критической температурой смешения. Критическая температура смешения — это температура, соответствующая максимуму или минимуму на кривой взаимного смешения. При большой крутизне кривых критическая температура смешения и фазовая температура расслоения при произвольной концентрации могут очень сильно различаться.

Для оценки термодинамического сродства между полимером и пластификатором следует рассчитать величину $\Delta\mu_1$ (глава XIV). Для этого надо измерить либо давление набухания полимера в пластификаторе, либо давление пара пластификатора над системой полимер — пластификатор. Для измерения давления паров пластификаторов в последние годы начали применять метод эффузии, т. е. испарение пара через очень узкие отверстия. Этот метод хорошо разработан для определения давления паров труднолетучих веществ.

Пластификаторы иногда делят на *пластификаторы-растворители* и *пластификаторы-нерастворители*. К первым относят вещества, в которых данный полимер неограниченно растворяется, ко вторым — вещества, в которых он ограниченно набухает. Например, касторовое масло — это пластификатор-нерастворитель для нитрата целлюлозы¹⁴.

Пластификатор, плохо растворяющий данный полимер, иногда становится его хорошим растворителем в присутствии другой жидкости, которая сама может быть как растворителем, так и нерастворителем данного полимера. Это широко используется в технике: применяют не один, а два пластификатора или пластификатор вместе с каким-нибудь растворителем.

МЕХАНИЗМ ПЛАСТИФИКАЦИИ

Как было показано в главах V и VI, макромолекулы в фазе полимера агрегируются с образованием надмолекулярных структур. Для аморфных полимеров такими структурами являются пачки или глобулы, для кристаллических полимеров наблюдается необычайное многообразие структур, главными из которых являются сферолиты и кристаллы.

При соприкосновении полимера с пластификатором и наличии сродства между ними молекулы последнего начинают диффундировать в фазу полимера. Если сродство между компонентами невелико, то молекулы пластификатора распределяются только между структурами, и наблюдается так называемая *межструктурная пластификация*; для аморфных полимеров это явление получило название *межпачечной пластификации*. При большом сродстве между полимером и пластификатором молекулы пластификатора проникают внутрь пачек — наблюдается *внутрипачечная пластификация*. Эти два типа пластификации, впервые обнаруженные В. А. Каргиным и П. В. Козловым¹⁵, особенно характерны для жесткоцепных полимеров, например для целлюлозы и ее эфиров.

При межпачечной пластификации пластификатор влияет только на подвижность пачек. При внутрипачечной пластификации молекулы пластификатора, внедряясь между макромолекулами, влияют на подвижность цепей и звеньев, способствуя увеличению

гибкости цепей. Оба процесса сопровождаются понижением вязкости системы (глава XVII).

Количественной оценкой *пластифицирующего действия* пластификатора является понижение температуры стеклования ΔT_c . Наиболее эффективно это действие проявляется у полимеров с жесткими цепями: в присутствии пластификаторов температура стеклования таких полимеров понижается на $100\text{--}160^\circ\text{C}$. Значительно менее эффективно пластификаторы действуют на гибкие каучукоподобные полимеры: температура стеклования полярных каучуков может

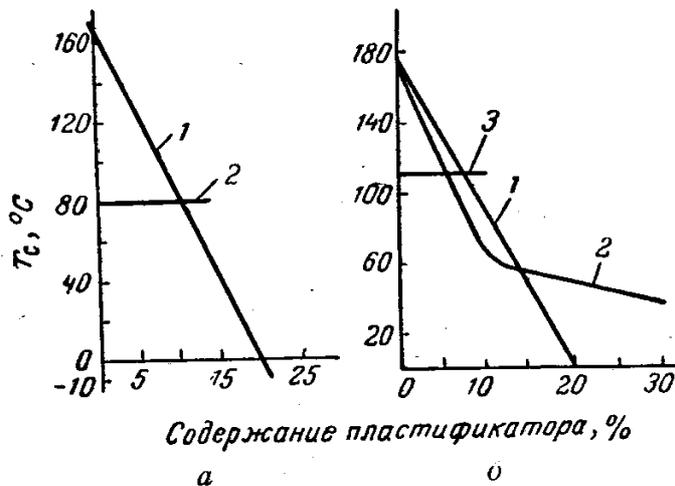


Рис. 206. Зависимость T_c нитрата целлюлозы (а) и триацетата целлюлозы (б) от типа и количества введенного пластификатора¹⁵:

а: 1—дибутилфталат; 2—касторовое масло.
б: 1—1-нитро-2-метил-2-пропанол; 2—тринохлорэтилфосфат; 3—бутилстеарат.

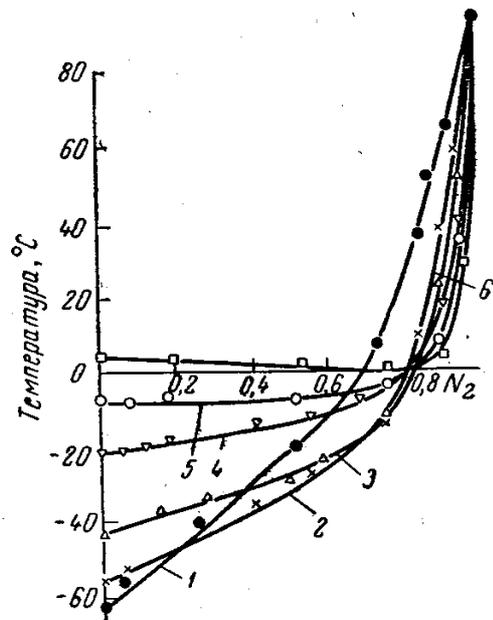


Рис. 207. Температуры стеклования систем полистирол—фталаты¹³:

1—диметил-; 2—дибутил-; 3—дигексил-; 4—диоктил-; 5—динонил-; 6—дидецилфталат.

быть понижена всего на $30\text{--}40^\circ\text{C}$. Если же полимер имеет температуру стеклования, например, -90°C , то пластификатор может ее понизить только на $10\text{--}20^\circ\text{C}$.

Для внутрипачечной пластификации характерно непрерывное понижение T_c с увеличением количества введенного пластификатора (рис. 206). При межпачечной пластификации наблюдаются значительные понижения температуры стеклования при введении очень небольших количеств пластификатора, но T_c понижается только до определенного предела. Это хорошо видно из рис. 206, на котором приведены данные для системы нитрат целлюлозы—касторовое масло.

Максимальная концентрация пластификатора, вызывающая пластифицирующее действие, соответствует пределу совместимости, т. е. количеству истинно растворенного в полимере пластификатора. При увеличении его содержания образуется гетерогенная

система, и пластификатор становится неэффективным. Пластифицируют только те количества пластификатора, которые совмещаются с полимером. Это наглядно видно из сравнения рис. 205 и 207.

В области больших концентраций пластификатора, т. е. при внутриспечной пластификации, пластифицирующее действие тем сильнее, чем ниже верхняя критическая температура смешения, т. е. чем лучше совместимость. Когда наступает расслоение системы, действие пластификатора прекращается.

В области малых концентраций пластификатора, т. е. при межпачечной пластификации, наблюдается противоположное явление: понижение температуры стеклования тем больше, чем хуже пластификатор совмещается с полимером. В данной области концентраций пластификатор играет роль поверхностно-активного вещества, адсорбирующегося на поверхности раздела пачка — воздух. Физическая адсорбция является термодинамически необходимым процессом, сопровождающимся уменьшением свободной поверхностной энергии. Чем больше величина углеводородного радикала в молекуле пластификатора, тем хуже он растворяется в полимере, тем лучше он адсорбируется.

Образующиеся адсорбционные слои играют роль граничной смазки, облегчающей взаимное перемещение надмолекулярных структур в тем большей степени, чем гибче молекулы пластификатора. Увеличивающаяся подвижность структурных образований в ряде случаев способствует их взаимной ориентации, что всегда приводит к возрастанию механической прочности. Поэтому малые добавки пластификатора вызывают не понижение, а повышение прочности некоторых полимеров (см. рис. 199). Для аморфных полимеров это может иметь положительное значение. Для кристаллических полимеров увеличение подвижности структур при межструктурной пластификации может приводить к резкому ускорению рекристаллизации и возникновению хрупкости, что очень часто наблюдается при пластификации кристаллических полимеров.

ТЕОРИИ ПЛАСТИФИКАЦИИ

Первая попытка теоретического рассмотрения процесса пластификации принадлежит С. Н. Журкову³, который связывал этот процесс с механизмом стеклования полимеров (стр. 191). Он полагал, что температура стеклования полярного полимера определяется взаимодействием полярных групп соседних цепей. Пластификатором такого полимера является полярная жидкость. Полярные группы полимера сольватируются полярными группами пластификатора, причем каждая полярная группа цепи прочно связывает 1—2 молекулы пластификатора (глава XIII). Будучи экранированы молекулами пластификатора, полярные группы соседних цепей не могут взаимодействовать между собой; свободных поляр-

ных групп в цепи полимера становится меньше, поэтому, согласно механизму стеклования, изложенному в главе VIII, полимер застекловывается, или отвердевает, при более низкой температуре.

Если молекулы пластификаторов не очень сильно различаются размерами и имеют разные полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{CO}$ и др.), из которых каждая может сольватировать одну полярную группу цепи полимера, то, очевидно, число выключенных из взаимодействия будет одним и тем же. В этом случае понижение температуры стеклования ΔT_c должно быть пропорционально числу молей (мольному проценту) введенного пластификатора:

$$\Delta T_c = kn \quad (1)$$

где k — коэффициент пропорциональности;
 n — число молей пластификатора.

Уравнение (1) часто называют *правилом Журкова*, или *правилом мольных концентраций*.

Экспериментальный материал, частично приведенный ниже (стр. 451), свидетельствует о том, что уравнение (1) не всегда соблюдается. При наличии одних и тех же полярных групп в молекуле пластификатора изменение температуры стеклования полимера зависит от размера и формы молекулы пластификатора, что проявляется еще отчетливее при пластификации неполярных полимеров неполярными пластификаторами. Так, например, при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле линейные молекулы (n -гексан) смещают температуру стеклования полиизобутилена сильнее, чем циклические молекулы (циклогексан или бензол).

Для пластификации малополярных и неполярных полимеров В. А. Каргиным и Ю. М. Малинским⁶ было предложено уравнение:

$$\Delta T_c = k\varphi_1 \quad (2)$$

где φ_1 — объемная доля пластификатора.

Это уравнение получило название правила *объемных концентраций*. По мнению авторов, в этом случае основную роль играет не энергия взаимодействия полимера с пластификатором, а конформационные превращения цепей полимера в растворе, сопровождающиеся изменением энтропии (глава XIV). Если в растворах объем, занятый растворителем, один и тот же для разных растворителей, то число конформаций, которые могут принять цепи, должно быть одинаковым. Поэтому при равной объемной доле растворителя или пластификатора можно ожидать одинакового смещения T_c . Следовательно, понижение температуры стеклования должно быть пропорционально объемной доле пластификатора φ_1 .

Уравнение (2) справедливо не для всех даже неполярных систем, но оно совершенно правильно акцентирует внимание на том, что эффективность пластификаторов должна быть тесно связана с их удельным объемом, который, как было указано, определяется свободным объемом (стр. 146).

Представление о свободном объеме лежит в основе всех последующих теорий пластификации.

Бикки и Келли¹⁶ считают, что свободный объем раствора аддитивно складывается из свободных объемов компонентов, поэтому относительный свободный объем раствора f может быть выражен через относительные свободные объемы полимера f_p и растворителя f_s следующим образом:

$$f = \frac{V_f}{V} = f_p \varphi_2 + f_s \varphi_1 \quad (3)$$

где φ_2 и φ_1 — объемные доли полимера и растворителя (пластификатора).

Выразив величины f через коэффициенты термического расширения [уравнение (1), глава VIII], они получили выражение:

$$f = [0,025 + \alpha_p (T - T_{c,p})] \varphi_2 + [0,025 + \alpha_s (T - T_{c,s})] \varphi_1 \quad (4)$$

где $T_{c,p}$ и $T_{c,s}$ — температура стеклования полимера и растворителя; α_p и α_s — их коэффициенты термического расширения.

При температуре стеклования пластифицированной системы ($T = T_c$) относительный свободный объем $f = 0,025$. При подстановке этого значения в уравнение (4) получаем выражение для температуры стеклования пластифицированной системы:

$$T_c = \frac{\alpha_p \varphi_2 T_{c,p} + \alpha_s (1 - \varphi_2) T_{c,s}}{\alpha_p \varphi_2 + \alpha_s (1 - \varphi_2)} \quad (5)$$

Уравнение (5) связывает температуру стеклования системы с температурами стеклования компонентов, но оно не содержит членов, учитывающих взаимодействие между ними. Это приводит к неправильным результатам. Так, согласно уравнению (5), при пластификации двух полимеров с одинаковыми T_c (например, полистирол и полиметилметакрилат) одним и тем же пластификатором, T_c пластифицированной системы должны быть также одинаковыми, что не подтверждается опытом.

Взаимодействие пластификатора и полимера учитывает теория Канига¹⁷, также основанная на представлениях о свободных объемах. Согласно этой теории, расплав полимера рассматривается как жидкость, насыщенная пустыми местами, а пластифицированный полимер как трехкомпонентный раствор, состоящий из полимера, пластификатора и пустот. При этом учитывается только дисперсионное взаимодействие, т. е. считается, что взаимной ориентацией молекул можно пренебречь. Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывается при условии, что в первом приближении взаимодействие пропорционально поверхности контакта между молекулами. По уравнению (23) главы XV рассчитывается конфигурационная энтропия $\Delta S_{\text{конф}}$ и по уравнению (27) главы XV — термодинамическое сродство между всеми видами молекул. $A_{p,p}$ — сродство между молекулами полимера; $A_{w,w}$ — сродство между молекулами пластификатора и $A_{p,w}$ — сродство между молекулами

полимера и пластификатора. В результате уравнение для понижения температуры стеклования ΔT_c имеет вид:

$$\Delta T_c = T_{c,p} - T_c = k_1 \frac{T_c}{V_{f,w}} + k_2 (A_{p,p} - A_{p,w}) + k (A_{p,p} - A_{w,w}) \quad (6)$$

где T_c и $T_{c,p}$ — температуры стеклования пластифицированной системы и полимера;

$V_{f,w}$ — свободный объем пластификатора;

k_1 , k_2 и k_3 — величины, сложным образом зависящие от состава раствора и свободных объемов компонентов.

Вычисление величин k_1 , k_2 и k_3 встречает большие трудности поэтому уравнение (6) пока не может быть использовано для расчетов ΔT_c , однако качественно оно показывает ряд очень важных закономерностей.

1. При одинаковом сродстве между всеми компонентами:

$$A_{p,p} = A_{w,w} = A_{p,w} \quad (7)$$

второй и третий члены уравнения (6) становятся равными нулю и пластифицирующее действие определяется только величиной свободного объема пластификатора. В этом случае уравнение (6) упрощается и принимает вид:

$$T_c = \frac{T_{c,p}}{\frac{k_1}{V_{f,w}} + 1} \quad (8)$$

Согласно уравнению (8), чем больше $V_{f,w}$, тем меньше знаменатель дроби, тем выше T_c пластифицированной системы, т. е. тем меньше ΔT_c .

Каниг предполагает, что свободный объем $V_{f,w}$ возрастает с увеличением размера молекулы пластификатора.

Следовательно, теория предсказывает уменьшение пластифицирующего действия с увеличением молекулярного веса пластификатора.

Сродство между компонентами неодинаково, т. е.

$$A_{p,p} \neq A_{w,w} \neq A_{p,w} \quad (9)$$

при этом $A_{p,p} > A_{w,w}$. Тогда, согласно уравнению (6), при одинаковом размере молекул пластификатора ($V_{f,w} = \text{const}$) понижение температуры стеклования должно быть тем больше, чем больше разности $A_{p,p} - A_{w,w}$ и $A_{p,p} - A_{p,w}$, т. е. чем более резко различаются величины сродства между молекулами полимера и пластификатора. Другими словами, теория предсказывает, что хорошим пластификатором, вызывающим наибольшее понижение температуры стеклования, может быть соединение, которое плохо растворяет данный полимер — плохо с ним совмещается. Такой случай уже был рассмотрен (стр. 446).

Теория Канига представляет большой интерес, однако в ней, как и в других теориях, делается ряд упрощающих допущений,

переоценивается роль свободного объема и не учитывается конфигурация и конформация молекул пластификатора.

Свободный объем жидкости — это очень важная ее характеристика. Однако существенно также соотношение свободного и занятого объемов. Так, удельный объем сложных эфиров (фталаты, себацинаты и др.) с увеличением молекулярного веса (размера алкильного радикала) возрастает, но это возрастание обусловлено главным образом увеличением занятого объема. Свободный объем с повышением степени полимеризации должен уменьшаться.

Очень большое влияние на температуру стеклования пластифицированной системы оказывают конфигурация и конформация молекул пластификатора. Количественно это впервые показано в работах Гиббса и Ди Марцио¹⁸, 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 их молекулярного веса.

Таким образом, теория предсказывает влияние химической природы пластификатора на понижение температуры стеклования.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПЛАСТИФИКАТОРА, ИХ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ¹⁹⁻²²

В первых работах, посвященных пластификации, не уделялось достаточного внимания химической природе пластификатора. Считалось, что основную роль играет число молекул введенного пластификатора, или объем, который он занимает в системе. Однако и правило молярных концентраций, и правило объемных концентраций являются предельными, и в реальных системах наблюдается наложение обеих закономерностей. В настоящее время как теория, так и опыт подтверждают огромное влияние химической природы пластификаторов, размера и формы их молекул на эффективность пластифицирующего действия и на совместимость с полимерами.

Влияние размера молекул пластификатора «в чистом виде» может быть показано на примере *самопластификации*, т. е. пластификации полимера его низкомолекулярными аналогами — гидрированными димерами, тримерами и т. д. В этих случаях выполняется уравнение (7) и T_g системы возрастает по мере увеличения молекулярного веса пластификатора.

Действительно, при изучении самопластификации полистирола было показано, что по мере увеличения молекулярного веса пластификатора, так же как при увеличении молекулярного веса самого полимера, температура стеклования возрастает, а затем достигает постоянного значения. Следовательно, само по себе увеличение молекулярного веса пластификатора может привести только к ухуд-

шению пластифицирующего действия. Поэтому с точки зрения понижения температуры стеклования пластификация полимера полимером, которая будет рассмотрена ниже, всегда менее эффективна по сравнению с пластификацией низкомолекулярными веществами. При прочих равных условиях наилучшими пластификаторами дол-

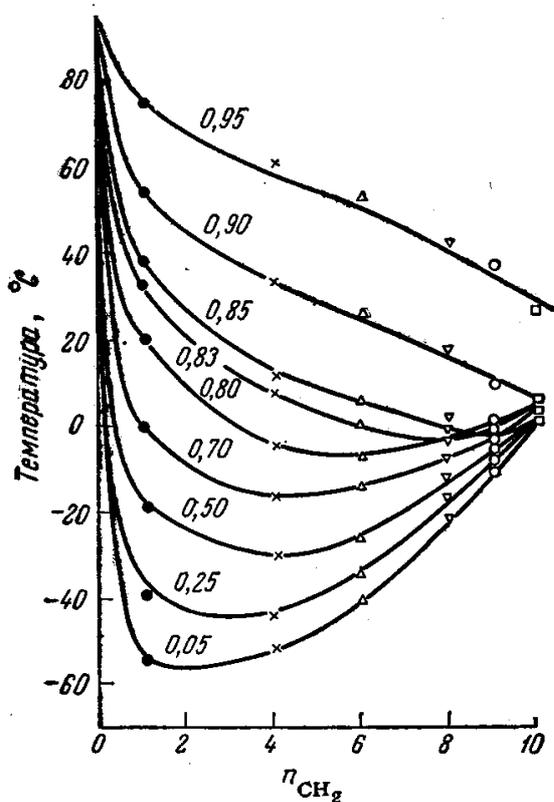


Рис. 208. Зависимость T_c от длины алкильного радикала в системах ПС — фталаты. Цифры на кривых — мольная концентрация ПС в системе (N_2).

жны быть соединения с наименьшим молекулярным весом, обеспечивающим, однако, достаточно высокие температуры кипения (250—300° С). Преимущество самопластификации состоит в том, что пластификатор и полимер, имея одинаковое химическое строение, хорошо совмещаются. Иное наблюдается при применении в качестве пластификаторов соединений, отличающихся по химическому строению от полимеров. Так, например, увеличение размера алкильного радикала в гомологических рядах эфиров приводит, с одной стороны, к увеличению гибкости молекулы пластификатора, а с другой — к ухудшению взаимодействия их с полимерами, имеющими небольшое сродство к предельным углеводородам (например, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полистирол, ацетаты и нитраты целлюлозы). Следовательно, по мере увеличения размера алкильного радикала совместимость таких

пластификаторов с указанными полимерами должна ухудшаться, что проявляется в закономерном повышении верхней критической температуры смешения (см. рис. 205). Это означает, что по мере увеличения молекулярного веса пластификатора разности ($A_{p,p} - A_{w,w}$) и ($A_{p,p} - A_{p,w}$) возрастают. Таким образом, с увеличением размера молекулы пластификатора первый член в уравнении (6) уменьшается, а два других возрастают. В результате ΔT_c должна изменяться в зависимости от размера алкильного радикала в молекуле сложного эфира по кривой с минимумом, что неоднократно наблюдалось на опыте (рис. 208).

Положение минимума на кривой $T_c = f(n_{CH_2})$ зависит от природы полимера и пластификатора, а также от количества послед-

ных пластифицирующего действия. Поэтому с точки зрения понижения температуры стеклования пластификация полимера полимером, которая будет рассмотрена ниже, всегда менее эффективна по сравнению с пластификацией низкомолекулярными веществами. При прочих равных условиях наилучшими пластификаторами дол-

него. Так, в системе, содержащей 30 объемн. % пластификатора (наиболее распространенное соотношение), минимум на кривой отвечает дибутилфталату, а в системе, содержащей 17 объемн. % пластификатора, — диоктилфталату. При небольшом содержании пластификатора (межпачечная пластификация) минимум на кривой должен переместиться резко вправо, т. е. отвечать эфиру с большим алкильным радикалом.

Из этих данных следует, что ухудшение сродства пластификатора к полимеру благоприятствует понижению T_c , но только до определенного предела, когда начинает сказываться роль величины молекулы пластификатора.

Влияние гибкости молекул пластификаторов, их внутренней подвижности наглядно проявляется при сравнении пластифицирующего действия эфиров различных дикарбоновых кислот. В этом случае правильнее сравнивать T_c не при одинаковом значении n_{CH_2} в алкильном радикале, а при одинаковом мольном объеме. Худшими пластификаторами являются эфиры нафталевоы кислоты, что обусловлено большой жесткостью их молекул, связанной с присутствием конденсированных ядер. По мере увеличения внутренней подвижности молекул пластификатора их пластифицирующее действие возрастает. Наличие конденсированных ядер и увеличение числа ароматических ядер в молекуле пластификатора приводят к ухудшению пластифицирующего действия, например при переходе от дифенила к нафталину и антрацену. Антрацен и его производные являются плохими пластификаторами поливинилхлорида.

Совместимость полимера с пластификатором также зависит от химического строения молекул последнего. Поскольку полимер не должен обязательно неограниченно смешиваться с пластификатором, здесь приближенно действует правило «подобное набухает в подобном». Так, для пластификации неполярных полимеров обычно применяют различные высококипящие углеводороды или сложные эфиры с достаточно большими алкильными радикалами. Сильнополярные пластификаторы в этих случаях не могут быть использованы вследствие их плохой совместимости с полимером.

При пластификации полярных полимеров применяют такие вещества, как глицерин. Для пластификации поливинилхлорида используют сложные эфиры, но не углеводороды.

Однако полная корреляция между пластифицирующим действием пластификатора, его совместимостью с полимером и полярностью его молекул отсутствует. Это объясняется, во-первых, тем, что в настоящее время по существу мы не располагаем методами эффективной оценки полярности молекул (определение дипольного момента, как известно, к таковым методам не относится). Во-вторых, полярность молекул влияет только на их энергию или теплоту взаимодействия, а совместимость обусловлена величиной термодинамического сродства, которое зависит как от теплоты смешения,

так и от энтропии смешения (глава XIV). Сильные энергетические взаимодействия между компонентами приводят всегда к отрицательным значениям энтропии смешения, что не благоприятствует взаимному смешению. Поэтому очень важно увеличить комбинаториальную часть энтропии смешения; это возможно при наличии очень гибких молекул пластификатора. При прочих равных условиях пластификаторы, молекулы которых обладают внутренней подвижностью, всегда лучше совмещаются с полимером.

Важную роль играет молекулярный вес пластификатора. Вещества с большими молекулами сами имеют высокие температуры стеклования и, кроме того, проникновение больших молекул между молекулами полимера, особенно плотно упакованного, очень затруднено. Так, например, Тиниус¹⁴ указывает на то, что пластификаторы с длиной молекулы 25 Å утрачивают способность проникать между молекулами поливинилхлорида. В этом случае огромное значение имеет форма молекул пластификаторов, их способность к конформационным превращениям. Как правило, удлиненные молекулы лучше пластифицируют и лучше совмещаются с полимерами, чем компактные, шарообразные молекулы.

Таким образом, можно сформулировать некоторые требования, которым должен удовлетворять пластификатор.

Молекулы пластификатора должны иметь оптимальные размеры, обеспечивающие, с одной стороны, их проникновение между молекулами полимера и максимальное понижение T_c , и, с другой, — достаточно высокую температуру кипения. По возможности они должны иметь удлиненную форму и обладать внутренней подвижностью, т. е. способностью к конформационным превращениям, и совмещаться с полимером, но не обязательно полностью растворять его. Предел совместимости должен быть таким, чтобы сохранялась термодинамическая устойчивость пластифицированной системы в широком диапазоне температур, охватывающем температуры переработки, хранения и эксплуатации. Пластификатор должен быть веществом, склонным к переохлаждению, так как выкристаллизовывание пластификатора на поверхности изделий всегда резко ухудшает их качество.

Для облегчения введения в полимер, а главным образом для понижения вязкости пластифицированной системы, что имеет громадное значение (глава XVI), пластификатор должен иметь по возможности небольшую вязкость. Для значительного понижения температуры стеклования следует применять пластификаторы, которые хорошо совмещаются с полимером. Если требуется понизить температуру стеклования не очень сильно, а введение больших количеств пластификатора плохо отражается на других свойствах полимерного материала, следует применять пластификаторы, плохо совмещающиеся с данным полимером, и вводить их в очень малых количествах.

Другие требования к пластификаторам (невываемость водой, маслами или иными средами) определяются условиями эксплуатации готовых изделий.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРА ПОЛИМЕРОМ

Для получения комплекса определенных свойств полимерные материалы часто изготавливают не из одного, а из двух или большего числа разных полимеров. Так, при добавлении более эластичного полимера к менее эластичному можно улучшить эластические свойства получаемого материала; при добавлении более прочного полимера к менее прочному можно повысить прочность готового продукта. Смешивая два полимера, можно понизить температуру стеклования, т. е. пластифицировать один полимер другим. Преимущество такой пластификации состоит в том, что прочность смеси уменьшается в меньшей степени, чем при пластификации низкомолекулярными пластификаторами типа фталатов, себацинатов и др.

Свойства смеси полимера, как правило, являются промежуточными между свойствами обоих компонентов. Однако в ряде случаев наблюдается резкое ухудшение физико-механических свойств, сопровождающееся, например, в прозрачных смесях их помутнением. Принято говорить, что в этих случаях полимеры «не совмещаются».

По аналогии с определением, приведенным на стр. 443, под *совместимостью полимеров* понимают образование термодинамически устойчивой системы полимер — полимер, т. е. образование истинного раствора одного полимера в другом. Таким образом, вопрос о совместимости полимеров тесно связан с теорией растворения полимеров.

Физико-механические свойства смесей, приготовленных на основе разных полимеров²³⁻²⁵

Для получения материалов, сильно отличающихся по свойствам от исходных полимеров, обычно смешивают полимеры с противоположными свойствами. Примером такого материала может служить смесь высокопрочного жесткого полимера (нитрата целлюлозы или поливинилхлорида) и малопрочного, но эластичного полимера — полибутадиена. Можно было бы ожидать, что полученная смесь будет обладать промежуточными значениями прочности и эластичности. Однако этого не происходит. Пленки, приготовленные из нитрата целлюлозы и полибутадиена или из поливинилхлорида и полибутадиена, неоднородны, мутны и имеют очень низкие физико-механические показатели. Это объясняется плохой совместимостью данных полимеров, обусловленной их различной полярностью.

При смешении поливинилхлорида и нитрата целлюлозы с более полярными эластичными материалами—бутадиен-нитрильными каучуками, содержащими разное количество нитрильных групп, наблюдается совершенно иная картина. На рис. 209 и 210 представлены данные по сопротивлению разрыву и относительному

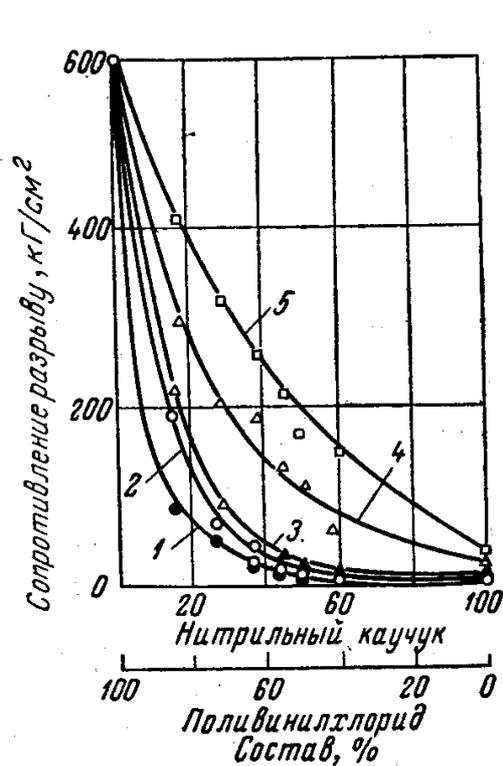


Рис. 209. Изменение величины сопротивления разрыву в зависимости от содержания нитрильных групп в сополимере:

1—11,7%; 2—19,6%; 3—28,0%; 4—36,0%;
5—49,8%.

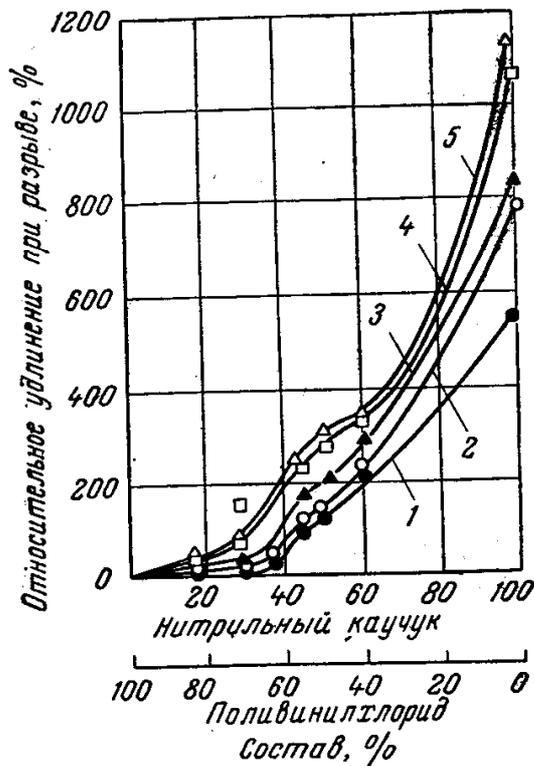


Рис. 210. Изменение относительного удлинения при разрыве в зависимости от содержания нитрильных групп в сополимере:

1—11,7%; 2—19,6%; 3—28,0%; 4—36%;
5—49,8%.

удлинению при разрыве для полученных пленок. Сопротивление разрыву для поливинилхлорида составляет 600 кг/см^2 , в то время как бутадиен-нитрильные каучуки — малопрочные полимеры (глава IX). Поэтому совершенно естественно, что при добавлении бутадиен-нитрильного сополимера к поливинилхлориду прочность понижается. При этом прочность смесей, содержащих сополимер с 49,8% нитрильных групп, изменяется с составом практически аддитивно. По мере уменьшения количества полярных групп в сополимере отклонение от аддитивности увеличивается. Из рис. 210 следует, что эластичность пленок, полученных из смесей поливинилхлорида с бутадиен-нитрильным каучуком, содержащим много нитрильных групп, изменяется аддитивно (возрастает от поливинил-

хлорида к каучуку). При смешении поливинилхлорида с каучуками, содержащими небольшое число нитрильных групп, эластичность пленки очень мала.

Из рис. 210 следует также, что смесь, приготовленная на основе поливинилхлорида и бутадиен-нитрильного каучука, содержащего 49,8% нитрильных групп (сополимер 5), обладает хорошими эластическими свойствами. В данном случае сополимер 5 является лучшим пластификатором по отношению к поливинилхлориду. Аналогичное действие оказывают бутадиен-нитрильные каучуки на нитрат целлюлозы. Наилучшие показатели у смеси нитрата целлюлозы с каучуком, содержащим 36% акрилонитрила. Сопротивление разрыву смеси нитрата целлюлозы с таким сополимером равно $4,89 \text{ кг/см}^2$ (прочность нитрата целлюлозы — $6,6 \text{ кг/см}^2$), а относительное удлинение при разрыве составляет около 100% (2,5% для нитрата целлюлозы). Смесь нитрата целлюлозы с дибутилфталатом имеет такое же относительное удлинение при разрыве и разрывную прочность $0,2 \text{ кг/см}^2$. Из этих данных следует, что пластификация одних полимеров другими в ряде случаев может оказаться более эффективной, чем пластификация низкомолекулярными жидкостями. При этом необходимо учитывать полярность смешиваемых полимеров. Сополимеры, содержащие слишком много полярных групп, не обладают большой эластичностью и, очевидно, не могут повысить эластичность второго жесткого полярного полимера. Сополимеры с малым содержанием полярных групп образуют с ним неоднородные смеси, обладающие очень плохими физико-механическими показателями. По-видимому, неоднородность и вызванные ею плохие физико-механические показатели смеси являются следствием несовместимости полимеров. Нитрат целлюлозы не совмещается с полибутадиеном, последний не совмещается с поливинилхлоридом. Эти два полярных полимера не совмещаются с сополимерами, содержащими мало нитрильных групп.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что физико-механические показатели смеси полимеров могут служить мерой совместимости полимеров. В этом отношении интересны результаты, полученные Г. Л. Слонимским с сотр.²⁵, изучавшими физико-механические свойства резиновых смесей, приготовленных на основе различных каучуков.

Все физико-механические показатели резин на основе полибутадиена и бутадиен-стирольных каучуков СКС-30 и СКС-10 плавно изменяются с составом смеси от показателей, характерных для одного каучука, до показателей, характерных для другого каучука. В смесях, приготовленных на основе СКС-30 и СКБ, а также СКН-18 и СКБ, на кривых свойство — состав появляются максимумы и минимумы, происхождение которых объясняется неоднородностью смеси.

Определение совместимости полимеров в растворах

Этот метод, впервые примененный Добри и Бойер-Ковеноки²⁶, основан на приготовлении совершенно прозрачных растворов двух полимеров в одном и том же растворителе и последующем их сливании. Иногда после сливания образуются гомогенные прозрачные растворы; в большинстве случаев после сливания раствор становится мутным, и при помощи лупы можно разглядеть маленькие капли, что указывает на существование двух фаз. Через некоторое время система расслаивается на два прозрачных слоя. Рекомендуется смешивать растворы, концентрация которых не превышает 10%, так как в очень вязких растворах расслоение происходит через довольно продолжительное время. При сливании очень разбавленных растворов может наблюдаться полное их смешение, однако если удалить растворитель из общего гомогенного раствора, то система мутнеет и расслаивается. Следовательно, чтобы судить о наличии или отсутствии помутнения, необходимо специально подбирать концентрации смешиваемых растворов. Предел смешиваемости, или концентрация, при которой наступает расслоение, у различных пар полимеров неодинаков.

Расслоение при сливании растворов различных полимеров отличается от обычного расслоения, при котором содержание растворенного компонента в двух фазах различно (глава XIII). Анализ фаз, образующихся после расслоения растворов различных полимеров, показывает, что каждая фаза содержит в основном один полимер. Таким образом, в расслаивающихся растворах полимеры не совмещаются и полностью отделяются друг от друга.

Добри и Бойер-Ковеноки исследовали этим методом 78 пар полимеров. Из исследованных ими систем совмещались только три: нитрат целлюлозы — поливинилацетат, нитрат целлюлозы — полиметилметакрилат, бензоат целлюлозы — полистирол. Казалось бы, на этом основании можно сделать вывод, что совмещаются полимеры, более близкие по полярности. Однако обнаружилось, что такие пары полимеров, как нитрат целлюлозы — ацетат целлюлозы, ацетат целлюлозы — бензоат целлюлозы, ацетат целлюлозы — поливинилацетат, довольно близкие по полярности, в растворах не совмещаются.

Керн и Слокомбл²⁷ исследовали 30 пар различных виниловых полимеров, из которых не расслаивались в растворах только три пары: полистирол — поли-*о*-метилстирол, поливинилацетат — полиметилметакрилат, поли-*м*-метилстирол — поли-*л*-метилстирол. Интересно, что не совмещаются даже такие пары, как полиметилметакрилат и полиэтилакрилат.

Г. Л. Слонимский с сотр.²⁵ показали, что хорошо совмещаются СКС-30 с СКС-10 и СКБ с натуральным каучуком; не совмещаются 5%-ные растворы бутадиен-стирольного каучука СКС-30 с натуральным каучуком и полибутадиеном СКБ, СКН-18 с натуральным каучуком, СКС-30 с полибутадиеном СКБ.

Таким образом, опыт показывает, что в растворах совмещается только небольшое число полимеров.

Для большинства исследованных смесей наличие аномалии физико-механических показателей совпадает с несовместимостью сме-

шиваемых каучуков в растворах. Однако могут быть и исключения. Так, например, для систем НК и СКН-18 или НК и СКС-30 аномалий в физико-механических свойствах не было обнаружено, а в растворах эти каучуки не совмещаются. В связи с этим Г. Л. Слонимским были введены такие понятия, как *микро-* и *макронеоднородность смесей*.

Смеси, образующиеся из расслаивающихся в растворах полимеров, всегда *микронеоднородны*, что проявляется в мутности пленок. Поэтому, если изделие должно быть прозрачным, его нельзя изготавливать из полимеров, не совмещающихся в растворах. Если же прозрачность не обязательна, а микронеоднородные смеси имеют аномальные, но неплохие физико-механические показатели, то для некоторых целей такие смеси пригодны. Так, микронеоднородные смеси каучуков не могут быть рекомендованы для изделий, подвергающихся многократным деформациям. Если же детали не подвергаются многократным деформациям, а смешение каучуков выгодно по каким-либо другим соображениям (повышение масляной морозостойкости и др.), можно применять микронеоднородные резины, так как в процессе вулканизации цепи разных каучуков настолько прочно связываются, что расслоения в микрообластях не ощущаются. Макронеоднородные смеси вообще не могут применяться.

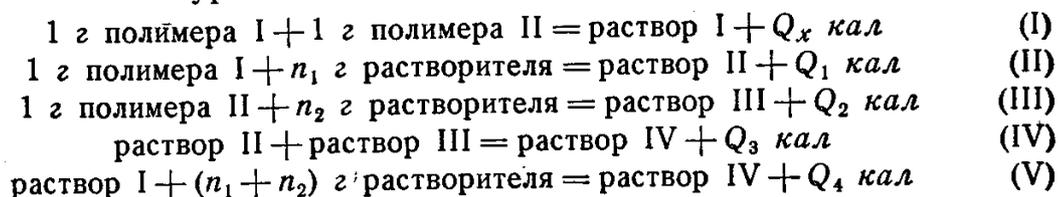
Факторы, определяющие совместимость полимеров

При решении вопроса о факторах, обуславливающих совместимость полимеров, может быть два подхода: термодинамический и молекулярно-кинетический, или структурный.

Совмещение полимеров или образование термодинамически устойчивой системы должно сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического потенциала ΔG . Если бы существовал способ определения величины ΔG при смешении полимеров, можно было сразу определить, совместимы ли полимеры или нет: если $\Delta G < 0$, то полимеры совмещаются, если $\Delta G > 0$, то не совмещаются. Однако в настоящее время такого способа не существует, и к этому вопросу подходят несколько упрощенно, а именно предполагают, что при смешении двух компонентов, обладающих высокими молекулярными весами, энтропия смешения очень мала, т. е. $\Delta S = 0$. Тогда в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ вторым членом можно пренебречь, следовательно, $\Delta G \approx \Delta H$. Согласно этому уравнению, знаки ΔG и ΔH совпадают, т. е. при совмещении полимеров $\Delta H < 0$, при отсутствии совмещения $\Delta H > 0$. Иными словами, сродство полимеров определяется знаком изменения энтальпии или теплоты смешения полимеров.

Экспериментальное определение изменения энтальпии при смешении полимера является очень сложной задачей. Эту величину,

или теплоту смешения двух полимеров Q_x , рассчитывают по закону Гесса²⁸. Сначала экспериментально определяют теплоты растворения полимеров и их смеси, приготовленной механическим смешением полимеров на вальцах. Расчет проводят по следующим термохимическим уравнениям:



Складывая уравнения (II, III, IV) и вычитая из найденной суммы уравнение (V), получаем:

$$\Delta H = Q_x = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 \quad (10)$$

Подсчет теплоты смешения полимеров можно несколько упростить, определяя экспериментально теплоты растворения механической смеси двух полимеров Q_{A+B} и их истинного раствора друг в друге Q_{AB} в одном и том же растворителе. По закону Гесса теплота образования истинного раствора Q_x равна:

$$Q_x = Q_{A+B} - Q_{AB} \quad (11)$$

Определение теплоты взаимного смешения по уравнению (11) значительно проще, чем по уравнению (10), однако при этом нужно быть уверенным в том, что раствор полимера является действительно истинным молекулярным раствором.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что одни пары полимеров смешиваются экзотермически, а другие — эндотермически. В большинстве случаев экзотермическое смешение ($\Delta H < 0$) отвечает совместности полимеров в растворах. Однако имеются и исключения, указывающие на то, что изменение энтальпии не всегда является критерием совместности полимеров. Повидимому, в ряде случаев играет роль и энтропия смешения, которая, как известно, связана с изменением формы макромолекул.

Значение формы макромолекул при совмещении полимеров видно при рассмотрении электронограмм смесей кристаллических и кристаллизующихся полимеров. Так, В. Л. Карповым с сотр.²⁹ было показано, что на рентгенограммах растянутых пленок смеси полиизобутилена с натуральным каучуком происходит наложение дифракционных картин, характерных для растянутых пленок каждого из компонентов, взятых в отдельности. На электронограммах нерастянутых пленок смеси гуттаперчи и натурального каучука наблюдаются отчетливые кольца гуттаперчи и диффузные — каучука; на нерастянутых пленках полиизобутилена и полиэтилена — резкие кольца полиэтилена. Таким образом, указанные полимеры в смеси ведут себя так же, как и в чистом виде, т. е. они не совмещаются. Очевидно, цепи этих полимеров не могут уложиться

так, чтобы образовать плотную упаковку, необходимую для создания общей кристаллической решетки. Можно предположить, что аналогичные процессы происходят в растворах. Полимеры ассоциируются с образованием пачек, а в пачки, по-видимому, могут укладываться полимеры со строго определенной конфигурацией и конформацией молекул. Форма молекул смешивающихся компонентов должна играть существенную роль при решении вопроса о совместимости полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ueberreiter, Z. phys. Chem., **45**, 361 (1940); **48**, 197 (1941); Z. angew. Chem., **53**, 247 (1940).
2. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, **9**, 1250 (1939).
3. С. Н. Журков, Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, М.—Л., 1945, стр. 66; ДАН СССР, **47**, 493 (1945).
4. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, Институт физических проблем АН СССР им. С. М. Вавилова, Москва, 1954.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Колл. ж., **19**, 142 (1957).
6. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, **73**, 967 (1950); Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 255.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомол. соед., **1**, 1670 (1959).
8. З. Г. Иванова, З. А. Роговин, ЖПХ, **11**, 1348 (1938).
9. В. Е. Гуль, Д. Л. Федюкин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **15**, 1, 11 (1953); **19**, 287 (1957).
10. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, ЖПХ, **35**, 1145 (1962).
11. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомол. соед., **3**, 450 (1961); М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, **2**, 358 (1968).
12. Г. П. Михайлов, Усп. хим., **24**, 875 (1955).
13. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Э. Г. Коновалова, Высокомол. соед., **8**, 1692 (1966).
14. К. Тиниус, Пластификаторы, Изд. «Химия», 1964.
15. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, ДАН СССР, **135**, 357 (1960); П. В. Козлов, Ж. ВХО им. Менделеева, **9**, 660 (1964).
16. F. N. Kelley, F. Bueche, J. Polymer Sci., **50**, 549 (1962).
17. G. Kanig, Koll.-Z. u. Polym., **190**, 1 (1963).
18. J. H. Gibbs, E. A. Di Marzio, J. Polymer Sci., **28**, 373 (1958).
19. F. Würstlin, H. Klein, Makromol. Chem., **16**, 1 (1955).
20. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, ЖПХ, **30**, 412, 1041 (1957); **31**, 887 (1958).
21. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Высокомол. соед., **4**, 803, 809 (1962).
22. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Высокомол. соед., **8**, 1698 (1966); **A10**, 2278 (1968).
23. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Колл. ж., **15**, 108 (1953).
24. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Колл. ж., **17**, 3 (1955).
25. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, ЖФХ, **30**, 1529, 1746 (1956).
26. A. Dobry, T. Boyer-Kowenoki, J. Pol. Sci., **2**, 90 (1947).
27. R. Kern, R. Slocumbe, J. Pol. Sci., **15**, 183 (1955).
28. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, ЖФХ, **30**, 1941, 2144 (1956).
29. Е. Е. Рылов, В. А. Карпов, ЖФХ, **27**, 579 (1953).

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ
МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ**

Из изложенного в предыдущих главах следует, что свойства полимеров зависят от величины молекулярного веса. Поэтому необходимо располагать методами определения молекулярного веса полимеров.

Наиболее распространенные термодинамические методы определения молекулярного веса веществ — криоскопия и эбулиоскопия — основаны на том, что для разбавленных растворов разность температур замерзания или кипения раствора и растворителя пропорциональна числу молей n растворенного вещества. Например, понижение температуры замерзания

$$\Delta T_3 = E_s n \quad (1)$$

где E_s — криоскопическая постоянная, т. е. понижение температуры замерзания растворителя при растворении в 1000 г его 1 моль любого вещества.

При исследовании низкомолекулярных веществ обычно применяют растворы концентрации ~ 1 г/100 мл растворителя, что при $M \approx 100$ соответствует числу молей $n \approx 0,01$. При значении криоскопической постоянной $E_s = 5$ величина $\Delta T_3 = 0,05^\circ \text{C}$. Такую разность температур сравнительно легко измерить обычными способами.

При той же концентрации раствора и значении молекулярного веса растворенного вещества $M = 10^6$ величина $n = 10^{-6}$. Следовательно, $\Delta T_3 = 5 \cdot 10^{-6}$. Существующие термометры не позволяют уловить такие незначительные изменения температуры. Поэтому криоскопический и эбулиоскопический методы не применяются для определения молекулярного веса высокомолекулярных веществ. Обычным криоскопическим методом можно определить молекулярный вес до 15 000. Методом прецизионной эбулиоскопии удается определить молекулярный вес до 40 000.

Ниже рассмотрены применяемые на практике методы определения молекулярного веса и размера макромолекул полимеров в разбавленных растворах.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ¹⁻⁵

Осмометрический метод

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации для разбавленных растворов полимеров, выражаемая уравнением (50) (глава XIV), графически представлена на рис. 211.

В соответствии с уравнением отрезок ординаты, отсекаемый прямой, равен приведенному осмотическому давлению при бесконечном разбавлении:

$$RTA_1 = \left(\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} \right) \quad (2)$$

Если предположить, что при бесконечном разбавлении справедливы законы идеальных растворов то можно записать:

$$\pi = cRT \quad (3)$$

где $c = \frac{n}{V}$ — концентрация раствора;

n — число молей полимера;
 V — объем раствора, мл.

Так как $n = \frac{g_2}{M}$ (где g_2 — масса полимера, а M — его молекулярный вес), то величина π равна:

$$\pi = \frac{g_2}{VM} RT \quad (4)$$

Величина $\frac{g_2}{V}$ — концентрация полимера, выраженная в г/мл. Отсюда

$$\left(\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{RT}{M} \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (5) и (2), получаем:

$$A_1 = \frac{1}{M} \quad (6)$$

Следовательно, первый вириальный коэффициент зависит от молекулярного веса полимера и может быть рассчитан по величине отрезка ординаты, отсекаемого прямой $\frac{\pi}{c_2} = f(c_2)$.

Таким образом, для определения молекулярного веса полимера следует измерить осмотическое давление растворов при нескольких концентрациях и экстраполировать полученную прямую к нулевой концентрации. Осмометрическим методом можно измерять молекулярные веса от 10^4 до 10^6 .

Для определения молекулярного веса этим способом служат специальные приборы — осмометры. Принцип действия осмометров заключается в том, что растворитель, отделенный от раствора полупроницаемой мембраной, проникает через нее в раствор до тех пор, пока уровень последнего в капилляре не перестанет изменяться. Разность уровней в капилляре осмометра и в контрольном капилляре является мерой осмотического давления. Обычно пользуются двумя методами: статическим и динамическим.

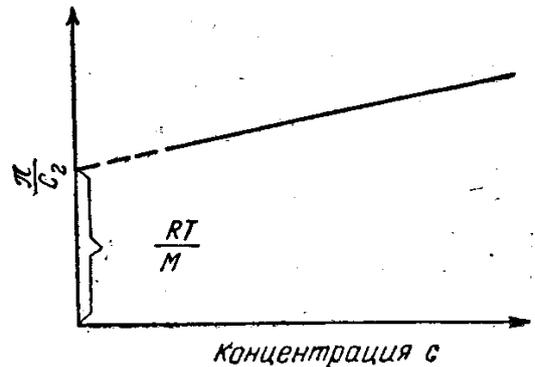


Рис. 211. Изменение приведенного осмотического давления в зависимости от концентрации.

Статический метод состоит в том, что измеряется равновесная разность уровней в осмометре. *Динамический* метод основан на измерении скорости проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления.

Осмометры, предназначенные для измерения осмотического давления статическим методом, очень просты по устройству, и в этом заключается их преимущество перед осмометрами других типов. Однако все они имеют общий недостаток: длительность установления равновесия. В процессе установления равновесия может произойти увеличение концентрации раствора вблизи мембраны вследствие адсорбции полимера, что не учитывается и приводит к ошибкам в определении молекулярного веса. Этот недостаток, однако, не является принципиальным и может быть устранен при правильной изготовлении и хранении мембран.

Статический метод обычно не рекомендуется для определения молекулярного веса полимеров, которые могут структурироваться.

Основным достоинством динамического метода является быстрота измерений.

Надежность осмометрических измерений в значительной мере определяется правильным выбором мембран, проницаемых для растворителя и непроницаемых для растворенного вещества. Во-первых, мембрана не должна сильно набухать в растворителе, во-вторых, она должна быть достаточно тонкопористой для того, чтобы свободно пропускать молекулы растворителя.

В настоящее время для изготовления мембран применяется целлофан и соответствующим образом обработанные пленки из денитрованного нитрата целлюлозы. Применение целлофана в необработанном виде сопряжено с большими трудностями, связанными с очень малым радиусом пор и, следовательно, с весьма длительным временем установления равновесия. Обработка целлофана раствором аммиака или другими реагентами очень незначительно увеличивает размер пор. Поэтому целлофан обычно применяется для измерения молекулярного веса очень низкомолекулярных полимеров. Вполне удовлетворительным качеством обладают мембраны из денитрованного нитрата целлюлозы.

При определении молекулярного веса осмометрическим методом полимер должен быть тщательно очищен от примесей. Это обычно достигается его переосаждением. Из очищенного 1%-ного раствора разбавлением получают растворы различной концентрации: 0,5, 0,25 и 0,075% ($\frac{1}{5}$ часть 1%-ного раствора оставляют для точного определения его концентрации).

Для вычисления молекулярного веса полимера полученные величины осмотического давления растворов делят на соответствующие значения концентраций и найденные таким образом величины приведенного осмотического давления наносят на график зависимости π/c_2 от c_2 . Прямую $\pi/c_2 = f(c_2)$ экстраполируют к нулевой

концентрации (до пересечения с осью ординат) и полученное значение $\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_{c_2 \rightarrow 0} = A_1$ подставляют для вычисления молекулярного веса в уравнение (5):

$$M = \frac{1}{A_1} \quad (7)$$

Чтобы выразить осмотическое давление в атмосферах, величину π , выраженную в сантиметрах столба раствора, следует умножить на плотность растворителя, разделить на плотность ртути и на 76. Поскольку концентрация раствора выражена в г/100 мл, числитель необходимо умножить на 10, чтобы получить концентрацию раствора, отнесенную к литру. Тогда

$$M = \frac{0,082T \cdot 13,6 \cdot 76 \cdot 10}{A_1 d_1} \quad (8)$$

где T — температура опыта, °К;
 d_1 — относительная плотность растворителя.

Метод определения молекулярного веса по данным измерения осмотического давления является одним из наиболее точных. Однако вследствие его трудоемкости он не может быть применен на практике для быстрого определения молекулярного веса.

Метод вискозиметрии

Впервые на связь вязкости разбавленных растворов полимеров с их молекулярным весом обратил внимание Штаудингер, установивший эмпирическую зависимость:

$$\eta_{уд} = KMc \quad (9)$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора;
 K — постоянная;
 M — молекулярный вес растворенного полимера;
 c — концентрация полимера в растворе.

Для вычисления молекулярного веса по уравнению (9) необходимо определить удельную вязкость раствора заданной концентрации c и постоянную K . В своей работе Штаудингер применял растворы концентрации $\sim 0,25$ г/100 мл; постоянная K вычислялась по значению молекулярного веса низкомолекулярных членов полимергомологического ряда, определенного криоскопическим методом:

$$K = \frac{\eta_{уд}}{M_{кр}c} \quad (10)$$

Очевидно, правильность такого определения коэффициента K основана на предположении о независимости его от молекулярного веса в пределах полимергомологического ряда.

Однако уравнение (9), которым пользовались для определения молекулярного веса, оказалось неточным.

Во-первых, коэффициент K не является постоянной величиной, а зависит от молекулярного веса полимера. Так, для полистирола с молекулярным весом 438 коэффициент $K=7 \cdot 10^{-4}$, а для полистирола с молекулярным весом 193 000 $K=1,25 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, величину K , определенную для растворов низкомолекулярных полимергомологов, нельзя подставлять в уравнение (9) для расчета молекулярного веса высокополимеров.

Во-вторых, уравнение Штаудингера неправильно отражает концентрационную зависимость удельной вязкости. Согласно этому уравнению $\frac{\eta_{уд}}{c} = KM$, т. е. приведенная вязкость не зависит от концентрации. Однако опытные данные показывают, что зависимость $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ графически изображается прямой линией с определенным углом наклона (стр. 410). По-видимому, правильнее связывать с молекулярным весом полимера не удельную вязкость, а величину вязкости, не зависящую от концентрации раствора, т. е. характеристическую вязкость. Поэтому широкое распространение получило эмпирическое соотношение:

$$[\eta] = KM^a \quad (11)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора;

M — молекулярный вес растворенного полимера;

K и a — постоянные, характеризующие систему полимер — растворитель.

Характеристическую вязкость определяют по величине относительной вязкости разбавленных растворов полимеров (стр. 408). Затем рассчитывают удельные и приведенные вязкости и строят график зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$. Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации находят значение $[\eta]$. Определение K и a проводится следующим образом. Сначала получают несколько фракций одного и того же полимера и осмометрическим методом или светорассеянием (стр. 473) определяют их молекулярные веса (M' , M'' , M''' и т. д.). Затем для этих же фракций находят описанным выше способом значения характеристической вязкости $[\eta]'$, $[\eta]''$, $[\eta]'''$ и т. д.

Логарифмируя уравнение (11), получаем:

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M \quad (12)$$

Следовательно, зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен a (рис. 212). Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный $\lg K$. Таким образом, величины K и a можно определить графическим путем. Значения K и a в настоящее время определены для многих систем полимер — растворитель¹⁻⁵. Необходимо помнить, что для определения вязкости следует применять тот же растворитель, для которого найдены значения постоянных K и a .

Метод определения молекулярного веса путем измерения вязкости растворов очень удобен благодаря несложности применяемого оборудования. Этот метод может быть использован в любой заводской и цеховой лаборатории, однако получаемые абсолютные значения молекулярного веса полимера не всегда достаточно точны. Это объясняется тем, что вязкость разбавленного раствора определяется размером молекул (глава XVII), а размер молекул и молекулярный вес — это не одно и то же. При одном и том же молекулярном весе молекула может быть линейной и разветвленной, т. е. она может иметь неодинаковые размер и форму, что по-разному отражается на значении характеристической вязкости. Если постоянные K и a были определены для полимера менее разветвленного, а затем они используются при исследовании более разветвленного полимера того же химического состава, или наоборот, то молекулярные веса, вычисленные по уравнению (11), могут быть неверными. Поэтому вискозиметрический метод может быть рекомендован для определения не абсолютного значения молекулярного веса, а его изменения в различных процессах (при полимеризации, деструкции и т. д.).

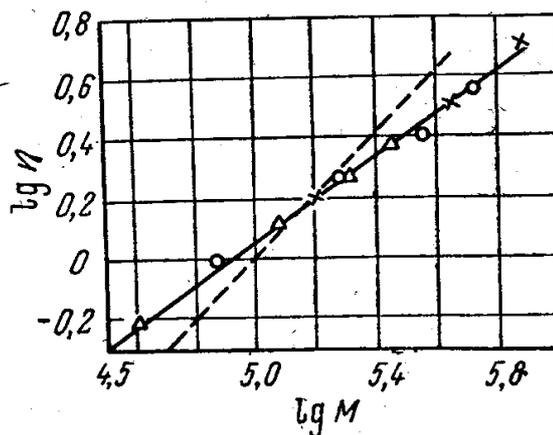


Рис. 212. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg M)$ для раствора полибутадиенового каучука в бензоле⁶. (Пунктирная кривая рассчитана по уравнению Штаудингера.)

Метод диффузии

В 1869 г. И. Г. Борщов писал, что «зная скорость диффузии двух коллоидных тел и вес частицы одного из них, очень просто вычислить и вес частицы другого...». Количественная связь между коэффициентом диффузии D и размером диффундирующей частицы теоретически была получена Эйнштейном:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_A} \quad (13)$$

где η — коэффициент вязкости среды, в которой происходит диффузия;
 r — радиус диффундирующей частицы;
 N_A — число Авогадро.

Коэффициент диффузии D связан с количеством продиффундировавшего вещества первым законом диффузии:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} S\tau \quad (14)$$

где Q — количество вещества, продиффундировавшего за время τ через поперечное сечение S ;

$\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации, т. е. изменение концентрации с расстоянием.

Коэффициент диффузии D в уравнении (14) является коэффициентом пропорциональности. Если $S=1 \text{ см}^2$, $\tau=1 \text{ сек}$ и $\frac{dc}{dx}=1$, то $D=Q$. Это значит, что коэффициент диффузии численно равен количеству продиффундировавшего вещества через единицу площади поперечного сечения за 1 сек при градиенте концентрации, равном единице. Из уравнения (14) можно вывести размерность коэффициента диффузии:

$$|D| = \left| \frac{Q}{\frac{dc}{dx} S \tau} \right| = \frac{г \cdot \text{см}^3 \cdot \text{см}}{г \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}} = \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$$

Обычно экспериментально коэффициент диффузии определяют, используя не первый, а второй закон диффузии:

$$\frac{dc}{d\tau} = -D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15)$$

Решение уравнения (15) при определенных граничных условиях дается следующим выражением:

$$\frac{c_2}{c_1} = e^{-\frac{x_2^2 - x_1^2}{4\tau D}} \quad (16)$$

где c_1 и c_2 — концентрация диффундирующего вещества на расстоянии x_1 и x_2 от точки начала отсчета.

Уравнение (13) одинаково справедливо и для диффундирующих коллоидных частиц, и для молекул. Если молекула имеет шарообразную форму, то ее объем $V = \frac{4}{3} \pi r^3$. Умножив эту величину на плотность d , получим массу молекулы, а при умножении на число Авогадро N_A — молекулярный вес, т. е.

$$\frac{4}{3} \pi r^3 N_A d = M$$

Откуда

$$r^3 = \frac{3M}{4\pi N_A d} \quad (17)$$

Представим уравнение (13) в виде

$$D^3 = \frac{R^3 T^3}{6^3 \pi^3 \eta^3 r^3 N_A^3} \quad (18)$$

и подставим в него значение r^3 из уравнения (17):

$$D^3 = \frac{R^3 T^3 \cdot 4\pi N_A d}{6^3 \pi^3 \eta^3 N_A^3 \cdot 3M} = \frac{R^3 T^3 d}{162 \pi^2 \eta^3 N_A^2 M}$$

Отсюда

$$M = \frac{R^3 T^3 d}{162 \pi^2 \eta^3 N_A^2 D^3} \quad (19)$$

Если обозначить выражение $\frac{R^3 T^3}{162 \pi^2 \eta^3 N_A^2}$ через K , то уравнение (19) примет вид:

$$M = \frac{Kd}{D^3} \quad (20)$$

где d — плотность;

D — коэффициент диффузии диффундирующего вещества с шарообразной формой молекул.

Если молекулы не шарообразны, в уравнение (20) вводится поправка, вычисление которой основано на следующих соображениях.

В уравнении (13) знаменатель $6\pi\eta r N_A$ равен, согласно закону Стокса (стр. 470), силе внутреннего трения 1 моль вещества, деленной на скорость его движения:

$$6\pi\eta r N_A = \frac{f}{u}$$

Следовательно

$$D = \frac{RTu}{f} \quad (21)$$

Если нешарообразная и шарообразная частицы движутся с одинаковыми скоростями, то отношение коэффициентов диффузии обратно пропорционально отношению сил внутреннего трения

$$\frac{D_{нш}}{D_{ш}} = \frac{f_{ш}}{f_{нш}} \quad (22)$$

откуда

$$D_{ш} = D_{нш} \frac{f_{нш}}{f_{ш}} \quad (23)$$

Подставив значение $D_{ш}$ из уравнения (23) в уравнение (20), получим:

$$M = \frac{Kd}{D^3 \left(\frac{f_{нш}}{f_{ш}} \right)^3} \quad (24)$$

где D — коэффициент диффузии нешарообразных частиц.

Отношение $\frac{f_{нш}}{f_{ш}}$ называется фактором дисимметрии и в случае частиц эллипсоидальной формы рассчитывается по формуле:

$$\frac{f_{нш}}{f_{ш}} = \frac{\left(\frac{a}{b}\right)^{2/3}}{\sqrt{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2}}{\frac{a}{b}} \quad (25)$$

где a и b — малая и большая оси эллипсоида, в форме которого можно представлять себе диффундирующую частицу.

В табл. 30 приведены результаты определения молекулярного веса ряда каучуков методом диффузии.

Таблица 30

Результаты определения молекулярного веса каучуков методом диффузии⁷

Каучук	$D \cdot 10^7$	$\eta_{уд}$	$\frac{b}{a}$	$\frac{f_{нш}}{f_{ш}}$	M
НК.	0,71	0,950	117	4,35	831 000
СКБ (образец 1)	2,1	0,336	65	3,31	72 900
СКБ (образец 2)	3,5	0,294	43	2,72	28 400
СКБ (образец 3)	5,4	0,208	34	2,47	10 000

Метод диффузии является одним из наиболее точных методов определения молекулярного веса, однако он очень трудоемок и сложен в аппаратурном оформлении.

Метод ультрацентрифугирования

Известно, что по скорости оседания частиц можно определить их размеры. Оседающая частица находится под влиянием двух сил: силы гравитационного поля и сопротивления среды, т. е. силы внутреннего трения. Если оседающая частица имеет шарообразную форму, сила внутреннего трения, согласно закону Стокса, равна $6\pi\eta ru$. Если обе силы равны друг другу, частица оседает с постоянной скоростью:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d_k - d_0) g = 6\pi\eta ru \quad (26)$$

где r — радиус частицы;
 d_k — плотность частицы;
 d_0 — плотность среды;
 g — ускорение поля земного тяготения;
 η — вязкость среды;
 u — скорость оседания частицы.

Из уравнения (26) можно определить величину r :

$$r = \sqrt{\frac{9u\eta}{2g(d_k - d_0)}} \quad (27)$$

и

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} g (d_k - d_0) \quad (28)$$

Из уравнения (27) следует, что для определения радиуса оседающей частицы необходимо измерить скорость ее оседания, т. е. путь S , проходимый частицей за определенный промежуток времени.

Однако очень небольшие частицы оседают с малыми скоростями. Например, для частицы радиусом $r=10^{-7}$ мм и $d_k \approx 2,5$ г/см³ время оседания, т. е. величина, обратная скорости оседания, составляет ~ 100 лет.

В 1912 г. А. В. Думанский предложил использовать центробежное поле для ускорения процесса оседания, а в 1923 г. Сведберггом была сконструирована ультрацентрифуга, представляющая собой аппарат, в котором создается ускорение, превышающее ускорение гравитационного поля в сотни тысяч раз.

Оседание молекул в центробежном поле происходит в направлении, перпендикулярном оси вращения. Молекула, имеющая объем v , под действием центробежной силы постепенно оседает. В процессе оседания расстояние ее от оси вращения (x) все время изменяется. Движущая центробежная сила равна произведению массы частицы на ускорение центробежного поля $\omega^2 x$, где ω — угловая скорость вращения. Сила сопротивления выражается законом Стокса. Для шарообразных частиц

$$r(d_k - d_0)\omega^2 x = 6\pi\eta r \frac{dx}{d\tau}$$

или

$$vd_k \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right)\omega^2 x = 6\pi\eta v \frac{dx}{d\tau}$$

(29)

где r — радиус оседающей шарообразной молекулы;

$\frac{dx}{d\tau}$ — скорость оседания.

Если оседает 1 моль вещества, то $vd_k N_A = M$. Таким образом

$$M \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right)\omega^2 x = 6\pi\eta N_A \frac{dx}{d\tau}$$

(30)

Из уравнения (13) следует, что

$$6\pi\eta N_A = \frac{RT}{D}$$

где D — коэффициент диффузии;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Поэтому

$$M \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right)\omega^2 x = \frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{d\tau}$$

(31)

Откуда

$$M = \frac{RT}{D \left(1 - \frac{d_0}{d_k}\right)} \cdot \frac{dx/d\tau}{\omega^2 x}$$

(32)

Отношение $\frac{dx/dx}{\omega^2 x}$ называется *постоянной седиментации* и обозначается буквой *S*. Таким образом

$$M = \frac{RTS}{D \left(1 - \frac{d_0}{d_K}\right)} \quad (33)$$

Согласно уравнению (33), для вычисления молекулярного веса полимера необходимо знать коэффициент диффузии и постоянную седиментации.

Коэффициент диффузии определяется на специальной установке и рассчитывается по уравнениям (15) и (16). Постоянная седиментации определяется при помощи ультрацентрифуги. Для этой цели через кювету с раствором полимера, помещенную в ультрацентрифугу, пропускают пучок света, который падает на фотопластинку, находящуюся за кюветой. При вращении кюветы по мере осаждения вещества граница раздела между раствором и растворителем постепенно перемещается и свет поглощается по высоте кюветы в различной степени. На фотопластинке получаются полосы разной степени почернения. Фотометрируя снимки, сделанные через определенные промежутки времени, можно определить скорость седиментации. Разделив найденную величину на квадрат угловой скорости вращения ультрацентрифуги ω^2 и величину x , получим постоянную седиментации *S*.

Для монодисперсного полимера граница раздела выражена достаточно резко, так как все молекулы оседают с одинаковой скоростью. Поэтому на фотопластинке получаются четко различные полосы разной степени почернения. В полимолекулярной системе каждая фракция оседает со своей собственной скоростью, поэтому граница раздела очень размыта и определение постоянной седиментации затруднено. Размывание границы при седиментации само по себе очень важное явление, так как позволяет оценить распределение полимера по молекулярным весам. Метод ультрацентрифуги с успехом применяется для определения молекулярных весов и полимолекулярности полимеров и является единственным методом, позволяющим непосредственно получить кривые распределения по молекулярным весам (стр. 478).

Однако этот метод очень сложен по конструктивному оформлению и требует выполнения ряда условий: свойства раствора должны сохраняться постоянными иногда в течение нескольких суток, растворитель и полимер должны обладать различными плотностями, растворитель должен иметь низкую вязкость, а полимер — растворяться при комнатной температуре и т. д. Все это ограничивает возможность его применения.

Метод светорассеяния

Как известно, среды бывают прозрачными и мутными. Мутность среды объясняется рассеянием света. Если интенсивность падающего света равна I_0 , а при прохождении света через среду толщиной x интенсивность пучка вследствие рассеяния уменьшается до значения I (поглощение света средой исключается), то мутность среды τ определяется уравнением:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau x} \quad (34)$$

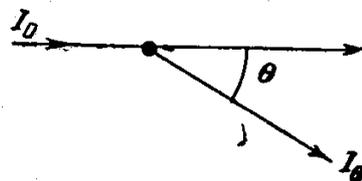


Рис. 213. Угол светорассеяния θ .

Следовательно, мутность характеризует долю первичного пучка света, рассеянного во всех направлениях при прохождении его через какую-либо среду толщиной 1 см.

Рассеивающая способность вещества характеризуется коэффициентом рассеяния R , определяемым соотношением:

$$R = \frac{I}{I_0} \cdot \frac{r^2}{v} \quad (35)$$

где I_0 и I — интенсивности рассеянного и падающего света;
 r — расстояние от рассеивающего объема до наблюдателя;
 v — рассеивающий объем.

Первоначально предполагали, что среда рассеивает свет вследствие того, что в ней имеются частицы определенного размера (коллоидные частицы). Среда, лишенная таких частиц, называли *оптически пустыми*. В настоящее время хорошо известно, что оптически пустых сред не существует. Любая самая чистая жидкость (и даже газы) способна рассеивать свет. Светорассеяние обусловлено флюктуациями плотностей и концентраций (если это раствор), т. е. отклонением плотности и концентрации от равномерного значения. Образующиеся рои, или ассоциаты, служат центрами рассеяния света.

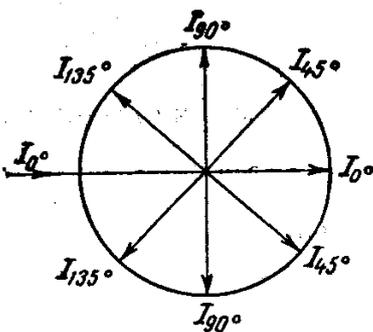


Рис. 214. Индикатрисса светорассеяния для малых частиц.

Свет рассеивается от частицы или ассоциата под разными углами, которые называются *углами рассеяния света* (рис. 213).

Диаграмма рассеяния света во всех направлениях называется *индикатриссой светорассеяния*.

Если рассеивающие частицы очень малы по сравнению с длиной волны падающего света ($0,05\lambda - 0,1\lambda$) и изотропны, а падающий свет является естественным (не поляризован), то индикатрисса светорассеяния имеет вид, представленный на рис. 214.

Если размеры рассеивающих частиц больше $0,05\lambda—0,1\lambda$, то удаленные друг от друга участки частицы рассеивают свет с некоторой разностью фаз, тем большей, чем больше угол θ (рис. 215). В этом случае наблюдается угловая асимметрия интенсивности рассеянного света — индикатрисса светорассеяния оказывается вытянутой вдоль направления падающего света (рис. 216).

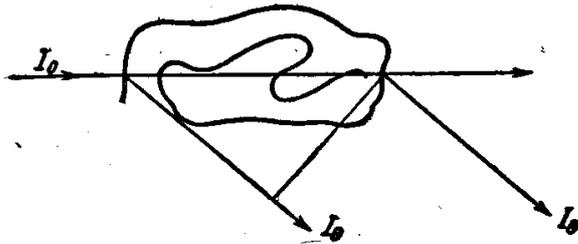


Рис. 215. Рассеяние света большими частицами.

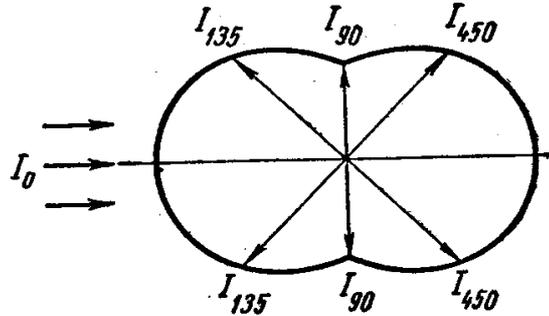


Рис. 216. Индикатрисса светорассеяния для больших частиц.

Для малых по сравнению с длиной волны падающего света частиц мутность связана с коэффициентом рассеяния света уравнением:

$$\tau = \frac{16}{3} \pi R_{90} \quad (36)$$

где R_{90} — коэффициент светорассеяния под углом 90° .

На основании представлений Смолуховского о флуктуации плотностей и концентраций Эйнштейн создал теорию рассеяния света жидкостями и растворами. Согласно этой теории, в растворе всегда возникают флуктуации концентрации, вследствие чего наблюдается рассеяние света. Интенсивность рассеянного света I'' , вызванного флуктуациями концентраций, для неполяризованного луча выражается уравнением:

$$I'' = I_0 \frac{2\pi^2 v V_1^0 c_2 (n_0)^2}{N_A r^2 \lambda^4 \frac{d \ln f}{dc_2}} \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (37)$$

где I_0 — интенсивность падающего света;

v — рассеивающий объем;

V_1^0 — мольный объем растворителя;

c_2 — концентрация раствора;

n_0 — показатель преломления растворителя;

$\frac{\partial n}{\partial c_2}$ — изменение показателя преломления с концентрацией;

N_A — число Авогадро;

r — расстояние от рассеивающего объема до наблюдателя;

λ — длина волны падающего света в вакууме;

f — летучесть растворителя.

Подставив в уравнение (37) значение R из уравнения (35), для избыточного рассеяния* под углом 90° получим:

$$R_{90}'' = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda^4} \cdot \frac{V_1^0 c_2 (n_0)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)^2}{\frac{\partial \ln f}{\partial c_2}} \quad (38)$$

Значение R_{90}'' можно заменить на величину мутности τ [уравнение (36)]. Тогда

$$\tau = \frac{32\pi^3 (\bar{n}_0)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 V_1^0 c_2}{3N_A \lambda^4 \frac{\partial \ln f}{\partial c_2}} \quad (39)$$

В 1944 г. теория Эйнштейна была применена Дебаем к разбавленным растворам полимеров. При очень больших разбавлениях ($c_2 < 0,5$ г/100 мл) образование ассоциатов мало вероятно, поэтому предполагается, что рассеивающими центрами являются молекулярные клубки, которые представляют собой свернутые гибкие макромолекулы.

Если размер клубка не превышает 400 \AA , т. е. составляет $0,05\lambda - 0,1\lambda$, теория Эйнштейна применима полностью и можно воспользоваться уравнением (39). Выразив летучесть через осмотическое давление (глава XIV)

$$\frac{\partial \ln f}{\partial c_2} = - \frac{V_1^0}{RT} \cdot \frac{\partial \pi}{\partial c_2}$$

и представив величину π рядом с вириальными коэффициентами

$$\frac{\pi}{RT} = A_1 c_2 + A_2 c_2^2$$

получим выражение для определения мутности раствора полимера:

$$\tau = \frac{32\pi^3 (n_0)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)^2}{3N_A \lambda^4} \cdot \frac{c_2}{\frac{1}{M} + 2A_2 c_2} \quad (40)$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент;
 M — молекулярный вес полимера.

* Избыточным называется светорассеяние, вызванное только флуктуациями концентраций.

Если выражение $\frac{32\pi^3 (n_0)^2 \left(\frac{dn}{dc_2}\right)^2}{3N_A \lambda^4}$ обозначить через H , то

$$\tau = \frac{Hc_2}{\frac{1}{M} + 2A_2c_2} \quad (41)$$

или

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c_2 \quad (42)$$

Из уравнения (42) следует, что если откладывать на оси ординат величину $\frac{Hc_2}{\tau}$, а на оси абсцисс — концентрацию c_2 , то получится прямая линия (рис. 217). По величине отрезка, отсекаемого этой прямой на ординате, можно вычислить молекулярный вес полимера, а по тангенсу угла наклона определить второй вириальный коэффициент A_2 . Экспериментально для этого следует определить мутность раствора на нефелометре, позволяющем измерять светорассеяние под углом 90° , и так называемый *инкремент* показателя преломления dn/dc .

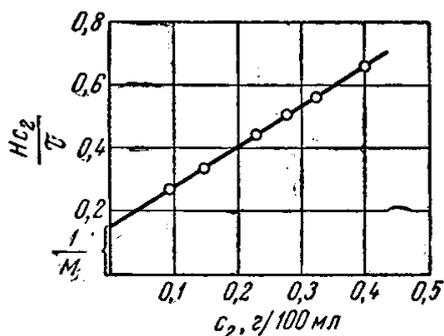


Рис. 217. Зависимость Hc_2/τ от концентрации раствора.

Опыт показывает, что уравнение (42) можно применять только для определения молекулярного веса сравнительно низкомолекулярных полимеров. При больших значениях молекулярного веса размер клубка значительно больше $0,05\lambda$ — $0,1\lambda$ и наблюдается угловая асимметрия рассеяния. Поэтому общая интенсивность рассеяния уменьшается, и молекулярный вес полимера, рассчитанный по уравнению (42), меньше истинного молекулярного веса. Для расчета истинного молекулярного веса было предложено два метода: метод Дебая и метод Цимма.

Метод Дебая. При расчете по этому методу вводится поправка P , показывающая, во сколько раз уменьшается интенсивность рассеивания для больших частиц. Эта поправка зависит от угла рассеяния θ [поэтому ее принято обозначать через $P(\theta)$], а также от размера и формы рассеивающей частицы. Для статистических клубков поправка равна:

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1-x)] \quad (43)$$

где $x = 16\pi^2 \frac{\bar{r}^2}{\lambda_1^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$;

λ_1 — длина волны света в рассеивающей среде, равная длине волны в вакууме, деленной на коэффициент преломления среды ($\lambda_1 = \frac{\lambda}{n}$);

\bar{r}^2 — среднее квадратичное расстояние между концами цепи.

Для молекул малых размеров, когда $|\bar{r}^2| \ll \lambda_1^2$, или для малых углов поправка $P(\theta)$ стремится к единице. Для больших молекул уравнение для определения молекулярного веса принимает вид:

$$\frac{Hc_2}{\tau} = \frac{Kc_2}{R_{90}''} = \frac{1}{MP(\theta)} + \frac{2A_2c_2}{RT} \quad (44)$$

где

$$K = \frac{2\pi^2 (n_0)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c_2}\right)^2}{\lambda^4 N_A}$$

Из уравнения (44) следует, что для вычисления молекулярного веса должна быть известна величина $P(\theta)$, которую можно определить по так называемому коэффициенту асимметрии, обозначаемому Z .

Коэффициент асимметрии — это отношение интенсивностей светорассеяния раствора, измеренное под двумя углами, симметричными по отношению к углу 90° (например, под углами 45° и 135°). Поскольку рассеяние зависит от концентрации раствора, обычно пользуются этим отношением при концентрации, стремящейся к нулю. Это отношение называется *характеристическим значением асимметрии* $[Z]$:

$$[Z] = \left(\frac{R_{45}''}{R_{135}''} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (45)$$

Оно равно отношению поправок

$$[Z] = \left(\frac{P_{45}}{P_{135}} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (46)$$

Для расчета поправки $P(\theta)$ пользуются таблицами, в которых имеются значения $[Z]$, $|\bar{r}^2|$ и $P(\theta)$. Определив экспериментально величины светорассеяния растворов разных концентраций под углами 45° и 135° и рассчитав значения $[Z]$, по таблицам¹ находят значения \bar{r}^2/λ^2 и $P(\theta)$.

Метод Цимма. Этот метод заключается в измерении интенсивности рассеяния при различных концентрациях в возможно более широком диапазоне углов.

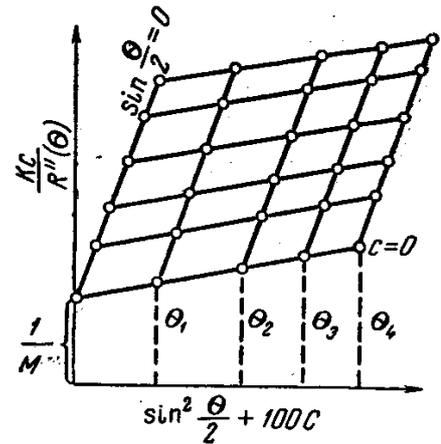


Рис. 218. Диаграмма Цимма.

Молекулярный вес рассчитывают по уравнению:

$$\frac{Kc}{R_{90}''} = \frac{1}{M} + A \sin^2 \frac{\theta}{2} + A_2 c \quad (47)$$

где A — константа, выбираемая для удобства построения графика.

Измеряют светорассеяние раствора одной концентрации под разными углами ($30-150^\circ$), получают прямую, которую экстраполируют к нулевому углу. Для различных концентраций получают серию прямых (рис. 218). Экстраполируя прямую, соответствующую нулевому углу, к нулевой концентрации, получают значение молекулярного веса полимера. Метод Цимма является наиболее точным для определения молекулярных весов. Пользуясь этим методом, можно получить объективные размеры молекулярного клубка, независимо от правильности оценки конформации цепи. Однако для этого требуется сложное аппаратное оформление. В экспериментальном отношении значительно проще метод Дебая.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Кривые распределения²

Сложность определения молекулярного веса полимеров обусловлена их полимолекулярностью, так как в каждом образце находятся молекулы различных размеров. Поэтому молекулярный вес, определенный любым методом, представляет собой среднюю величину, которая, однако, при измерении различными методами принимает разные числовые значения. Ниже приводится пример расчета средних величин молекулярного веса.

Допустим, что мы имеем:

N_1 молекул с молекулярным весом M_1

N_2 молекул с молекулярным весом M_2

N_3 молекул с молекулярным весом M_3

Обычно пользуются двумя способами подсчета средних значений молекулярного веса полимеров:

а) вычисляют среднеарифметическое, или среднечисловое значение \bar{M}_n ;

б) вычисляют средневесовое, или средневзвешенное значение \bar{M}_w .

Для подсчета среднечислового значения молекулярного веса \bar{M}_n каждое значение молекулярного веса следует умножить на число молекул, имеющих этот молекулярный вес, и полученные произведения сложить, т. е. получить сумму молекулярных весов всех молекул, и затем разделить эту сумму на общее число молекул:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (48)$$

Для расчета средневещного значения \bar{M}_w необходимо знать долю данного молекулярного веса в общем молекулярном весе. Общий молекулярный вес составляет $\sum N_i M_i$, следовательно, доля каждого молекулярного веса x_i равна:

$$x_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (49)$$

Если значение каждого молекулярного веса умножить на его долю в общем молекулярном весе и сложить эти произведения, то полученное значение молекулярного веса называется *средневещным*:

$$M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots = \bar{M}_w$$

или

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + \frac{M_2 N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \frac{M_3 N_3 M_3}{\sum N_i M_i}$$

или

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (50)$$

Рассмотрим теперь расчет средних значений молекулярного веса на конкретных примерах.

Допустим, что имеется 100 молекул полимера молекулярного веса 10^3 , 200 молекул молекулярного веса 10^4 , 200 молекул молекулярного веса 10^5 . Тогда

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5}{100 + 200 + 200} = \frac{10^5 (1 + 20 + 200)}{500} = 4,4 \cdot 10^4 \approx 44\,000 \\ \bar{M}_w &= \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 200 \cdot 10^{10}}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5} = \\ &= \frac{10^8 (1 + 200 + 20\,000)}{10^5 (1 + 20 + 200)} = \frac{10^3 \cdot 20\,201}{221} \approx 91\,000 \end{aligned}$$

Из приведенного примера видно, что среднечисловое значение молекулярного веса для полимолекулярного полимера не совпадает со средневещным, причем \bar{M}_w всегда больше \bar{M}_n .

Для мономолекулярных систем $\bar{M}_w = \bar{M}_n$; отношение $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ является мерой полимолекулярности. Величина \bar{M}_w очень чувствительна к присутствию молекул более высокого молекулярного веса, а величина \bar{M}_n — от молекул более низкого молекулярного веса.

При определении молекулярного веса нефракционированного полимолекулярного образца полимера разными методами получаются разные числовые значения среднего молекулярного веса.

Осмометрический метод дает среднечисловое значение молекулярного веса, что связано с зависимостью осмотического давления от концентрации, т. е. от числа молекул. Метод светорассеяния

дает средневесовое значение. Близкими к средневесовому являются значения молекулярного веса, определенные методом ультрацентрифугирования и диффузии. При измерении характеристической вязкости получается так называемый *средневязкостный* или *средний вискозиметрический* молекулярный вес, который может быть подсчитан по уравнению:

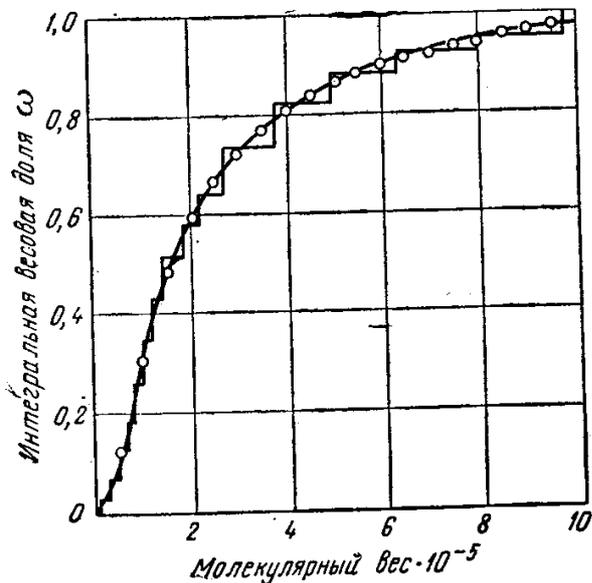


Рис. 219. Интегральная кривая распределения полимеров по молекулярным весам.

Практически \bar{M}_v отклоняется от \bar{M}_w не более чем на 20%. При $a=1$ значение $\bar{M}_v = \bar{M}_w$.

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (51)$$

где a — показатель степени в уравнении $[\eta] = KM^a$.

Таким образом, при определении молекулярного веса нефракционированных образцов разными методами получаются принципиально отличные друг от друга средние значения.

Молекулярные веса образцов с широким молекулярно-весовым распределением могут различаться более чем в два раза. Только для мономолекулярных полимеров значения молекулярного веса, определенные разными методами, могут совпадать.



Рис. 220. Дифференциальная кривая распределения полимеров по молекулярным весам.

Если разделить полимер на фракции (глава XIII) и определить молекулярный вес каждой фракции и ее массу, можно построить так называемую *интегральную кривую распределения* по молекулярным весам. Для этого на оси абсцисс откладываются значения молекулярного веса фракций, а на оси ординат — интегральная весовая доля фракции, т. е. доля всех фракций, имеющих молекулярный вес до любого заданного значения (рис. 219).

Дифференцированием интегральной кривой можно получить *дифференциальную кривую распределения*. Для этого на интегральную кривую наносят точки через определенные интервалы молекулярных весов и измеряют разности ординат между двумя соседними точками. Каждое значение разности $\Delta\omega$ следует разделить на величину интервала ΔM . Затем полученные значения $\frac{\Delta\omega}{\Delta M}$ откладывают в зависимости от среднего молекулярного веса в каждом интервале (рис. 220). Основными характеристиками дифференциальной кривой являются положение пика и ширина кривой. Чем шире кривая, тем шире молекулярно-весовое распределение.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ¹**

Двойное лучепреломление в потоке

Одним из наиболее распространенных методов определения формы молекул полимеров в растворах является метод двойного лучепреломления (стр. 121).

Явление двойного лучепреломления в потоке заключается в том, что некоторые жидкости (например, органические вязкие жидкости с удлиненной формой молекул) при течении обнаруживают оптическую анизотропию. Особенно сильно двойное лучепреломление проявляется при течении зольей с палочкообразными частицами и растворов высокомолекулярных соединений.

Эффект двойного лучепреломления в потоке получил название *динамооптического эффекта*, а приборы, при помощи которых проводятся соответствующие измерения, называются *динамооптиметрами*.

Схема простейшего динамооптиметра представлена на рис. 221. Цилиндры сплошной (A) и полый (B) вставлены один в другой так, чтобы их оси совпадали. Зазор между цилиндрами заполняется исследуемой жидкостью или раствором. При вращении внутреннего цилиндра в растворе создается ламинарное течение, скорость которого изменяется от нуля (слой, прилегающий к внешнему неподвижному цилиндру) до u . Если зазор $S = r_{\text{н}} - r_{\text{вн}}$ мал, то градиент скорости приблизительно равен $\dot{\gamma} = \omega/s$.

На рис. 222 схематически представлены векторы скорости поступательного движения частиц и градиента скорости. Первый

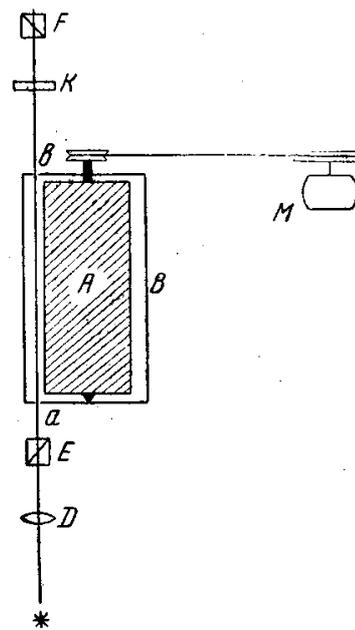


Рис. 221. Схема простейшего динамооптиметра.

направлен по касательной к оси потока, второй — радиально. Направление движения частиц может совпадать с вектором скорости при предельной ориентации. Ориентация всегда нарушается тепловым движением, вследствие чего направление оптической оси исследуемого слоя раствора составляет с направлением потока некоторый угол α , называемый *углом угасания* или *углом ориентации*.

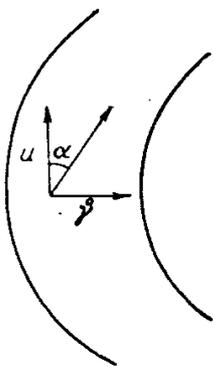


Рис. 222. Векторы скорости поступательного движения частиц и градиента скорости в динамооптических измерениях.

Наблюдения за двойным лучепреломлением проводятся через смотровые щели a и b (см. рис. 221). Перед щелью a расположен поляризатор E , после щели — анализатор F . При наличии двойного лучепреломления оба луча (обыкновенный и необыкновенный) поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях: колебания обыкновенного луча происходят перпендикулярно главной плоскости, необыкновенного — в главной плоскости. Поворачивая анализатор на определенный угол $\Delta\varphi$, можно определить показатель двойного лучепреломления по уравнению:

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta\varphi}{l \cdot 180} \quad (52)$$

где λ — длина волны света;

$\Delta\varphi$ — угол поворота анализатора, отсчитанный по лимбу, в градусах;

l — толщина слоя жидкости или раствора, через который проходит свет.

Если сначала сделать отсчет по лимбу анализатора, установив темное поле зрения (скрещенные николи), а затем установив оси анализатора или поляризатора параллельно потоку, то разность двух отсчетов даст угол ориентации α .

Двойное лучепреломление в потоке может обуславливаться несколькими причинами:

а) собственной оптической анизотропией молекул, которая проявляется при их ориентации;

б) эффектом формы, когда молекулы сами изотропны, но вследствие несферичности и наличия разности показателей преломления частиц и среды при ориентации возникает двойное лучепреломление;

в) фотоэластическим эффектом (фотоупругостью), т. е. двойным лучепреломлением, вызванным деформацией молекул в потоке.

Показатель двойного лучепреломления Δn и угол угасания α зависят от градиента скорости $\dot{\gamma}$ и интенсивности теплового движения. Чем больше градиент скорости, тем больше ориентация молекул в потоке, тем больше значение Δn . Тепловое движение, которое количественно оценивается коэффициентом диффузии D , нарушает ориентацию, т. е. вызывает понижение Δn и α . Следовательно показатель двойного лучепреломления и угол угасания являются функциями отношения $\dot{\gamma}/D$.

В зависимости от того, чем вызвано двойное лучепреломление, величина Δn с увеличением значения $\dot{\gamma}/D$ изменяется по-разному. Если в потоке не происходит деформации частиц или молекул, а наблюдается только ориентация оптически анизотропных или изотропных жестких частиц, то зависимость $\Delta n = f(\dot{\gamma}/D)$ выражается

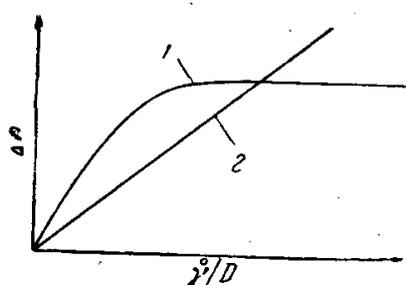


Рис. 223. Изменение показателя двойного лучепреломления с градиентом скорости:

1 — частицы не деформируются в потоке; 2 — частицы деформируются в потоке.

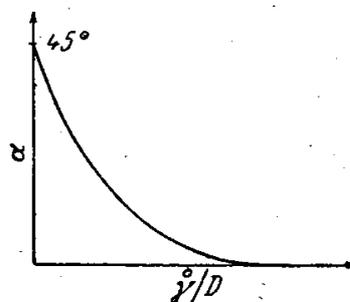


Рис. 224. Изменение угла угасания с градиентом скорости.

кривой с насыщением (кривая 1, рис. 223). Если молекулы в потоке способны деформироваться, то кривая зависимости $\Delta n = f(\dot{\gamma}/D)$ характеризуется отсутствием насыщения (кривая 2, рис. 223). При незначительных градиентах скорости, когда ориентирующее влияние внешнего поля уравнивается тепловым движением, угол угасания $\alpha = 45^\circ$. С увеличением градиента скорости угол угасания быстро уменьшается, стремясь к нулю (рис. 224).

Таким образом, по виду кривой зависимости $\Delta n = f(\dot{\gamma}/D)$ можно судить о том, вызвано ли двойное лучепреломление ориентацией молекул в потоке или их деформацией.

Одновременно с этим можно выяснить, является ли двойное лучепреломление следствием собственной оптической анизотропии частиц или обусловлено только эффектом формы. Для этого следует воспользоваться формулой Винера, выведенной для частиц палочкообразной формы с показателем преломления n , взвешенных в жидкости, показатель преломления которой n_0 :

$$2n_1 \Delta n = \frac{\varphi(n^2 - n_0^2)^2}{(\varphi + 1)n_0^2 + (1 - \varphi)n^2} \quad (53)$$

где n_1 — показатель преломления обыкновенного луча;

Δn — показатель двойного лучепреломления;

φ — объемная доля взвешенных частейц.

Если концентрация невелика, т. е. $\varphi \ll 1$, то уравнение (53) принимает вид:

$$2n_1 \Delta n = \frac{\varphi(n^2 - n_0^2)^2}{n_0^2 + n^2} \quad (54)$$

Из уравнения (54) видно, что при $n=n_0$ этот вид двойного лучепреломления исчезает. Следовательно, если молекулы или частицы сами не обладают оптической анизотропией, то при равенстве коэффициентов преломления растворенного или диспергированного вещества и растворителя двойного лучепреломления не должно быть. Если при $n=n_0$ в растворе обнаруживается двойное лучепреломление, то оно является следствием только оптической анизотропии самих частиц.

Двойное лучепреломление в растворах полимеров

Наибольшую трудность при исследовании двойного лучепреломления в разбавленных растворах полимеров представляет создание ламинарного (безвихревого) потока в сравнительно широком зазоре (величина зазора в динамооптиметрах 0,2—0,7 мм). Эта задача была решена В. Н. Цветковым и его сотрудниками при помощи сконструированного ими прибора — универсального динамооптиметра.

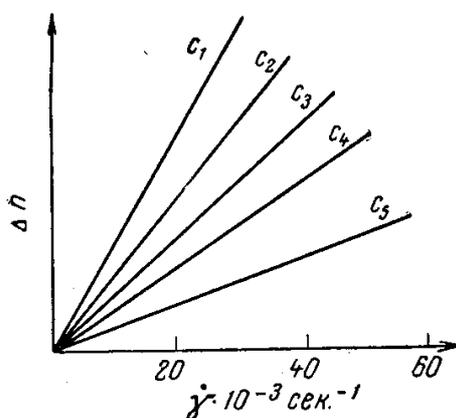


Рис. 225. Изменение двойного лучепреломления в растворах полимеров в зависимости от градиента скорости и концентрации ($c_1 > c_2 > c_3 > c_4 > c_5$).

Двойное лучепреломление растворов полимеров может обуславливаться различными факторами (стр. 482). В зависимости от строения молекул растворенного полимера каждый из этих факторов может играть преобладающую роль. На рис. 225 представлены кривые зависимости показателя двойного лучепреломления растворов полиизобутилена от градиента скорости. Из рисунка видно, что величина Δn для разбавленных раство-

ров разной концентрации непрерывно возрастает с увеличением градиента скорости, что свидетельствует о наличии фотоэластического эффекта. Однако только на основании этой зависимости нельзя судить об отсутствии собственной анизотропии макромолекул.

Теория показывает, что при наличии собственной анизотропии двойное лучепреломление должно наблюдаться даже при нулевом градиенте скорости. Поэтому, экстраполируя кривую $\Delta n = f(\dot{\gamma}/D)$ к нулевому градиенту скорости, можно определить наличие или отсутствие собственной анизотропии. Такая экстраполяция для растворов полиизобутилена приводит к значению $\Delta n \neq 0$, т. е. молекулы полиизобутилена обладают собственной анизотропией. Однако двойное лучепреломление, обусловленное ею, составляет ничтожную долю общего двойного лучепреломления.

На рис. 226 показано изменение двойного лучепреломления растворов полиизобутилена в зависимости от коэффициента преломления растворителя. Из рисунка следует, что при $n = n_0$ значение $\Delta n \neq 0$, т. е. в этих растворах наблюдается эффект формы. Но полученное при этих условиях значение Δn составляет всего 5% теоретического значения, рассчитанного в предположении, что этот эффект является единственным.

Таким образом, основной причиной, вызывающей появление двойного лучепреломления в растворах полиизобутилена и других полимеров с гибкими цепями, является фотоэластический эффект, т. е. эффект, связанный с распрямлением гибких молекул под влиянием приложенного напряжения сдвига.

В случае более жестких цепных молекул, например нитрата целлюлозы, фотоэластический эффект выражен слабее.

В этом случае наблюдаемое двойное лучепреломление имеет в значительной степени ориентационную природу.

Оптическая анизотропия растворов полимеров зависит от оптической анизотропии мономерного звена, сегмента (глава IV) и всей цепи. Мерой оптической анизотропии мономерного звена служит разность поляризуемостей (стр. 271) его в параллельном и перпендикулярном направлении к цепи ($a_{\parallel} - a_{\perp}$). Под оптической анизотропией статистического сегмента понимают разность поляризуемостей вдоль и поперек его оси ($\alpha_2 - \alpha_1$). Оптическая анизотропия всего клубка может быть охарактеризована главными значениями поляризуемости γ_1 и γ_2 .

Если показатели преломления полимера и растворителя равны и градиент скорости стремится к нулю ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$), то двойное лучепреломление раствора определяется только собственной анизотропией растворенного полимера и связано с сегментальной анизотропией соотношением:

$$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{45n_s k T}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (55)$$

где n_s — показатель преломления растворителя;

T — абсолютная температура;

$[\eta]$ — характеристическая вязкость;

k — постоянная Больцмана;

$[n]$ — динамооптическая постоянная, определяемая из соотношения:

$$n = \left(\frac{\Delta n}{\dot{\gamma} \eta_0 c} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \quad (56)$$

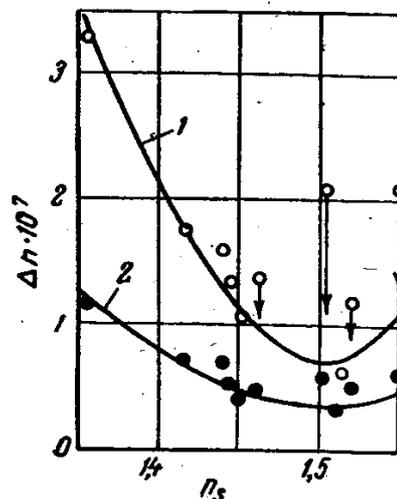


Рис. 226. Зависимость двойного лучепреломления растворов полиизобутилена от коэффициента преломления растворителя:

1 — вистанекс; 2 — опшанол.

где Δn — показатель двойного лучепреломления;
 \dot{y} — градиент скорости;
 c — концентрация;
 η_0 — вязкость растворителя.

Если показатели преломления полимера и растворителя не равны, то для гауссовых клубков (глава IV) справедливо уравнение:

$$\frac{n}{[\eta]} \cdot \frac{45n_s k T}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} = \alpha_1 - \alpha_2 + \frac{5 \cdot 94}{(\pi d^2 N_A)^2} \cdot \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2 \Phi M}{n_s^2 (n_s^2 + 2)^2 [\eta]} \quad (57)$$

где n_k — показатель преломления полимера;
 d_2 — плотность полимера;
 M — молекулярный вес;
 N_A — число Авогадро;

Φ — постоянная Флори, равная $\Phi = [\eta] \frac{M}{(\bar{r}^2)^{3/2}}$.

Откладывая по оси ординат экспериментально найденные значения $[n]/[\eta]$, а по оси абсцисс $M/[\eta]$, получим прямую, наклон которой определяет величину Φ , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, величину $\alpha_1 - \alpha_2$. Значения сегментальной оптической анизотропии очень чувствительны к изменению структуры цепи полимера. Для различных полимеров величина $\alpha_1 - \alpha_2$ изменяется в широких пределах и различается по знаку. До последнего времени существовало представление, что эта величина, являющаяся характеристикой гибкости цепи полимера, зависит от строения скелета цепи, природы боковых заместителей, но не зависит от температуры и термодинамического сродства полимера к растворителю. В последние годы Э. В. Фрисман и сотр.⁸ показали, что оптическая сегментальная анизотропия зависит от термодинамического взаимодействия полимера с растворителем, т. е. природа растворителя оказывает влияние на гибкость макромолекул; это подтверждает представления, изложенные в главах XIV—XVII.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
3. П. В. Аллен, Методы исследования полимеров, Издательство, 1961.
4. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Издательство, 1958.
5. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правина, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, Изд. «Химия», 1964.
6. R. L. Scott, W. S. Carter, M. Magat, J. Am. Chem. Soc., 71, 220 (1949).
7. А. Г. Пасынский, Т. В. Гатовская, ЖФХ, 20, 720 (1946); А. Г. Пасынский, Высокомол. соед., 8, 14 (1949).
8. Э. М. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомол. соед., 8, 1359 (1966).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры часто используются в технике в качестве сорбентов для поглощения газов, паров жидкостей, самих жидкостей. Полимерные материалы применяются также в виде защитных покрытий, не пропускающих газы и пары. При этом большое значение имеет *проницаемость полимеров*, т. е. их способность пропускать газы и пары.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ^{1, 2}

Проницаемость твердых тел по отношению к газам изучена достаточно хорошо¹. Наиболее простой случай прохождения газа через твердое тело представляет собой процесс диффузии молекул газа, не взаимодействующих с твердым телом. Было установлено, однако, что при диффузии через неорганические материалы возможно взаимодействие диффундирующего вещества со средой, в которую это вещество проникает. При проникновении диффундирующего вещества в полимеры вопрос об их взаимодействии приобретает еще большее значение.

Согласно современным представлениям, газопроницаемость полимера включает сорбцию диффундирующего вещества полимером (растворение его в полимере), диффузию растворенного вещества сквозь пленку полимера и десорбцию его с другой стороны пленки.

Если полимер обладает высокой сорбционной способностью по отношению к диффундирующему веществу, то последнее может накапливаться в пленке; при низкой сорбционной способности полимера диффундирующее вещество активно выделяется из пленки. Такая проницаемость носит селективный (избирательный) характер. Особенно это характерно при взаимодействии полимеров с парами органических жидкостей, в которых пленки, как правило, набухают.

Если процесс проникновения газа в полимер не осложнен сильным взаимодействием между ними и сорбционное равновесие устанавливается быстро, то скорость прохождения газа через пленку полимера в основном определяется скоростью диффузии. При этом поток газа в полимере описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dc}{dt} = -D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

где $\frac{dc}{dt}$ — изменение концентрации во времени;
 D — коэффициент диффузии.

Стационарное состояние потока газа в полимере ($\frac{dc}{dt} = 0$) может быть выражено первым законом Фика:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} S \tau \quad (2)$$

где Q — количество продиффундировавшего газа;
 D — коэффициент диффузии;
 $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации газа в пленке;
 S — площадь поперечного сечения;
 τ — время.

Если принять $S = 1 \text{ см}^2$ и $\tau = 1 \text{ сек}$, то

$$Q = -D \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

Допустим, что растворимость газа в полимере подчиняется закону Генри $c = \sigma p$ (где p — давление газа, а c — его концентрация). Тогда

$$dc = \sigma dp \quad \text{и} \quad \frac{dc}{dx} = \sigma \frac{dp}{dx} \quad (4)$$

где σ — постоянная, характеризующая растворимость газа в полимере, или коэффициент сорбции.

При градиенте давления $\frac{dp}{dx} = 1$ количество продиффундировавшего газа равно произведению коэффициента диффузии на коэффициент сорбции. Это произведение называется коэффициентом проницаемости и обозначается через P .

$$P = D \sigma \quad (5)$$

Следовательно, коэффициент проницаемости численно равен объему газа, прошедшего через единицу площади поперечного сечения пленки при градиенте давления, равном единице, в течение одной секунды, т. е.

$$P = \frac{Q}{S \frac{dp}{dx} \tau} \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{ат}} \quad (6)^*$$

Уравнения (3) и (5) могут быть использованы при условии независимости коэффициентов диффузии и сорбции от градиента давления. Этому условию удовлетворяют процессы диффузии и сорбции газов, обладающих малой растворимостью и химической инертностью по отношению к полимерам. Экспериментальной проверкой уравнений установлено, что постоянная P в этом случае

* В литературе размерность коэффициента проницаемости часто записывают следующим образом: $\text{см}^3/\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{см}/\text{ат}$.

не зависит от давления газа, площади и толщины пленки и продолжительности испытания. Поверхность пленки не оказывает газу заметного сопротивления.

Этим закономерностям не подчиняется проницаемость пленок полимеров в отношении паров и жидкостей, в которых полимер набухает. Уравнение (5) справедливо только для полимеров, не набухающих в процессе сорбции и диффузии.

Методы определения проницаемости³

Существует три метода определения коэффициентов проницаемости, диффузии и сорбции.

1. Экспериментально определяют P и σ и по уравнению (5) вычисляют D .

2. Определяют P и D и вычисляют σ .

3. Определяют D и σ и вычисляют P .

Первый метод состоит в определении проницаемости пленок полимера по увеличению давления или изменению любого другого свойства газа в замкнутой ячейке, ограниченной полимерной пленкой. Растворимость газа в полимере (σ) определяется на обычной сорбционной установке¹⁸.

Наибольшее распространение получил второй метод определения проницаемости, разработанный Дейнесом. Этот метод заключается в измерении через определенные промежутки времени давления, создаваемого в ячейке прошедшим через пленку газом. При соприкосновении газа с одной из сторон пленки его появление с другой стороны наблюдается через определенный промежуток времени, а затем давление увеличивается и кривая $p=f(t)$ переходит в прямую (рис. 227). Продолжая эту прямую до пересечения с осью абсцисс, получают отрезок θ , называемый «временем отставания».

Для вычисления коэффициента диффузии используют уравнение (1). Интегрированием уравнения (1) при определенных граничных условиях от $x=0$ до $x=l$ (толщина пленки) для коэффициента диффузии получают простое выражение:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (7)$$

Коэффициент проницаемости P определяют по увеличению давления газа внутри ячейки в единицу времени.

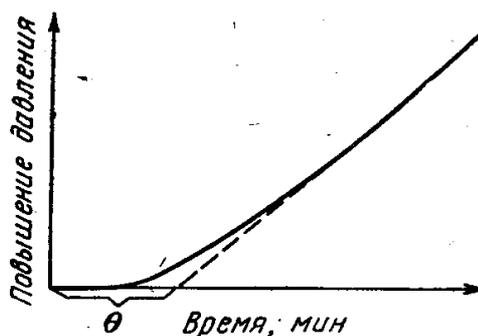


Рис. 227. Зависимость давления газа, продиффундировавшего внутрь ячейки через пленку, от времени.

Проницаемость и природа полимера³⁻⁴

Газопроницаемость зависит как от природы газа, так и от природы полимера. Обычно принято сравнивать полимеры по их водородопроницаемости. Экспериментальные данные показывают, что по водородопроницаемости большинство полимеров занимает промежуточное положение между неорганическими твердыми телами и обычными жидкостями, однако некоторые полимерные материалы (бумага, ткани) обладают большей водородопроницаемостью по сравнению с жидкостями.

Ниже приведены коэффициенты водородопроницаемости некоторых материалов² при 20° С:

	Водородопроницаемость см ³ ·см/(см ² ·сек·ат)
Металлы	10 ⁻¹⁷ —10 ⁻¹⁴
Соли, неорганические стекла . .	10 ⁻¹⁴ —10 ⁻¹⁰
Полимеры	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻⁷
Жидкости	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁵
Бумага, кожа	10 ⁻⁵ —10 ¹
Ткани	10 ¹ —10 ³

Большое влияние на газопроницаемость полимера оказывает его строение. В табл. 31 приведены значения коэффициентов проницаемости, диффузии и сорбции водорода для различных полимеров.

Таблица 31

Коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции водорода² при 20° С

Полимер	$P \cdot 10^8$	$D \cdot 10^8$	$\sigma \cdot 10^2$
Натуральный каучук	30,08	7,23	4,16
Полибутадиен	34,06	8,60	3,96
Сополимер бутадиена со стиролом (СКС-30)	23,67	8,80	2,69
Полистирол	11,30	4,62	2,44
Гуттаперча	9,31	4,29	2,17
Сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты	8,91	4,05	2,20
Полихлоропрен	7,15	3,18	2,25
Поливинилацетат	7,47	3,66	2,04
Полиизобутилен	5,02	2,42	2,07
Полиэтилен	3,91	2,08	1,88
Ацетат целлюлозы	2,50	—	—
Нитрат целлюлозы	2,30	—	—
Поливинилхлорид	1,48	2,71	0,54
Гидрат целлюлоза	0,03	—	—
Поливиниловый спирт	0,005	—	—

Из приведенных данных следует, что коэффициенты диффузии газов в полимерах имеют значения порядка 10⁻⁵—10⁻⁶ см²/сек, а

значение коэффициентов проницаемости изменяется в широких пределах в зависимости от природы полимера. Внимательное изучение данных табл. 31 показывает, что газопроницаемость зависит от тех же структурных особенностей полимера, которые определяют механические, электрические и другие их свойства, т. е. от гибкости цепи, фазового и физического состояния полимеров, плотности упаковки макромолекул. Из табл. 31 видно, что наибольшей проницаемостью обладают аморфные полимеры с очень гибкими цепями, находящиеся в высокоэластическом состоянии. Кристаллические полимеры (гуттаперча, полиэтилен) обладают значительно меньшей газопроницаемостью. Очень малой газопроницаемостью обладают высокомолекулярные стеклообразные полимеры с жесткими цепями. По мере уменьшения гибкости цепи газопроницаемость закономерно уменьшается.

В пределах одного физического состояния большое значение имеет плотность упаковки макромолекул. По-видимому, полиизобутилен значительно плотнее упакован, чем натуральный каучук и полибутадиен, поэтому его газопроницаемость значительно меньше, чем у последних двух полимеров. Из стеклообразных полимеров наибольшей газопроницаемостью обладает полистирол, что может быть объяснено его более рыхлой упаковкой по сравнению с упаковкой других высокомолекулярных стекол.

На основании общих представлений теории строения жидкостей (глава VI) механизм диффузии газа в полимерах состоит в перемещении молекул газа отдельными импульсами через отверстия (дырки), которые образуются и исчезают в полимерах в непосредственном соседстве с молекулами диффундирующего вещества. Эти отверстия в эластических полимерах появляются в результате флуктуации плотности при тепловом движении отрезков цепей. Чем больше гибкость цепи, тем больше вероятность таких флуктуаций и обмена местами между молекулами газа и звеньями полимера, тем больше газопроницаемость. У стеклообразных полимеров возможность независимого перемещения звеньев отсутствует. Если жесткие цепи упакованы рыхло, т. е. в полимере имеются постоянно существующие поры, это способствует газопроницаемости. Если цепи упакованы плотно, это препятствует газопроницаемости (поливиниловый спирт).

Большой интерес представляют исследования газопроницаемости полиорганосилоксановых резин⁴ (табл. 32).

Из табл. 32 следует, что исключительно высокая проницаемость диметилполисилоксана определяется большим коэффициентом диффузии⁴. Это объясняется: а) высокой гибкостью цепей главных валентностей, являющейся следствием небольшого потенциального барьера вращения вокруг связи Si—O (глава IV) и малого межмолекулярного взаимодействия; б) неплотной упаковкой самих цепей, о чем свидетельствует низкая относительная

Таблица 32

Значения коэффициентов P , D и σ для системы газ — полимер при 20° С

Полимер	Азот			Водород			Кислород			Двуокись углерода		
	$P \cdot 10^8$	$D \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^2$	$P \cdot 10^8$	$D \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^2$	$P \cdot 10^8$	$D \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^2$	$P \cdot 10^8$	$D \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^2$
Диметилполисилоксан	188	23,3	8,1	390	83	4,7	380	30	12,6	1635	38	43
Каучук натуральный	5	0,9	5,5	32	8,4	3,8	14	1,4	10,2	82	0,8	105

плотность полиорганосилоксанов, несмотря на присутствие в молекулах тяжелых атомов кремния.

Наличие поперечных химических связей между цепями оказывает влияние на газопроницаемость полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, только в том случае, если поперечных связей много. Небольшое число поперечных связей не влияет на эластические свойства, а следовательно, и на проницаемость. Очень частая пространственная сетка, ограничивающая подвижность звеньев, приводит к резкому уменьшению газопроницаемости. Так, водородопроницаемость эбонита при 25° С равна $0,93 \cdot 10^{-8}$ по сравнению с $37,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{ат})$ для натурального каучука⁵.

Влияние природы газа на проницаемость полимеров

Растворимость газов в полимерах связана с критической температурой газов следующим уравнением:

$$\lg \sigma = A + BT_{\text{крит}} \quad (8)$$

где σ — коэффициент сорбции;

A и B — постоянные;

$T_{\text{крит}}$ — критическая температура газа.

Коэффициенты сорбции газов, критические температуры которых ниже 0° С, характеризуются величинами приблизительно одного порядка. В связи с этим проницаемость полимеров по отношению к данному газу определяется в основном коэффициентом диффузии. Если принять водородопроницаемость каждого полимера за единицу, то проницаемость по отношению к другим газам выразится цифрами, приведенными в табл. 33.

Из табл. 33 следует, что проницаемость полиизопрена и полихлоропрена по отношению к гелию, азоту и кислороду меньше, чем по отношению к водороду, а проницаемость полиизобутилена и поливинилхлорида по отношению к гелию больше, чем по отношению к водороду. Первые два полимера особенно проницаемы

Таблица 33

Проницаемость полимеров для газов² при 25° С

Полимер	H ₂	He	N ₂	O ₂	CO ₂
Полиизопрен	1,00	0,59	0,17	0,46	2,6
Полихлоропрен	1,00	0,65	0,086	0,29	1,9
Полиизобутилен	1,00	1,14	0,045	0,18	0,77
Поливинилхлорид	1,00	4,4	0,012	0,06	0,01

по отношению к двуокиси углерода. По-видимому, в этом случае сказывается размер молекул диффундирующего газа и селективность процесса.

Влияние различных факторов на газопроницаемость полимеров

Влияние температуры. Коэффициент диффузии выражается известным уравнением Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad (9)$$

где R — газовая постоянная;
 T — абсолютная температура;
 η — коэффициент вязкости среды;
 r — радиус диффундирующей частицы;
 N_A — число Авогадро.

Однако линейной зависимости коэффициента диффузии от температуры не наблюдается. Коэффициент диффузии газов в полимерах зависит от температуры более сложным образом, так как время релаксации звеньев [уравнение (1), глава VII], а следовательно, и флуктуации плотности изменяются с температурой по экспоненциальному закону. Поэтому

$$D = A e^{\frac{-\Delta U_{\text{диф.}}}{RT}} \quad (10)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, линейно зависящий от T ;
 $\Delta U_{\text{диф.}}$ — энергия активации диффузии.

Вследствие небольшой растворимости газа в полимере можно предположить, что температурная зависимость проницаемости определяется изменением коэффициента D с температурой, т. е.

$$P = P_0 e^{\frac{-\Delta U_{\text{п}}}{RT}} \quad (11)$$

где P_0 — предэкспоненциальный множитель;
 $\Delta U_{\text{п}}$ — энергия активации проницаемости.

Из уравнения (11) видно, что коэффициент проницаемости с увеличением температуры резко возрастает (рис. 228 и 229).

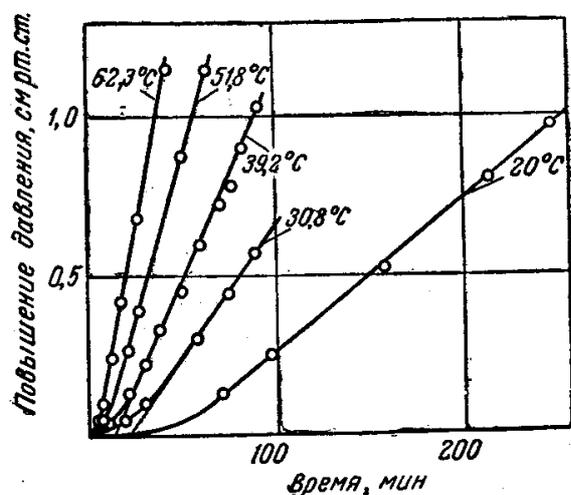


Рис. 228. Повышение давления аргона внутри ячейки в сополимере бутадиена с метилметакрилатом¹.

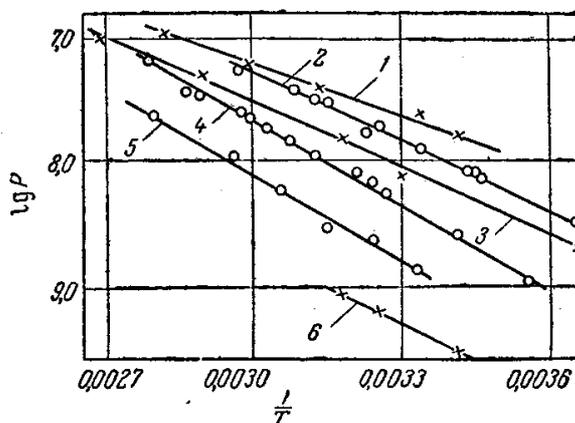


Рис. 229. Влияние температуры на коэффициент проницаемости систем газ — эластичный полимер¹:

1 — He — вулканизированный каучук; 2 — H₂ — вулканизированный неопрен; 3 — He — вулканизированный неопрен; 4 — Ar — вулканизированный неопрен; 5 — N₂ — вулканизированный неопрен; 6 — He — вулклопасс (многосернистая резина).

Влияние давления. Согласно первому закону Фика

$$Q = -D\sigma \frac{dp}{dx} S\tau$$

газопроницаемость зависит от градиента давления. Чем больше градиент давления, тем больше количество газа, прошедшего через пленку.

СОРБЦИЯ ПАРОВ ПОЛИМЕРАМИ

Сорбция полимерами инертных паров

Большое число работ по паропроницаемости мембран из полимерных материалов посвящено изучению проницаемости для водяных паров¹.

В зависимости от химической природы и физического состояния полимера значения водопроницаемости могут изменяться на 5—6 порядков (т. е. в 10⁵—10⁶ раз). Водопроницаемость наименее гидрофильных материалов (натуральный каучук, резины) составляет ~10⁻⁷, а наиболее гидрофильных (целлюлоза, кожи и др.) 10⁻² см³ · см (см² · сек · ат).

При соприкосновении полимеров с парами жидкостей определяющим фактором является сорбция, т. е. объемное поглощение па-

ров полимерами. Проникновение пара может сопровождаться набуханием полимерной пленки. Так, например, полярная целлюлоза набухает в парах воды, а неполярный каучук не набухает. Чем больше набухание полимера, т. е. чем выше коэффициент сорбции, тем больше коэффициент проницаемости. Следовательно, проницаемость целлюлозы по отношению к парам воды больше, чем у натурального каучука. По мере увеличения полярности жидкости коэффициенты проницаемости каучука уменьшаются, а целлюлозы — возрастают.

Поскольку коэффициент проницаемости связан с коэффициентом сорбции, исследование сорбции паров полимерами приобретает очень большое значение.

Жидкости или пары, с которыми полимеры активно взаимодействуют, называют неинертными жидкостями и парами; жидкости и пары, с которыми полимеры не взаимодействуют, называют инертными.

Сорбция неинертных паров всегда сопровождается набуханием полимера и протекает во времени, причем сорбционное равновесие достигается очень медленно.

Поэтому представляет интерес изучение кинетики процесса сорбции, т. е. зависимости количества сорбированного пара от времени⁴. При данной концентрации пара в среде, контактирующей с образцом полимера, количество сорбированного пара достигает через некоторое время равновесного значения.

На основании многочисленных работ, посвященных изучению сорбции паров органических веществ⁴⁻¹⁶ и воды разнообразными линейными и сетчатыми полимерами, можно вывести ряд общих закономерностей.

1. Сорбционная способность полимеров* определяется соотношением полярности полимера и низкомолекулярной жидкости. Полярные полимеры хорошо сорбируют полярные жидкости и очень мало — неполярные (неполярные жидкости инертны по отношению к полярным полимерам); неполярные полимеры больше сорбируют неполярные жидкости и меньше полярные (сильнополярные жидкости инертны по отношению к неполярным полимерам).

2. При благоприятном соотношении полярностей полимера и жидкости сорбционная способность определяется гибкостью цепей полимера и плотностью их упаковки.

Наибольшей сорбционной способностью по отношению к парам и газам обладают полимеры с очень гибкими цепями. Это объясняется подвижностью звеньев и возможностью растворения в полимере большого количества паров неинертной жидкости.

* Сорбционная способность выражается отношением x/m , где m — масса образца полимера в г, а x — количество поглощенных паров в г.

По мере уменьшения гибкости цепи сорбирующего полимера сорбционная способность уменьшается, что может быть продемонстрировано на примере ряда омыленных поливинилацетатов и сополимеров бутадиена и стирола (рис. 230 и 231).

Температура стеклования поливинилацетата $T_c \approx 28^\circ \text{C}$, т. е. при температуре 25°C его цепи обладают уже достаточно большой гибкостью, поэтому он хорошо сорбирует пары близкого к нему по полярности ацетона. Кажется бы, что поливинил-

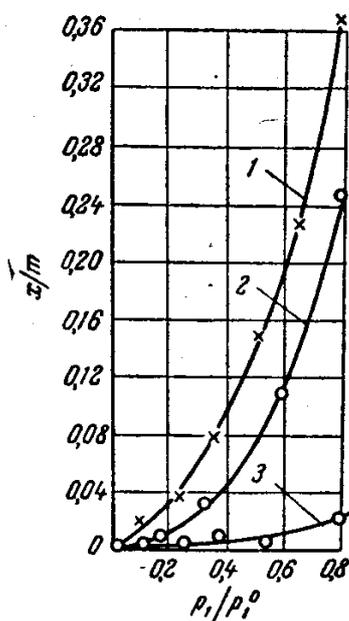


Рис. 230. Изотермы сорбции паров ацетона на поливинилацетатах различной степени омыления:

1—67% ацетильных групп; 2—44%;
3—9%.

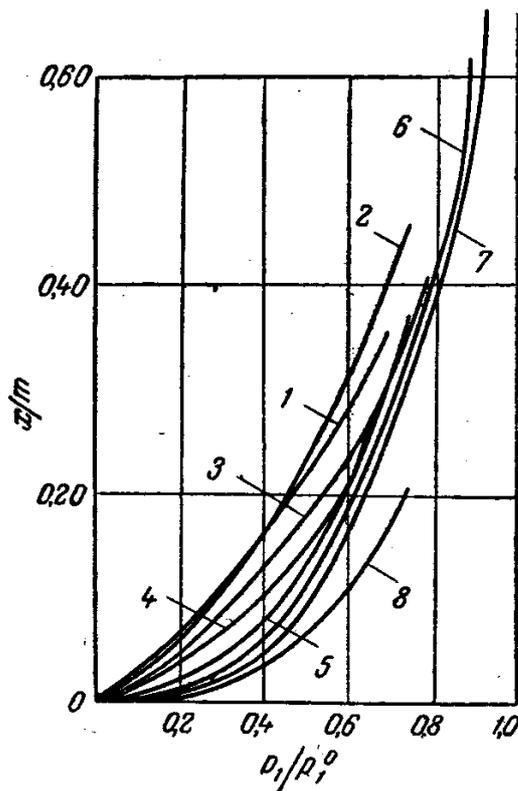


Рис. 231. Изотермы сорбции паров бензола на сополимерах стирола и бутадиена:

1—СКС-10; 2—СКС-30; 3—СКС-50;
4—СКС-60; 5—СКС-70; 6—СКС-80;
7—СКС-90; 9—полистирол.

ацетат любой степени омыления и поливиниловый спирт (полностью омыленный продукт) должны хорошо сорбировать пары ацетона, так как этиловый спирт смешивается с ацетоном неограниченно. Однако из рис. 230 следует, что по мере увеличения количества групп ОН в цепи сорбционная способность полимеров по отношению к ацетону закономерно уменьшается. Полностью омыленный полимер — поливиниловый спирт практически не сорбирует паров ацетона. Это объясняется тем, что с увеличением числа групп ОН цепь становится жестче и упаковка плотнее.

На рис. 231 представлены изотермы сорбции паров бензола сополимерами бутадиена и стирола. Бутадиен-стирольные каучуки, содержащие 10 и 30% стирола, уже при малых относительных

давлениях очень сильно сорбируют пары бензола. По мере увеличения в цепи количества фенильных заместителей она становится жестче и сорбционная способность уменьшается. Однако стеклообразный полистирол сорбирует значительно лучше, чем стеклообразный поливиниловый спирт, так как полистирол упакован более рыхло.

Влияние плотности упаковки на сорбционную способность аморфных стеклообразных полимеров может быть проиллюстрировано на примере сорбции паров гидрированных мономеров. Гидрированный мономер — это низкомолекулярный аналог полимера, поэтому с точки зрения соответствия химической природы полимера и пара здесь не может быть никаких ограничений для сорбции. Однако и в этом случае полимеры сильно различаются сорбционной способностью. Наибольшей способностью к сорбции своего гидрированного мономера обладает полистирол, наименьшей — поливиниловый спирт.

Поскольку оба полимера являются стеклообразными, гибкость их цепей не проявляется, и поэтому различие в сорбционной способности может быть связано только с различием в плотности упаковки. Полистирол упакован наиболее рыхло; поливиниловый спирт — наиболее плотно (глава VI).

Таким образом, изменение гибкости цепи и плотности их упаковки влияет на способность полимеров сорбировать пары. Если гибкость цепей и плотность упаковки ряда полимеров одинаковы, они обладают одной и той же сорбционной способностью. Действительно, в высокоэластическом состоянии гибкость цепи хорошо реализована, цепи плотно упакованы и экспериментальные точки сорбции *n*-гексана каучуками различного химического строения ложатся на одну кривую (рис. 232).

Итак, наибольшей сорбционной способностью обладают высокомолекулярные вещества с гибкими цепями, затем рыхло упакованные высокомолекулярные стекла, и наконец, плотно упакованные стеклообразные полимеры.

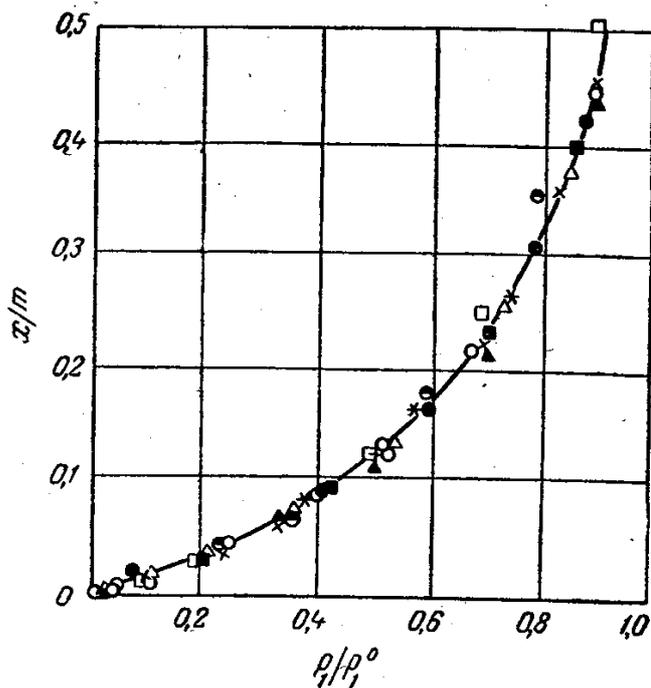


Рис. 232. Изотермы сорбции *n*-гексана на высокоэластических полимерах:

○ — НК; × — СКБ; □ — СКИ; △ — высокомолекулярная фракция СКИ; ▲ — СКБ М; ■ — высокомолекулярная фракция СКБМ; ● — СК-1; ● — СК-2; * — СК-3.

3. Сорбция паров органических жидкостей стеклообразными полимерами в ряде случаев зависит от молекулярного веса полимера. Зависимость количества сорбированного вещества от давления пара для полимеров разного молекулярного веса представлена на рис. 233. При небольших относительных давлениях пара низкомолекулярные плотно упакованные образцы стеклообразных полимеров не сорбируют паров; при определенном значении p_1/p_1^0 происходит скачкообразное образование раствора, что проявляется в резком увеличении количества поглощенных паров. Если с увеличением молекулярного веса полимера рыхлость упаковки цепей возрастает (глава XIV), то сорбционная способность повышается, при этом переход в раствор происходит при больших значениях относительных давлений пара.

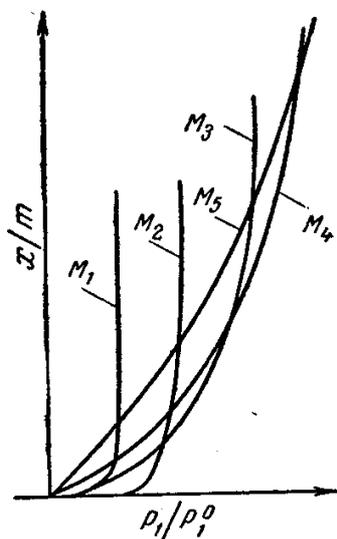


Рис. 233. Изотермы сорбции на стеклообразных полимерах разного молекулярного веса ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$).

4. Кристаллические полимеры обладают способностью при комнатных температурах сорбировать пары жидкостей, в которых при нагревании они растворяются. Так, полиамиды сорбируют в значительном количестве пары муравьиной кислоты, полиэтилен сорбирует пары *n*-гексана и т. д.

5. Увеличение частоты поперечных связей между цепями приводит к уменьшению количества сорбированного пара.

Сорбция полимерами инертных паров

Если сорбируемые пары инертны по отношению к полимеру, то коэффициент сорбции очень невелик и паропроницаемость подчиняется тем же законам, что и проницаемость газов. Однако изучение сорбции паров, инертных по отношению к полимерам, имеет большое самостоятельное значение, так как позволяет, рассматривая полимеры как обычные твердые тела, оценивать величину их микропористости.

Для таких сорбентов, как активированные угли, силикагели, хорошо разработаны методы определения их удельной поверхности и объема пор непосредственно по сорбционным данным. Все эти методы можно применять к так называемым *жестким* сорбентам, не изменяющим свою структуру в процессе сорбции. Полимеры, поглощающие неинертные пары, являются *нежесткими* сорбентами, структура которых в процессе сорбции изменяется. Поэтому попытки использования некоторыми исследователями изотерм сорбции набухающих полимеров для расчета удельной поверхности полимеров оказались несостоятельными. Однако изуче-

ние изотерм сорбции паров, инертных по отношению к полимерам, может быть очень плодотворным¹⁶.

Конечно, термины «жесткие» и «нежесткие» сорбенты, «инертные» и «неинертные» жидкости условны. Известно, например, что ряд минеральных сорбентов набухает в водяных парах («волокнистые» цеолиты, глины типа монтмориллонита и др.). По-видимому, при сорбции паров воды набухают и силикагели. Однако если изменения структуры сорбентов в процессе сорбции ничтожно малы, ими практически можно пренебречь.

Инертность жидкостей по отношению к полимерам тоже весьма относительна. *Инертной жидкостью* следует считать такую, в которой полимер практически не набухает; в этом случае полимер можно рассматривать как жесткий сорбент.

Жесткие сорбенты типа активированного угля и силикагеля обладают по отношению к газам и парам очень высокой сорбционной способностью, которую можно объяснить развитой удельной поверхностью и пористостью, т. е. наличием пустых промежутков (пор) между элементами структуры тела.

Поры — это неизменяемые во времени пустые пространства, обусловленные жесткостью структуры твердых тел (кристаллических или стеклообразных). Поэтому можно говорить об объеме пор. Объем каждой поры определить трудно, однако можно оценить суммарный объем пор сорбента. При сорбции газов или паров пористыми жесткими сорбентами сорбируемые вещества занимают определенный объем пор, который остается неизменным. М. М. Дубининым¹⁷ была предложена следующая классификация пористости активных углей, применимая и к полимерам¹⁶:

1. Сорбенты с макропорами.
2. Сорбенты с переходными порами.
3. Сорбенты с микропорами.

Макропоры — это поры с радиусами, превышающими $4 \cdot 10^{-5}$ см. Суммарный объем макропор составляет $0,2—0,5$ см³/г; удельная поверхность равна $0,5—2$ м²/г. Такие поры хорошо видимы в электронный микроскоп.

Переходные поры — это более мелкие по размерам поры, которые также еще видимы в электронный микроскоп; их диаметр составляет ~ 200 Å. Суммарный объем таких пор зависит от их количества и может варьировать от $0,02$ до $0,85$ см³/г; удельная поверхность составляет $20—150$ м²/г.

Микропоры — это наиболее мелкие поры сорбентов, недоступные для непосредственного наблюдения в электронном микроскопе. Они имеют радиус порядка $10^{-7}—10^{-8}$ см; суммарный объем пор $0,27—0,60$ см³/г; удельная поверхность ($400—900$ м²/г). В микропорах может поместиться по 4—5 молекул воды, т. е. размеры микропор сорбента соизмеримы с размерами молекул сорбируемого вещества.

Микропористые твердые сорбенты принято называть *плотными* сорбентами, так как расстояния между элементами их структуры очень малы.

Понятие пористости неприменимо к жидкому состоянию, поскольку для него наиболее характерным является непрерывная перестройка структуры вследствие теплового движения (глава VI).

Иногда пользуются понятием «дырчатой» структуры жидкости. «Дырка» — это временно существующая неплотность, которая вследствие теплового движения исчезает и образуется вновь. Жидкость поглощает газы или другие жидкости в результате их растворения, которое всегда сопровождается коренным изменением ее структуры. Применительно к жидкому состоянию следует говорить о плотности упаковки молекул, которая характеризуется средним расстоянием между молекулами и координационным числом, или о свободном объеме (стр. 146).

Полимер, находящийся в высокоэластическом и вязкотекучем состоянии, и по плотности упаковки, и по подвижности звеньев аналогичен низкомолекулярной жидкости. В таких полимерах отсутствует жесткая структура, поэтому термины «пористость» или «микропористость» к ним неприменимы. Поглощение газов и паров каучуками и резинами происходит путем их растворения в полимерном материале, которое обязательно сопровождается набуханием полимера и изменением его структуры. Если эластичский полимер не набухает в данной жидкости, он не сорбирует ее паров. Следовательно, сорбция паров инертных жидкостей эластическими полимерами практически равна нулю.

Твердые полимеры (стеклообразные и кристаллические) обладают жесткой структурой, и рыхлая упаковка стеклообразных полимеров адекватна микропористой структуре, так как расстояния между элементами структуры соизмеримы с размерами молекул низкомолекулярных веществ. Поэтому по отношению к стеклообразным и кристаллическим полимерам применимы закономерности, установленные для твердых сорбентов: при условии сохранения жесткости сорбента в процессе сорбции по изотермам сорбции можно рассчитать удельную поверхность, суммарный объем пор, распределение пор по радиусам.

На рис. 234 и 235 представлены типичные изотермы сорбции паров инертных органических веществ на различных твердых полимерах. Они напоминают изотермы сорбции органических паров на минеральных сорбентах. Так, изотерма сорбции, изображенная на рис. 234, характерна для однородно-тонкопористых сорбентов. По форме она похожа на изотерму сорбции Ленгмюра, однако насыщение достигается не потому, что занята вся поверхность сорбента, а потому, что заполнен объем пор. Поры настолько малы, что недоступны для проникновения большого числа молекул сорбата. Такие изотермы получаются при сорбции метилового спир-

та на тонкопористом силикагеле, атактическом полистироле, целлюлозе и некоторых других полимерах. Изотерма 1, изображенная на рис. 235, типична для непористых сорбентов, таких, как кварц, поливиниловый спирт и др. S-образная форма изотерм, представленных на рис. 235, свидетельствует о наличии в сорбенте крупных пор, в которых происходит капиллярная конденсация паров, обуславливающая *сорбционный гистерезис* (несовпадение изотерм

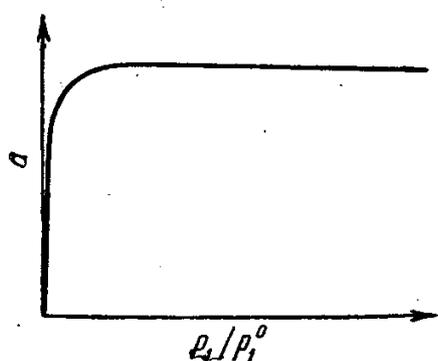


Рис. 234. Типичная изотерма сорбции паров инертных веществ на твердых однородно-тонкопористых сорбентах (атактический полистирол, целлюлоза).

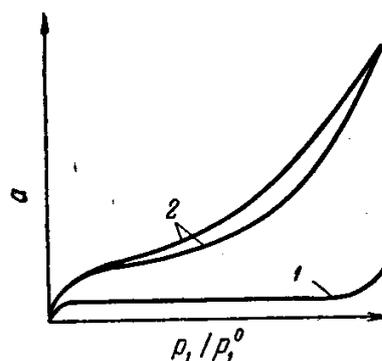


Рис. 235. Типичные изотермы сорбции паров инертных веществ:

1 — для непористых сорбентов (поливиниловый спирт, саран); 2 — для однородно-крупнопористых сорбентов (эфир целлюлозы, изотактический полистирол).

сорбции и десорбции). Такие изотермы получаются при сорбции паров органических веществ ацетатом целлюлозы, этилцеллюлозой и др.

Сорбция паров является результатом взаимодействия сорбента и сорбата, а капиллярная конденсация — это процесс взаимодействия молекул сорбата друг с другом, вызванный понижением давления пара сорбата над вогнутым мениском в капилляре.

На основании экспериментально полученных изотерм сорбции можно рассчитать удельную поверхность и суммарный объем пор сорбента.

Расчет удельной поверхности сорбента

Для расчета удельной поверхности сорбентов с S-образными изотермами сорбции Брунауэром, Эмметом и Теллером было предложено следующее уравнение (метод БЭТ)¹⁸:

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

где P — равновесное давление пара сорбата над сорбентом;
 P_0 — давление насыщенного пара сорбата при той же температуре;
 a — количество сорбированного вещества, ммоль/г;
 a_m — количество вещества в сплошном мономолекулярном слое, ммоль/г;
 C — постоянная.

Согласно уравнению (12), зависимость $\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)}$ от P/P_0 выражается прямой линией, по тангенсу угла наклона которой k и отрезку b , отсекаемому прямой на оси ординат, можно рассчитать величины a_m и C :

$$a_m = \frac{1}{k+b} \quad C = \frac{k+b}{b} \quad (13)$$

Зная площадь ω , занимаемую одной молекулой сорбируемого вещества в мономолекулярном слое, и количество молекул $a_m N_A \cdot 10^{-3}$ (где N_A — число Авогадро), можно рассчитать удельную поверхность сорбента:

$$S_{уд} = a_m \omega N_A \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{г}$$

Площадь, занимаемая одной молекулой, подсчитывается по уравнению:

$$\omega = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2}dN_A} \right)^{2/3} \quad (14)$$

где M — молекулярный вес сорбируемого вещества;
 d — его плотность.

Метод БЭТ применим только для расчета удельной поверхности крупнопористых сорбентов.

Расчет суммарного объема пор сорбента

Для расчета суммарного объема пор однородно-тонкопористых сорбентов пользуются уравнением М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича¹⁹:

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{V} - 0,43B \left(\lg \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (15)$$

где V — объем 1 моль сорбата;

W_0 — объем сжиженного пара при состоянии насыщения, равный суммарному объему пор;

P — равновесное давление пара сорбата над сорбентом;

P_0 — давление насыщенного пара сорбата;

B — постоянная;

a — количество сорбата.

В координатах $\lg a - \left(\lg \frac{P_0}{P} \right)^2$ уравнение (15) выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок b , равный $\lg \frac{W_0}{V}$. По величине этого отрезка рассчитывают суммарный объем пор сорбента W_0 .

Уравнение (15) хорошо оправдывается для тонкопористых сорбентов. Суммарный объем пор крупнопористых сорбентов рассчитывают по уравнению:

$$W_0 = aV \quad (16)$$

где a — количество (моли) сорбата, максимально поглощенного 1 г сорбента (определяется по изотерме сорбции при $P/P_0=1$);
 V — объем 1 моль сорбата.

Для оценки пористости минеральных и полимерных сорбентов можно применять в качестве сорбата пары различных инертных органических веществ. При этом на величины $S_{уд}$ и W_0 может влиять размер молекул сорбата. Поэтому, в зависимости от используемого органического вещества измеряют «пористость по бензолу», «пористость по n -гексану» и т. д. Наибольшее значение $S_{уд}$ и W_0 при прочих равных условиях обычно наблюдается в тех случаях, когда молекулы сорбата обладают наименьшими размерами, что позволяет им проникать в самые тонкие поры. С этой точки зрения очень удобно пользоваться низкотемпературной сорбцией паров азота или криптона, так как молекулы этих газов значительно меньше молекул органических веществ. Пористость «по азоту», как правило, больше пористости по бензолу или по метанолу.

Метод низкотемпературной сорбции паров азота широко применяется и для оценки удельной поверхности полимерных сорбентов, но он не всегда дает правильные результаты^{20, 21}. Сорбция проводится при температуре кипения азота -195°C , при этом сорбент не должен изменять свою структуру, т. е. должен оставаться жестким. Для минеральных сорбентов и плотноупакованных кристаллических полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен и др.) условие соблюдается. Эти вещества имеют коэффициент термического расширения α порядка $1,6 \cdot 10^{-5}$ (уголь — $6,0 \cdot 10^{-5}$). При таких значениях коэффициентов термического расширения с понижением температуры на 200°C (от 25 до -195°C) удельный объем сорбента может измениться всего на $0,002-0,003 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. пористость при -195°C практически такая же, как и при 25°C .

Однако для ряда полимеров пористость по азоту оказывается меньше, чем по n -гексану — веществу, молекулы которого значительно больше молекул азота. Аномалия связана с тем, что коэффициент термического расширения этих полимеров на порядок больше, чем у полиэтилена. Так, для полистирола $\alpha=4,5 \cdot 10^{-4}$, для целлюлозы $\alpha=4,0 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, при охлаждении на 200°C их объем уменьшится на $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. изменение суммарного объема пор будет выражено величинами того же порядка, что и сам объем. Это значит, что пористость таких полимеров при -195°C гораздо меньше, чем при 25°C , и значения $S_{уд}$ и W_0 , определенные по низкотемпературной сорбции паров азота, окажутся заниженными.

Из табл. 34 видно, что значения удельных поверхностей типичных полимерных пористых материалов колеблются от 2 до 80 m^2/g , а значения их объемов пор — от 0,03 до 0,1 cm^3/g , т. е. на порядок меньше, чем у минеральных сорбентов.

Таблица 34

Удельная поверхность и суммарный объем пор некоторых полимеров

Полимер	Удельная поверхность $S_{уд}$, m^2/g		Суммарный объем пор, cm^3/g		Органический сорбат
	по азоту	по органическому веществу	по азоту	по органическому веществу	
Полиэтилен	2,8	0	—	—	<i>n</i> -Гексан
Политетрафторэтилен	4,1	0	—	—	Метанол
Поливинилхлорид (саран)	3,8	0	—	—	Метанол
Полистирол	—	—	0,001	0,030	Метанол
Целлюлоза	9,0	42,6	—	0,032	<i>n</i> -Гексан
Этилцеллюлоза	17,2	73,1	—	—	<i>n</i> -Гексан
Триацетат целлюлозы	—	—	—	0,084	<i>n</i> -Гексан

Методы расчета удельной поверхности и суммарного объема пор очень эффективны для оценки пористости волокон, пленок и других полимерных материалов, но правильные результаты получаются только при использовании паров веществ, инертных по отношению к полимерам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Издательство, 1948.
2. К. Роджерс, Растворимость и диффузия в сб. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений», Изд. «Мир», 1968, стр. 229.
3. С. А. Рейтлингер, ЖОХ, 14, 420 (1944); Усп. хим., 20, 213 (1951).
4. С. А. Рейтлингер, А. А. Масленникова, И. С. Ярхо, ЖТФ, 26, 2553 (1956); С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, Сборник 3, Госхимиздат, 1960, стр. 184; С. А. Рейтлингер, Диссертация, Москва, 1967.
5. L. Mandelkern, F. A. Long, J. Pol. Sci., 6, 457 (1951); P. Drechsel, I. L. Hoard, F. A. Long, J. Pol. Sci., 10, 241 (1955), 77, 2172 (1955).
6. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Колл. ж., 15, 69 (1953).
7. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, А. А. Тагер, ЖФХ, 29, 883 (1955).
8. А. А. Тагер, Л. А. Галкина, Научн. докл. высш. школы, сер. «Хим. и хим. технол.», № 2, 357 (1958).
9. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Д. Ю. Карлинская, И. А. Юрина, Колл. ж., 17, 315 (1955).
10. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Колл. ж., 17, 391 (1955).
11. А. А. Тагер, М. Ивлева, ЖФХ, 32, 1774 (1958).
12. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. Доронина, ЖФХ, 33, 335 (1959).
13. Х. У. Усманов, В. А. Каргин, ЖФХ, 28, 224 (1954).
14. А. А. Тагер, О. Попова, ЖФХ, 33, 593 (1959).

15. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, ЖФХ, 30, 2051 (1956); ЖФХ, 29, 889 (1955); ДАН СССР 100, 105 (1955).
16. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, ДАН СССР, 120, 570 (1958); М. В. Цилипоткина, Диссертация, Свердловск, 1963.
17. М. М. Дубинин, Исследования в области сорбции газов и паров углеродистыми сорбентами, Изд. АН СССР, 1956.
18. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, I, Издательство ГИИХ, 1948.
19. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверин, Л. В. Радужкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947).
20. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Б. Петров, Г. Пустобаева, Высокомол. соед., 4, 1840 (1962).
21. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, Высокомол. соед., Б10, 521 (1968).

ИОНООБМЕННЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ**

Сорбция ионов из водных растворов была первоначально изучена на минеральных сорбентах. Механизм этого процесса сводится к следующему. На поверхности раздела сорбент — раствор возникает двойной электрический слой. Поверхность сорбента несет заряды какого-то одного знака, возникающие либо в результате адсорбции ионов из раствора, либо в результате электролитической диссоциации молекул поверхности самого сорбента. В растворе вблизи поверхности сорбента находятся ионы противоположного знака, концентрация которых убывает по мере увеличения расстояния от поверхности в глубь раствора (*диффузный слой*).

Ионы, находящиеся в слое жидкости, непосредственно примыкающем к твердой поверхности, прочно с ней связаны и образуют так называемый *плотный слой*. Если к раствору добавить какой-нибудь электролит, то происходит обмен ионов (*ионный обмен*) диффузной части двойного электрического слоя на одноименные ионы добавленного электролита, которые проникают в двойной электрический слой, притягиваясь к заряженной поверхности. Явление ионного обмена было изучено Гедройцем на примере обмена ионов в почвах и им же были установлены основные закономерности ионного обмена — его эквивалентность и зависимость *вытеснительной способности* ионов от величины заряда и радиуса иона. Чем больше валентность ионов добавленного электролита, тем больше их способность вытеснять из двойного электрического слоя ионы с меньшей валентностью. Вытеснительная способность иона с одинаковой валентностью возрастает с увеличением его радиуса, потому что ионы большего размера лучше поляризуются и, следовательно, больше притягиваются к поверхности сорбента.

Минеральные сорбенты делятся на сорбенты природного происхождения и искусственные. К первым относятся природные алюмосиликаты (глины, бентониты, глаукониты, цеолиты и др.). К синтетическим сорбентам относятся силикагель, искусственные пермутиты, окись алюминия и др.

Ионообменные сорбенты, или *иониты*, содержащие подвижный катион, называются *катионитами*, а содержащие подвижный анион — *анионитами*. Так, например, искусственные пермутиты — это катиониты. Их поверхность несет на себе отрицательный заряд, а в диффузной части двойного электрического слоя находятся ионы натрия, обменивающиеся на положительные ионы более

высокой валентности. При помощи натриевого пермутита умягчают воду, т. е. удаляют из нее ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . В глауконитах в реакцию ионного обмена вступают ионы K^+ . Для того чтобы силикагель мог быть ионитом, его подщелачивают, т. е. создают двойной электрический слой на поверхности раздела сорбент — раствор.

Способность минерального сорбента поглощать то или иное количество ионов зависит от величины его пор. Если поры сорбента очень малы, то внутрь их могут проникнуть только ионы с малым радиусом. Обмен более крупных ионов происходит на внешней поверхности сорбента, для увеличения которой сорбенты мелко дробят. К мелкопористым сорбентам относятся, например, цеолиты, кристаллическая структура которых позволяет сорбировать только ионы малых размеров. Избирательная способность таких сорбентов к поглощению ионов разных размеров широко используется для их разделения. Большинство минеральных сорбентов ведет себя как жесткие сорбенты, однако многие из них способны в водной среде набухать (например, глаукониты с повышенным содержанием ионов калия набухают в воде).

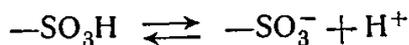
СОРБЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ

Первые органические сорбенты, которые были изучены Гедройцем, представляли собой нерастворимые в воде кальциевые и магниевые соли гуминовой кислоты (гуматы). Обработкой гуматов раствором соляной кислоты их можно перевести в кислоты. Водороды карбоксильных групп гуминовых кислот вступают в реакцию ионного обмена. Другим органическим ионитом являются сульфированные бурые или спекающиеся угли. Степень диссоциации сульфогруппы SO_3H значительно больше, чем карбоксильной, поэтому иониты, содержащие группы SO_3H , обладают большей обменной способностью.

С развитием химии высокомолекулярных соединений стало возможным синтезировать самые разнообразные иониты, получившие название *ионообменных смол*. Для их синтеза применяют различные продукты полимеризации или поликонденсации пространственного (сетчатого) строения. (При полимеризации в качестве сшивающего агента обычно используют дивинилбензол.) Эти пространственные полимеры являются как бы «скелетом» ионообменных смол. В состав ионообменных смол входят также ионогенные группы, т. е. группы, способные к электролитической диссоциации. К ним относятся карбоксильные группы, сульфогруппы, в незначительной степени гидроксильные группы фенолов и др. Ионогенные группы могут входить в состав молекулы мономера, из которого

синтезирован полимер (полиакриловые или полиметакриловые кислоты и их соли), а также могут быть введены в полимер путем специальных реакций. Например, сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом можно получить продукт, фенольные остатки которого содержат группы SO_3H . Ионогенные группы, являясь полярными группами, обуславливают растворимость полимеров в воде. Например, сульфированный линейный полистирол хорошо растворяется в воде, в то время как сам полистирол — один из наиболее водостойких полимеров. Такие растворимые полимеры в воде диссоциируют, образуя растворы полиэлектролитов.

Однако растворимые в воде полиэлектролиты не могут применяться в качестве ионитов, так как для поглощения ионов или молекул необходимо иметь твердый нерастворимый сорбент. Таким образом, в качестве ионообменных смол следует применять нерастворимые полиэлектролиты пространственного строения. Например, в процессе совместной полимеризации стирола с дивинилбензолом получается сшитый пространственный полимер, при сульфировании которого образуется продукт, только ограниченно набухающий в воде. При этом группы SO_3H диссоциируют по реакции:



Отрицательные ионы SO_3^- входят в состав самого полимера и остаются неподвижными, а подвижные положительные ионы водорода образуют диффузную оболочку около отрицательно заряженной поверхности сшитого полимера. Эти ионы водорода способны обмениваться на положительные ионы, имеющиеся в растворе. Такие нерастворимые, но набухающие полимеры пространственного строения способные к электролитической диссоциации в водных растворах, являются ионитами. Следовательно, ионообменные смолы — это *сшитые высокомолекулярные полиэлектролиты*.

Ионообменные смолы, так же как минеральные сорбенты, подразделяются на катиониты и аниониты. *Катиониты* — это нерастворимые сшитые поликислоты или их соли, состоящие из неподвижного отрицательного макроиона и малых подвижных положительных ионов, способных к обмену. *Аниониты* — это нерастворимые сшитые полиоснования или их соли, состоящие из неподвижного положительного макроиона и малых подвижных отрицательных ионов, способных к обмену. Ионообменные смолы могут содержать одностипные ионогенные группы, т. е. группы одинаковой кислотности или основности, и разностипные ионогенные группы, т. е. группы различной кислотности и основности.

К числу монофункциональных ионообменных смол относятся смолы, содержащие одну какую-нибудь функциональную группу, например сульфогруппы, карбоксильные группы, остатки фосфор-

ной кислоты, оксифенильные группы и др. Из полифункциональных ионообменных смол можно назвать продукты, содержащие сульфо- и карбоксильные группы, сульфо- и оксифенильные группы и т. д. Все перечисленные смолы представляют собой катиониты.

Монофункциональные аниониты могут содержать в качестве ионогенных групп третичные, вторичные, первичные аминогруппы. Они представляют собой четвертичные аммониевые и сульфониевые полиоснования.

По степени ионизации иониты подразделяются на сильнокислотные, слабокислотные, сильноосновные и слабоосновные.

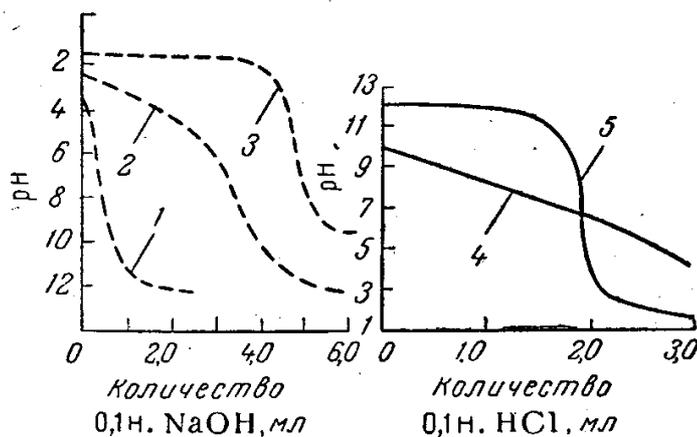


Рис. 236. Кривые потенциметрического титрования ионитов: 1—слабокислотные; 2—среднекислотные; 3—сильнокислотные; 4—слабоосновные; 5—сильноосновные.

Сильнокислотные катиониты вступают в реакцию ионного обмена с растворенными в воде солями кислот в нейтральной и кислой средах. Слабокислотные катиониты в нейтральной среде способны к ионному обмену только на катионы солей слабых кислот, причем полнота обмена возрастает с увеличением рН среды. Это карбоксильные и оксифенильные иониты.

Сильноосновные аниониты способны к ионному обмену в нейтральных и слабощелочных средах (четвертичные аммониевые основания). Слабоосновные аниониты вступают в реакцию ионного обмена только в кислой среде, причем полнота обмена увеличивается с уменьшением рН среды (смолы, содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы).

Существуют иониты, обладающие свойствами *амфолитов*. Они содержат как кислотные, так и основные группы, например аминокислотные группы, амино- и карбоксильные группы и т. д.

Катионообменные смолы можно использовать в водородной форме (H-форма) или в форме солей (Na-форма). В первом случае ионы водорода ионогенных групп сорбента обмениваются на катионы растворенного электролита, во втором случае ионы металлов — на катионы растворенного электролита.

Анионообменные смолы можно применять в форме основания или соли.

Содержание ионогенных групп в смоле определяют методом потенциометрического титрования. Кривые зависимости рН от содержания NaOH или HCl в растворе имеют различный вид для разных ионогенных групп (рис. 236).

При использовании ионообменных смол необходимо учитывать стойкость их к растворителям, из которых они сорбируют ионы (ионообменные смолы не должны растворяться), и химическую стойкость (ионообменные смолы не должны деструктурироваться или вступать в химические реакции с рабочей средой). В тех случаях, когда ионообменные смолы применяются при повышенных температурах, может происходить термическая деструкция макромолекул. Следовательно, иониты должны быть термостойкими.

Пористость стандартных ионообменных смол

Обменная емкость обычной, или стандартной, ионообменной смолы определяется не только способностью ее подвижных ионов к обмену с ионами раствора, но и возможностью проникновения вытесняющих ионов внутрь смолы. При применении минеральных сорбентов возможность проникновения ионов обуславливается соотношением пористости сорбента и размера вытесняющего иона. При малых размерах пор и больших размерах ионов электролита обмена ионов не происходит.

По аналогии с минеральными сорбентами по отношению к ионообменным смолам также употребляют термин *пористость*.

Пористость ионообменных смол можно оценить при помощи метода сорбции паров инертных жидкостей или низкотемпературной сорбции паров азота (стр. 498). Эти методы были использованы для оценки пористости так называемых *стандартных* ионитов, т. е. ионообменных смол, полученных обычными способами сополимеризации стирола или других мономеров с различными сшивающими агентами, например с дивинилбензолом⁴. Исследования показали, что удельная поверхность и суммарный объем пор таких ионитов очень малы. Так, суммарный объем пор ионита, синтезированного в присутствии 2% дивинилбензола, равен 0,004 см³/г, а в присутствии 16% дивинилбензола — 0,001 см³/г. Эти величины на один десятичный порядок меньше значений суммарного объема пор линейных полимеров (стр. 504) и на два порядка меньше суммарного объема пор хороших пористых углей. Удельная поверхность таких ионитов составляет около 0,1 м²/г, а для минеральных сорбентов она равна 600—800 м²/г.

Очевидно, высокая поглотительная способность стандартных ионитов не связана с их пористостью. Такие иониты могут поглощать только ионы малых размеров. Ионы больших размеров, на-

пример ионы тетрацицина, пенициллина и других антибиотиков, они поглощают только из сред, в которых набухают. При этом наблюдается прямая зависимость между поглотительной способностью ионообменной смолы и ее способностью к набуханию в среде, из которой сорбируются ионы. Это наглядно показано на рис. 237.

Сорбция ионов большей частью происходит из водных сред, поэтому способность смолы к набуханию прежде всего зависит

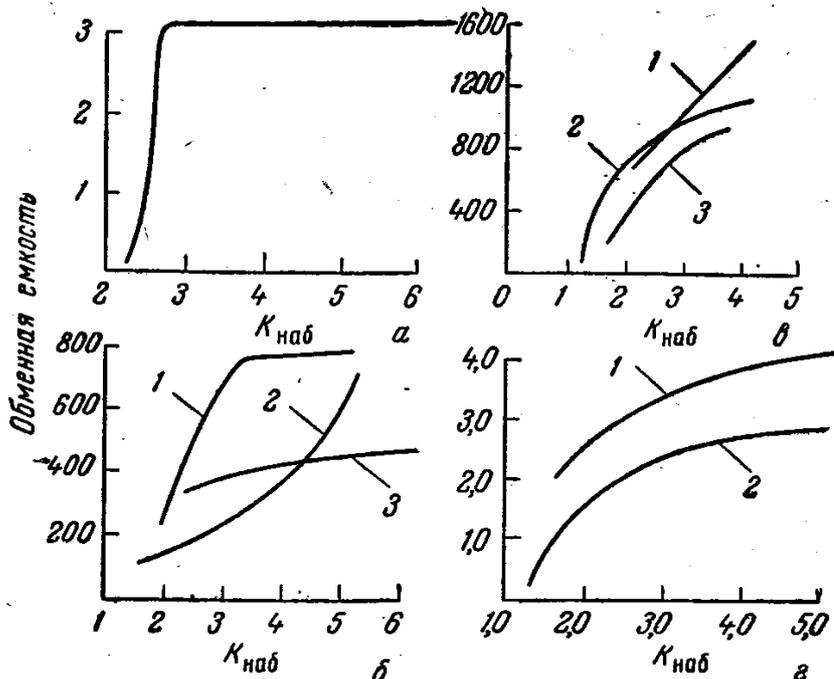


Рис. 237. Обменная емкость ионитов с различными коэффициентами набухания ($K_{\text{наб}}$) по отношению к антибиотикам:

- а — обменная емкость анионита амберлита IRA-400 по отношению к пенициллину;
 б — обменная емкость карбоксильных катионитов по отношению к стрептомицину:
 1 — КФУ; 2 — КМТ; 3 — КМД;
 в — обменная емкость сульфосмол по отношению к ауреомицину: 1 — КФУ; 2 — КНФ;
 3 — ССФ;
 г — обменная емкость сульфосмол по отношению к тетрацицину: 1 — ССФ; 2 — СБС.

от степени гидратации ионогенных групп, которая определяет сродство смолы к воде. Чем больше степень гидратации, тем больше набухает смола. На степень набухания влияет также природа ионов электролита раствора. Если способность к гидратации у вытесняющих ионов выражена меньше, чем у вытесняемых, то при внесении влажного набухающего ионита в концентрированный раствор соли или кислоты ионит сжимается вследствие перехода части воды в раствор.

Степень набухания ионообменной смолы также зависит от числа поперечных связей, или сшивок в полимере. Чем больше число поперечных связей, тем меньше степень набухания. Несмотря на

очевидность этой взаимосвязи, ее количественная характеристика не установлена, так как точное число мостичных связей обычно неизвестно (трудно определить, какая часть вещества прореагировала, хотя известно количество введенного в реакцию сополимеризации сшивающего агента).

В процессе набухания ионообменная смола значительно изменяет свою структуру, т. е. ведет себя как типичный нежесткий сорбент, поэтому по отношению к набухшим ионообменным смолам термины «микропористость» или «внутримолекулярная пористость» совершенно неприменимы. При сорбции на ионообменных смолах происходит набухание полимера, т. е. смола представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в сшитом полимере, и ее поглотительную способность правильнее всего оценивать степенью набухания (глава XIII). Степень набухания дает возможность количественно оценить общий объем, занятый низкомолекулярной жидкостью в набухшем полимере. Этот объем ничего общего не имеет с суммарным объемом пор и превышает последний в сотни раз⁵. Набухание всегда приводит к уменьшению прочности полимера, а следовательно, к сокращению срока службы ионита.

По отношению к ионообменным смолам можно употреблять термин «проницаемость», однако в этот термин следует вкладывать конкретное содержание.

Процесс обмена иона электролита с подвижным ионом сорбента проходит через следующие стадии⁶:

1) перемещение вытесняющего иона из раствора к поверхности сорбента;

2) перемещение вытесняющего иона внутри сорбента к точке обмена;

3) химические реакции обмена, т. е. собственно реакция обмена ионов;

4) перемещение вытесняемого иона внутри сорбента от точки обмена к его поверхности;

5) перемещение вытесняемого иона от поверхности сорбента в раствор.

Проницаемость ионообменной смолы определяется второй стадией процесса, зависящей от величины сорбции ионов и коэффициента диффузии, который в свою очередь определяется размером диффундирующего иона и сопротивлением среды. Коэффициенты диффузии вытесняемого и вытесняющего иона, а также первая и пятая стадии процесса определяют кинетику процесса ионного обмена. Величина сорбции ионов смолой зависит от сродства иона к смоле и степени ее набухания и определяет динамику или статику ионного обмена. Таким образом, проницаемость ионообменной смолы зависит от статики и кинетики обмена; и то и другое зависит от степени набухания.

Набухание ионообменных смол в значительной степени определяет их избирательную способность. Сильно набухающие иониты одинаково хорошо поглощают ионы всех размеров, т. е. их избирательная способность очень мала. Слабо набухающие иониты обладают большой емкостью по отношению к ионам меньших размеров и малой емкостью по отношению к ионам больших размеров. На этом принципе основано использование метода *ионитовых сит*, при помощи которого можно разделить одноименно заряженные ионы различных размеров. Так, при применении слабо набухающих ионитов можно отделить ионы металлов от ионов высокомолекулярных соединений, например белков, которые практически не сорбируются. Методом ионитовых сит осуществляют полную деминерализацию стрептомицина. Аналогично можно разделить анионы разных размеров.

Используя ряд ионитов с постепенно изменяющейся степенью набухания, можно разделить ионы, сравнительно близкие по своим размерам. Так, например, удалось отделить инсулин от других высокомолекулярных органических соединений.

Очень большие ионы могут сорбироваться только сильно набухающими ионообменными смолами, в этом случае сорбция происходит во всей массе сорбента. Малая степень набухания ионита и слишком близкое расположение ионогенных групп в смоле (часть этих групп оказывается блокированной крупными ионами и не участвует в реакции обмена) понижают сорбируемость ионов органических соединений. Для повышения сорбируемости очень больших ионов следует применять смолы с пониженной полной обменной емкостью (по отношению, например, к иону натрия) и с высокой степенью набухания. Для этого необходимо, чтобы в состав смолы входили в достаточном количестве гидроксильные группы, повышающие степень набухания, а ионогенные группы были расположены сравнительно редко. Этим требованиям удовлетворяют, например, карбоксифеноло-формальдегидные смолы.

Макропористые ионообменные смолы

Исследователи, работающие в области синтеза ионообменных смол, давно стремились создать такие сорбенты, которые по пористости приближались бы к лучшим сортам активных углей. Эту проблему безуспешно пытались решить путем уменьшения частоты сетки в самом «скелете» сополимера и использования других мономеров. Плодотворными оказались способы, связанные с изменением техники сополимеризации и структуры ионита.

В настоящее время наметились и развиваются методы получения макропористых ионитов, или, точнее, их макропористых «скелетов». Одним из способов является проведение сополимеризации мономеров в присутствии порофора, т. е. вещества, разлагающегося

при нагревании с выделением газообразных продуктов, вызывающих расширение образовавшейся сетки⁸. Однако основным способом получения макропористых смол является сополимеризация в присутствии третьего компонента, который не участвует в реакции и является хорошим растворителем мономера и плохим растворителем полимера. Образующийся сополимер должен набухать в этих веществах. При сополимеризации стирола с дивинилбензолом в качестве такого разбавителя применяют *n*-гептан, изооктан, высшие спирты и т. д. После окончания сополимеризации, которая, как правило, проводится в водной среде в присутствии эмульгатора, разбавитель, находящийся в набухом сополимере, удаляют перегонкой с водяным паром. После этого в сополимере остаются поры достаточно больших размеров.

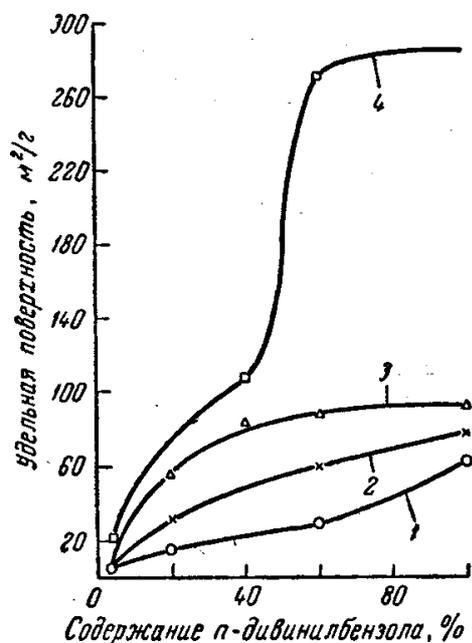


Рис. 238. Зависимость удельной поверхности сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом от содержания дивинилбензола:

1 — синтезирован в отсутствие разбавителя; 2 — 30% *n*-гептана; 3 — 70% *n*-гептана; 4 — 100% *n*-гептана.

Многочисленные исследования^{4, 9-12} показали, что структура и свойства полученных сополимеров отличаются от структуры и свойств «скелета» стандартных ионитов. Стандартные сополимеры бесцветны, прозрачны, стекловидны; новые ионообменные смолы, получившие название *макропористых*, или *макросетчатых*, непрозрачны, молочного цвета, обладают пониженной плотностью, низкой насыпной массой, улучшенными кинетическими и механическими свойствами, высокой химической стойкостью.

Детальные исследования пористости ионитов нового типа показали, что величины их удельной поверхности и суммарного объема пор зависят от количества сшивающего агента и разбавителя, используемых в синтезе¹³⁻¹⁴. Кроме того, огромное значение имеет чистота мономеров, в частности дивинилбензола. *m*-Дивинилбензол, содержащийся в техническом продукте, обладает пониженной по сравнению с *n*-дивинилбензолом реакционной способностью, поэтому частота сетки сополимера, синтезированного в присутствии технического дивинилбензола, занижена по сравнению с ожидаемой¹⁵.

На рис. 238 приводятся экспериментальные данные по зависимости удельной поверхности сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом, полученных в присутствии различных количеств *n*-гептана,

от содержания сшивающего агента. Из рисунка следует, что даже для сополимера, синтезированного в отсутствие разбавителя, наблюдается небольшое увеличение удельной поверхности при большом содержании дивинилбензола.

Особенно резко сказывается влияние содержания сшивающего агента на пористость сополимера при увеличении количества разбавителя. Если величина удельной поверхности лежит в пределах от 10 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$, одно и то же ее значение достигается использованием в синтезе большего количества *n*-гептана и меньшего — дивинилбензола, или, наоборот, меньшего количества *n*-гептана, но большего — дивинилбензола. Это наглядно показано на рис. 239. Однако развитую удельную поверхность можно получить только в присутствии больших количеств разбавителя и сшивающего агента. В табл. 35 приведены значения удельной поверхности и суммарного объема пор некоторых сополимеров, определенные по сорбции органических веществ и азота. Из анализа данных, приведенных в этой таблице, следует, что в некоторых случаях наблюдается аномалия: пористость по азоту оказывается меньше, чем по метанолу. Это наблюдается для сополимеров, обладающих сравнительно небольшой пористостью, которые, по-видимому, сильно уплотняются при охлаждении. Но для жестких сополимеров с развитой удельной поверхностью происходящее небольшое уплотнение при охлаждении несущественно, и пористость их по азоту больше пористости по метанолу.

В настоящее время синтезированы макропористые иониты с удельной поверхностью по азоту, приблизительно равной 900 $\text{м}^2/\text{г}$, т. е. достигающей значений удельных поверхностей лучших сорбентов активных углей¹⁶.

Увеличение пористости с повышением количества сшивающего агента приводит к уменьшению плотности сополимера (рис. 240). Одновременно с этим степень набухания сополимера в толуоле и

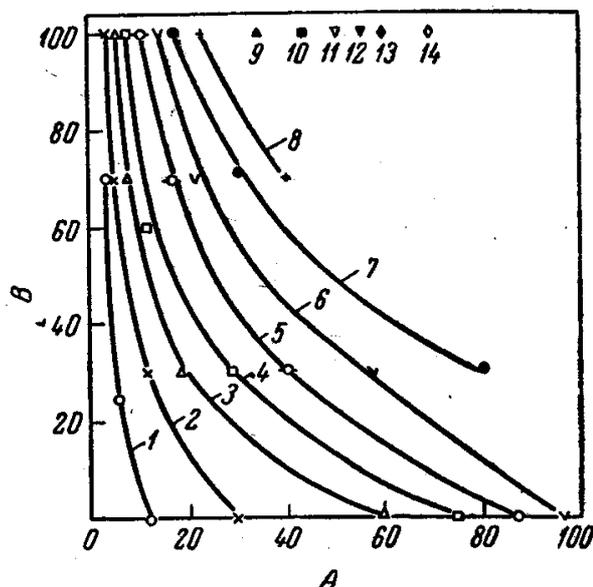


Рис. 239. Зависимость удельной поверхности сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом от содержания дивинилбензола и *n*-гептана. (А — содержание *n*-дивинилбензола в смеси мономеров, В — количество добавляемого *n*-гептана в % по отношению к смеси мономеров):

1— $S_{\text{уд}}$ 10 $\text{м}^2/\text{г}$; 2—20 $\text{м}^2/\text{г}$; 3—30 $\text{м}^2/\text{г}$; 4—40 $\text{м}^2/\text{г}$;
5—50 $\text{м}^2/\text{г}$; 6—60 $\text{м}^2/\text{г}$; 7—70 $\text{м}^2/\text{г}$; 8—80 $\text{м}^2/\text{г}$;
9—100 $\text{м}^2/\text{г}$; 10—120 $\text{м}^2/\text{г}$; 11—200 $\text{м}^2/\text{г}$;
12—250 $\text{м}^2/\text{г}$; 13—270 $\text{м}^2/\text{г}$; 14—280 $\text{м}^2/\text{г}$.

Таблица 35

Удельные поверхности и суммарные объемы пор сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом.
Разбавитель — *n*-гептан

Содержание разбавителя %	Содержание <i>n</i> -дивинилбензола %	Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$		Суммарный объем пор по метанолу $\text{см}^3/\text{г}$
		по метанолу	по азоту	
0	4	5,1	0	0,030
0	20	17,2	0	0,072
0	60	28,6	—	0,160
0	100	62,7	0	0,080
70	4	3,2	0	0,034
70	20	55,0	70,7	0,320
70	40	85,6	—	0,480
70	60	88,4	278,4	0,460
70	100	94,2	423,8	0,440

подобных ему хороших растворителей закономерно уменьшается (рис. 241); это указывает на возрастание частоты сетки, т. е.

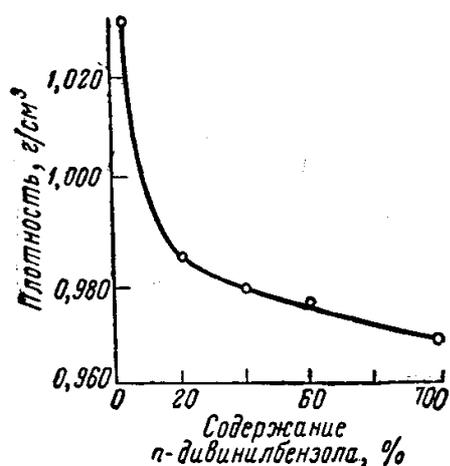


Рис. 240. Зависимость плотности сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом, синтезированных в присутствии 70% *n*-гептана, от содержания дивинилбензола.

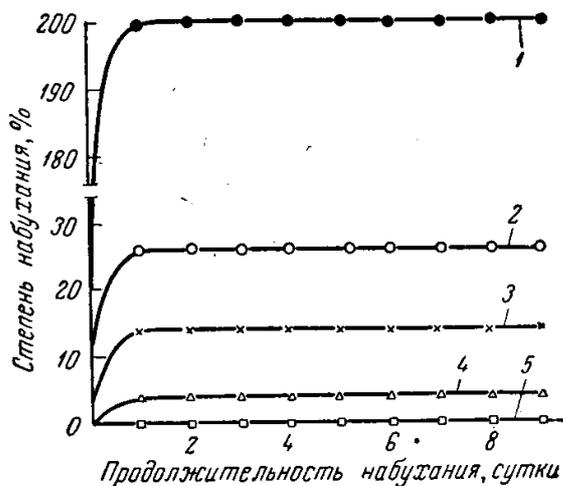


Рис. 241. Набухание сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом (70% *n*-гептана) в бензоле:
1 — 4% ДВБ; 2 — 20% ДВБ; 3 — 40% ДВБ; 4 — 60% ДВБ; 5 — 100% ДВБ.

на увеличение числа поперечных связей в сополимере по мере повышения содержания сшивающего агента.

Естественно, возникает вопрос: какова структура такого сополимера? Почему с увеличением числа поперечных связей пори-

стость возрастает? Это, несомненно, связано со способом синтеза сополимеров. Как уже указывалось, третий компонент должен быть плохим растворителем сополимера, следовательно, в процессе сополимеризации необходимо создать условия для агрегации цепей, для структурообразования; разбавитель вызывает микро-расслоение системы, как бы «высаживает» сополимер. При этом образуются надмолекулярные структуры с поперечными связями как внутри, так и между ними.

При большом содержании сшивающего агента образуется много внутри- и межструктурных поперечных связей, что приводит к созданию очень жесткого, слабонабухающего каркаса. Разбавитель находится внутри этого каркаса только между надмолекулярными структурами. После удаления разбавителя эти межструктурные пространства оказываются пустыми, возникает макропористость, обусловленная жесткостью всей структуры.

Представляет интерес исследование таких структур с помощью прямых структурных методов^{4, 16-17}. На рис. 242 представлены электронно-микроскопические фотографии макропористой и стандартной ионообменных смол. Из рис. 242, а видно, что стандартная смола бесструктурна, на рис. 242, б просматриваются пустые пространства — поры (см. стр. VIII).

Макропористые смолы характеризуются определенным распределением объема пор по радиусам. Радиусы пор таких ионитов и их скелетов имеют порядок 100—1000 Å, а в ряде случаев¹⁶ достигают 100 000 Å.

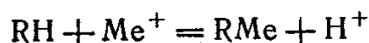
Макропористые смолы не заменяют обычные стандартные смолы. И те и другие используются в определенных областях. Однако макропористые смолы имеют исключительные свойства. Вследствие большой пористости диффузия реагентов в них облегчена, поэтому в макропористые смолы можно ввести большое число функциональных ионогенных групп, т. е. увеличить их обменную емкость. Макропористыми смолами можно сорбировать ионы из сред, в которых они не набухают, в особенности из неводных сред. Они обладают повышенной механической прочностью, не изменяют своей структуры при сушке. С помощью макропористых смол можно удалять большие ионы антибиотиков и даже частицы коллоидных размеров. Так, проблема удаления коллоидальной кремневой кислоты из воды может быть успешно решена применением макропористых ионитов.

Установлено, что для извлечения частиц необходимо, чтобы пора была больше частицы примерно в 65 раз.

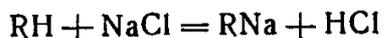
Все изложенное свидетельствует о том, что и в области создания нового типа ионообменных смол решающее значение имеют методы структурной модификации. Для получения ионитов с заданными свойствами необходимо знать структурные особенности полимеров и характер их взаимодействия с растворителями.

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА

Реакция ионного обмена на катионите в форме нерастворимых кислот может быть записана в виде простого уравнения:



или



Константа равновесия такой реакции

$$K = \frac{a_{\text{RNa}} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{RH}} a_{\text{NaCl}}} \quad (1)$$

где a_{RH} и a_{RNa} — активности ионов водорода и натрия в смоле;
 a_{NaCl} и a_{HCl} — активности хлористого натрия и соляной кислоты в растворе.

Трудность определения константы равновесия заключается в том, что при точных расчетах в уравнения следует подставлять не активности солей в водных растворах, которые для большинства солей известны, а активности солей в тех растворах, которые получаются в результате обмена, например активность a_{NaCl} в солянокислом растворе. Очень сложно определение активностей ионов в смоле.

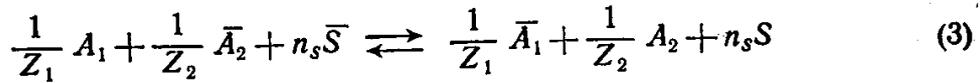
Кроме того, теория обмена ионов должна учитывать эффект набухания смолы, что впервые было сделано Грегором²³. В этом случае набухающая смола рассматривается как осмотическая ячейка, в которую проникает растворитель, в результате чего объем смолы увеличивается. Работа переноса 1 моль воды из раствора в смолу равна изменению парциального изобарно-изотермического потенциала $\Delta\mu_i = \pi\Delta V$:

$$RT \ln \frac{\bar{a}_1 \bar{a}_2}{a_1 a_2} = \pi (V_2 - V_1) \quad (2)$$

где \bar{a}_1 и \bar{a}_2 — активности обменивающихся ионов в растворе;
 a_1 и a_2 — активности обменивающихся ионов в ионите;
 π — осмотическое давление или давление набухания;
 V_1 и V_2 — удельные объемы ионов в ионите.

Уравнение (2) применимо в случае обмена ионов, близких по свойствам, и не учитывает возможности изменения степени набухания в процессе обмена. Замена одного иона другим в ионите может привести к изменению его объема. Согласно Бресслеру и Самсонову⁷, термодинамически процесс обмена ионов на набухающих ионитах характеризуется изменением свободной энергии вследствие перехода ионов A_1 из раствора в ионит и одновременного перехода ионов A_2 в раствор, переноса растворителя из рас-

творя в ионит или, наоборот, из ионита в раствор. Обмен ионов описывается следующим уравнением:



где A_1 и A_2 — ионы, находящиеся в растворе;

\bar{A}_1 и \bar{A}_2 — ионы, сорбированные ионитом;

Z_1 и Z_2 — заряды ионов;

n_s — число молей растворителя, перенесенного при обмене 1 мг-экв ионов;

S и \bar{S} — растворитель в растворе и в ионите.

Изменение изобарно-изотермического потенциала при обмене равно:

$$\Delta G = \frac{1}{Z_1} \bar{\mu}_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2 - \frac{1}{Z_1} \mu_1 - \frac{1}{Z_2} \bar{\mu}_2 + n_s \Delta G_s \quad (4)$$

где μ_1 , $\bar{\mu}_1$, μ_2 и $\bar{\mu}_2$ — химические потенциалы ионов в растворе и в ионите;

ΔG_s — изменение изобарно-изотермического потенциала, сопровождающее перенос растворителя.

Согласно уравнению $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

$$\Delta G = \frac{1}{Z_1} \bar{\mu}_1^0 + \frac{1}{Z_1} RT \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2^0 + \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2 - \\ - \frac{1}{Z_1} \mu_1^0 - \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1 - \frac{1}{Z_2} \bar{\mu}_2^0 - \frac{1}{Z_2} RT \ln \bar{a}_2 + n_s \Delta G_s \quad (5)$$

В момент равновесия $\Delta G = 0$. Тогда

$$\frac{1}{Z_1} RT \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2 = \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1 + \frac{1}{Z_2} RT \ln \bar{a}_2 - n_s \Delta G_s + r$$

где r — константа, представляющая собой сумму химических потенциалов обменивающихся ионов в стандартных условиях.

Разделив обе части уравнения на RT , получим:

$$\frac{1}{Z_1} \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{Z_2} \ln a_2 = \frac{1}{Z_1} \ln a_1 + \frac{1}{Z_2} \ln \bar{a}_2 - \frac{n_s \Delta G_s}{RT} + \frac{r}{RT} \\ \frac{a_1^{-1/Z_1} a_2^{1/Z_2}}{a_1^{1/Z_1} \bar{a}_2^{-1/Z_2}} = e^{\frac{r - n_s \Delta G_s}{RT}} \quad (6)$$

Величина $e^{\frac{r - n_s \Delta G_s}{RT}} = K$ называется константой ионного обмена.

Для разбавленных растворов активности можно заменить на концентрации ионов. Тогда уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{m_1^{1/Z_1}}{m_2^{1/Z_2}} = K \frac{c_1^{1/Z_1}}{c_2^{1/Z_2}} \quad (7)$$

где m_1 и m_2 — число сорбированных ионов;

c_1 и c_2 — концентрация ионов в растворе.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Ионообменные смолы находят применение в самых различных отраслях народного хозяйства, а также в медицине.

Одной из главных областей применения ионообменных смол является очистка воды: умягчение, обесцвечивание, удаление таких элементов, как железо, фтор и др. Огромное значение иониты имеют для очистки сахара и различных биологических объектов, растворителей (спирты, бензол, ацетон, хлорированные углеводороды, фенол и т. д.), в гидрометаллургии (очистка всех металлов). Иониты используются в качестве катализаторов (в реакциях этерификации, конденсации), в аналитической химии (разделение, концентрирование и очистка веществ). Большую роль играют иониты в медицине. Области их применения — это диагностика ряда заболеваний, контроль рН в организме, приготовление лекарств, удаление ядов из организма и т. д.

Особое положение занимают ионитовые диафрагмы, представляющие собой тонкий лист или пленку ионита, или лист, состоящий из зерен ионита, связанных между собой инертным эластичным неэлектропроводным веществом. Один из наиболее простых способов получения ионитовых мембран, предложенный Е. Б. Тростянской⁸, — введение измельченного порошка ионита при каландровании в листы резин на основе синтетических каучуков с последующей их вулканизацией. Количество вводимого в композицию ионита достигает 60—80% от массы смеси. Вводя катионит, можно получить катионитовые диафрагмы, вводя анионит, — анионитовые.

Ионитовые диафрагмы обладают избирательной проницаемостью и широко применяются в электрохимических производствах и для опреснения воды, содержащей много солей, например морской воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
2. Е. Б. Тростянская, в сб. «Ионный обмен и его применение», Изд. АН СССР, 1959, стр. 11.
3. Ф. Гельферих, Иониты, Издатинлит, 1962.
4. А. А. Тагер, А. Б. Пашков, М. В. Цилипоткина, Н. И. Быкова, Высокомол. соед., 2, 997 (1960); R. Kupin, E. Meitzner, I. A. Oline, S. A. Fisher, N. Frisch, Ind. Eng. Chem., 1, 140 (1962).
5. А. А. Тагер, Высокомол. соед., 2, 994 (1960).
6. М. М. Синявин, в сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, 1959, стр. 127.
7. С. Е. Бреслер, Г. В. Самсонов, Колл. ж., 18, 88, 337 (1956); Г. В. Самсонов, Колл. ж., 18, 592 (1956).
8. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Аптова, Тезисы доклада на научно-техническом совещании по производству и применению ионообменных смол в промышленности, 1965.

9. Е. И. Люстгартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. Б. Скакальская, Т. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пласт. массы, № 5, 7 (1964).
10. I. R. Millar, D. G. Smith, T. Kressman, W. Marr, J. Chem. Soc., 8, 2740 (1964); I. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, T. Kressman, J. Chem. Soc., 5, 2779 (1963).
11. I. Abrams, Industr. and Eng. Chem., 48, 1469 (1956).
12. I. Seidl, I. Malinsky; Chem. průmysl, 13, 100 (1963).
13. I. Seidl, I. Malinsky, I. Krejcar, Chem. průmysl, 15, 414 (1965).
14. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, Л. И. Рябкова, Т. В. Палехова, Пласт. массы, № 5, 15 (1967); А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. Печенкина, Высокотемп. соед., А10, 1064 (1968).
15. R. H. Wiley, I. K. Allen, S. P. Chang, K. E. Musselman, T. K. Venkatachalam, J. phys. Chem., 68, 1776 (1964).
16. K. A. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., p. 13, 2, 587 (1964).
17. З. Пельтцербауэр, В. Форшт, Coll. Czech. chem. Comm., 31, 2338 (1966).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная вязкость 408, 409
Агар-агар 37, 369
Агрегатные состояния 125
Аддитивные величины 345
Аксиальная текстура 101, 110
Аксиально-плоскостная (двойная) ориентация 111
Активация молекул 52
Активность 352
Активные центры 39, 40, 41, 42, 52
Алкоголиз 56
Алмаз 17
Альбумин 36
Алюмосиликаты 34, 35
Аминолиз 57, 67
Аморфная текстура 113
Аморфное гало 104
Аморфное состояние 127, 131
Аморфные полимеры 197 сл. растворение 371
Амфолиты 509
Анизотропия
 магнитной восприимчивости 301, 304
 механических свойств 231
 оптическая 485
Аниониты 506, 508
Анионная полимеризация 43
Аномалия вязкости 256, 257, 266
Аномально-вязкие среды 250
Антиферромагнетизм 300
Антифризы 435
Армированные пластики 235
Асбест 35
Ассоциаты 127
Ассоциация 337
 и структурообразование 339
Атактические полимеры 20
Атермическая система 366
Атермическое растворение 359
Атомный момент 272
Ацидолиз 56, 67
Белки 14, 36, 94
Бетон 35
Бикки — Келли уравнение 419
Бинарные системы 326
Ближний порядок 85, 104, 116, 127—130, 134, 144
Блоксополимеры 16, 52
Блочная полимеризация 46
Боковые цепи 15
Больцмана
 закон 164, 166
 уравнение 385
Боразол 34
Бороводород 33
Валентная зона 297, 298
Вант — Гоффа уравнение 356
Весовая доля 326
Вильямса — Лэндела — Ферри уравнение 176, 252
Винера уравнение 483
Вискозиметрия 465
Внутреннее вращение 77
Внутреннее трение 158, 251, 469
Внутримолекулярное взаимодействие 83
Внутримолекулярные перегруппировки 56, 74
Внутрипачечная пластификация 445
Внутрипачечное набухание 317
Водородная связь 83, 85
Водородопроницаемость 490
Волокна 151, 232

- Время
 запаздывания 162, 170
 релаксации 166, 169, 170, 186,
 210, 278, 332, 337
 Всестороннее сжатие 242, 267
 Вулканизация 67, 179
 каучуков 68
 Вулканизирующие агенты 68, 69
Вульфа — Брэгга уравнение 99
 Вынужденная эластичность 209, 210,
 214—216
 и межмолекулярное взаимодей-
 ствие 215
 и плотность упаковки 216
 Высокополимеры 13
 Высокоэластические деформации 154,
 162 сл., 170, 177, 244, 245
 и строение полимеров 178 сл.
 кинетическая природа 163
 равновесные 168
 релаксационный характер 168 сл.
 скорость развития 168
 термодинамика 163
 Высокоэластические полимеры
 растворение 366
 Высокоэластическое разрушение 209
 Высокоэластическое состояние 131,
 153 сл., 187, 216
 Высокоэластичность полимеров 260
 Вытеснительная способность ионов
 506
 Вытяжка 230
 Вязкоскоростные кривые 250
 Вязкость 159, 247 сл., 407—411
 динамическая 263
 и молекулярный вес 254, 414
 и напряжение сдвига 248
 и природа растворителя 416
 и скорость сдвига 248
 приведенная 259
 продольная 266
 эффективная 256
 Вязкотекучее состояние 131, 216
 Вязко-упругие тела 159
 Газовый фон 114
 Газообразное состояние 125
- Газопроницаемость полимеров 487
 Газофазная полимеризация 46
Генри закон 488
 Гетероцепные полимеры 24, 33, 91
Гиббса уравнение 380
Гиббса — Гельмгольца уравнение 364
Гиббса — Дюгема уравнение 347
 Гибкость цепи 77 сл., 132, 322, 374
 и молекулярный вес 89, 91
 и потенциальный барьер враще-
 ния 89
 и размер заместителей 89, 92
 и температура 89, 92
 и термомеханические кривые 203,
 204
 и частота пространственной сет-
 ки 89, 92
 Гидролиз 56, 65
 Гистерезис 180, 501
 Главные цепи 14
 Глобулин 36, 93, 120, 144, 146
 «Голова к хвосту», «голова к голове»
 17
 Гомополимеры 14
 Гомоцепные полимеры 16, 23, 24, 33
Гош-изомеры 79, 81, 95
 Градиентные трубки 123
 Графит 17, 304, 306
Гука закон 154
 Гуттаперча 19, 36, 93, 109, 140, 142,
 490
- Давление
 набухания 357
 пара над растворами полимеров
 352 сл.
 Дальний порядок 85, 104, 116, 126,
 128, 129, 130
 Двойное лучепреломление 99, 121,
 481, 484
 Дебаеграмма 101
 Дендриты 145
 Деполимеризация 57
 Деструкция 51, 56
 Деформации 182, 187, 188, 242
 вынужденно-эластические 210

- Деформации
 высокоэластические (эластиче-
 ские) см. Высокоэластическая
 деформация
 и температура 170, 171
 мгновенные 179
 течения (необратимые) 157, 170,
 176, 177
 упругие (обратимые) 154 сл., 170,
 176, 177
 условно-упругие 177
- Деформационное взаимодействие 83,
 84
- Деформационные кривые 163, 180,
 209, 212, 218—220, 231
 стеклообразных полимеров 211
- Деформационные свойства полимеров
 208, 209 сл.
- Деформационный момент 271, 272
- Диаграммы
 смещения 328, 444
 состояний 326, 327, 330, 331
- Диализ 332
- Диамagnetизм 300
- Дилатометрия 123, 136, 182—185
- Динамическая вязкость 263
- Динамическая усталость 222
- Динамические свойства и релаксаци-
 онный спектр 262
- Динамооптический эффект 481
- Диполи постоянные и наведенные
 271
- Дипольно-сегментальные и дипольно-
 групповые потери 276, 277
- Дипольный момент 22, 84, 271, 287—
 290
- Дисперсионное взаимодействие 83, 84
- Дисперсные системы 314
- Диспропорционирование 39, 42
- Дифракция 99, 105
 под малыми углами 116
- Дифференциальный термический ана-
 лиз 137
- Диффузия 126, 467
- Диффузный слой 506
- Диэлектрики 270, 296, 309
- Диэлектрическая проницаемость 271,
 273, 276, 282
- Диэлектрические потери 271, 274,
 276, 279
 и кристаллизация 286
 и строение полимеров 281 сл.
 сополимеров 283
- Диэлектрические свойства и пласти-
 фикаторы 441
- Долговечность материала 221, 223, 224
- Дубинина — Радужкевича уравнение
 502
- Дубление 430
- Дулиттла уравнение 252
- «Дырки» 299, 500
- Дырочная проводимость 298
- Желатин 37, 429, 430
- Жесткие и нежесткие сорбенты 498
- Жесткость 193
- Жидкое состояние 125
- Жидкость 147
- Закалка 184
- Законы
 Больцмана 164, 166
 Генри 488
 Гука 154
 Кюри 301
 Ньютона 159, 247
 Рауля 351
 Стокса 470, 471
 Фика (диффузии) 467, 468, 487,
 488, 494
- «Залечивание» разрывов (трещин)
 228, 251
- Запрещенные зоны 297
- Заторможенное (ограниченное) вну-
 треннее вращение 80
- Звенья 13
- Зона проводимости 297, 298
- Зонная теория 297
- Зонный механизм 311
- Идеальные и неидеальные (реальные)
 растворы 350, 351 сл.
- Идеальные растворители 359

- Идеальный каучук 162
 Изоляторы 296
 цис-, транс-Изомерия 18, 19, 79, 81, 82, 93, 109, 140
 Изотактические полимеры 19, 20
 Изотермы сорбции 500
 Ингибиторы 42
 Индикатрисса светорассеяния 473
 Инициирование 38, 39
 Иониты 506
 Ионная полимеризация 42
 Ионная связь 22, 35
 Ионное взаимодействие 83
 Ионные проводники 296
 Ионогенные группы 508
 Ионообменные смолы 44, 506, 507, 510, 513, 520
 Ионы 42
 Истинное течение 198
 Истинные растворы полимеров 314 сл.
- Каландровый эффект 231
 Каолиниты 35
 Карбанионная полимеризация 43
 Карбоксилатные каучуки 70
 Карбониевая полимеризация 42
 Карборунд 34
 Карбоцепные полимеры 16, 90
 Каргина — Слонимского уравнение 199
 Касательные напряжения 154, 242, 243, 262
 Катиониты 506, 508
 Катионная полимеризация 42
 Каучуки 18, 36, 68, 88, 89, 93, 109, 136, 138—140, 142, 151, 153, 194, 205, 233, 238, 251, 356, 362, 367, 389, 390, 397, 398, 411, 436, 456, 467, 490, 492, 494
 Квазикристаллическая модель раствора 383
 «Квазирадикальная полимеризация» 312
 Кельвича
 модели 160, 162
 уравнение 162, 169
- Кератины 36, 369
 Кинетическая гибкость 86
 Кинетический сегмент 204
 Классификация полимеров 23
 Ковалентная связь 22, 35, 56, 77, 81
 «Колебательный» объем 147
 Коллоидные системы 314
 Комплексы с переносом заряда 306
 Константа
 Больцмана 164
 ионного обмена 519
 равновесия 518
 Хаггинса 387, 389, 395
 Конфигурационные свойства 379
 Конфигурация 81, 82, 99
 Конформация 81, 82 сл., 93
 Концентрированные растворы полимеров 416 сл.
 Коэффициент
 асимметрии 477
 вязкости 159, 161, 407, 408
 диффузии 467, 469, 489, 493
 диэлектрических потерь 273
 морозостойкости 188
 набухания 511
 «перенапряжения» 226
 проницаемости 488, 489
 Пуассона 155
 рассеяния 473
 сорбции 488, 489
 упаковки 148, 149
 Крахмал 31
 Кремнийорганические полимеры 53
 Кривые
 вязкостно-скоростные 250
 деформационные 163, 180
 зависимости деформации сдвига от времени 244
 молекулярно-весаго распределения 472, 478, 480, 481
 ползучести 177
 радиального распределения 195
 растяжения 218, 219, 220, 231
 релаксации напряжения 169
 течения 248, 249, 258, 417
 Криолиз 64

- Криоскопия 462
 Кристаллизация 128, 131
 и диэлектрические потери 286
 и гибкость цепи 132
 и плотность упаковки 133
 и регулярность цепи 132
 механизм и кинетика 134 сл., 145
 при растяжении 112
 фибриллярный механизм 145, 146
 Кристаллическая текстура 113
 Кристаллические полимеры 201, 217
 растворение 371
 Кристаллы 102, 146, 177
 Критические температуры смещения
 327, 328, 444
 Критический молекулярный вес 255
 Крутильные колебания 86
Куна уравнение 485
Кюри закон 301
 «Лаковый» способ полимеризации 46
 Латексы 47
 Лауэграмма 100
 «Ленты» 145
 Линейные полимеры 14, 44, 50, 53, 54,
 197 сл., 317
 Магнитная восприимчивость 300, 301,
 304
 Магнитная индукция 300
 Магнитная проницаемость 300
 Магнитные свойства 296, 300
 и строение полимеров 303
 Магнитный момент 301
 Макромолекула 13
Максвелла
 модели 162
 уравнение 272
 Малоугловая дифракция 116
 Мгновенная деформация 179
 Межмолекулярное взаимодействие 83,
 192, 215
 Межмолекулярные связи 16
 Межпачечное набухание 317
 Межструктурная и межпачечная пла-
 стификация 445
 Межфазная поликонденсация 52
 Меридиан 101
 Металлическая проводимость 306
 Металлическая связь 25
 Металлы 296
 Методы
 БЭТ 501
 вращения 100
 Дебая 476
 диффузии 467
 ионитовых сит 513
 исследования структуры полиме-
 ров 98 сл.
 касательных 348
 критических температур 341
 определения дифференциальных
 теплот адсорбции 364
 пересечения отрезков 348, 349,
 363, 364
 приведения Ферри 173
 радиального распределения 105,
 115
 реплик 119
 стеклующегося растворителя 341
 сублимации (лиофильной сушки)
 340
 Цимма 477
 Механическая деструкция 56, 63
 Механическая прочность 208 сл.,
 221 сл.
 в вязкотекучем состоянии 241
 и наполнители 235
 и ориентация 230
 и пластификаторы 439
 и структура полимеров 230
 Механический сегмент 205
 Механическое стеклование 189 сл.
 Механохимические превращения 63
 Микро- и макронеоднородность сме-
 сей 459
 Мицеллярная теория строения поли-
 меров 143
 Модели
 Кельвина 160, 162
 Максвелла 160
 Модули
 потерь 263

Модули

- релаксации 169
 - сдвига 154
 - сжатия 155
 - упругости 155, 157, 165, 182, 187, 263
 - условно-упругий 178
 - эластичности 178
 - Юнга 155, 157, 165
- Молекула 15
- Молекулярно-весовое распределение полимеров 336, 478
- Молекулярный вес 21, 89, 91, 254, 255, 323, 369, 414, 420
- и температура стеклования 196
 - и температура текучести 198
 - кажущийся 374
 - методы определения 462 сл.
 - средневесовой 479
 - средневязкостный (средний вискозиметрический) 480
 - среднечисловой 478
- Молекулярный статистический клубок 87
- Мольная доля 326
- Мономеры 13, 42
- Монтмориллониты 35
- Морозостойкость 151, 188
- Мостики 68, 69
- Мутность раствора 475
- Мягчители 435
-
- Набухание полимеров 316 сл.
- и гибкость цепи 322
 - и их строение 323, 324
 - и молекулярный вес 323
 - и температура 325
 - кинетика 319
 - сетчатых 395
- Наведенный диполь 84
- Надмолекулярные структуры 143 сл., 234
- Намагниченность 300
- Наполнители 235
- Напряжения 227, 242, 243, 260
- касательные 154

Напряжения

- нормальные 154
 - сдвига 244, 248
 - тангенциальные 154
- Напряженность поля 300
- Неоднородность полимеров 21
- Неорганические полимеры 25, 32, 53, 54
- Неньютоновская вязкость 423
- Неполярные полимеры 193
- Нерастворители 333, 334
- Нормальные напряжения 154, 242, 243, 262
- и высокоэластичность полимеров 260
- Ньютона закон 159, 247
- Ньютоновская вязкость 251
- и температура 252
 - наибольшая 417
- Ньютоновские и неньютоновские жидкости 247, 248
- Ньютоновское и неньютоновское течение 411
-
- Обратимые и необратимые деформации 241
- Обрыв цепи 39, 42
- Обыкновенный и необыкновенный луч 122
- Объемная доля 326
- Объемный эффект 394
- Ограниченное и неограниченное набухание 316, 317
- Ограниченное и неограниченное смешение 315
- Окислительная деструкция 56, 65
- Окислительно-восстановительное инициирование 40
- Олигомеры 13, 202
- «Ониевые» полимеры 308
- Оптическая анизотропия 121, 482
- Оптически пустые среды 473
- Орбитальный магнетизм 301
- Органические полимеры 24, 25
- Ориентационное взаимодействие 83, 84

- Ориентационный момент 271, 272
 Ориентация 110, 230, 251
 при растяжении 112
 Осадитель 333, 334
 Осмометрия 354 сл., 462 сл.
 Основные цепи 14
 Отверждение 67, 68, 72
 Отжиг 184
 Относительная вязкость 409
 Отрицательное набухание 320
- Парамагнетизм 300, 301, 311, 312
 Парамагнитная восприимчивость 301
 Парциальные (мольные) величины
 345 сл., 348
 Пачки 121, 130, 144
 Передача (перенос) цепи 41, 47, 52
 Перекись бензоила 40
 Переохлажденное состояние 129
 Переработка 238, 239
 Перескоковый механизм 300, 311
 Переход полимеров из высокоэластического
 в стеклообразное и вязкотекучее
 состояние 182 сл.
 Переход через предел прочности 243
 Пермутиты 35
 Перхлорвиниловая смола 60
 Пироксеновая цепь 35
 Пластины 145
 Пластинчатые структуры 120
 Пластификаторы 435
 совместимость с полимерами 443
 Пластификация 435 сл.
 межструктурная и межпачечная
 445
 и температура стеклования 435
 и температура текучести 435
 полимеров полимерами 455
 Пластическая деформация 241
 Пластическое разрушение 208
 Пластическое течение 208
 Пластические массы 96, 151
 Плоские структуры 145
 Плотность
 полимеров 99, 123
- Плотность
 упаковки 125, 126, 132, 146 сл.,
 148, 216, 374
 энергии когезии 381
 Плохие растворители 358
 Поворотные изомеры см. Конформа-
 ция молекул
 Податливость 155
 Ползучесть 176
 Полиазины 308
 Полиакриламид 28
 Полиакрилаты 28, 195, 196, 277, 282,
 294
 Полиакриловая кислота 27, 120
 Полиакрилонитрил 28, 61, 88, 89, 115,
 142, 194, 310
 Полиакролеин 27
 Полиаллиловый спирт 27
 Полиалюмосилоксаны 54
 Полиамиды 30, 48, 141, 217—219, 225,
 231
 Полиаминохиноны 308
 Полиангидриды 30
 Полиарилаты 30, 49
 Полиарсенаты 36
 Полиацетали 31
 Полиацетилены 28, 307, 308
 Полибутадиен 26, 69, 140, 150, 194,
 490
 Полибутилен 26
 Поливиниламин 29
 Поливинилацетали 275, 280
 Поливинилацетат 73, 149, 150, 186,
 190, 194, 275, 278, 281, 329, 359,
 362, 442, 490, 496
 Поливинилены 28, 61, 307, 310
 Поливинилиденхлорид 26, 194
 Поливинилкарбазол 29, 277
 Поливиниловый спирт 27, 73, 149, 150,
 194, 280, 362, 367, 490
 Поливинилпирролидон 29
 Поливинилхлорид 18, 26, 194, 212,
 214, 222, 225, 437, 438, 440, 441,
 456, 490, 493, 504
 Полигерманы 33
 Полидигидронафталин 150

- Полидиметилсилоксан 89
Полидисперсность 21
Полиены 18
Полиизобутилен 26, 59, 88, 89, 149, 150, 169, 175, 186, 194, 200, 329, 359, 362, 366, 367, 373, 393, 398, 420, 422, 484, 485, 490, 493
Полиизопрен 26, 59, 89, 142, 150, 194, 493
Поликарбонаты 30
Поликислоты 321
Поликонденсация 48 сл.
Поликремневая кислота 34
Полимераналогичные превращения 73
Полимергомологический ряд 22
Полимеризация 38 сл.
 в растворе 46
 под влиянием инициаторов 40
 способы проведения 46
Полимерная цепь 13
Полимеры 13
 классификация 23
 синтез 38 сл.
 с системой сопряженных связей 269
Полиметакрилаты 28, 195, 196, 278, 282, 294
Полиметакриловая кислота 27, 415
Полиметилакрилат 281
Полиметилвинилкетон 27
Полиметилен 14
Полиметиленфенилены 28
Полиметилметакрилат 14, 149, 150, 194, 213, 214, 222, 275, 280, 285, 294, 361, 362, 436, 437
Полиметилстирол 26, 59
Полимолекулярность 21, 200, 256, 257, 337, 479
Полинитрилы 308
Полиорганометаллсилоксаны 32
Полиоснования 321
Полипептиды 95
Полипропилен 26, 59, 60, 94, 96, 142, 225, 268
Полипропиленоксид 30, 60, 96
Полисиланы 33
Полисилоксаны 32
Полистананоксаны 32
Полистибинаты 36
Полистирол 14, 26, 59, 88, 89, 142, 149, 150, 194, 197, 201, 214, 220, 222, 223, 268, 275, 278, 329, 353, 359, 361, 362, 364, 369, 373, 393, 398, 424, 425, 444, 490, 504
Полисульфиды 31
Политетрафторэтилен 27, 59, 194, 225, 504
Политетрацианэтилен 310
Полититанооксаны 32
Политриазен 310
Политрифторхлорэтилен 27
Полиуретаны 30, 44, 141
Полифенилены 28, 140, 307, 308
Полифенилон 49
Полиформальдегид 30
Полифосфаты 35
Полифосфонитрилхлорид 35
Полифосфорные кислоты 35
Полифталоцианины 309, 310
Полихлоропрен 27, 44, 70, 137, 194, 233, 490, 493
Полихлорпиридин 310
Полициановая кислота 310
Полиэлектролиты 321, 415, 508
Полиэтилен 13, 14, 26, 45, 58, 60, 88, 93, 108, 114, 142, 149, 258, 268, 277, 490, 504
Полиэтиленоксид 60
Полиэтилентерефталат 49, 112, 150
Полиэфиры 27, 30, 32, 48, 140—142
Полосатые структуры 121, 145, 146
Полупроводники 296, 298, 303, 309
Полюс 223
Полярзация 273, 287
Полярная связь 22
Полярность полимеров
 и температура текучести 200
Полярные и неполярные полимеры 323, 453
Поры 499
Постоянная Больцмана 84

- Потенциал
 ионизации 304
 Леонарда — Джонса 401
 Потенциальная энергия 85
 Потенциальный (активизационный)
 барьер 77, 80, 89
 эффективный 224, 225
 Потери высокочастотной (среднечастотной, низкочастотной) релаксации 286
 Правило
 Журкова 448
 объемных концентраций 448
 фаз 325
 Предел
 вынужденной эластичности 212, 213—215
 прочности 221, 243, 245
 совместимости 444, 454
 текучести 427
 Приведенная вязкость 259, 410
 Приведенная скорость сдвига 259
 Приведенные величины 402
 Привитые сополимеры 16, 52
Пригожина теория 399
 Принцип
 соответственных состояний 400, 402
 температурно-временной суперпозиции 173 сл.
 Пробивное напряжение 275
 Пробой диэлектрика 270, 298
 Продольная вязкость 266
 Продольный градиент скорости 266
 Проницаемость полимеров 487 сл., 512
 методы определения 489
 Пространственная изомерия 82
 Пространственные полимеры 14, 15
 Прочность
 волокон 232
 на пробой 275
 полимеров 208, 221, 234, 237
 Псевдометаллическая проводимость 300
Пуазейля уравнение 408
 Пуазы 247
 Пьезо-коэффициент вязкости 269
 Равновесная система 315
 Радиационная полимеризация 40
 Радиационное сшивание 67
 Радикальная полимеризация 39 сл.
 Радиус инерции 88
 Разбавленные растворы 391, 408
 Разветвленные полимеры 14, 50
 Размягчение полимеров 199
 Разрешающая способность микроскопа 117, 118
 Разрешенные зоны 297
 Разрушение полимеров 208, 209, 244, 245
 механизм 227 сл.
 Разрывное напряжение 221
 Расслаивание системы 339, 375, 390, 428, 443, 458
 Растворение полимеров 315, 316 сл., 232, 324, 372
 аморфных 371
 высокоэластических 366
 и гибкость цепи 322
 и молекулярный вес 323, 369
 и температура 325, 375
 природа полимера и растворителя 322
 стеклообразных 368
 термодинамика 386
 Растворение сополимеров 370
 Растворители 358, 359, 421, 424
 Растворы полимеров 314 сл.
 взаимодействие молекул 336 сл.
 идеальные и неидеальные (реальные) 350, 351
 кинетические свойства 331 сл.
 концентрированные 416 сл.
 механические свойства 407 сл.
 разбавленные 408, 412
 термодинамика 345 сл., 366 сл., 404 сл.
 Растворы полимерных электролитов 320
 Растрескивание 227

Растяжение 154, 155, 242, 265
Рауля закон 351
Регулярность цепи 132
Регулярные полимеры 15, 17
Регулярный раствор 381
Регуляторы 42
Резины 214, 222, 235
Резитолы 50, 72
Резиты 50, 72
Резолы 50
Резонансное поглощение 302
Рекомбинация 39, 42
Релаксационные процессы 166, 167 сл.
Релаксационный модуль 169
Релаксационный объем 183
Релаксационный спектр 264
Релаксация 166
 напряжения 169
 структурная 243, 244, 246
Рентгенограммы аморфных полимеров 115
Рентгенография 99
 жидкостей и твердых аморфных веществ 104
 полимеров 106
Реологические свойства полимеров 241
Рефлекс 99
Решеточные модели растворов 382
«Рои» 127
Рост цепи 38, 39, 41 сл.

Самопластификация 451
Сверхпроводники 311
Светорассеяние 473
Свободно сочлененная цепь 83, 290
Свободное вращение 77
Свободный объем 146 сл., 148, 193, 252, 449
Связи
 водородная 83, 85
 ионная 22, 35
 ковалентная 22, 35, 56, 77, 81
 межмолекулярные 16
 металлическая 25
 полярная 22

Связи
 силоксановая 53
 химические 16, 17, 22
Связующее 236
Сдвиг 154, 242, 244, 245, 248
Сегменты 87, 204, 254, 276
Селенсодержащие полимеры 36
Серусодержащие полимеры 31, 33, 36
Сетчатые полимеры 14, 15, 43—45, 49, 50, 54, 62, 72, 202, 237, 317
Сжатие 148, 154, 155, 242, 267
Сжимаемость полимеров 267, 268
«Сиботактические группы» 127
Силикатные стекла 35
Силоксановая связь 53
Сингулярные точки 336
Синдиотактические полимеры 19, 20
Синерезис 428
Синтез полимеров 38 сл.
 привитых и блоксополимеров 52
 с неорганическими цепями 53
Скорость
 деформации 242
 полимеризации 45
 сдвига 245, 248, 259, 262
Слоевые линии 100
Смешанные полимеры см. Сополимеры
Смещение 315, 360
Совместимость полимеров 455, 458, 459
 с пластификаторами 443
Совместная полимеризация 43
Сокатализаторы 43
Сольватация 337, 338
Соответственные состояния 402
Сополимеризация 43
Сополимеры 14, 16
 бутадиена с акрилонитрилом 29, 490
 бутадиена со стиролом 29, 187, 195, 371, 372, 490, 496
 бутадиена с изобутиленом 29
 бутадиена с метилметакрилатом 494

- Сополимеры
 винилхлорида с винилацетатом
 . 30
 винилхлорида с винилиденхлоридом 29
 метилакрилата со стиролом 283, 284
 метилметакрилата с акрилонитрилом 30
 метилметакрилата с метакриловой кислотой 432
 метилметакрилата со стиролом 283, 284, 293
 растворение 370
 α -хлорстирола с изопреном 293
 α -хлорстирола со стиролом 293
 Сопротивление разрыву 221, 233, 440
 Сорбенты
 минеральные 506
 объем пор 502, 504
 органические 507
 удельная поверхность 501, 504
 Сорбционная способность полимеров 495
 Сорбция полимерами паров 494 сл., 498 сл.
 Спиновой магнетизм 301
 Стабилизация полимеров 74
 Старение 75
 Статистические полимеры 15
 Статическая усталость 221
 Стекло 127, 189
 Стеклование 128, 182
 механизм 191
 релаксационный характер 189
 структурное и механическое 189
 Стеклования температура 129, 131, 182, 183, 194, 435, 437, 438, 446
 и молекулярный вес 196, 216
 и размер заместителей 195
 и скорость охлаждения 183—185
 и строение полимеров 193 сл.
 Стеклообразное состояние 131
 Стеклообразные полимеры
 деформационные свойства 209
 растворение 368
 Стеклообразные тела 127
 Степень
 дисперсности 314
 кристалличности 113
 набухания 319, 512
 полимеризации 13
 Стереои́зомерия 82
 Стереорегулярные полимеры 18, 43, 284
 Стереоспецифическая полимеризация 43
 Стокса закон 470, 471
 Строение полимеров 16 сл.
 и диэлектрические потери 281 сл., 284 сл.
 и температура стеклования 193
 Структура
 кристаллов 102, 107
 полимеров 107
 — и фазовые состояния 125 сл.
 — методы исследования 98 сл.
 Структурная ветвь 249
 Структурная модификация 435
 Структурная релаксация 243, 244, 246
 Структурно-чувствительный коэффициент 225
 Структурное стеклование 189 сл.
 Структурный коэффициент 440
 Структурный эффект 405
 Структурообразование, регулирование 238
 Студни 407, 426 сл.
 и электролиты 431
 механические свойства 428 сл.
 Ступенчатая полимеризация 44
 Суспензии 314
 Сферолиты 119, 146, 234
 Сшивание 56, 64, 67, 70
 «Сшивающие агенты» 43
 Сшитые полиэлектролиты 321
 Тангенс угла механических потерь 263
 Тангенс угла диэлектрических потерь 273, 282, 283
 Тангенциальные напряжения 154
 Твердое состояние 125

- Твердость 125
Твердофазная полимеризация
Текстура полимеров 101, 110
 аморфная 113
 кристаллическая 113
Текстурентгенограммы 107
Текущей температура 131, 198, 435, 437, 438
 и молекулярный вес 198 сл., 216
 и полимолекулярность 200
 и полярность полимеров 200
Теллурсодержащие полимеры 36
Телогены 47
Теломеризация 47
Температурно-инвариантная характеристика вязкости 259 сл., 265
Температуры
 замерзания 462
 кристаллизации 128, 134
 перехода 131
 плавления 128, 138
 половиной деформации 188
 смещения, критические 375, 376, 390, 397
 стеклования см. Стеклования температура
 текущей см. Текущей температура
 Флори 392, 393
 хрупкости 213, 215, 216, 440
Теория
 Бикки — Келли 449
 Канига 449
 набухания сетчатых полимеров 395
 пластификации 447 сл.
 полярных состояний 312
 Пригожина 399
 рассеяния света растворами 474
 растворов полимеров 379, 391
 Флори — Хаггинса 382
Тепловой эффект кристаллизации 165
Тепловыделения 251
Теплоемкость 182, 185—187
 и температура 185
 раствора 377
Теплостойкость 58, 151
Теплота
 активации течения раствора 421
 вязкого течения 258
 плавления 142
 разбавления 359, 360, 363
 растворения 359, 360, 363
 смешения 359
Термическая деструкция 56
Термическая полимеризация 39
Термическая электропроводность 298
Термография 137
Термодинамика
 ионного обмена 518
 растворов полимеров 345 сл., 366
Термодинамическая вероятность цепи 87
Термодинамическая гибкость 87
Термодинамическая устойчивость 315
Термодинамический сегмент 374
Термомеханическая кривая 197, 431, 432, 437
 аморфных линейных полимеров 197 сл.
 и гибкость цепи 203, 204
 и степень полимеризации 202
 кристаллических полимеров 201
 полимолекулярных полимеров 200
 сетчатых полимеров 202
Термомеханический метод исследования полимеров 197
Термоокислительная деструкция 56
Термопластичные (термопластики) полимеры 68
Терморезистивные (термоотверждаемые) полимеры 68
Термостойкие полимеры 62
Термостойкость 58, 59, 60
Термоэбонит 69
Термо-э. д. с. 299
Террасы 120
Течение 157, 241
 ньютоновское и неньютоновское 411
 пластическое 208
 установившееся 243—245, 248

- Тиксотропия 250
Трение внутреннее 251
Трехкомпонентные системы 329
Трещины 227, 228
Туннельный механизм 300, 311
Турбидиметрическое титрование 335, 336
- Угол диэлектрических потерь 273
Ударная вязкость 234
Удельная вязкость 410
Удельное электрическое сопротивление 270, 275
Удельная электропроводность 270, 275, 296, 299, 304, 310
Удельный объем 123, 182—185
Удлинение при разрыве 440
Ультразвук 63
Ультрацентрифугирование 335, 470
Упорядоченное состояние полимеров 129 сл.
- Упругие деформации 154 сл.
Упругие жидкости 260, 261
Упругость 154
 кристалла и газа 156
Упруго-вязкие тела 159, 241
- Уравнение
 Бикки — Келли 419
 Больцмана 385
 Больцмана — Френкеля 224
 Вант — Гоффа 356
 Вильямса — Лэндела — Ферри 176, 252
 Винера 483
 Вульфа — Брэгга 99
 Гиббса 380
 Гиббса — Гельмгольца 365
 Гиббса — Дюгема 347
 Дубинина — Радушкевича 502
 Дулиттла 252
 Каргина — Слонимского 199
 Куна 485
 Максвелла 272
 Пуазейля 408
 статистической теории поляризации 288, 291
- Уравнение
 Флори 394
 Флори — Ренера 395
 Фокса — Флори 255
 Фуджита — Кисимото 419
 Штаудингера 465
 Эйнштейна 493
- Уровень Ферри 297
Усадка 236
Условно-мгновенная деформация 244
Условно-упругие деформации 177
Условно-упругий модуль 178
Усталость 221, 222
Установившееся течение 243—245, 248
Устойчивость полимеров к растворителям 342, 343
Утомление 222
- Фаза 126, 315
Фазовое равновесие в растворах полимеров 389
Фазовые переходы 125, 127 сл., 185, 190, 191
Фазовые состояния 125 сл.
Фактор дисимметрии 469
Феноло-формальдегидные олигомеры 50, 204, 431
Ферромагнетизм 300
Фибриллы 121, 145, 146
Физическая деструкция 56
Физические состояния полимера 131, 197
Физическое течение 241, 250
Фика законы 467, 468, 487, 488, 494
Флори уравнение 394
Флори — Ренера уравнение 395
Флюктуационная теория прочности 227 сл.
«Флюктуационные сетки» 339, 424
Фокса — Флори уравнение 255
Форма молекул
 в растворах 462 сл.
 методы определения 481 сл.
Фотолиз 64
Фотоокислительная деструкция 57
Фотопроводимость 298

- Фотохимическая деструкция 56, 64
Фотохимическая полимеризация 40
Фотоэластический эффект 482, 485
Фракционирование полимеров 333 сл.,
391
Фуджита — *Кисимото* уравнение 419
Функциональность мономеров 48, 49
Функциональные группы, реакции 56,
72
- Характеристическая вязкость 411
Характеристическая температура 392,
393
Характеристическое значение асим-
метрии 477
Хелатные полимеры 309
Химическая деструкция 56, 64 сл.
Химические связи 16, 17, 22
Химический потенциал 345, 375
и состав раствора 348
Химическое течение 241
«Холодная вытяжка» 211
«Холодное течение» 210
Хорошие растворители 317, 358
Хрупкая прочность 208, 213, 215,
216
Хрупкое разрушение 208, 216
- Целлюлоза и ее производные 21, 31,
32, 88, 89, 142, 194, 212, 222,
361, 362, 369, 416, 437, 446, 490,
504
Цемент 35
Цеолиты 35
Цепная полимеризация 38 сл.
Цепные молекулы 16
Циклизация 54
Циклы 62
- Частота
деформации 188
сетки 237, 395, 396
- Шейка 112, 211
Шиффовы основания, полимерные 308
Штаудингера уравнение 465
- Эбонит 69
Эбулиоскопия 462
Эйнштейна уравнение 493
Экватор рентгенограммы 101
Экстенсивная термодинамическая
функция 346
Эластики 153
Эластификаторы 435
Эластическое состояние 153
Эластичность
идеального каучука 162
реального каучука 165
Эластомеры 153
Электрическая прочность 270, 275
Электрические свойства
диэлектриков 270 сл.
полимеров 270 сл., 275 сл., 296 сл.,
303
Электродиализ 332
Электролитические проводники 296
Электронная проводимость 298
Электронно-микроскопические методы
117
Электронные проводники 296
Электронный момент 272
Электронный парамагнитный резонанс 301
Электронография 99, 105
Электропроводность 299
механизм 310
Элементоорганические полимеры 24,
25, 32
Эмульгаторы 47
Эмульсионная полимеризация 47
Энергия
когезии 139
связи 23
смещения 405
электромагнитного поля 274
Энергия активации
вязкого течения 253
диффузии 493
диэлектрических потерь 279
молекулярных перегруппировок
210
проводимости 303, 304, 305, 309

Энергия активации
проницаемости 493
термической деструкции 225

Энтропия
«дезориентация» 386
плавления 142
смешения 365, 386
— атермического раствора 382 сл.
— идеальная 380
— комбинаторная и некомбинаториальная 379

Эпоксидные полимеры 30

Эскапон 69

Эффект
динамооптический
исключенного объема 394
каландровый
фотоэластический 482, 485
Холла 299

Эффективная вязкость 248, 256

Эффективный дипольный момент 292

Эффективный потенциальный (активационный) барьер 224, 225

Юнга модуль 155, 157, 165

Ячейка кристалла 99

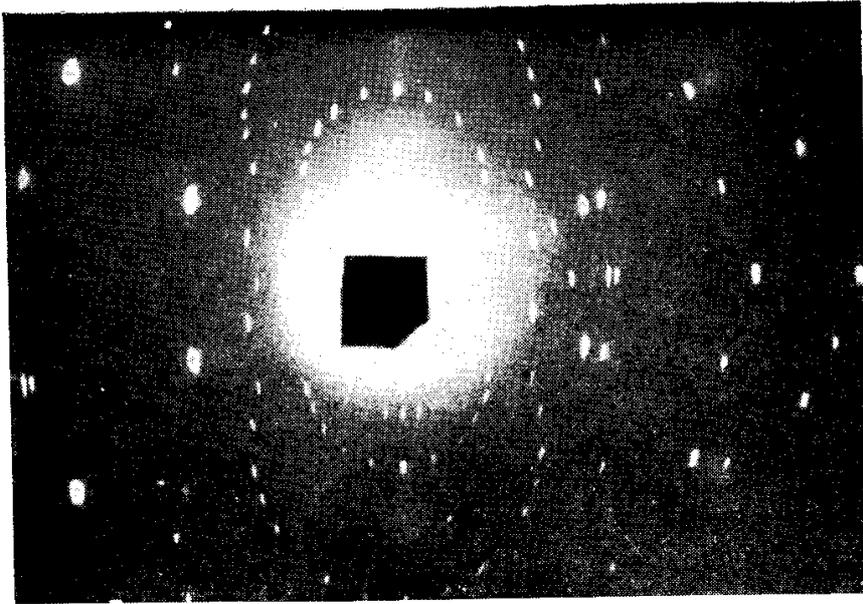


Рис. 22. Лауэграмма монокристалла.

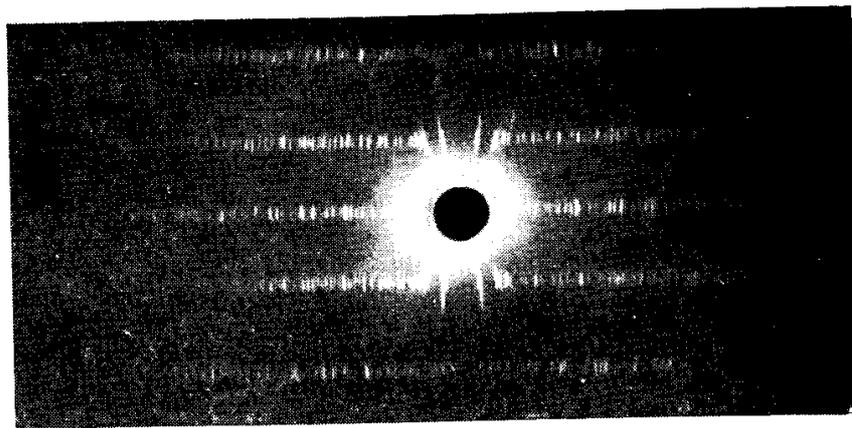


Рис. 23. Рентгенограмма вращения монокристалла, сфотографированная на цилиндрическую пленку.

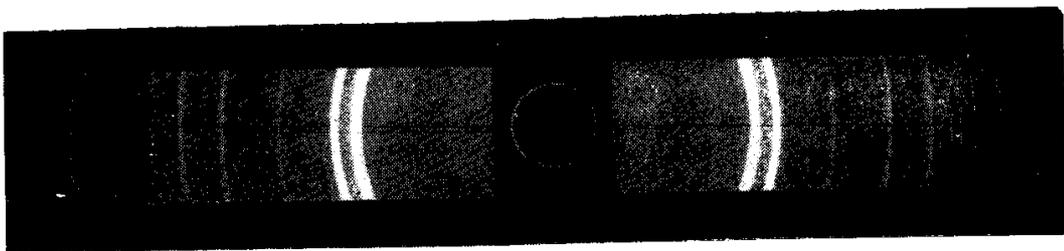


Рис. 25. Дебаеграмма.

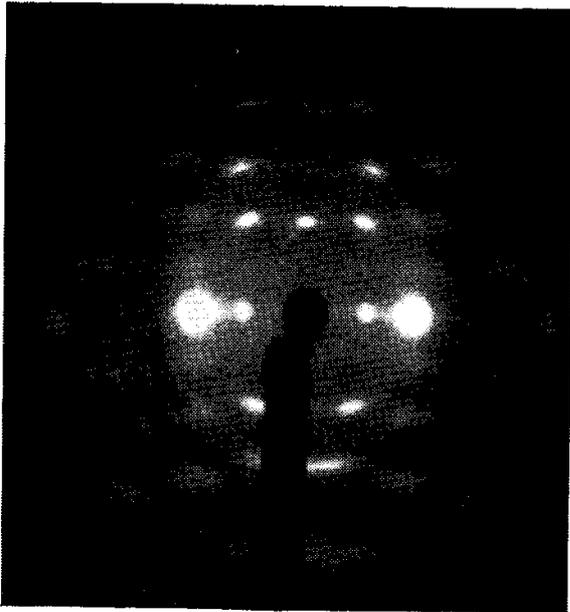


Рис. 26. Текстуррентгенограмма волокна, сфотографированная на плоскую пленку. Угол между падающим пучком лучей и осью волокна равен $81,5^\circ$. Рефлекс на меридиане соответствует $\theta = 8,5^\circ$.

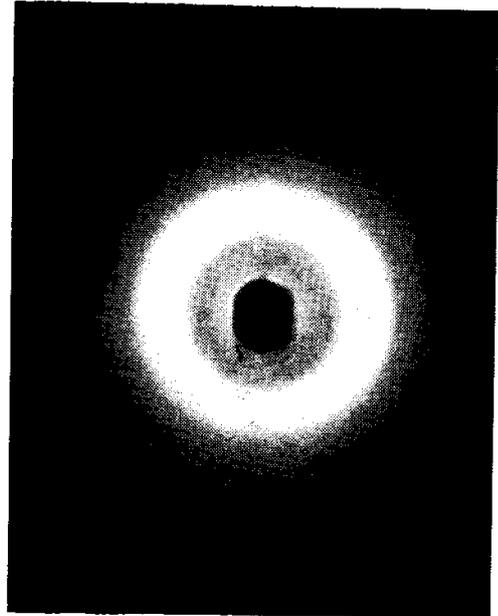


Рис. 28. Рентгенограмма аморфного вещества.

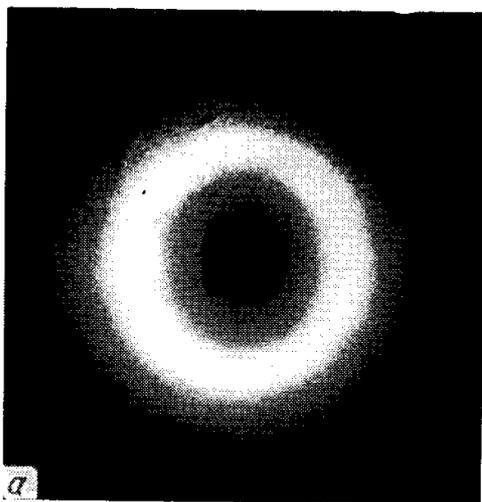


Рис. 33. Рентгенограммы образцов полиизобутилена:
а — нерастянутый; *б* — растянутый.

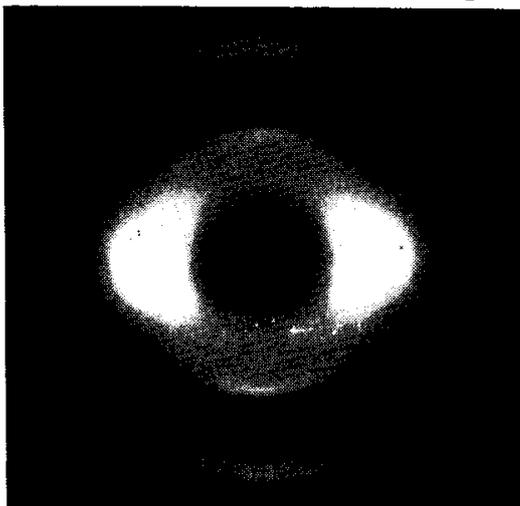


Рис. 34. Аморфная текстура. Рентгенограмма пленки полиэтилентерефталата, растянутой при 60°C .

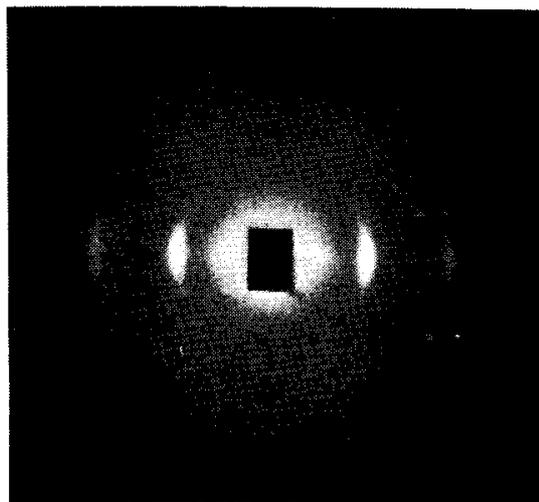


Рис. 36. Рентгенограмма волокна нитрон. Падающий пучок лучей перпендикулярен оси волокна.

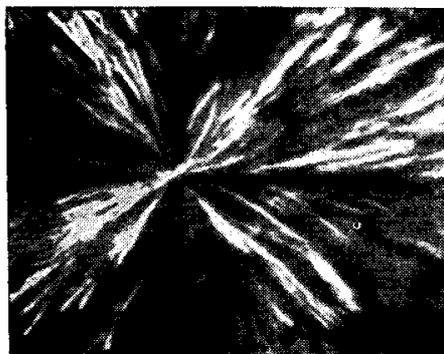


Рис. 37. Сферолиты полиэтилена.

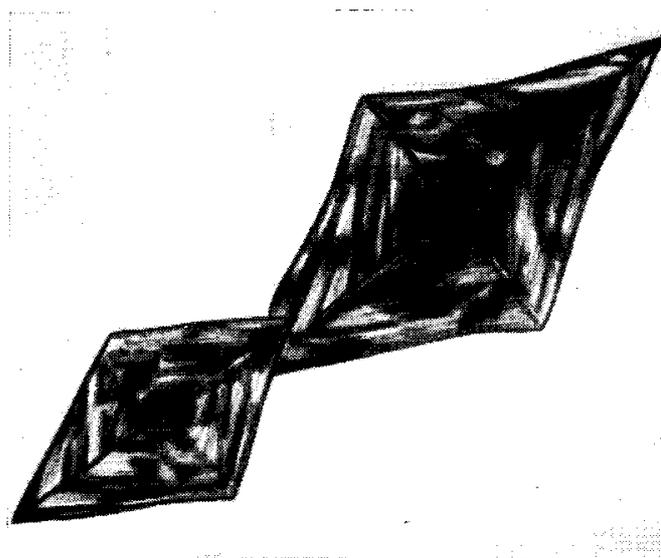


Рис. 38. Пластинчатые кристаллы полиэтилена.

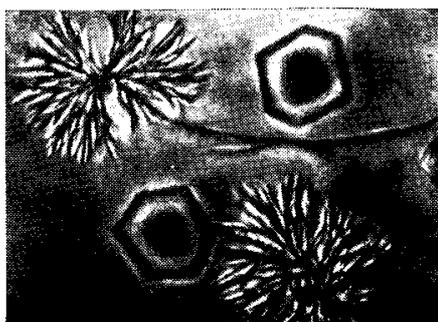


Рис. 39. Единичные кристаллы и сферолиты изотактического полибутилена.

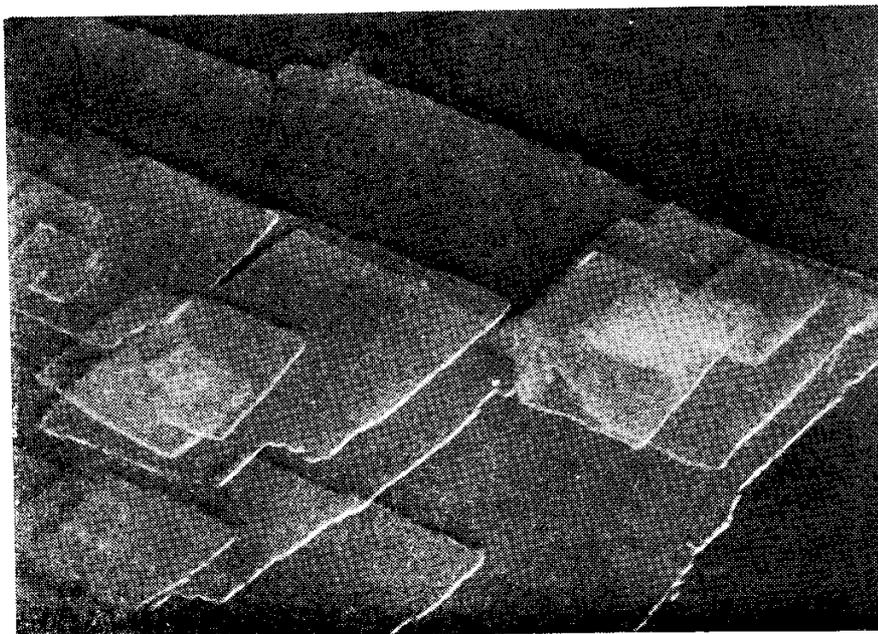


Рис. 41. Наслаивание кристаллов полиэтилена (террасы роста).

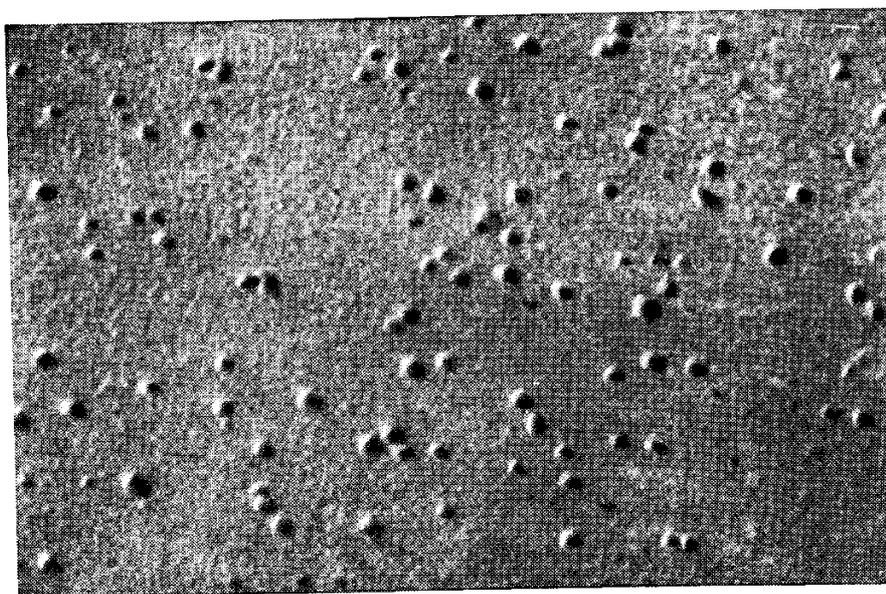


Рис. 42. Глобулы полиакриловой кислоты.

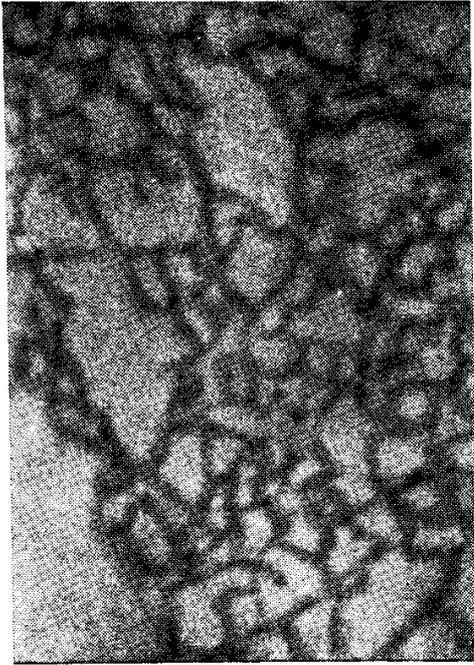


Рис. 43. Фибриллы макромолекул полиакрилата натрия.

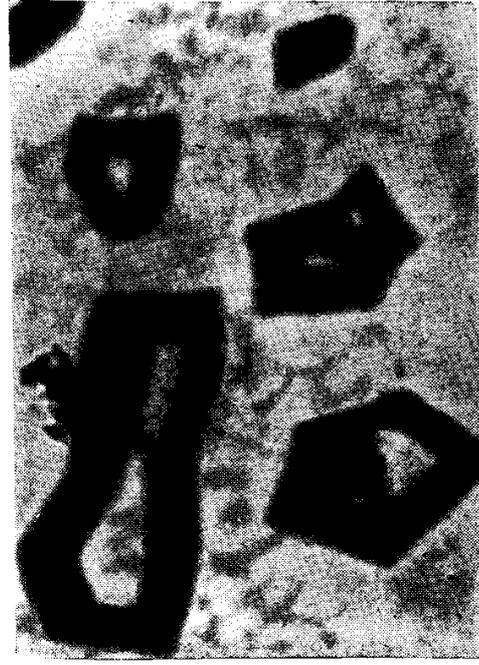


Рис. 44. Пачки полимера мышьяка.



Рис. 45. Кристаллизация в пачках (поликарбонаты).

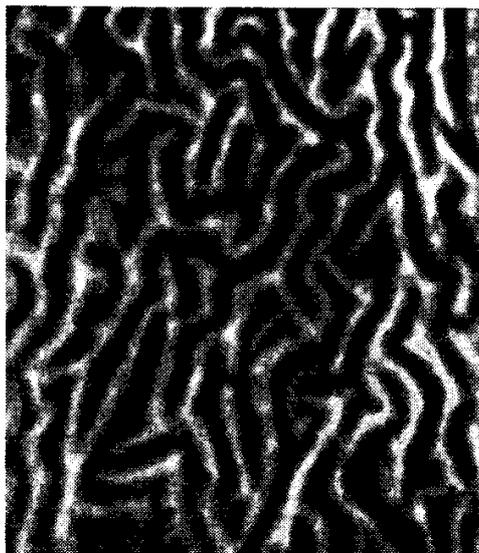


Рис. 46. Полосатые структуры в аморфном бутадиен-стирольном каучуке.



Рис. 47. Переход полосатых структур в кристаллические фибриллы в полихлоропрене.

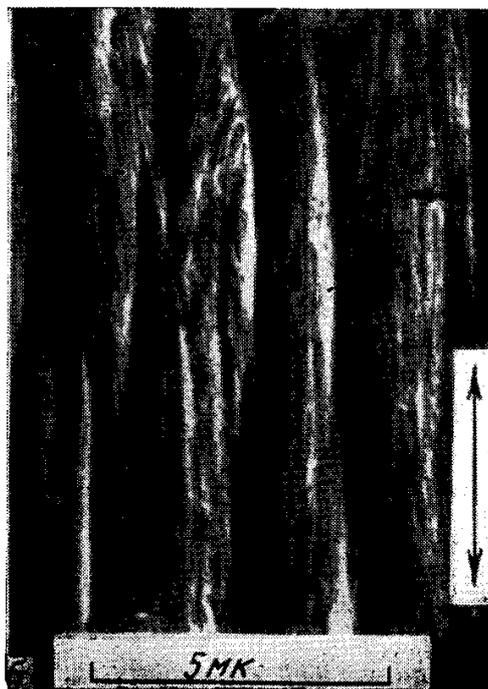


Рис. 104. Влияние ориентации на форму сферолитов:
a — неориентированный образец поликапроамида; *b* — 230%-ное растяжение.

Рис. 105. Сферолитные структуры различного размера в полипропиле.

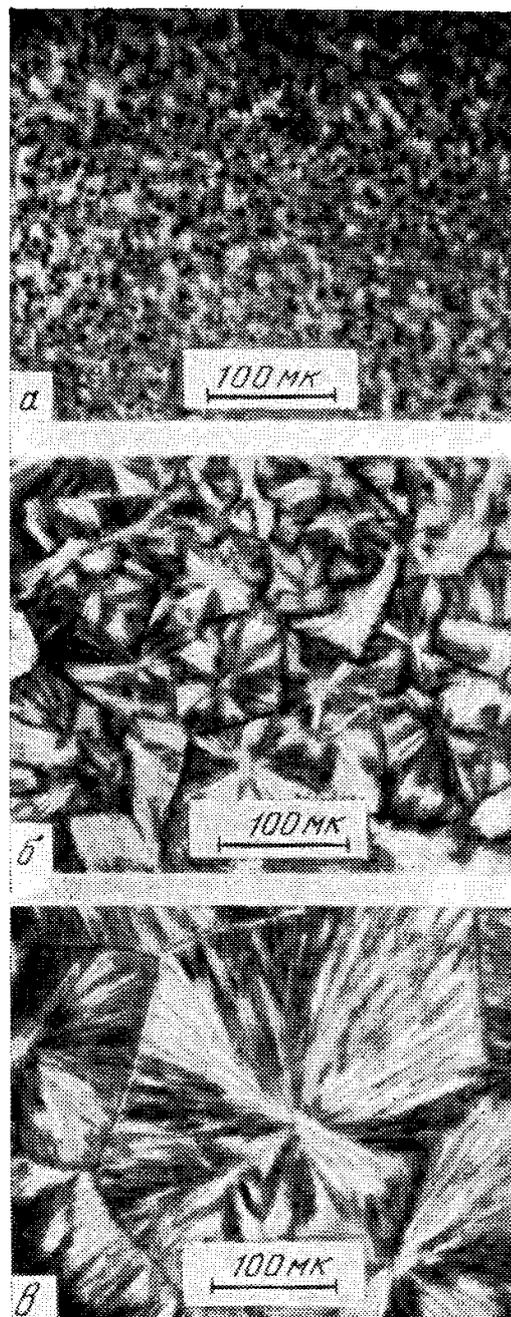


Рис. 111. Искажение цилиндрической формы струи стереорегулярного каучука при высоких напряжениях сдвига.

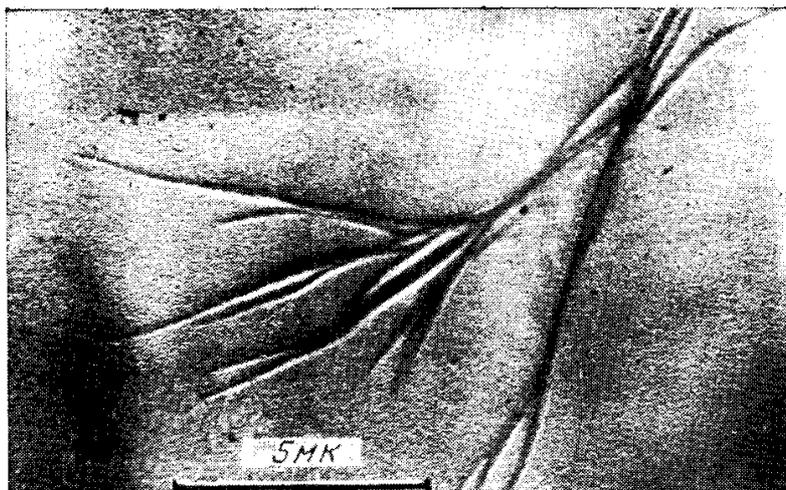


Рис. 144. Электронная микрофотография образца, полученного из 0,2% раствора поли- α -бутилена в пропане.

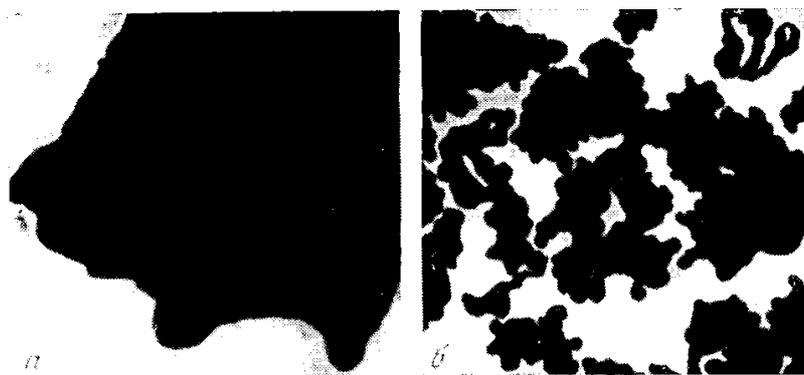


Рис. 242. Структура ионообменных смол⁴:
a — стандартные; *б* — макропористые.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
15	6 снизу	Схема	Сетка
22	21 сверху	μ_{0q}	μ_0
22	24 сверху	10^{-8}	10^{-8} см
84	Уравнение (1)	$U_{op} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr}$	$U_{op} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6}$
142	5 сверху	числом углерода	числом атомов углерода
150	Таблица 7	Ссылка 6	Ссылка 13.
175	Рис. 69	$T - T_c$	$T - T_s$
177	3 и 5 снизу	$\tau\gamma$	γ
177	17 сверху	DCE	DCF
188	7 снизу	(42)	(41)
242	18 снизу	γ	$\dot{\gamma}$
251	11 сверху	$\gamma\sigma_T$	$\dot{\gamma}\sigma_T$
259	5 снизу	T_c	T_c
260	5 снизу	Ссылка 6	Ссылка 15
265	4 снизу	Ссылки 1, 6	Ссылки 1, 16
266	9 сверху	ϵ	$\dot{\epsilon}$
377	9 сверху	$\frac{\partial H^E}{\partial T} < 0$	$\frac{\partial H^E}{\partial T} > 0$
381	Уравнение (II)	$(\delta_1 - \delta_2)$	$(\delta_1 - \delta_2)^2$
392	2 сверху	(47)	(44)
405	7 снизу	ΔN^m	ΔU^m
490	11 сверху и табл. 31	Ссылка 2	Ссылка 3
495	22 сверху	Ссылка 4	Ссылка 5