

ВЛАДИМИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.А.КОЗЛОВ А.Д.МИТРОФАНОВ

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Владимир 2001

УДК 678.0 + 541.6 + 539 (075)
К 59

Рецензенты:

Кафедра технологии и переработки пластмасс Российского
химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева

Доктор химических наук, профессор
Ивановской химико-технологической академии
О. И. Койфман

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Козлов Н.А. Митрофанов А.Д.
К 59 Физика полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир,
2001. 345 с.
ISBN 5-89368-198-3

Изложены современные теории фазовых и физических состояний и структурообразования полимеров и материалов на их основе, механические, электрические, теплофизические и другие свойства. Рассмотрены гибкость цепей, молекулярная масса и молекулярномассовое распределение, релаксация и переходы в полимерах. Дана характеристика высокоэластического, стеклообразного, вязкотекучего и закристаллизованного состояний, надмолекулярных структур в кристаллизующихся, ориентированных и аморфных полимерах. Изложены реологические свойства и поведение расплавов и растворов полимеров, физико-химия взаимодействия полимеров с жидкостями.

Главы 1, 3 - 10, 12, предисловие и предметный указатель подготовлены Н.А.Козловым, главы 2 и 11 - при участии А.Д.Митрофанова.

Учебное пособие рассчитано на студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений. Может быть полезно студентам и аспирантам других специальностей, научным работникам смежных специальностей.

Ил. 93. Табл. 14. Библиогр.: 101 назв.

УДК 678.0 + 541.6 + 539 (075)

ISBN 5-89368-198-3

© Владимирский государственный университет, 2001
© Козлов Н.А., Митрофанов А.Д., 2001

Учебное издание

КОЗЛОВ Николай Андреевич
МИТРОФАНОВ Александр Дмитриевич

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Редактор Е.А.Амирсейидова
Корректоры В.В.Гурова, Ф.А. Голощапова

ЛР N 020275 от 13.11.96. Подписано в печать 05.04.01.
Формат 70x108/16. Бумага для множит.техники. Гарнитура Машинопись.
Печать офсетная. Усл.печ.л. 30,10. Уч.-изд.л. 22,92. Тираж 100 экз.
Заказ 152-2001.

Владимирский государственный университет.
Подразделение оперативной полиграфии
Владимирского государственного университета.
Адрес университета и подразделения оперативной полиграфии:
600000, Владимир, ул. Горького, 87.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
РАЗДЕЛ 1. ОСНОВНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРО- МОЛЕКУЛ	
Глава 1. Гибкость цепей полимера	12
1.1. Конфигурация и конформация молекул химических соединений	12
1.2. Внутреннее вращение в макромолекулах	16
1.3. Гибкость реальных цепей. Сегмент цепи	20
1.4. Равновесная (термодинамическая) и кинетическая гибкость цепей	21
1.5. Характеристика конформаций макромолекул	22
1.6. Факторы, определяющие гибкость цепей	29
1.7. Экспериментальные методы изучения гибкости макромолекул	33
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	<i>36</i>
ЛИТЕРАТУРА	37
Глава 2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение в полимерах	38
2.1. Понятие молекулярной массы и молекулярно-массового распределения	38
2.2. Способы усреднения молекулярной массы полимеров	39
2.3. Молекулярно-массовое распределение в полимерах	41
2.4. Экспериментальные методы изучения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.	46
2.4.1. Определение среднечисловой молекулярной массы методом осмометрии	46
2.4.2. Определение средневесовой (среднемассовой) молекулярной массы методом светорассеяния	47
2.4.3. Определение средневязкостной молекулярной массы по характеристической вязкости растворов	48
2.4.4. Изучение молекулярно-массового распределения фракционированием полимеров	50
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	<i>53</i>
ЛИТЕРАТУРА	54

РАЗДЕЛ 2. ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ, ПЕРЕХОДЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

Глава 3. Физические состояния и переходы в полимерах	55
3.1. Понятие фазовых, агрегатных и физических состояниях в полимерах	55
3.2. Релаксация и релаксационные процессы	59
3.3. Переходы и температурные характеристики полимеров	62
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	65
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	65
Глава 4. Кристаллическое состояние полимеров	66
4.1. Способность полимеров к кристаллизации	67
4.2. Механизм и кинетика кристаллизации	70
4.3. Температура плавления и кристаллизации полимеров	73
4.4. Особенности кристаллического состояния	76
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	78
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	79
Глава 5. Высокоэластическое состояние полимеров	80
5.1. Термодинамическая теория высокоэластичности	80
5.2. Молекулярно-кинетическая теория высокоэластичности	82
5.3. Релаксационная природа высокоэластичности	84
5.4. Принцип температурно-временной суперпозиции и спектр времен релаксации в полимерах	89
5.5. Механические модели линейных полимеров	91
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	96
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	97
Глава 6. Стеклообразное состояние полимеров	98
6.1. Температура стеклования и ее определение	98
6.2. Релаксационный характер процесса стеклования	103
6.3. Различные типы процесса стеклования	106
6.4. Теории структурного стеклования полимеров	107
6.5. Особенности стеклообразного состояния	109
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	111
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	112

Глава 7. Надмолекулярные структуры в полимерах	113
7.1. Надмолекулярные структуры в закристаллизованных полимерах	114
7.1.1. Монокристаллы полимеров - ламели	116
7.1.2. Кристаллизация в специфических условиях (образование кристаллов с вытянутыми цепями).	121
7.1.3. Фибриллярные и глобулярные кристаллы	123
7.1.4. Морфология монокристаллов	124
7.1.5. Сферолиты в полимерах	124
7.2. Надмолекулярные структуры полимеров в ориентированном состоянии	127
7.3. Надмолекулярные структуры в аморфных полимерах	128
7.4. Мезоморфное состояние полимеров	131
7.4.1. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров	132
7.4.2. Термотропные жидкие кристаллы полимеров	135
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	136
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	137
Глава 8. Вязкотекучее состояние полимеров.	138
8.1. Механизм течения полимеров	139
8.2. Температура текучести и ее определение	140
8.3. Особенности вязкотекучего состояния полимеров	141
8.4. Реологические уравнения. Кривые течения полимеров. Аномалия вязкости	142
8.5. Эмпирические реологические уравнения неньютоновских жидкостей - практические методы описания аномалии вязкости	145
8.6. Вязкость полимеров и ее определение	146
8.7. Основные виды аномалии вязкости	149
8.8. Механизм аномалии вязкости	151
8.8.1. Эласто-динамический механизм аномалии вязкости при установившемся течении	152
8.8.2. Структурно-динамический механизм аномалии вязкости	154
8.9. Необычные эффекты при течении полимеров	155
8.9.1. Возникновение нормальных напряжений. Эффект Вассенберга	155
8.9.2. Эластическое восстановление струи (разбухание экструдата, баррус - эффект)	157
8.9.3. Развитие течения и эффект входа	158

8.9.4. Эластическая турбулентность (неустойчивое течение полимеров)	162
8.10. Зависимость вязкости от температуры и других факторов	163
8.10.1. Зависимость вязкости от температуры	163
8.10.2. Зависимость вязкости от давления	168
8.10.3. Зависимость вязкости от молекулярной массы и разветвленности цепей полимера	169
8.10.4. Зависимость вязкости от молекулярно-массового распределения	171
8.10.5. Влияние строения макромолекул на вязкость	173
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	<i>173</i>
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	<i>174</i>
Глава 9. Взаимодействие полимеров с жидкостями	175
9.1. Механизм взаимодействия полимера и жидкости	177
9.2. О свойствах растворов полимеров	178
9.3. Характеристика набухания и пластификации	180
9.4. Факторы, определяющие растворение полимера	183
9.4.1. Природа полимера и растворителя	184
9.4.2. Молекулярная масса полимера	186
9.4.3. Влияние гибкости цепей, плотности упаковки макромолекул и степени кристалличности	187
9.4.4. Влияние неоднородности химического состава и химических сшивок между макромолекулами	188
9.4.5. Влияние температуры	189
9.5. Фазовое равновесие систем полимер – растворитель	189
9.5.1. Типы фазовых диаграмм полимер - растворитель	189
9.5.2. Специфика равновесия в системах полимер - растворитель	192
9.5.3. Причины распада бинарных систем на фазы	195
9.5.4. Сочетание отдельных типов фазовых равновесий	198
9.6. Структура и свойства систем полимер - растворитель	199
9.6.1. Однофазные системы	199
9.6.2. Двухфазные системы	203
9.7. Термодинамика растворов полимеров	204
9.8. Теории растворов полимеров	211
9.8.1. Ранние теории растворов	211
9.8.2. Теория Флори - Хаггинса	213
9.8.3. Принцип соответственных состояний. Теория Пригожина - Паттерсона	219

9.8.4. Новая теория Флори	221
9.9. Теории пластификации полимеров	226
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	228
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	229

РАЗДЕЛ 3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Глава 10. Механические свойства полимеров	230
10.1. Упругие характеристики полимеров	231
10.1.1. Модули упругости	232
10.1.2. Влияние параметров структуры полимера на модули упругости	234
10.2. Ползучесть и релаксация напряжения. Зависимость от структурных и иных параметров	237
10.2.1. Влияние молекулярной массы	238
10.2.2. Влияние поперечного сшивания макромолекул	240
10.2.3. Роль кристалличности	242
10.2.4. Роль ориентации макромолекул	244
10.2.5. Влияние пластификаторов и сополимеризации	245
10.2.6. Влияние температуры и давления	246
10.2.7. Влияние термообработки полимеров	246
10.2.8. Привитые и блок-сополимеры. Полимер - полимерные смеси	248
10.2.9. Наполненные полимерные композиции	249
10.2.10. Зависимость ползучести от напряжения и релаксации напряжения от деформации	250
10.3. Динамические механические свойства	252
10.3.1. Принцип метода изучения свойства	253
10.3.2. Зависимость динамического модуля и механических потерь от структурных параметров полимера	256
10.4. Деформационно-прочностные свойства и разрушение полимеров.	269
10.4.1. Деформационные кривые полимеров	269
10.4.2. Зависимость деформационно-прочностных свойств от структурных и иных факторов	273
10.5. Прочность, долговечность и разрушение полимеров	288
10.5.1. Долговечность полимеров	288
10.5.2. Природа разрывающихся связей при разрушении полимера	292
10.5.3. Механизм разрушения полимеров	293

10.6. Технические свойства полимеров и пластмасс	294
10.6.1. Теплостойкость	295
10.6.2. Ударная прочность и устойчивость к раздиру	296
10.6.3. Твердость	298
10.6.4. Трение	298
10.6.5. Истирание и износ	300
10.6.6. Устойчивость к процарапыванию	302
10.6.7. Усталостная прочность	302
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	303
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	304
Глава 11. Электрические свойства полимеров	306
11.1. Свойства полимерных диэлектриков	306
11.1.1. Поляризация. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери	306
11.1.2. Релаксационный характер дипольной поляризации	309
11.1.3. Механизм диэлектрической релаксации полимеров	311
11.1.4. Влияние химического строения полимера на диэлектрические потери	313
11.2. Электреты и термодеполяризация полимеров	315
11.3. Электрическая проводимость (электропроводность), удельное электрическое сопротивление	316
11.4. Статическая электризация	317
11.5. Прочность на пробой	318
11.6. Дугостойкость и трекингостойкость	319
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	319
<i>ЛИТЕРАТУРА</i>	320
Глава 12. Теплофизические свойства полимеров	321
12.1. Теплофизические характеристики	321
12.1.1. Теплопроводность	322
12.1.2. Теплоемкость	325
12.1.3. Температуропроводность	328
12.2. Тепловое расширение полимеров. Уравнение состояния полимеров	328
<i>Задания и вопросы для самоконтроля</i>	330
<i>ЛИТЕРАТУРА.</i>	331
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	332

ПРЕДИСЛОВИЕ

Полимеры и пластмассы на их основе, производимые в больших объемах и относительно дешевые, сравнялись по их значению с металлами и керамикой. Широкое использование и высокие темпы роста производства полимеров обусловлены в первую очередь разнообразием их механических свойств - от резин до высокопрочных композиционных материалов. Хотя механические свойства полимеров примерно на порядок хуже аналогичных свойств металлов и керамики, но они на столько же легче их, и в расчете на единицу объема свойства сравниваются, что и обуславливает замену традиционных материалов полимерами в различных областях техники. Полимерные композиционные материалы становятся важнейшим типом конструкционных материалов, и полимеры играют важнейшую роль в создании этих материалов.

Физику полимеров в определенном смысле следует рассматривать как один из разделов физики твердого тела, а потому для нее так важна связь между строением и свойствами вещества, его химической и физической структурой, с одной стороны, и механическими, электрическими, теплофизическими и иными свойствами, с другой стороны.

В историческом плане физике полимеров не повезло. Если химия полимеров долго "плелась в хвосте" технологии, то физика исполняла служебную роль при химии для пресловутого "охарактеризовывания" полимеров. Технология опередила химию и физику полимеров на несколько десятилетий. Физика полимеров как специальный раздел молекулярной физики и физики твердого тела стала четко вырисовываться лишь в середине 60-х годов в трудах Т.Хилла и И.Лифшица, получив относительную самостоятельность в работах де Женна, И.Пригожина, В.Бартенева, К.Келлера, В.Цветкова и др. Следует отметить, что основополагающие работы по физике полимеров были впервые выполнены химиками, в числе которых в первую очередь надо назвать П.Флори и М.Волькенштейна. Вот почему труды по физике полимеров, в которых обсуждаются свойства полимерных тел, их статистическая механика, тер-

модинамика и физическая кинетика, так сильно различаются между собой.

В настоящее время нет установившихся представлений о том, каким должно быть содержание учебного курса по физике полимеров для химико-технологических специальностей, в частности, для специалистов по переработке полимерных и конструкционных материалов на их основе. Используемая авторами отечественная и зарубежная литература по физике и физико-химии полимеров наглядно иллюстрирует различные подходы к изложению многообразных и сложных вопросов поведения полимеров.

В связи с этим авторы не считают материал и порядок его изложения, приведенный в настоящем научном труде, исчерпывающим. В основу данного учебного пособия положен курс лекций, читаемый на протяжении 30 лет во Владимирском государственном университете (бывшем Владимирском политехническом институте). Авторы стремились так изложить материал, чтобы читатель, ознакомившись с ним, смог не только разобраться в поведении полимерных материалов, понять их специфику, но и возымел желание поглубже рассмотреть обсуждаемые вопросы, более детально и подробно изложенные в учебной и научной литературе и тех источниках, которые появляются в науке о полимерах.

Вот почему в книге переплетаются различные методологические подходы к изучаемым предметам и явлениям: термодинамический, статистический, молекулярно-структурный, кинетический и др.

Изучение настоящего пособия предполагает определенный уровень подготовки читателя. Изложение материала базируется на хорошем знании учебных дисциплин фундаментального, общехимического и общетеоретического циклов - высшей математики и общей физики, дисциплин химического цикла: неорганической и особенно органической химии, физической химии и химии поверхностных явлений, химии высокомолекулярных соединений и аналитической химии. Предполагается хорошее знакомство читателя со многими физико-химическими методами исследования и анализа химических веществ, с основами классической и технической механики, сопротивления материалов, электротехники в пределах стандартов специальностей химического профиля.

Учебное пособие нацелено на самостоятельную работу студента. Более детальное и подробное знакомство читателя с рассматриваемыми вопросами предусмотрено авторами как самостоятельная работа при подго-

товке ответов на контрольные задания и вопросы с использованием рекомендованного к каждой главе списка литературы.

Параллельно с работой над учебником авторы работают над созданием задачника по физике полимеров в помощь изучающему данный предмет. Для внутривузовского пользования уже подготовлены и изданы "Контрольные задания и вопросы..." по разделу "Свойства полимеров", широко используемые студентами для самостоятельной работы.

Настоящее учебное пособие может оказаться полезным не только студентам, обучающимся по химическим и химико-технологическим специальностям полимерного профиля, но и аспирантам и научным сотрудникам вузов другого направления и научно-исследовательских учреждений, инженерно-техническим работникам отраслей промышленности, производящих или потребляющих полимеры и материалы на их основе.

Авторы с благодарностью примут все советы и пожелания, полагая данный труд далеким от совершенства.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аврами уравнение 72
Агрегатные состояния 55, 56
Адгезия 249,250
Активационный барьер вращения 13
Аморфное гало 115
Аморфные полимеры 57 сл., 128
Анизотропия свойств 244, 264, 284
Анизотропные материалы см.
 Ориентированное состояние полимеров
Аномально-вязкие жидкости 149 сл.
Аномалия вязкости 142, 149
 механизм 151
 - структурно-динамический 154
 - эласто-динамический 152
Антипластификация 182, 284
Антитиксотропные свойства см.
 Жидкости реопектические
Армированные полимеры 249
Аррениуса уравнение, типа 59, 164
Ассоциаты 179, 200
Ассоциаты в растворах полимеров 179
- Барьер внутреннего вращения 15, 16
Бартенева уравнение 108, 292
Барруса эффект 157
Бахромчатые мицеллы 118
Бинарные системы и правило фаз 189
Бинодаль 190, 196, 210, 226
Ближний порядок 56
Блок-сополимеры 248,267, 286
Бюргерса механическая модель 95
- Валентные углы 13, 17, 19
Ван-дер-ваальса силы межмолекулярного взаимодействия 18
Вант-Гоффа уравнение 46
Вассенберга эффект 155 сл.
Вильямса - Лэнделла - Ферри (ВЛФ) уравнение 91
Вероятность цепи термодинамическая 28, 29
Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) 190, 192, 216
- Взаимодействия (вие) ближнего и дальнего порядка 17, 56 сл.
внутримолекулярное 17, 18, 183
в системе полимер - растворитель 35
межмолекулярное 17, 183, 56
Вискозиметрическая постоянная, универсальная 34
Вискозиметрия 48
Вириальные коэффициенты 46, 205
Внутреннее вращение звеньев в макромолекулах 16 сл.
Внутреннее трение 139
Внутренняя энергия 62
Внурнструктурная пластификация 177
Внурнструктурное набухание 177
Водородные связи 184
Волокна из полимеров, формирование 273
Вращение вокруг валентной связи 13
Время релаксации 60,90,93, 256
 влияние температуры 59
 распределение 62
Всестороннее сжатие 232
Вторичные переходы в стеклообразном состоянии 62, 269
Второй вириальный коэффициент 46, 205, 218
Вынужденная эластичность 270, 271
Выносливость полимеров 302
Высокоэластическая деформация кинетика 89
 линейных макромолекул 82
 и молекулярная масса 84
 теории 80, 82
 тепловые эффекты 81
 трехмерных сеток 65
 циклическая 88, 252 сл.
Высокоэластические свойства при течении полимеров 141
Высокоэластический разрыв 293
Высокоэластическое состояние 60 сл.
Вытяжка полимеров, влияние на свойства 118,121,127, 244 264,284
Вязкое течение 138, 140
Вязкое трение 139

- Вязкость 138, 146 сл.
концентрированных растворов 201, 202
разбавленных растворов полимеров 48, 50
влияние качества растворителя 218, 219
механизм аномалии 151
относительная 49
приведенная 48
удельная 48
характеристическая 36, 48
расплавов полимеров 146 сл.
- наибольшая ньютоновская 143
- наименьшая ньютоновская 144
аномалия 143, 146, 151
влияние
- давления 168 сл.
- концентрации 48 сл.
- молекулярной массы 169, 170
- молекулярно-массового распределения 171
- строения цепи полимера 173
- температуры 163 сл.
объемная, при всестороннем сжатии полимера 138
продольная, при растяжении полимера 138
эффективная, или "структурная" 143, 155
- Вязкотекучее состояние 138 сл.
- Вязкоупругие свойства 91, 92
- Гаусса функция (кривая) распределения 28
- Гауссовы клубки 28
- Гели см. студни
- Гель-проникающая хроматография 51
- Гибкость цепей полимера 17, 20
влияние барьера вращения 30
- молекулярной массы 32
- степени сшивки 32
- температуры 32
методы определения 33 сл.
и термодинамика растворения 204
- Гибкоцепные полимеры, растворение 187
- Гистерезис 88
- Глобулы 22, 219
- Глобулярные кристаллы 123
- Градиент скорости 143
- Гриффита гипотеза 293
- Гука закон 232
- модели механические 91 сл.
- Давление набухания 180
- Дальний порядок 56
- Двойное лучепреломление 33
- Дебаеграмма 114
- Дефекты
в кристаллах 73, 77
в аморфных полимерах 293
и концентрация напряжений 294
- Деформационная поляризация 307
- Деформационные свойства
закристаллизованных полимеров 271
полимеров в высокоэластическом состоянии 270
стеклообразных полимеров 270
- Деформация
вынужденно эластическая 270
высокоэластическая 84 сл.
измерение 269
закристаллизованных полимеров 271
остаточная 86, 95
отставание от напряжения 253
растяжения (сжатия) 88, 232
сдвига 232, 254
стеклообразных полимеров 271
- Деформация течения (пластическая), необратимая 84
упругая (обратимая) 84
- Дилатантные жидкости 150
- Диаграммы состояния
бинарных систем 189 сл.
жидкость - жидкость 199
жидкость - кристалл 190, 199
- Дилатансия (дилатантные жидкости) 150
- Дилатометрия 99
- Динамическая вязкость 254
- Динамические механические свойства 252 - 256
- Динамический режим деформирования 254
- Диполи 307

- Дипольная поляризация
релаксационных характер 309
энергия активации 311
- Дипольно-групповые диэлектрические
потери 311
- Дипольно-сегментальные потери 311,
314, 315
- Дипольный момент 307
и диэлектрическая поляризация 306 сл.
макромолекул 307
наведенный (индуцированный) 307
- Диссипация энергии
в диэлектриках 308, 309
механической 255
- Дисперсионная среда 194, 195
- Дисперсная фаза 194, 195
- Дифракция рентгеновских лучей 114, 115
- Дифференциальная кривая молекуляр-
но-массового распределения 42, 43, 44
- Дифференциальная теплота растворения
206
- Дифференциально-термический анализ
(ДТА) 75
- Диэлектрики полимерные
- неполярные 306 сл.
- полярные 306 сл.
- Диэлектрическая поляризация 308 сл.
время релаксации 309
и дипольные моменты 307
энергия активации 311, 313
- Диэлектрическая проницаемость 308,
309, 312
- Диэлектрическая релаксация, механизм
311
- Диэлектрические потери
влияние кристаллизации 315
- пластификаторов 314
- стереорегулярности 315
- сшивания 314
- температуры 309 сл.
- частоты электрического поля 309 сл.
сополимеров 314
и химическое строение полимеров 314
- Долговечность
влияние величины нагрузки 289, 292
- температуры 290, 292
- Домены 129
- Дугостойкость 308
- "Дырочная" теория жидкости 139
- Жесткость цепи, определение 17 сл.
- Жесткоцепные полимеры
влияние факторов 29 сл.
растворение 189
- Жидкое фазовое состояние 87
- Жидкокристаллическое состояние
131 - 136.
- Жидкости
Бингама 149
идеальные и реальные 142, 143
дилатантные 150
неньютоновские 143
ньютоновские 142
псевдопластические 150
реопектические 151
с цепными молекулами 213, 220, 221
тиксотропные 150
термодинамика 204 сл.
- Жидкостное разделение фаз 189 сл., 209,
226
- Журкова уравнение 226
- Закон
Больцмана 82
Вант-Гоффа 48
Куна - Марка - Хаувинка 48
Гаука 93, 232
Ньютона 93, 143
соответственных состояний 219 - 221.
- Занятый (собственный) объем 78
- Зародышеобразователи 72, 283
- Застекловывание (стеклование) 103,
106, 107
- Застудневание 176, 194, 204
- Заторможенное внутреннее вращение
18, 20
- Изомеры вращения (ротационные) 14
- Идеальный раствор 211
- Избыточные термодинамические
функции 210, 225
- Избыточная
энтальпия 210
энтропия 210
- Изгиб 232, 302

- Изменение объема при смешении 208, 224
Износ 300
Изоляторы (диэлектрики) 306
Изомеры поворотные 14
Изотропные материалы 230
Инвариантные методы приведения вязкости 154
Инверсия фаз 195
Индекс течения 145
Интегральная кривая молекулярно-массового распределения 44, 50 - 53.
Интегральная теплота растворения 206
Иониты 306
Ионообменные смолы 306
Истирание 300
- Кажущаяся
 мольная доля компонентов 205
 энергия активации течения 164
Квадрат
 расстояния между концами цепи 22, 33, 35
 радиуса инерции 22 - 29, 33, 35
Квазикристаллическая
 жидкость 211
 раствор 212, 213
 решетка 213
Кельвина - Фоггта механическая модель 94 - 95
Кинетика кристаллизации полимеров 70 - 72.
Кинетическая гибкость цепей 21
Кинетический сегмент 22
Когезия 184
Коллоидные системы 176
Комбинаториальная энтропия 208
Комплексная вязкость 254
Комплексный модуль сдвига 254
Композиционные материалы 249, 267, 286
Константа Хаггинса $\frac{[\eta]}{M}$, $\frac{[\eta]}{M^2}$
Контурная длина цепи 23
Конфигурация молекул 13
Конформация макромолекул 13, 17 - 20.
 равновесная 17, 21, 22 - 29.
 распределение см. Гаусса функция
 характеристика 22 - 29
Концентрация напряжений 281, 293
- Коэффициент
 второй вириальный 46, 205, 217
 вязкости 138
 диэлектрических потерь 308
 изотермической сжимаемости 329
 консистентности 145, 167
 механических потерь 255
 набухания
 - полимера 180
 - клубка макромолекулы 34, 218
Пуассона 232, 272
сжимаемости полимеров 329
термического расширения полимеров 99, 329
трения 299
упаковки молекул 78
- Кривые
 вязкость - температура 163 - 168
 деформация - время 84 - 91, 241, 247
- Кривые
 деформация - напряжение 269 сл.
 - для аморфных полимеров 270, 271
 - для закристаллизованных полимеров 271
 прочность - температура 274
 деформация - температура см. Термо-механические кривые
 ползучести 85, 89, 241, 247
 растяжения-сжатия 88
 свойство - состав 190 сл.
 течения 143, 166, 172
 усталости 303
- Кристаллизация полимеров
 влияние структуры макромолекул 68, 121
 из расплава 68
 из раствора 68
- Кристаллизация полимеров
 и механические свойства 236, 263, 280
 и плотность упаковки макромолекул 69, 78
 и регулярность цепи 68
 зародышеобразование 70
 механизм и кинетика 70 - 72
 образование центров 70
 при растяжении 121 - 123
 регулирование 73
 скорость 72
 способность к кристаллизации 67 - 69
 термодинамика 67, 69, 75

Кристаллиты полимеров 77, 114 сл.
Кристаллические полимеры
 деформационные свойства 236, 242, 263, 276
 плавление 73
 прочность 280
 растворение 187
 структура 114 сл.
 термомеханические кривые 63
Кристаллическое фазовое состояние 66 - 79
Кристалличность полимера 66, 71, 77
Кристаллографическая ячейка 115
Кристаллы полимерные
 глобулярные 123
 дефектные 77
 единичные 115
 "жидкие" 131 сл.
 - лиотропные 132
 - термотропные 135
 ламелярные 115 сл.
 с вытянутыми цепями 121
 пластические 131
 фибрилярные 123
Критическая
 молекулярная масса 170
 температура растворения верхняя 190, 217
 - - нижняя 190, 217
Критическое напряжение 251

Ламели 115 сл.
Ламелярные монокристаллы 117, 119
Ламинарное течение см. Установившееся течение
Линия ликвидуса 190
Лауэграмма 114
Ленты □ см□□. Фибриллы
Линейный коэффициент теплового расширения 329
Лиотропные жидкие кристаллы 132 - 134

Магистральные трещины 294
Макромолекула
 внутреннее вращение 16 сл.
 гибкость 18 сл., 20, 25, 29, 33
 конфигурация 18

Макромолекула
 конформация 19
 механизм гибкости 17
 пространственные формы 22 -29
 потенциальная энергия 14 - 16
 тепловое движение 22
Максвелла механическая модель 92
Массовая доля 205
Межмолекулярная энергия 17,56, 183
Межмолекулярное взаимодействие 17, 56, 184
Межструктурная пластификация 177
Межструктурное набухание 177
Мезоморфное состояние 131 - 136.
Метастабильная фаза 197, 199
Метастабильное состояние 197
Метод(ы)
 вискозиметрии 48
 дилатометрический 99
 динамический механический 253
 дифференциально-термического анализа 75
 диэлектрический 311
 микроскопии 129
 определения
 - молекулярной массы 46, 47, 48
 - молекулярно-массового распределения 50
 - равновесной гибкости цепей 33
 - размеров макромолекул 34
 - температуры
 - - кристаллизации 73 сл.
 - - морозостойкости 276
 - - плавления 73 сл.
 - - стеклования 64, 98 сл.
 - - текучести 64, 140, 141
 - формы макромолекул в растворах 35
 по теплоемкости 325
 светорассеяния 48
 термомеханический исследования полимеров 64
 точек помутнения 194, 203
Механизм
 аномалии вязкости 151 - 155
 разрушения полимеров 293
 течения полимеров 139

- Механическая прочность 270
Зависимость от различных факторов 273 - 278
- Механические испытания полимеров 231
- Механические потери
измерение 253
максимумы 257
тангенс угла 254
- Механические свойства
влияние
- кристалличности 236, 242, 263, 280
- микродефектов 293
- молекулярной массы 235, 238, 260, 279
- молекулярно-массового распределения 235
- морфологии кристаллической фазы 263, 280
- наполнителей 237, 249
- ориентации макромолекул 244, 264, 280
- пластификаторов 236, 245, 266, 289
- поперечных сшивок 235, 240, 262, 280
- различных факторов 236 - 252, , 256 - 268, 273 - 278
связь со структурой 235, 238, 260, 279
смесей полимеров 248, 267, 286
температуры 234, 246, 256, 274
- Механическое стеклование 106
- Микродефекты 77, 293
- Микротрещины 293
- Микрофибриллы в полимерах 121, 123, 127
- Модели
- механические полимеров 91 - 96
- растворов 211, 212
- Модуль
всестороннего сжатия 232
высокоэластичности 83, 235, 239
динамический 254
комплексный 254
релаксации (релаксационный модуль) 93, 239
сдвига 232, 254
упругости (модуль Юнга) 232, 235, 264
- влияние различных факторов 234 - 237.
- измерение 233, 234
- Молекулярная масса 38
критическая 170
методы определения 46
способы усреднения 39
средневязкостная 41
среднемассовая (средневесовая) 40
среднечисловая 39
- Молекулярно-массовое распределение 38, 41 - 46
кривые распределения 42, 44
методы изучения 50 - 53
- Мольная доля 205
- Монокристаллы 116, 121, 123
- Морозостойкость 276
- Морфология кристаллических полимеров 113, 124
- Мутность 194, 203
- Набухание 178 - 180
внутриструктурное 177
и гибкость цепей 187
кинетика 180
межструктурное 177
и молекулярная масса 186
неограниченное 177
в пластификаторах 181
и плотность упаковки цепей 187
и природа полимера и растворителя 184 - 186
равновесное 177
сетчатых полимеров 188
степень 180, 181
и температура 189
и фазовое состояние полимера 188
- Наведенный диполь 307
- Надмолекулярная структура 113 - 131.
- Надрезы 296
- Наибольшая ньютоновская вязкость 144
- Наименьшая ньютоновская вязкость 144
- Наполнители 237, 249
- Наполненные полимеры 249
- Напряжение
механическое 232
пробоя 318
сдвига 232
- Нейтроннография 77
- Нематические жидкие кристаллы 132

- Неньютоновские жидкости 144,149
Необратимые деформации 85
Неполярные полимеры 307
Нижняя критическая температура
растворения 190, 191, 217
Новая теория Флори 221 - 226
Нормальные напряжения 156
Нормирующие параметры 90, 154
Ньютона закон 93, 143
Ньютоновские жидкости
- Обратимая деформация 80
высокоэластическая 80, 85, 88
Обращение фаз 195
Объем
свободный 109, 111
удельный 110
Объемная доля 205
Объемный модуль 232
Овоиды 124
Ориентационная поляризация 307
Ориентация
в закристаллизованных полимерах
122, 127, 284
в шейке 271
диполей в электрическом поле 306, 307
двухосная 285, 286
и кристаллизация 127, 284
и прочность 285
при течении расплава 156, 159
одноосная 244, 264, 284
Ориентированное состояние полимеров
122, 127, 244, 284, 324
Осмометрия 46
Осмотическое давление 46
Остаточная деформация 86, 95
Отжиг 246, 247
Относительная вязкость 49
Относительная деформация 84, 232
Относительное удлинение при разрыве
271
- Паракристаллическое вещество 77
Параметр(ы)
взаимодействия 213
Параметр(ы)
гибкости 26, 27
- Параметр(ы)
контактных взаимодействий 224
приведения 90,154
растворимости 184
Флори - Хаггинса 213
Парциальные термодинамические
функции 205, 206, 207
"Пачки" 129
Переходы в полимерах 62 - 64
Период складывания 119
Персистентная модель цепи 19
Петля гистерезиса 88
Плавление 74
Пластинчатые монокристаллы см. Ламели
Пластификаторы 175
влияние на свойства 236, 245, 266,
283
- температуру стеклования 182, 183
совместимость с полимерами 177, 184
эффективность пластифицирующего
действия 181
Пластификация 175
внутриструктурная 177
и диэлектрические свойства полимера
314
межструктурная 177
теории 226, 227
Пластические деформации 84, 88, 237
Пластическое разрушение 293
Плотность
полимеров 233
упаковки макромолекул 78
энергии когезии 184
Поворотные изомеры 14, 15
Податливость 232
Ползучесть полимеров 84, 237
влияние давления 246
- кристалличности 242
- молекулярной массы 238
- наполнителей 249
- напряжения 250
- ориентации цепей 244
- пластификации 245
- смесей полимеров 248
- сополимеризации 245
- сшивания 240

- Ползучесть полимеров 84, 237
влияние температуры 246
- термообработки 246
методы оценки 237, 238
и механические модели 91 - 96
и принцип суперпозиции 89
- Полидисперсность по молекулярной массе см. Молекулярно-массовое распределение
- Полимер - полимерные смеси 248, 267, 286
- Полимерные диэлектрики 306 - 315
- Полимерные сорбенты см. Иониты
- Полимолекулярность см. Молекулярно-массовое распределение
- Полиморфизм 78
- Полиэлектролиты 306
- Полупроводники 306
- Поляризация
деформационная 307
дипольная (ориентационная) 307
общая 307, 308
- Порядок дальний и ближний 56, 57
- Последствие упругое 94
- Потенциал химический 189, 197, 205, 209, 216, 224, 225
- Потенциальная энергия молекулы 14
- Потенциальный барьер вращения 14, 15, 18
- Правило
мольных концентраций 226
объемных концентраций 226, 227
- Предел
вынужденной эластичности 271
прочности 270, 274
- Приведенная вязкость 48
- Пригожина - Паттерсона теория 219-221
- Принцип соответственных состояний 219, 220
- Принцип суперпозиции 89 - 91
- Продольная вязкость 138
- Проходные макромолекулы 117, 124
- Прочность полимеров 271, 288
влияние кристалличности 280
- молекулярной массы 279
- надмолекулярной структуры 282
- наполнителей 249
- Прочность полимеров 271, 278
- ориентации макромолекул 284
- пластификаторов 283
- температуры 273
- частоты сшивки 280
на удар см. Удельная ударная вязкость
- Процарапывание полимеров 302
- Псевдопластики 150
- Пуассона коэффициент 232, 272
- Пьезометрический коэффициент вязкости 169
- Работа разрушения полимера 296
- Равновесие
в бинарных системах 189, 192, 195, 199
жидкой и кристаллической фаз 191, 198
- Равновесная (ный)
высокоэластическая деформация 80 - 91
гибкость 18, 20, 21
модуль эластичности 83, 232
степень набухания 180
температура плавления 73, 76
- Радиус инерции (радиус вращения) 22, 34
- Раздир 296
- Размеры макромолекул, определение 34
- Размягчение 140
- Разрушающее напряжение 270
- Разрушение
механизм 293
образцов с надрезом 296
- без надреза 296
общие закономерности 292
теории 293, 294
усталостное 302
- Разрыв
вынужденноэластический 293, 294
хрупкий 292
эластический 293
- Разрывное напряжение 270
- Разрывная прочность 270
- Расплавы полимеров см. Вязкотекучее состояние
неустойчивое течение 162
течение установившееся 159

- Расслаивание
 диаграммы фазового равновесия 190, 191, 199
 механизм 196
- Расстекловывание 58, 101, 104, 106, 107
- Распределение по молекулярным массам см. Молекулярно-массовое распределение
- Растворение
 атермическое 211, 213
 влияние гибкости 187
 изменение объема 207, 212, 224
 кристаллических полимеров 188
 самопроизвольное 184
 стеклообразных полимеров 187
 термодинамика 204 - 211
 экзотермическое 206, 207
 эндотермическое 206, 207
- Растворимость 183 - 189
- Растворители
 идеальные 211, 213
 плохие 184, 213
 термодинамическое качество 214
 хорошие 184, 213
 θ (тэта) 27, 217 - 219
- Растворы полимеров
 ассоциация 179, 200
 идеальные 176, 177
 истинные 176, 177, 211
 коллоидные 176
 концентрированные 200, 202
 неидеальные 179
 разбавленные 48, 50
 реологические свойства см. Вязкость
 сольватация 179, 200
 структура см. Теория растворов полимеров
 течение 33, 48
 фазовое равновесие 189 - 199
- Растрескивание 294
- Регулярные растворы 212
- Рекристаллизация 273
- Релаксационная природа высокоэластичности 84 - 91.
- Релаксационные переходы и процессы 59 - 61
 время релаксации 59, 93, 256, 309
 классификация 60, 313
 энергия активации 59, 311
- Релаксационный(ые)
 модуль 63
 процессы 59 - 61
 свойства растворов полимеров 178
- Релаксация
 деформации 85, 95
 напряжения 85, 86, 93
 - влияние различных факторов 237
 объема 110
- Рентгеноструктурный анализ 114
- Реологические свойства
 полимеров 142 - 146
 растворов полимеров 178
- Реология 138, 139
- Реопектические системы 150, 151
- Решетка кристаллическая в полимерах 114, 115, 116
- Решеточные (ая)
 модели растворов 212
 теория Флори - Хаггинса 213
- Роулинсона температура 217
- Светорассеяние 47
- Свободная энергия смешения (растворения) 177, 205
- Свободный объем 105, 111
- Сдвиг 152, 232
- Сдвиг фаз
 между деформацией и механическим напряжением 255
 между силой тока и электрическим напряжением 309
- Сдвиговое деформирование, параметры 255
- Сегмент, определение 20 - 22
 кинетический 23, 102 166
 Куна 23, 25, 35
 термодинамический 166
- Седиментация 51
- "Серебрение" поверхности 294
- Сжатие 232
- Сжимаемость 329
- Складчатая конформация 119
- Скорость
 высокоэластической деформации 93
 кристаллизации 71
 ползучести 237, 238

- Скорость
разрушения 293
роста трещин 293
сдвига 254
течения 143
- Смектические жидкие кристаллы 132
- Смеси полимеров 248, 267, 286
- Собственный объем 105
- Совместимость
компонентов раствора 177
пластификаторов с полимерами 181
полимеров 248, 267, 287
- Сольватация 179
- Состояние
агрегатное 55, 56
аморфное 57
высокоэластическое 80 - 96
вязкотекучее 138 - 174.
жидкокристаллическое 131 - 137
кристаллическое 66 - 78
равновесное 110
стеклообразное 98 - 111
фазовое 56
физическое 57
- Спектр времен релаксации 60
- Средневязкостная молекулярная
масса 41, 48
- Среднеквадратичное расстояние между
концами цепи 22, 34
- Среднемассовая молекулярная
масса 40, 47
- Среднечисловая молекулярная
масса 39, 46
- Старение 294, 302
- Статистика полимерной цепи 22
- Статистический клубок 22
- Статическая усталость 302
- Статическая электризация 317
- Стеклование
механизм 107 - 109
механическое 107
структурное (истинное) 106, 107
температура 98
- Стеклообразное состояние 98 - 111
- Стеклообразные полимеры
деформация 270
особенности состояния 109 - 111
разрушение 292, 293
растворение 183 - 189
- Степенной закон течения 145
- Степень
вытяжки 232
кристалличности 66, 115
- условность понятия для полимера 77
набухания 180
свернутости макромолекул 28
- Строение полимеров
аморфных 128 - 131
кристаллических 114 - 127
ориентированных 127, 128
- Структура
глобулярная 22, 123
кристаллическая 114 - 127
- дефекты 77, 78
надмолекулярная полимеров 113 - 137
ориентированных полимеров 127, 128
спиральная (макромолекул) 12 - 36,
114 - 131
сферолитная 124 - 127
фибрилярная 123, 127
- Структурная (ое)
модификация 237, 249
стеклование 106
- Структурно-чувствительный параметр
289, 290, 291
- Структурообразование
в расплаве 154
в растворе 179, 200
- Студни 176, 194, 204
- Субмикротрещины 293
- Суперпозиция температурно-временная
90, 91
- Сферолиты 124 - 127
- Сшивки в полимерах 235, 240, 262, 280
- Тангенс угла
диэлектрических потерь 309
механических потерь 254
- Твердость 298
- Текущее состояние см. Вязкотекучее
состояние
- Текучесть полимеров
диффузионный механизм 139
"химическая" 140
"холодная" 271, 272
предел 269 - 273

- Температура
кристаллизации 76
перехода кристалл – пластический кристалл 131, 135
плавления 76
пластичности 64
разложения см. Термостойкость
растворения критическая верхняя 190, 191, 216, 217
- - нижняя 190, 191, 217
Роулинсона (θ -температура) 217
стеклования 98
- влияние молекулярной массы 102
- - наполнителей 100
- - пластификаторов 102
- - полярных групп 102
- смесей полимеров 102
- сополимеров 102
текучести 140 сл.
фазового расслоения 189 -199
Флори (θ -температура) 216, 218
хрупкости 276
- Температурно-временная суперпозиция 91
- Температурный интервал вынужденной эластичности 273
- Температуропроводность 328
- Теоретическая прочность 293
- Теория
гибкости цепей 16 сл.
жидкого состояния 139
Канига □□227
Куна - Марка - Гута 16
Куна - Марка - Хаувинка 48
механического разрушения полимеров 293
- Пригожина - Паттерсона 219
прочности хрупкой 293
растворов полимеров 211
Флори новая 221
Флори - Хаггинса 213 - 219.
"фононов" 322
- Тепловое движение 16, 18
- Тепловое расширение 328
- Теплоемкость 325 - 327
- Теплопроводность 322 - 325
- Теплостойкость 235
- Теплофизические свойства полимеров 321 -330
- Теплота
кристаллизации 67, 69
плавления 67
растворения 206
смешения 206, 212
- Термические напряжения 292
- Термический коэффициент давления 329
расширения 321, 329
- Термодинамика
деформации 80
набухания 177, 180
растворения 204
смесей жидкостей с цепными молекулами 204
смешения 204
- Термодинамическая (ий, ое)
гибкость цепей 21
качество растворителя 204
сегмент 20 -22
сродство растворителя к полимеру 184 - 186
устойчивость систем 195 - 197
- Термомеханические кривые
аморфных полимеров 63
кристаллических полимеров 64
пластифицированных полимеров 182, 183
- Термомеханический метод 63
- Термостабильность 64
- Термостойкость 64
- Термотропные жидкие кристаллы 135
- Техническая прочность 293
- Технические свойства пластмасс 294 - 303
- Течение
вязкое 138, 140
диффузионное 139
расплавов полимеров
- необычные эффекты 155 - 163
- закон степенной 145
- механизм 139
- турбулентное 162
- установившееся 159
растворов полимеров 33, 48
скорость 143
"химическое" 140

- Тиксотропия 150
Точка гелеобразования 194, 195
Трансверсальный модуль Юнга см.
Модуль упругости
Трение 298
Трещины 293
Турбидиметрия 51
- Угол сдвига фаз 255, 309
Ударная
вязкость 296
прочность 297
Удельная (ый, ое)
вязкость 48
объем 99, 110
ударная вязкость 296
электрическое сопротивление 316, 317
электропроводность 316, 317
Удлинение
остаточное 86, 95
относительное 86, 95, 271
- при разрыве 271
при пределе текучести 270, 271
Узлы пространственной сетки 235, 240, 262, 280
Ультрацентрифугирование 51
Универсальная температурно-инвариантная кривая 91
Упаковка молекул, плотность 78
Упорядоченное состояние полимеров 57, 121, 127
Упругое (ая, ий)
восстановление 85, 95
гистерезис 88
деформация 80
податливость 232
последствие 95
характеристики 231 сл.
Упругость
запаздывающая 85, 95
модуль см. Модуль упругости
теория 80 - 89
Уравнение
Аррениуса типа 59, 164
Аврами 72
Александрова и Лазуркина 90
Уравнение
Бартенева 108, 292
Бикки и Келли 227
Больцмана 82
Вант-Гоффа 46
Вильямса-Ленделла-Ферри (ВЛФ) 91, 109
Гиббса-Дюгема 206
Журкова 226
Каргина и Малинского 226, 227
Оствальда де Виля 145
Флори 34, 221
Флори - Хаггинса 213
Усталостная прочность 302
Усталостное разрушение 302
Усталость статическая и динамическая 253
Установившееся течение 159
Устойчивость к процарапыванию 302
Утомление полимеров 253
- Фаза
метастабильная 191
неустойчивая (лабильная) 190
устойчивая 190, 191
Фазовое равновесие
полимер-растворитель 189 - 199.
в растворах полимеров 189 - 199
Фазовые переходы 62 - 64.
Фазовые состояния 56, 57
Фактор
диэлектрических потерь 309
механических потерь 254
приведения 90
Фибриллы 123, 127
Фибриллярные кристаллы 123
Физические состояния 56 - 59
Флори
температура 216, 217
уравнение 34, 221
Флори - Хаггинса теория 213 - 219.
Флуктуации 293
"Фононная" теория 322
Форма макромолекул, определение 22 - 29
Фракционирование полимеров 50 - 53.
Функция Гаусса 28

- Характеристическая вязкость 34, 48
Химический потенциал 189, 197, 205, 209, 216, 224, 225
"Химическое" течение 140
Холестерические жидкие кристаллы 132
"Холодное" течение 271
Хроматография гель-проникающая 51
Хрупкая прочность 274
Хрупкое разрушение 293
Хрупкость полимеров 273
- Центрифугирование 51
Циклическая деформация 88, 252
Цепь
 персистентная модель 19
 свободно-сочлененная 17
 с заторможенным внутренним вращением 18, 19
 с фиксированными валентными углами 17
Цис-, транс-изомерия 13
- Частичное плавление 73, 77, 236, 271
Чешуйчатые кристаллы 123
Число
 способов расположения молекул 213, 221
 степеней свободы 220, 221
- "Шейка" 271
Шиш-кебаб 122
- Эдриты 124
Эксплуатационные свойства 294 - 303
Эластическая турбулентность 162
Эластичность
 вынужденная стеклообразных полимеров 270, 271
 - кристаллических полимеров 271, 272
Электреты 315
Электрическая поляризация 306
Электрическая проводимость 316
Электрическая прочность 318
Электрические свойства полимеров 306 - 319
Электронная микроскопия 129
Электропроводность полимеров 316
Электропроводящие полимерные материалы 306
Энергетический барьер вращения 13- 15
Энергия
 внутренняя 62
 испарения 184
 когезии 184
 межмолекулярного взаимодействия 17, 56, 183
 смешения 177
 теплового движения 12, 14
 химических связей 13
Энергия активации
 дипольной поляризации 311
 диэлектрической поляризации 311
 разрушения полимера 291
 разрыва химических связей 290
Энтальпия
 плавления 67, 69
 растворения 206, 207, 211
Энтальпия смешения 206, 212
Энтропия
 активации вязкого течения 165
 при высокоэластической деформации 81, 82
 растворения 206
 смешения
 - идеальная 206, 211
 - комбинаториальная 208, 209
 - некомбинаториальная 208, 209
 - парциальная 207
Эффект Вассенберга 155 - 158
Эффективная вязкость 143
- Юнга модуль 232, 235, 264
- Явления релаксационные 59 сл.

РАЗДЕЛ 1

ОСНОВНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глава 1. ГИБКОСТЬ ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРА

1.1. Конфигурация и конформация молекул химических соединений

Молекула любого вещества имеет вполне определенное расположение атомов в пространстве, или, как принято говорить, имеет химическую структуру, строение, конфигурацию. В основе химического строения насыщенных органических молекул без двойных и тройных связей между атомами углерода лежит ставшее классическим представление о тетраэдрической пространственной структуре, четырехвалентности атома углерода, которая является следствием гибридизации одной $2s$ -орбитали и трех $2p$ -орбиталей. В таких молекулах атомы углерода связаны между собой, с атомами водорода и другими атомами ковалентными σ -связями. Строение электронного облака атома углерода в химических соединениях обуславливает тетраэдрическое расположение соседних атомов. Расстояние между соседними атомами в молекулах, длина химической связи составляет примерно 0,15 нм, а угол между направлениями химических связей, валентный угол - примерно 109° (табл. 1.1).

Атомы и атомные группы в молекулах не фиксированы, а совершают друг относительно друга разнообразные движения, колебания, вращения. В результате этих движений изменяются длины химических связей и величины валентных углов, причем в небольших пределах. Типичные амплитуды тепловых колебаний атомов при обычных температурах имеют величину порядка 3% от длины связи, т.е. приблизительно 0.005 нм. Среднее изменение валентных углов составляет $\pm 3^\circ$. При этом отклонения связей и углов происходят более или менее симметрично относительно средних размеров этих параметров.

Среди разнообразных движений атомов и атомных групп в молекулах принципиально важным для полимеров является вращение одних частей молекулы относительно других вокруг соединяющей их химической связи. Известный химик Вант-Гофф еще в прошлом веке первым указал на возможность вращения групп CH_3 в молекуле этана друг относительно друга, пытаясь объяснить невозможность разделить изомеры этана и его производных, у которых соседние атомы с заместителями соединены одной валентной σ -связью. Он считал вращение групп CH_3 вокруг связи C-C свободным, а взаимный переход изомеров настолько быстрым, что ни о каком разделении изомеров в дихлорэтано, например, не может быть и речи.

Таблица 1.1. Длины связей, валентные углы и потенциальные барьеры внутреннего вращения в молекулах

<i>Химическая связь</i>	<i>Длина связи, нм</i>	<i>Валентный угол в молекулах, градусы</i>	<i>Потенциальный барьер внутреннего вращения, ккал/моль</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	0,153	109,5	2,9
$\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$	0,153	109,5	4,2
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,153	109,5	4,3
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$	0,153	109,5	12,0
$\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_3$	0,194	109,5	1,07
CH_3-OH	0,143	105	1,07
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}$	0,164	109,5 для Si-C 143 для Si-O	0,6
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	0,134	-	39,2

В настоящее время изомеры, переходящие друг в друга только путем вращения атомов и атомных групп вокруг валентной связи, принято называть поворотными изомерами, или конформациями.

В соответствии с принципом свободного вращения в молекуле этана в его 1,2 - производных должно происходить непрерывное внутреннее вращение с возникновением кроме предельных *цис*- и *транс*-форм с углом поворота 180° множества промежуточных конформаций, отличающихся друг от друга углом поворота (рис.1.1). При этом все конформации и углы одинаково вероятны.

Экспериментальные данные для низкомолекулярных соединений показывают, что для связи между тетраэдрическими атомами углерода,

например в этане, минимуму потенциальной энергии отвечает скрещенная конформация. При этом конкретный вид потенциальной энергии определяется взаимодействием атомов или групп атомов у атома углерода (сравни рис. 1.1,а и рис. 1.1,б).

Внутреннее вращение носит характер крутильных колебаний (покачиваний) внутри потенциальных ям около положения минимума.

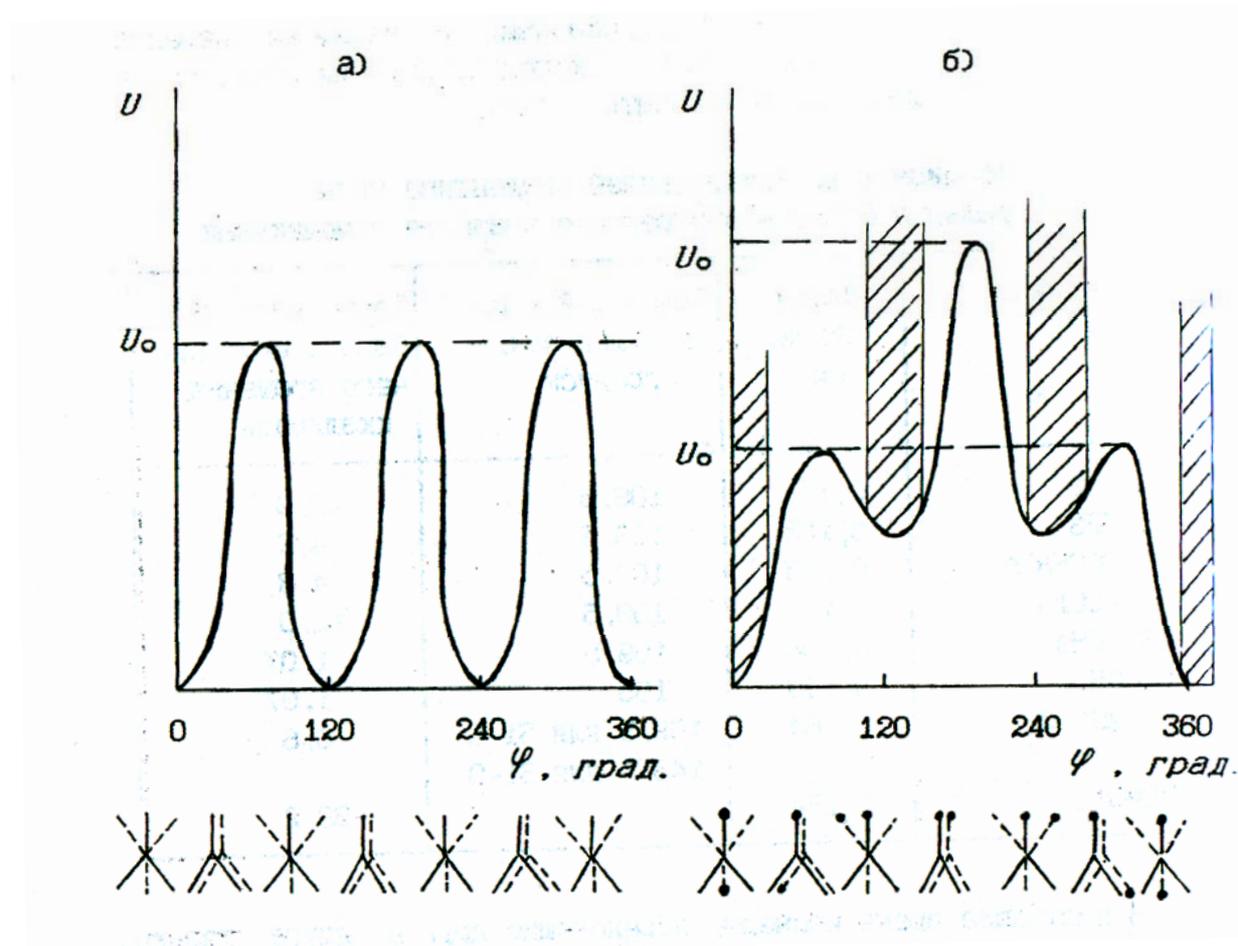


Рис. 1.1. Потенциальная энергия вращения в молекулах этана (а) и 1,2 - замещенных этана (б) как функция угла вращения φ и соответствующие конформации молекул

Примечание: сплошными линиями показаны связи первой группы CH_3 (CH_3Cl), пунктирными - второй. Заштрихованные значения потенциала характеризуют поворотно-изомерные состояния молекул

Для этана высота потенциального барьера U_0 примерно равна 2,7 - 3,0 ккал/моль. При замене атомов водорода у тетраэдрического атома углерода на более массивные полярные атомы или группы CH_3 , Cl , F значение

U_0 увеличивается до 12 ккал/моль (см. табл.1.1). При увеличении расстояния между тетраэдрическими атомами, например, при замене связи C-C на связь Si-C, высота потенциального барьера понижается. Замена четырехвалентного атома углерода на двухвалентный атом кислорода также приводит к уменьшению высоты потенциального барьера. Замена одинарной C-C связи на двойную C=C приводит к возрастанию барьера вращения вокруг двойной связи примерно в 10 раз. Все это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.1.

Если атомы, образующие связь, имеют различные заместители, то потенциальная энергия сложным образом зависит от угла поворота, что наглядно иллюстрируется на рис. 1.1 для такой простой молекулы, как молекула этана. Конформации молекул, соответствующие относительным минимумам потенциальной энергии, характеризуются различными взаимными расположениями валентно не связанных атомов, а следовательно, различным взаимодействием. Например, у 1,2-дихлорэтана минимумам потенциальной энергии соответствуют углы внутреннего вращения 0, +120 и -120 (+240)°. У этой молекулы одна *транс*-конформация ($\varphi = 0$) и две *гаш*-конформации ($\varphi = +120$ и $+240^\circ$). В случае *транс*-конформации атомы хлора удалены друг от друга на максимальное расстояние.

Внутреннее вращение для этих конформаций носит характер крутильных колебаний с перескоком через барьер от одного изомера к другому. Разность минимальных значений потенциальной энергии U_0 не превышает в большинстве случаев 0,5 - 1,5 ккал/моль, частота перескоков через барьер примерно 10^{10} с^{-1} .

Современные методы физико-химического анализа позволяют обнаружить наличие поворотных изомеров, например по интенсивности спектральных линий. Детальный анализ экспериментальных данных о строении молекул показал, что необходимо учитывать взаимодействие не только близко расположенных валентно не связанных атомов и групп, но и более удаленных атомов и групп между собой. Например, конформация молекулы *n*-пентана (5 атомов углерода в цепи) определяется углами поворота вокруг двух центральных связей, между вторым - третьим и третьим - четвертым атомами углерода. Сильно подавляется конформация, в которой сближены концевые CH_3 -группы, причем эти группы сближаются на расстояние, меньшее, чем их ван-дер-ваальсовы радиусы. В молекуле *n*-бутана, имеющего 4 атома углерода, концевые группы CH_3 в *цис*-положении удалены друг от друга на расстояние 0,28 нм, а в *транс*-положении - на 0,38 нм. Внутреннее вращение в молекуле *n*-бутана, а тем более в молекуле *n*-пентана сильно заторможено, и вероятность существования того или иного изомера различна в зависимости от угла поворота.

При наличии нескольких энергетических барьеров вращения возникают относительно устойчивые поворотные изомеры, каждый из которых отвечает своему минимуму потенциальной энергии. Для появления энергетических барьеров обязательно присутствие в молекуле полярных связей типа C-Cl. Тот же эффект вызывают легко поляризуемые связи, группы или атомы, обладающие большим объемом, внутримолекулярные водородные связи, координационные связи и т.д. На высоту потенциального барьера оказывают существенное влияние молекулы растворителя, соседние молекулы, которые взаимодействуют с вращающимися группами, усиливают или ослабляют их взаимное отталкивание или притяжение.

Внутреннее вращение является составной частью общей кинетической энергии молекулы. Следовательно, при нагревании тепло расходуется не только на усиление поступательного и вращательного движения молекулы, но и на усиление внутреннего вращения. При достаточно высоких температурах, когда энергия вращения превышает высоту потенциального барьера, возможна замена заторможенного вращения свободным вращением, т.е. становится возможным полный оборот атомных групп вокруг химической связи. Условия, допускающие полное, свободное вращение, редки. В большинстве случаев наблюдаются вращательные колебания большей или меньшей амплитуды, покачивание около положения равновесия. Это, конечно, не исключает возможности полного оборота при случайном накоплении избыточной энергии в той или иной части молекулы вследствие тепловых флуктуаций.

1.2. Внутреннее вращение в макромолекулах

Представление о внутреннем вращении в макромолекулах полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гутом. Они предположили возможность свободного вращения мономерных звеньев друг относительно друга. Валентные углы в такой цепи считались нефиксированными, расстояния между звеньями - постоянными. Мономерные звенья представлялись в виде точечных масс, т.е. их объемом, строением, возможностью их различной конфигурации и конформации пренебрегали. Такая модельная цепь названа свободно-сочлененной цепью. Звенья такой цепи находятся в непрерывном тепловом движении. Очевидно, что звенья такой цепи могут занимать в пространстве произвольные положения, независимо от положения соседних звеньев. Свободно-сочлененная

цепь, таким образом, является предельно гибкой и может принимать в пространстве любые конформации (рис. 1.2,а).

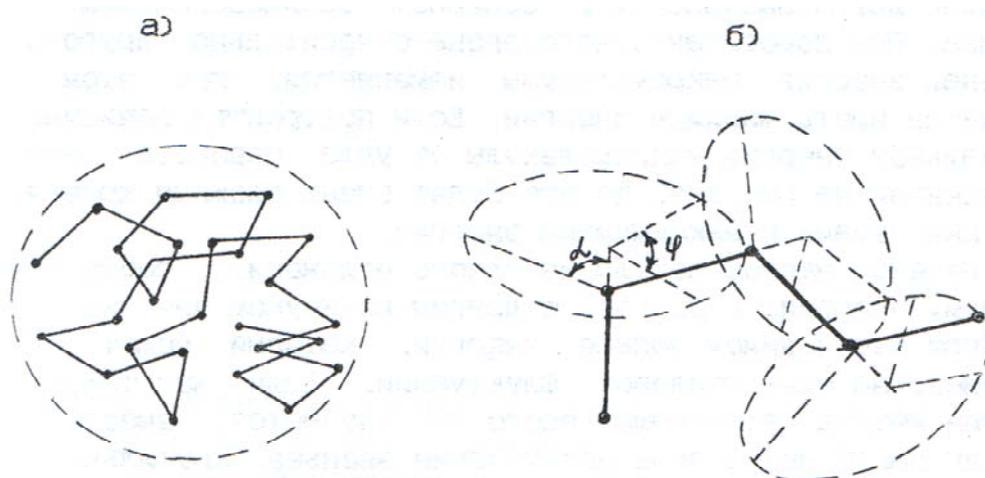


Рис. 1.2. Конформация свободно-сочлененной цепи (а) и цепи с фиксированными валентными углами (б)

В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, изменяющуюся при тепловом движении в малых пределах, так что вращение мономерных звеньев вокруг соединяющей их химической связи должно происходить практически без изменения валентного угла (рис. 1.2,б). Поэтому реальная цепь не является предельно гибкой. Мономерные звенья реальной цепи в пространстве располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена зависит от положения предыдущего. Как впервые показали советские ученые С.Бреслер и Я.Френкель, внутреннее вращение в молекулах полимеров к тому же заторможено. Причиной торможения является взаимодействие химически не связанных между собой атомов и мономерных звеньев как в одной цепи, так и принадлежащих разным цепям.

Взаимодействующие атомы и звенья могут быть расположены в одной цепи недалеко друг от друга (через 2, 3 или 4 мономерных звена, говорят о взаимодействии ближнего порядка, эффекте близкодействия) или же располагаться далеко друг от друга (более 4-х мономерных звеньев), но сблизиться вследствие изгиба макромолекулы, как это отмечалось выше для молекулы *n*-пентана (взаимодействие дальнего порядка, эффект дальнодействия).

Торможение свободного вращения мономерных звеньев друг относительно друга вызывается в основном взаимодействиями ближнего поряд

ка. При поворотах одного звена относительно другого потенциальная энергия макромолекулы изменяется, при этом молекула стремится иметь минимум энергии. Если построить зависимость потенциальной энергии макромолекулы от угла поворота, аналогичную приведенной на рис.1.1, то это будет очень сложная кривая со многими минимумами и максимумами энергии.

Переход макромолекулы из одного положения, соответствующего минимуму энергии, в другое, с другим минимумом энергии, возможен лишь при необходимом запасе энергии, который может появиться, например, за счет тепловой флуктуации. Если же такого запаса энергии нет, а это чаще всего и случается, вместо вращения звеньев наблюдается лишь покачивание звеньев, крутильные колебания их относительно положения с минимумом энергии. Чем интенсивнее эти колебания, тем более гибкой считается макромолекула. Полимеры, у которых наблюдаются достаточно интенсивные крутильные колебания мономерных звеньев, называют гибкоцепными, а полимеры, у которых движения мономерных звеньев затруднены, называют жесткоцепными.

За счет вращения мономерных звеньев в молекуле полимера изменяется конформация цепи, а так как число мономерных звеньев и связей между ними в цепи полимера велико, число возможных конформаций цепи огромно. Из общих соображений ясно, что полностью растянутая цепь представляет лишь одну конформацию, а свернутых конформаций у длинной гибкой цепи может быть очень много.

Гибкость цепной молекулы обычно характеризуют взаимной ориентацией химической связи между мономерными звеньями (рис.1.3). У предельно гибкой свободно-сочлененной цепи ориентации соседних связей, вокруг которых возможно вращение, не зависят друг от друга. Абсолютно жесткая цепь - это цепь, состоящая из связей, вокруг которых невозможно вращение.

Для количественной характеристики взаимной ориентации связей рассматривают косинус угла между i - и j - связями. Для заданной конформации величина косинуса угла имеет вполне определенное значение.

Конформация цепи может быть описана с помощью большого числа модельных представлений. Современные статистические модели цепной молекулы используют весьма сложный математический аппарат. Однако простейшие модели: цепь Куна - свободно-сочлененная цепь, цепь со свободным вращением мономерных звеньев, но с фиксированными валентными углами, цепь с заторможенным вращением мономерных звеньев и другие дают основные качественные и полуколичественные результаты, описывающие реальные свойства цепей. Многочисленные модели

полимерных цепей направлены на решение таких задач, как механизм гибкости цепных молекул, размеры и форма цепи.

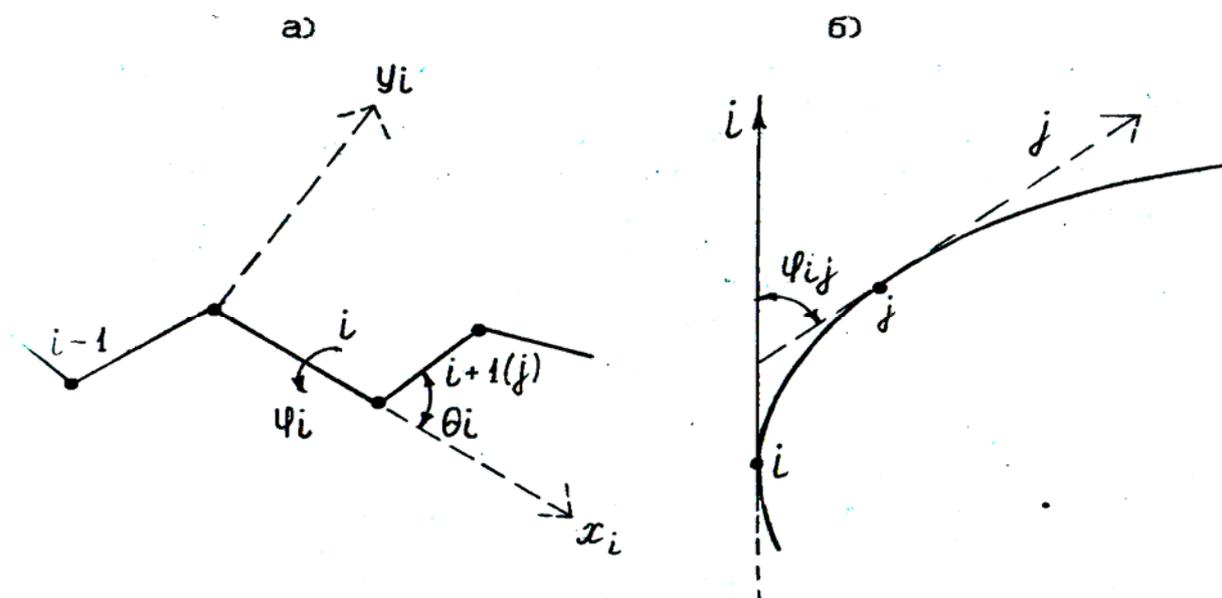


Рис. 1.3. Декартова система координат для последовательных связей цепи (а) и цепь постоянной кривизны - персистентная модель (б) цепной молекулы с углом ϕ между элементами цепи
Ось z перпендикулярна плоскости рисунка

1.3. Гибкость реальных цепей. Сегмент цепи

Несмотря на то что в реальных макромолекулах не существует свободного вращения мономерных звеньев друг относительно друга, а каждое звено совершает по отношению к соседнему звену лишь вращательные движения, покачивания той или иной амплитуды, при достаточной удаленности звеньев друг от друга вполне возможен полный оборот одного из них относительно другого. И в самом деле, если поворот вокруг каждой связи, соединяющей звенья, составляет, например 36° , то третье звено повернется уже на 72° по отношению к первому, четвертое - на 108° , пятое - на 144° и т.д.; у одиннадцатого звена этот угол составит 360° , т.е. полный оборот. Таким образом, в результате сложения вращательных колебаний звеньев цепи достигается "свободное" вращение одиннадцатого звена относительно первого. Если теперь одиннадцатое звено взять за начало отсчета и идти дальше по цепи, то найдем, что двадцать второе

звено будет "свободно" вращаться относительно одиннадцатого, а тем более - относительно первого. Повторяя эту процедуру дальше, увидим, что всю полимерную цепь разбили на отрезки, совершающие "свободное" вращение друг относительно друга.

Длину отрезка цепи, при которой появляется такое "свободное" вращение, принято называть сегментом цепи. Чем меньше амплитуда каждого вращательного колебания мономерного звена, т.е. меньше гибкость цепи, тем длиннее сегмент. Сегменты гибких макромолекул каучуков содержат 5 - 15 мономерных звеньев, у полидиметилсилоксана 5 звеньев, у полиэтилена - 8, у поливинилхлорида - 12, у производных целлюлозы - 20 - 50 звеньев, у поли-*пара*-бензамида - 320. Следовательно, длина сегмента есть мера гибкости цепи. Величина сегмента изменяется в широких пределах и зависит от природы полимера, химического строения цепи, ряда других факторов.

В теоретических расчетах и для объяснения поведения полимера в реальных условиях нередко реальную макромолекулу, состоящую из мономерных звеньев с заторможенным вращением, заменяют гипотетической цепью, состоящей из сегментов, совершающих по отношению друг к другу "свободное" вращение. Размеры сегментов не являются строго определенными, а изменяются в зависимости от ряда причин (см. разд. 1.6). Поэтому размер сегмента следует рассматривать как некую усредненную величину. И никогда не следует забывать об условности понятия сегмента, о том, что реально он не существует.

В некоторых отношениях сегменты ведут себя как независимые отдельные кинетические единицы, отдельные "молекулы". Это придает полимерам своеобразный двойственный характер, проявляющийся во многих их свойствах (механических, электрических, термодинамических и других).

1.4. Равновесная (термодинамическая) и кинетическая гибкость цепей

В физической химии полимеров различают два понятия гибкости цепи - равновесную (термодинамическую) и кинетическую. Часто употребляют термин "жесткость цепи", противоположный понятию гибкости цепи.

Равновесная гибкость характеризует среднюю конформацию макромолекулы, находящуюся в равновесном состоянии в разбавленном растворе. Заключение о такой гибкости цепи делается при изучении размеров и геометрической формы конформаций, которые принимают мак

ромолекулы в разбавленном растворе в θ -растворителе при отсутствии внешних механических, электрических или иных воздействий, т.е. в термодинамически равновесном состоянии. Вот почему равновесную гибкость часто называют термодинамической гибкостью.

Кинетическая гибкость характеризует кинетику перехода макромолекулы из одной конформации в другую. Причиной такого перехода является как тепловое движение, так и воздействие внешних сил - механических, электрических, магнитных или иных.

Вопрос о соотношении термодинамической и кинетической гибкости в науке о полимерах имеет фундаментальное значение. В общем виде этот вопрос не решен до настоящего времени. По-видимому, в большинстве случаев равновесная (термодинамическая) и кинетическая гибкости могут не совпадать, что следует из их трактовки. Поливинилхлорид, полистирол, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат и другие полимеры имеют высокую термодинамическую, но низкую кинетическую гибкость. В то же время можно найти много примеров, когда у полимера обе гибкости либо низкие, либо высокие. Заключение о том, какой гибкостью обладает тот или иной полимер в термодинамическом или кинетическом смысле, можно сделать лишь на основании количественного изучения кинетических и конформационных свойств его макромолекул в разбавленных растворах.

В соответствии с понятиями равновесной (термодинамической) и кинетической гибкостей цепей полимера имеет смысл говорить и о термодинамическом и кинетическом сегментах цепи. Следует всегда помнить, что сегмент - не реальный отрезок цепи, а некоторое фиктивное образование, используемое для модельных представлений о гибкости (жесткости) макромолекул, некая эквивалентная величина, отражающая интенсивность колебательного движения мономерных звеньев, статистическая характеристика реальной цепи.

1.5. Характеристика конформаций макромолекул

Каждая из многочисленных конформаций макромолекулы имеет определенные размеры. Полимерная цепь под влиянием теплового движения непрерывно меняет свою конформацию, и точную форму макромолекулы в каждый данный момент времени определить нельзя. Однако математическими методами статистической физики можно определить статистические характеристики цепи. Независимо от принимаемой для конформационного анализа модели цепи показано, что гибкая полимерная цепь под влиянием теплового движения свертывается, принимает форму клубка.

Этот клубок называют молекулярным статистическим клубком, и его размеры характеризуются в первую очередь двумя величинами: средне-квадратичным расстоянием между концами цепи $(h^2)^{0,5}$ и среднеквадратичным радиусом инерции $(r^2)^{0,5}$ - радиусом этого клубка. Эти две характеристики клубка макромолекулы определяют гидродинамические, реологические и многие другие свойства растворов и расплавов полимеров. К настоящему времени установлено, что макромолекулы имеют форму клубка (глобулы) и в твердых аморфных полимерах в отсутствие растворителей, в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

Теоретический расчет размеров клубков макромолекул впервые был сделан для свободно-сочлененной цепи. Если в такой цепи n мономерных звеньев, представленных точечными массами, а расстояние между звеньями равно l , то средний квадрат расстояния между концами макромолекулы

$$\tilde{h}^2 = nl^2 + 2 \sum_{0 < i < j < n} l^2 \tilde{c}\tilde{o}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij}, \quad (1.1)$$

а средний квадрат радиуса инерции

$$\tilde{r}^2 = (\sum_{0 < i < j < n} \tilde{h}_{ij}^2) / (n + 1)^2, \quad (1.2)$$

где $\tilde{c}\tilde{o}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij}$ - косинус угла между направлениями связей i и j .

Для расчета \tilde{h}^2 и \tilde{r}^2 необходимо в явном виде выразить $\tilde{c}\tilde{o}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij}$. Поскольку в общем виде мономерные звенья i и j не обязательно соседние, а разделены некоторым числом звеньев, равным s и длиной A , причем

$$s = A / l, \quad (1.3)$$

где A - участок цепи от i до j , то в зависимости от принятой модели цепи $\tilde{c}\tilde{o}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij}$ принимает конкретное выражение. Для свободно-сочлененной цепи $\tilde{c}\tilde{o}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij} = 0$, так как корреляция в направлении связей пропадает. Тогда

$$\tilde{h}^2 = NA^2, \quad (1.4)$$

где N - число таких участков в цепи ($N \gg 1$).

Подробный расчет таких цепей был проведен Куном, поэтому величину A называют статистическим сегментом Куна.

Нетрудно видеть, что реальная контурная длина цепи L равна полностью вытянутой гипотетической цепи, т.е.

$$L = NA \quad (1.5)$$

и тогда у этой гипотетической цепи

$$\tilde{h}^2 = LA = NA^2, \quad (1.6)$$

а для свободно-сочлененной цепи

$$\tilde{h}_{cc}^2 = nl^2. \quad (1.7)$$

Из соотношений (1.5) и (1.6) следует, что

$$A = \tilde{h}^2 / L; \quad N = L / A = (L / \tilde{h})^2. \quad (1.8)$$

Для среднего квадрата радиуса инерции из соотношения (1.2) получаем

$$\tilde{r}^2 = \tilde{h}^2 / 6 = LA/6. \quad (1.9)$$

Для цепи со свободным вращением мономерных звеньев вокруг соединяющих их связей и с фиксированными валентными углами (вторая модель полимерной цепи) получено уравнение:

$$\tilde{h}_{св}^2 = nl^2 \frac{1 + \tilde{c}\tilde{\delta}\tilde{s}\tilde{\theta}}{1 - \tilde{c}\tilde{\delta}\tilde{s}\tilde{\theta}}, \quad (1.10)$$

где θ - угол, дополняющий валентный угол до 180° .

Для реальных цепей с $N \gg 1$ и заторможенным внутренним вращением (третья модель полимерной цепи)

$$h_{з.вр}^2 = nl^2 \frac{1 + \tilde{c}\tilde{\delta}\tilde{s}\tilde{\theta}}{1 - \tilde{c}\tilde{\delta}\tilde{s}\tilde{\theta}} \cdot \frac{1 + \tilde{c}\tilde{\delta}\tilde{s}\tilde{\varphi}}{1 - \tilde{c}\tilde{\delta}\tilde{s}\tilde{\varphi}}, \quad (1.11)$$

где φ - угол внутреннего вращения.

Интересно отметить, что предпринимались попытки физически смоделировать поведение полимерной цепи. Так, на Всемирной выставке по химии в Монреале в 1967 г. был представлен любопытный экспонат. Модель полимерной цепи в виде полистирольных шаров, связанных гибкой спиралью (модель макромолекулы Рауза), длиной более 1 метра и числом шаров в несколько сотен помещалась в смесь глицерина с водой, чтобы уравнивать плотности для исключения силы тяжести. Объем жидкости равнялся 1000 литров. Тепловое движение имитировалось созданием турбулентного движения жидкости несколькими лопастными вентиляторами, смонтированными в стенке емкости для жидкости кубической формы. Поведение цепи фиксировалось скоростной кинокамерой. Закручивание предельно вытянутой цепи в компактный клубок происходило за считанные секунды.

Расчеты размеров клубков макромолекул проводились многократно различными исследователями. Например, для молекулы полиэтилена с молекулярной массой 280 тысяч контурная длина L равна 3080 нм, длина ее в форме *транс*-зигзага (с фиксированными валентными углами) составляет 2530 нм, тогда как радиус клубка для свободно-сочлененной цепи равен всего 21,8 нм, для цепи со свободным вращением звеньев и фиксированными валентными углами 30,8 нм, с учетом заторможенности вращения - 49,3 нм.

Для многих полимеров рассчитано среднеквадратичное расстояние между концами цепи с фиксированными валентными углами и свободным вращением звеньев вокруг связей. Найдено, что для карбоцепных полимеров винилового ряда квадрат этой величины (в ангстремах) может быть вычислен по уравнению $h_{св}^2 = 3,08 \cdot P^{0,5}$; для натурального каучука - $4,02 \cdot P^{0,5}$; для гуттаперчи - $5,80 \cdot P^{0,5}$; для целлюлозы - $7,9 \cdot P^{0,5}$; для амилозы - $4,26 \cdot P^{0,5}$; для полипептидов - $3,83 \cdot P^{0,5}$ (P - степень полимеризации).

Величина сегмента Куна известна для многих полимеров, для некоторых полимеров она приведена в табл. 1.2.

Чтобы макромолекула была гибкой, необходимо, чтобы число мономерных звеньев в цепи, состоящей из статистических сегментов, было достаточным для независимой ориентации их друг от друга. Число сегментов N в длинной цепи поэтому не должно быть мало. Цепь принято считать гибкой, если $N > 20$, в этом случае в растворе образуется молекулярный статистический клубок. Если же $4 < N < 20$, то это клубок, образованный цепью конечной длины. Для $1 < N < 4$ имеем персистентную цепь, а при $N < 1$ - стержневидную цепь.

Характеристика конформации макромолекулы только по величине сегмента Куна A не является достаточно полной. При одном и том же

значении A среднее число мономерных звеньев s в сегменте различных макромолекул может быть существенно разным. Во многом это определяется длиной мономерного звена линейной макромолекулы и наличием в ней циклических группировок и кратных связей. Поэтому конформационные свойства макромолекул следует характеризовать не только величинами A и s , но и другими параметрами.

Таблица 1.2. Характеристика гибкости полимерных цепей

<i>Полимер</i>	<i>Сегмент Куна, нм</i>	<i>Число мономерных звеньев в сегменте</i>	<i>Параметр статистической жесткости цепи, C_{∞}</i>
Полидиметилсилоксан	1,5	4,9	1,5
Полиэтилен	2,08	8,3	2,3 – 2,4
Полипропилен	2,17	8,6	2,4
Полиизобутилен	1,8	7,3	2,2
Полистирол	2,00	7,9	2,1 – 2,4
Поливинилацетат	1,74	6,9	2,1 – 2,3
Полиметилметакрилат	1,51	6,0	1,8 – 2,2
Поливинилхлорид	2,96	11,7	2,8
Полиакрилонитрил	3,17	12,6	2,6 – 3,2
Поливиниловый спирт	1,7	-	2,0
Полиоксиэтилен	1,5	5,0	1,6
Найлон-66	1,66	6,6	2,1
Сложные полиэфиры	-	-	1,3 – 1,8
Целлюлоза	12 – 14	-	-
Производные целлюлозы	10 – 25	20 – 50	4,0 – 4,5
Полиалкилизотиоцианаты	-	100	-
Поли- <i>пара</i> -бензамид	-	210	-
Биополимеры	-	240	-

Для характеристики гибкости цепи имеет смысл рассматривать отношение экспериментально измеренных размеров цепи h^2 и ее молекулярной массы M , т.е. отношение h^2/M . Эту величину называют приведенным квадратом расстояния между концами цепи, она позволяет сопоставлять гибкость цепей с разной молекулярной массой.

В качестве параметра, характеризующего гибкость макромолекулы, удобно использовать отношение размеров реальной цепи $\tilde{h}_{\text{реал}}^2$ и свободно-сочлененной цепи $\tilde{h}_{\text{св}}^2$:

$$C_n = \tilde{h}_{\text{реал}}^2 / \tilde{h}_{\text{св}}^2 . \quad (1.12)$$

Величину C_n называют характеристическим отношением или параметром статистической жесткости (гибкости) полимерной цепи. Для бесконечно длинной цепи эту величину обозначают C_∞ . Параметр жесткости цепи позволяет сопоставить гибкость цепей не только разной молекулярной массы, но и разного химического строения.

Величина C_∞ связана с \tilde{h}^2/M и длиной сегмента Куна A следующими соотношениями:

$$C_\infty = (\tilde{h}^2/M)(M_1/l) = (A/l)(L/nl) ; \quad (1.13)$$

$$C_\infty = (A/l) \tilde{c}\tilde{d}\tilde{s}(\theta/2) \quad (1.14)$$

В табл. 1.2 приведены значения C_∞ для некоторых полимеров.

Еще одной характеристикой гибкости цепи может служить величина σ - отношение экспериментально определенных размеров $(\tilde{h}^2)^{0,5}_{\text{эксп}}$ к рассчитанным размерам цепи со свободным вращением звеньев и фиксированными валентными углами $(\tilde{h}^2)^{0,5}_{\text{св}}$:

$$\sigma = (\tilde{h}^2)^{0,5}_{\text{эксп}} / (\tilde{h}^2)^{0,5}_{\text{св}} = ((1 + \tilde{c}\tilde{d}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij}) / (1 - \tilde{c}\tilde{d}\tilde{s}\tilde{\varphi}_{ij}))^{0,5}. \quad (1.15)$$

Величину σ называют параметром заторможенности внутреннего вращения вокруг единичной связи, так как она зависит от угла вращения φ_{ij} . Чем больше заторможено внутреннее вращение мономерных звеньев, т.е. меньше угол вращения φ , тем больше $\tilde{c}\tilde{d}\tilde{s}\tilde{\varphi}$, а следовательно, и σ . Параметром σ пользуются при сравнении гибкости однотипно построенных цепей с различными функциональными группами.

Таким образом, гибкость полимерных цепей характеризуется тремя параметрами: сегментом Куна A , характеристическим отношением C_n (C_∞) или связанной с ним величиной \tilde{h}^2/M и параметром σ . Все они друг друга не исключают, а дополняют, зависят от химического строения макромолекулы. В табл.1.2 эти параметры приведены для некоторых полимеров. Сопоставляя их, можно заметить, что менее всего характеризует гибкость \tilde{h} , лучше C_∞ и более всего A . Например, для полиэтилена, полиизобутилена и этилцеллюлозы величина C_∞ равна соответственно 2,3;

2,2 и 4,0, тогда как значения сегмента Куна A составляют 2,08; 1,83 и 20 нм, так что разница здесь очевидна.

Наиболее полно и точно размеры реальных клубков макромолекул характеризуют конформационные параметры, установленные в отсутствии эффектов дальнего действия, в невозмущенном состоянии. Это достигается изучением гибкости цепей в θ -растворителях и при θ -температуре. Вот почему необходимо уметь находить идеальные θ -условия для каждого исследуемого полимера. Известны различные методики нахождения θ -условий, они описаны в специальной литературе. Однако практически все независимые методы нахождения θ -условий трудоемки, требуют сложной и подчас громоздкой и дорогой аппаратуры. Поэтому часто эти методики по той или иной причине не удается применять для выбора θ -условий.

Достаточно надежные и достоверные результаты для экспериментальной оценки невозмущенных размеров макромолекул дают экстраполяционные методы, позволяющие графическим построением исключать эффекты дальнего действия (см. разд. 1.7).

Для получения какой-либо характеристики макромолекул проводят усреднение по полному набору конформаций цепей. Конформацию цепи характеризуют среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\bar{h}^2)^{0.5}$, которую для упрощения записи обозначим просто h . Функцию распределения W_h выбирают так, что произведение $W_h dx dy dz$ дает вероятность нахождения одного конца макромолекулы на расстоянии h от другого конца молекулы в элементе объема $dx dy dz$. Эта вероятность определяется как среднее по времени значение h у одной макромолекулы или как среднее по ансамблю тождественных молекул, она численно равна числу конформаций, которые может принимать цепь между h и $(h + dh)$.

Вычисление W_h очень сложно, и задача решена только для свободно-сочлененных цепей и цепей, состоящих из сегментов Куна. Показано, что

$$W_h = \left(\frac{3}{2\pi NA^2}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \exp\left(-\frac{3h^2}{2NA^2}\right) h^2. \quad (1.16)$$

Это функция распределения Гаусса. Клубки макромолекул, подчиняющиеся распределению Гаусса, называют "гауссовыми клубками".

Графически уравнение (1.16) приведено на рис. 1.4. Из рисунка видно, что предельно свернутое ($h = 0$) и предельно вытянутое состояния (h равно контурной длине цепи) маловероятны. Макромолекула большую часть

времени находится в свернутом в клубок состоянии, расстояние между концами ее соответствует максимуму на кривой распределения.

Наивероятнейшее расстояние между концами цепи может быть рассчитано по условию максимума $dW_h/dh = 0$ и составляет $2NA^{2/3}$.

Соотношение (1.8), связывающее контурную длину L макромолекулы и среднее квадратичное расстояние между ее концами цепи, можно записать в виде

$$L/(\bar{h}^2)^{0,5} = N^{0,5}, \quad (1.17)$$

где N - число сегментов цепи. Из этого уравнения следует, что чем длиннее цепь (больше N), тем более свернутой она оказывается. Конечно, с ростом N , т.е. с ростом молекулярной массы полимера, размеры клубков макромолекул больше, но они компактнее, плотнее упакованы, т.е. в единице объема клубка длинных цепей находится больше сегментов (мономерных звеньев), чем у коротких цепей.

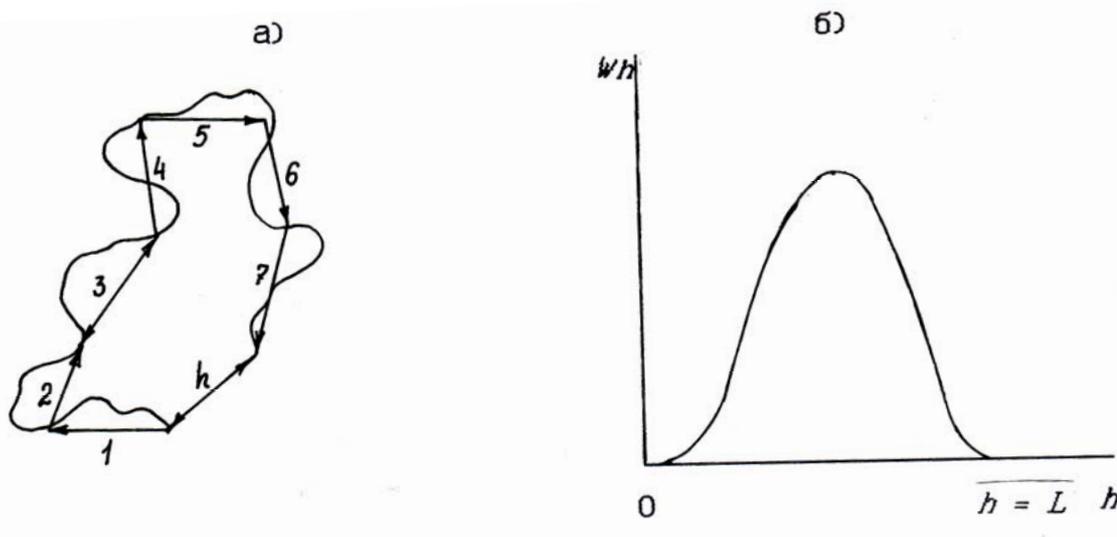


Рис. 1.4. Модель гауссовой цепи, состоящей из сегментов (а), и гауссова функция распределения $W_h(h)$ (б)

1.6. Факторы, определяющие гибкость цепей

Анализ данных по гибкости цепей полимеров, приведенных в табл. 1.2, показывает, что гибкость цепей (как равновесная, термодинамическая, так и кинетическая) зависит от химического строения основной цепи, от природы и размера заместителей, количества этих заместителей и их

расположения в мономерном звене, их полярности, способности образовывать водородные и иные связи различной природы, определяющие во многом энергию межмолекулярного взаимодействия, плотность энергии когезии. Все перечисленные факторы так или иначе определяют потенциальный барьер внутреннего вращения мономерных звеньев вокруг соединяющей эти звенья химической связи (см. табл. 1.1) и потому барьер вращения можно считать основным фактором, определяющим гибкость полимерной цепи. Выделяют и другие факторы, влияющие на гибкость: температура полимера, его молекулярная масса, степень сшивки цепей друг с другом, присутствие других по природе веществ, например, растворителей, влаги, примесей.

Целесообразно найти такую характеристику полимера, которая бы в значительной мере определялась гибкостью цепей, была доступной для наблюдения и понятной любому человеку. Ближе всего этой цели соответствует температура стеклования полимера T_c - одна из основных температурных характеристик полимера. Подробно о T_c мы будем говорить в гл.6, там же будут приведены температуры стеклования многих полимеров. Надежно установлено, что чем выше гибкость цепей полимера, тем ниже его температура стеклования, особенно в рядах полимеров однотипной химической структуры.

Рассмотрим теперь более подробно факторы, определяющие гибкость полимерных цепей в сопоставлении с их температурами стеклования.

Потенциальный барьер внутреннего вращения. Меньше всего потенциальный барьер вращения у гетероцепных полимеров симметричного строения (см. табл. 1.1), в частности у полидиметилсилоксана. Поэтому у этого полимера самая высокая гибкость цепей, небольшой сегмент Куна, в сегменте всего несколько мономерных звеньев (см. табл. 1.2). Его температура стеклования составляет -100°C . Небольшой барьер вращения и около связей C-O, Si-C, C-C, однако здесь следует иметь в виду, как дальше расположены эти связи по цепи полимера, а потому, каков вклад во внутреннее вращение эффектов близкого действия и дальнего действия и вообще - межцепного взаимодействия. Поэтому, констатируя факт низкого барьера вращения этих полимеров, подробнее остановимся на влиянии строения цепей на гибкость.

Вслед за полисилоксанами по гибкости цепей следует поставить карбоцепные полимеры винилового ряда. Наибольшей гибкостью среди них обладает полиэтилен, имеющий линейное строение цепи без боковых заместителей. У него одна из самых низких температур стеклования (-120°C).

Введение бокового неполярного или слабо полярного заместителя заметно увеличивает барьер внутреннего вращения, уменьшает гибкость цепи, повышает температуру стеклования полимера. Так, если у полиэтилена $T_c = -120$ °С, то у полипропилена она составляет всего -10 °С, у полистирола уже $+100$ °С, а у поли-2,6-дихлорстирола $+167$ °С. Следовательно, чем больше объем бокового заместителя, тем меньше гибкость цепей полимера. Но все же не размеры бокового заместителя, а скорее их компактность, жесткость сильнее влияют на гибкость макромолекул. Это следует из сравнения температур стеклования (в °С) в гомологическом ряду полиалкилметакрилатов (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Температура стеклования полимеров гомологическом ряду полиалкилметакрилатов

<i>Полимер</i>	<i>T_c, °С</i>
Полиметилметакрилат	+105
Полиэтилметакрилат	+ 65
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	+ 35
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	+ 21
Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	- 5
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	- 20
Поли- <i>n</i> -додецилметакрилат	- 65

Из приведенных в табл.1.3 данных видно, что с увеличением бокового заместителя от CH_3 до $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ в гомологическом ряду полиалиалкилметакрилатов температура стеклования уменьшается, повышается гибкость цепей. Не исключено, конечно, что в этом примере T_c определяется не столько гибкостью основной цепи, сколько другими факторами, например ослаблением межцепного взаимодействия.

Если в мономерном звене полимера у одного атома углерода два заместителя, то, по-видимому, их влияние на барьер внутреннего вращения частично компенсируется. Полимеры с двумя боковыми заместителями оказываются более гибкоцепными, чем с одним, и их температура стеклования существенно ниже. Так, макромолекулы полиизобутилена более гибкие, чем у полипропилена: $T_c = -20$ °С и -10 °С соответственно. У по

лиметилметакрилата T_c на 10° ниже, чем у полиметакрилата, а у поливинилиденхлорида T_c ниже на 40° по сравнению с поливинилхлоридом.

Очень резко уменьшает гибкость цепей боковой полярный заместитель. При замене заместителя CH_3 в полипропилене на атом хлора в поливинилхлориде гибкость цепи уменьшается очень сильно: если у полипропилена $T_c = -10^\circ\text{C}$, то у поливинилхлорида $T_c = +70^\circ\text{C}$, т.е. много выше. Уменьшение гибкости здесь связано с затруднением внутреннего вращения полярных мономерных звеньев. Полярные заместители образуют сильные, устойчивые межцепные связи, препятствующие внутреннему вращению.

Если полярный заместитель к тому же способен образовывать водородную связь, то межцепные связи будут особенно прочны, внутреннее вращение мономерных звеньев оказывается практически невозможным, гибкость цепи катастрофически уменьшается, цепи становятся очень жесткими. У полимеров с такими заместителями температура стеклования становится очень высокой и может даже превысить температуру разложения (деструкции). Так, у полиакриловой кислоты, поливинилового спирта, целлюлозы и других сильно полярных полимеров температуры стеклования близки или даже выше их температур деструкции.

Кстати заметим, что хотя гетероцепные полимеры со связями между мономерными звеньями C-O, N-C, N-O имеют невысокие барьеры внутреннего вращения, именно из-за способности атомов, образующих такие связи, давать сильные межцепные связи типа водородных, донорно-акцепторных или диполь-дипольных цепи оказываются достаточно жесткими, а температуры стеклования - высокими.

Молекулярная масса полимера не оказывает влияния на величину потенциального барьера внутреннего вращения, так как этот барьер определяется взаимодействием только соседних звеньев. Однако молекулярная масса влияет на степень свернутости макромолекулы (см. уравнение 1.17), и она тем выше, чем длиннее цепь. Отсюда следует, что длинные молекулы оказываются более гибкими, ибо чем длиннее цепь, тем большее число конформаций она может принять.

Степень сшивки цепей между собой оказывает очень сильное влияние на гибкость. Если даже на две цепи приходится всего одна сшивка, то цепь как целое уже не сможет перемещаться, хотя движение мономерных звеньев сохраняется. При наличии редкой пространственной сетки химических связей между цепями, когда молекулярная масса отрезков цепи между соседними сшивками много больше массы сегмента цепи, степень сшивки не приводит к заметному ограничению гибкости макромолекул. Но когда молекулярная масса отрезков цепи между узлами сшивки

становится сравнимой или меньше величины сегмента, гибкость цепи реализоваться уже не может, и цепи становятся жесткими. При высокой степени сшивки цепи полимера полностью теряют гибкость, полимерный материал становится жестким и подчас даже хрупким.

Температура мало мало изменяет барьер внутреннего вращения, но с повышением температуры быстро возрастает кинетическая подвижность молекул, сегментов, мономерных звеньев. Быстро растет вероятность преодоления барьера внутреннего вращения мономерных звеньев в цепи, увеличивается скорость покачивания звеньев около положения равновесия, возрастает размах крутильных колебаний и, как следствие, достаточно быстро с ростом температуры возрастает гибкость цепей.

Присутствие молекул низкомолекулярных соединений в полимере как примесей или с иной целью изменяет гибкость цепи. Например, введение растворителя, пластификатора или просто присутствие влаги в полимере в заметных количествах изменяют гибкость цепи за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия. Введенные в полимер небольшие молекулы сольватируют полимерные цепи, ослабляют их взаимодействие между собой, увеличивают гибкость макромолекул.

1.7. Экспериментальные методы изучения гибкости макромолекул

Чтобы экспериментально изучить гибкость индивидуальных макромолекул, размеры и форму клубков, необходимо свести к минимуму возмущающее влияние их друг на друга, дать им свободно перемещаться и изгибаться. В физической химии для этого объектом исследования является газ. Полимеры не могут быть переведены в газообразное состояние без разрыва основной цепи. Так, при напылении полиэтилена на любую подложку в вакууме конденсированный на подложке продукт имеет предельную молекулярную массу 540, что значительно ниже, чем у самого полимера. Указанное значение молекулярной массы полиэтилена является верхним пределом для молекул, способных переходить в газовую фазу. За невзаимодействующими изолированными макромолекулами можно наблюдать только в растворах, причем в таких растворителях и такой концентрации, чтобы исключить эффект взаимодействия цепей - в так называемых θ -растворителях. В то же время для каждого разбавленного раствора полимера можно найти такую температуру и концентрацию, при ко

торых он ведет себя как θ -растворитель. В этом причина той огромной важности, которую имеют исследования разбавленных растворов.

Размеры макромолекул, как отмечалось в предыдущих разделах, принято оценивать среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\tilde{h}^2)^{0,5}$, а форму клубков - среднеквадратичным радиусом инерции $(\tilde{r}^2)^{0,5}$. Размеры макромолекул определяют на основании экспериментальных данных по рассеянию света разбавленными растворами полимеров или по их характеристической вязкости. Форму макромолекул изучают методом двойного лучепреломления растворов полимеров в потоке. Последний метод дает также возможность рассчитать параметр σ , характеризующий термодинамическую гибкость цепей. Все эти методы подробно описаны в рекомендуемой литературе.

Если измерения проводят в " θ -состоянии", то значения $(\tilde{h}^2)^{0,5}$ и $(\tilde{r}^2)^{0,5}$ не зависят от природы растворителя, поскольку его влияние практически исключено. В этом случае величину $(h^2)^{0,5}$ определяют по уравнению

$$(\tilde{h}^2)_\theta^{0,5} = 6(\tilde{r}^2)_\theta^{0,5} = ([\eta_\theta] M / \Phi_0)^{1/3}, \quad (1.18)$$

где $[\eta_\theta]$ - характеристическая вязкость раствора полимера в θ -растворителе; M - молекулярная масса полимера; Φ_0 - универсальная вискозиметрическая постоянная, равная $2,68 \cdot 10^{21}$. О характеристической вязкости и ее определении для растворов полимеров подробно изложено в гл.2. Справедливость уравнения (1.18) доказана для растворов многих полимеров, молекулярная масса которых колеблется в широких пределах.

Когда макромолекулы находятся в реальном растворителе, который взаимодействует со звеньями цепи достаточно сильно, происходит своего рода "набухание" клубка, разрыхление его, что приводит к увеличению его размеров. Это объясняется тем, что из-за гибкости цепей могут взаимодействовать мономерные звенья, расположенные далеко друг от друга, но сблизившиеся за счет сворачивания цепи в клубок. Между звеньями свернутой цепи может возникнуть отталкивание или притяжение, в результате чего объем полимерного клубка изменится.

Учет изменения объема клубка в реальном растворителе по сравнению с θ -растворителем учитывается коэффициентом α - коэффициентом набухания клубка.

$$\alpha = (h^2)_{\text{реал}}^{0,5} / (h^2)_\theta^{0,5} = (r^2)_{\text{реал}}^{0,5} / (r^2)_\theta^{0,5}. \quad (1.19)$$

Для реального растворителя уравнение (1.18) принимает вид:

$$(\tilde{h}_{\text{реал}}^2)^{0,5} = \alpha([\eta] M / \Phi_0)^{1/3}. \quad (1.20)$$

Значение коэффициента набухания клубка α изменяется в достаточно широких пределах. Для гибкой гауссовой цепи в θ -растворителе $\alpha = 1$, а в случае полиизобутилена в циклогексане (гибкие цепи в хорошем растворителе), например, эксперимент дает $\alpha = 1,5$; жесткие макромолекулы трибутирата целлюлозы в метилэтилкетоне имеют $\alpha = 3,5$.

Для вычисления параметра гибкости цепей определяют размер макромолекулы в θ -растворителе, как это изложено выше, и относят его к теоретически рассчитанному значению $(\tilde{h}_{\text{св}}^2)^{0,5}$ (см. уравнение 1.15). Зная $(\tilde{h}_{\theta}^2)^{0,5}$, нетрудно рассчитать и величину сегмента Куна:

$$A = (h_{\theta}^2) / L, \quad (1.21)$$

где L - контурная длина полностью распрямленной цепи. Значение сегментов Куна для некоторых полимеров было приведено в табл.1.2.

Определение размеров макромолекул позволяет вычислить среднюю плотность полимера в клубке. Так, для приводимого выше полиэтилена с молекулярной массой 280 тысяч величина $(\tilde{h}_{\theta}^2)^{0,5}$ составляет 52,9 нм и средняя плотность полимера в клубке равна 0,017 г/см³. Полимерная цепь, таким образом, занимает лишь примерно 1,5% объема клубка, остальной объем занимают молекулы растворителя. Поэтому, говоря о размере макромолекулы в растворе, имеют в виду размер "эффективной" сферы, в которую входит не только полимер, но и растворитель.

Длинная гибкая макромолекула в разбавленном растворе имеет форму клубка. Фактически же этот клубок не может быть сферой из-за анизотропии сегментов и мономерных звеньев. Кроме того, форма макромолекулы может быть изучена только при течении раствора, а при течении (перемещении) клубки ориентируются и деформируются. Существуют две противоположные точки зрения на поведение таких клубков при течи-нии.

Согласно первой точке зрения, клубок рассматривается как образование, через которое свободно проникают молекулы растворителя. Это означает, что движение среды не зависит от движения сегментов макромолекулы. Вторая точка зрения сводится к тому, что свернутая в клубок

макромолекула удерживает внутри себя растворитель и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной части растворителя сферическую частицу, имеющую радиус набухшего клубка. 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 сравнительно медленного течения. В результате этого макромолекула подвергается действию пары сил, которая заставляет ее вращаться в потоке, ориентироваться и деформироваться.

При вращении макромолекул в потоке и их передвижении происходит трение сегментов о молекулы растворителя, что макроскопически проявляется в увеличении вязкости раствора по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Увеличение вязкости оценивается по значению характеристической вязкости $[\eta]$.

Характеристическая вязкость является фундаментальной характеристикой полимера в растворе. Она практически не зависит от концентрации раствора, измеряется при постоянной температуре и "нулевой" скорости сдвига, зависит только от природы полимера и растворителя, молекулярной массы полимера. Определение характеристической вязкости изложено в гл. 2.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Объясните, что такое конфигурация и конформация молекулы органического соединения. Что является причиной их существования?
2. Обоснуйте происхождение гибкости макромолекулы (полимерной цепи). Почему реальная полимерная цепь не является предельно гибкой (свободно-сочлененной)?
3. Какова форма макромолекулы в разбавленных растворах полимеров и почему именно такую форму принимают полимерные цепи?
4. Поясните, почему изменяются конформации макромолекул при тепловом движении. Сколько конформаций может дать полимерная цепь и чем одна конформация отличается от другой?
5. Что является мерой гибкости реальных цепей? Обоснуйте понятия равновесной (термодинамической) и кинетической гибкости.

6. Изложите методы экспериментального определения величины термодинамического и кинетического сегмента цепи.
7. Дайте количественные характеристики гибкости полимерной цепи. Объясните, почему предложены разные модели полимерных цепей.
8. Назовите факторы, определяющие гибкость макромолекул. Покажите их влияние на гибкость, в первую очередь - потенциального барьера внутреннего вращения.
9. Напишите структурные формулы 4 - 6 распространенных полимеров. Расположите их в порядке возрастания гибкости цепей и обоснуйте такое их расположение.
10. Какими экспериментальными методами изучается гибкость индивидуальных макромолекул? Как из экспериментальных данных рассчитываются основные конформационные характеристики цепей?

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. - Л. Химия, 1976. - 288 с.
2. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. -М.: Наука, 1964. - 391 с.
3. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. - М. - Л.: Наука, 1965. - 509 с.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. - М. - Л.: АН СССР, 1959. - 466 с.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. -М.: Мир, 1976. - Т.1. - 624 с.; 1979. -Т2. -576 с.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высш. шк., 1992. - 512 с.
7. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. - М.: Высш. шк., 1988. -312 с.
8. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. - М.: Химия, 1978. - 319 с.
9. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. - Л.: Химия, 1986. - 238 с.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.

11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1965. - 772 с.
12. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1999. - 356 с.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. - М.: Мир. - 440 с.

Глава 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

2.1. Понятие молекулярной массы и молекулярно-массового распределения

Для полимеров и вообще высокомолекулярных соединений понятия о молекуле и молекулярной массе имеют свои особенности по сравнению с классической химией. Для низкомолекулярных соединений молекула есть наименьшая частица вещества, которая не может дробиться без потери основных химических свойств этого вещества. Практически любой синтетический или природный полимер является смесью макромолекул с различной молекулярной массой, смесью полимергомологов. Молекулярная масса отдельных молекул полимера большая или даже очень большая. Для смеси полимергомологов величина молекулярной массы, найденная любым способом, будет некоторой средней величиной. Усредненная величина молекулярной массы будет зависеть от степени полидисперсности, степени полимолекулярности, молекулярной неоднородности, от способа экспериментального определения молекулярной массы, от вида функции молекулярно-массового распределения.

Известно много полимеров, для которых понятие "молекула" и "молекулярная масса" теряют общепринятый смысл. Это вещества, имеющие сетку химических связей. Сюда относятся отвержденные феноло-формальдегидные и amino-формальдегидные смолы, эпоксидные и эфиракрилатные смолы, вулканизированные каучуки и т.д. Есть такие вещества и среди простых соединений, например алмаз. Здесь все вещество представляет собой одну гигантскую молекулу, размер которой зависит от степени физического дробления вещества на куски, и термин "молекулярная масса" к таким веществам не применим. Для них говорят о густоте пространственной сетки и о молекулярной массе отрезка цепи между соседними узлами сшивки. Вот почему о средней молекулярной массе и полидисперсности можно говорить применительно только к полимерам, макромолекулы которых имеют линейное или слабо разветвленное строение.

Полидисперсность (полимолекулярность) полимера связана с тем, что во время синтеза рост цепей прекращается совершенно случайно. Рав

ным образом случайно идет разрыв макромолекул при деструкции высокомолекулярных соединений или их модификации. Именно по этой причине в полимере есть молекулы как малой, так и очень большой молекулярной массы. Молекулярную массу полимера усредняют тем или иным способом, а полимолекулярность (полидисперсность) характеризуют молекулярно-массовым распределением.

Пока молекулярная масса полимера относительно мала, все физические и химические свойства молекулы быстро изменяются с увеличением молекулярной массы. Однако при достижении некоторого предела дальнейшее возрастание молекулярной массы перестает существенным образом отражаться на этих свойствах. Этот предел быстрее всего достигается для агрегатных состояний (жидкие олигомеры становятся воскообразными уже при степени полимеризации 20 - 30), несколько медленнее - для химических свойств (исчезает влияние концевых групп) и еще медленнее - для механических и других свойств.

2.2. Способы усреднения молекулярной массы полимеров

Молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения (см. разд. 2.3). Наиболее часто полимер характеризуется среднечисловым и среднемассовым (средневесовым) значениями молекулярной массы. Среднечисловая молекулярная масса выражается формулой:

$$M_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i, \quad (2.1)$$

где v_i - числовая доля фракции макромолекул i -го вида с $M = M_i$; N - число фракций. При больших молекулярных массах суммирование заменяется интегрированием. Числовая доля макромолекул, молекулярная масса которых лежит в интервале от M до $M + dM$ оказывается равной $f_n(M)dM$, где $f_n(M)$ - непрерывная дифференциальная числовая функция распределения молекулярных масс.

Тогда

$$M_n = \int_0^{\infty} f_n(M) M dM. \quad (2.2)$$

Значение M_n экспериментально определяется методами, позволяющими сосчитать число молекул, т.е. изучением свойств полимера и растворов, которые определяются числом молекул. Такими методами являются осмометрия, криоскопия, эбуллиоскопия, изотермическая перегонка, измерение тепловых эффектов конденсации, а также по данным количественного определения концевых функциональных групп макромолекул каким-либо химическим или физическим методом. Некоторые из этих методов кратко описаны в разделе 2.4. Подробно методы определения среднечисловой молекулярной массы изложены в специальной литературе.

Среднемассовая (средневесовая) молекулярная масса представляется уравнением

$$M_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i, \quad (2.3)$$

где w_i - массовая (весовая) доля фракций макромолекул i -го вида с $M = M_i$. В интегральной форме это уравнение имеет вид:

$$M_w = \int_0^{\infty} \rho_w(M) M dM = \left(\int_0^{\infty} \rho_n(M) M^2 dM \right) / \left(\int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM \right). \quad (2.4)$$

где $\rho_w(M)$ - непрерывная дифференциальная массовая функция распределения молекулярных масс, и

$$\rho_w(M) = \rho_n(M) (M/M_n). \quad (2.5)$$

Среднемассовую (средневесовую) молекулярную массу определяют методами светорассеяния и по данным измерения седиментационного равновесия.

Рассмотренные выше два способа усреднения молекулярных масс полимеров (по числу молекул и по массе (весу) молекул) являются частными случаями общего вида так называемых q -средних молекулярных масс:

$$M_q = \left(\int_0^{\infty} \rho_w(M) M_q dM \right) / \left(\int_0^{\infty} \rho_q(M) M^{q-1} dM \right). \quad (2.4)$$

При $q = 1$ имеем среднечисловую молекулярную массу, при $q = 2$ - среднемассовую молекулярную массу. Естественно, могут быть рас-

считаны и другие средние значения молекулярных масс. Все это будут **абсолютные** методы усреднения молекулярных масс полимеров.

На практике часто пользуются не абсолютными, а **косвенными** методами усреднения молекулярных масс, требующими предварительной калибровки экспериментальных значений тех или иных свойств полимеров или их растворов как функций молекулярной массы. Сюда относятся прежде всего методы исследования гидродинамических свойств растворов полимеров. Молекулярную массу определяют по данным измерения вязкости растворов, констант седиментации или коэффициента диффузии. Наибольшее распространение получил способ нахождения молекулярной массы по характеристической вязкости растворов полимеров - вискозиметрический метод, дающий средневязкостное значение молекулярной массы:

$$M_{\eta} = \left[\int_0^{\infty} \rho_w(M) M^a dM \right]^{1/a}, \quad (2.7)$$

где a - эмпирическая константа, зависящая от конфигурации и конформации макромолекул в растворе и характера взаимодействия полимера с растворителем. Эти константы для различных пар полимер - растворитель определяются независимыми методами, чаще всего - светорассеянием, и применимы только в том диапазоне молекулярных масс и температур, для которых они получены.

Известны и другие способы усреднения молекулярных масс полимеров.

Средние молекулярные массы полимера, полученные разными методами, различаются между собой в тем большей степени, чем шире молекулярно-массовое распределение. По относительному значению среднечисловая, средневесовая и средневязкостная молекулярные массы при $a < 1$ располагаются в ряд:

$$M_n < M_{\eta} < M_w, \quad (2.8)$$

т.е. для одного и того же образца полимера среднемассовая молекулярная масса оказывается больше, чем средневязкостная и тем более среднечисловая, в несколько раз (чаще всего в 2 - 4 раза).

2.3. Молекулярно-массовое распределение в полимерах

Любой образец синтетического полимера представляет собой смесь макромолекул различной длины, различной степени полимеризации, а сле

довательно - различной молекулярной массы. Такой полимер может быть охарактеризован кривой распределения по молекулярным массам. Так что молекулярно-массовое распределение (ММР) есть соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера, т.е. состав полимера по молекулярным массам. Следует всегда иметь в виду, что ММР характерно только для полимеров, особенно синтетических. Биополимеры - индивидуальные вещества, у которых макромолекулы имеют хотя и большую, а иногда и очень большую молекулярную массу, но она одинакова у всех макромолекул. Понятие ММР теряет смысл для трехмерных сшитых полимеров, в которых участки полимерного тела любого размера представляют собой единые целые "молекулы".

При теоретическом анализе ММР пользуются кривыми распределения в координатах "плотность распределения макромолекул - молекулярная масса". Плотность распределения есть $(1/N_0) \cdot dN_m / dM$, где N_0 - общее число макромолекул в образце, N_m - число макромолекул с молекулярной массой M . Функция $(1/N_0) \cdot dN_m / dM$ от M носит название числового дифференциального ММР, графическое изображение ее дано на рис. 2.1.

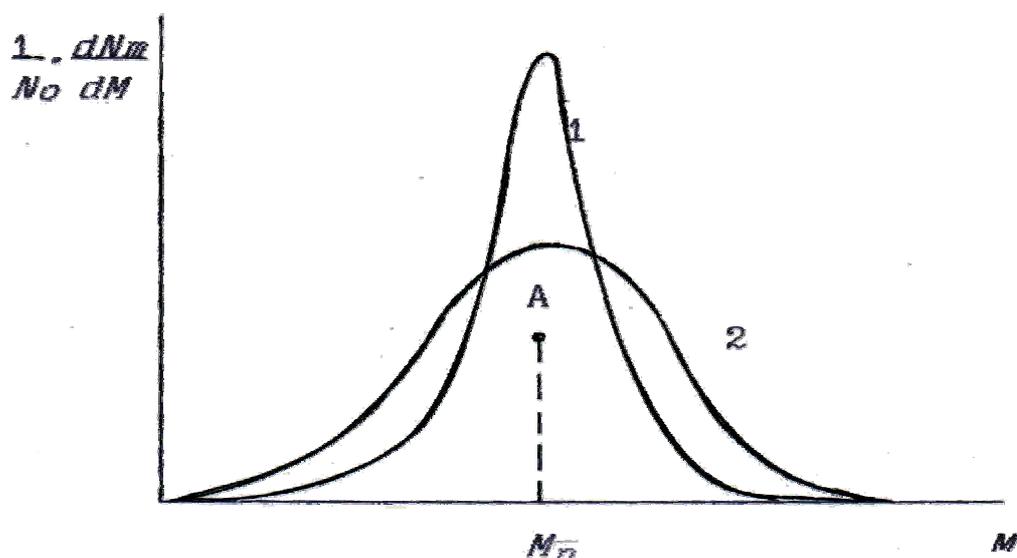


Рис. 2.1. Кривые числового молекулярно-массового распределения образцов полимера с узким (1) и широким (2) распределением, но одинаковой среднечисловой молекулярной массой M_n : точка A - центр тяжести площадей, ограниченных кривыми 1, 2 и осью абсцисс. N_0 и N_m - общее число макромолекул в образце полимера и число макромолекул во фракции этого полимера с молекулярной массой, равной M , соответственно

Центр тяжести площади, ограниченной кривой распределения и осью абсцисс, дает на оси абсцисс значение среднечисловой молекулярной массы M_n . Эта молекулярная масса M_n равняется отношению общей массы полимера M_0 к общему числу макромолекул N_0 . Однако, как это видно из рис. 2.1, среднечисловая молекулярная масса M_n не является исчерпывающей характеристикой ММР, так как полимеры с одинаковой молекулярной массой могут иметь совершенно различные кривые распределения. Экспериментально обычно измеряют массу макромолекул с данной молекулярной массой и строят так называемые дифференциальные кривые ММР. Переход от кривых числового к кривым массового (весового) распределения осуществляется умножением плотности распределения макромолекул на отношение M/M_n . При этом форма кривой распределения меняется (рис. 2.2).

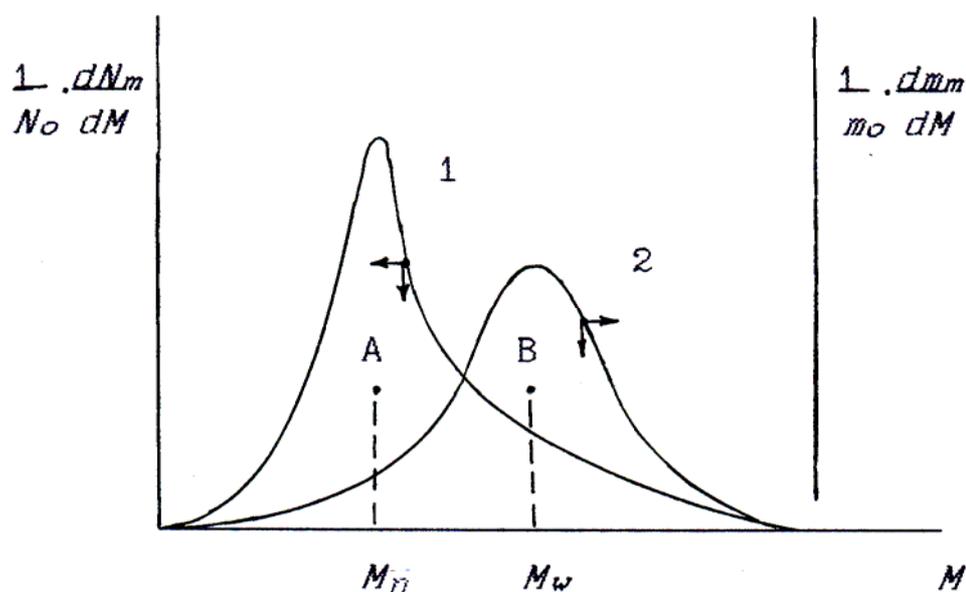


Рис. 2.2. Кривые числового (1) и массового (весового) (2) молекулярно-массового распределения одного и того же образца полимера:

M_n и M_w - среднечисловая и средневесовая (среднемассовая) молекулярные массы; m_0 и m_M - общая масса полимера и масса фракции полимера с молекулярной массой M ; N_0 и N_M - общее число макромолекул в полимере и число макромолекул фракции полимера с молекулярной массой M ; Точки A и B - центры тяжести площадей, ограниченных соответственно кривыми 1 и 2 и осью абсцисс

Изменение формы кривой распределения при переходе от среднечисловой к средневесовой молекулярной массе связано с тем, что макромолекулы различной молекулярной массы вносят различный вклад в числовое и массовое ММР. Низкомолекулярная фракция полимера играет

большую роль в числовом ММР, но малую - в массовом ММР, тогда как высокомолекулярная фракция наоборот: велика ее роль в массовом ММР и незначительна в числовом ММР. Это наглядно иллюстрируется положением центров тяжести площадей, ограниченных кривыми распределения и осью абсцисс, - точки *A* и *B* на рис. 2.2.

Для любых полимеров $M_w > M_n$ и лишь у монодисперсных полимеров, когда все макромолекулы имеют одинаковую молекулярную массу, $M_w = M_n$. Чем шире молекулярно-массовое распределение, тем больше различие в форме кривых ММР, тем сильнее различаются M_w и M_n . Таким образом, само отношение M_w/M_n может служить характеристикой ширины ММР: чем выше это отношение, тем более полидисперсен полимер по молекулярной массе. Обычно отношение M_w/M_n изменяется от 1 до 5, у большинства промышленных полимеров оно лежит в интервале от 2 до 3,5.

На рис. 2.1 и 2.2 проказаны кривые ММР с одним максимумом, так называемые унимодальные кривые ММР. Встречаются кривые распределения, имеющие большее число максимумов, би- и мультимодальные. Унимодальное ММР получается в результате процессов, подчиняющихся простым статистическим законам, мультимодальные - вследствие неоднородных условий получения или превращения полимера или других причин.

При экспериментальном изучении ММР иногда определяют молекулярные массы не отдельных фракций, а измеряют суммарное количество полимера (Δm_w), имеющего молекулярную массу меньше (или больше) некоторой определенной молекулярной массы M , которая постепенно изменяется от M_{min} до M_{max} . В этом случае получают интегральные кривые ММР (рис. 2.3).

При теоретическом анализе ММР и связи его со свойствами или механизмом образования и превращения полимера удобно пользоваться аналитическими, а не графическими выражениями функций ММР. Используют дискретные или непрерывные функции ММР от молекулярной массы или степени полимеризации. Предложено несколько аналитических выражений таких функций, вид которых рассмотрен в специальной литературе.

Практически любое экспериментальное унимодальное ММР можно "подогнать" хотя бы под одну из модельных функций. Любая из аналитических функций ММР полностью описывает ММР полимера. Однако переход от интегральных к дифференциальным функциям ММР требует графического или численного интегрирования, что ведет к появлению значительных ошибок. Поэтому экспериментальная дифференциальная

кривая ММР точнее описывает реальное распределение, чем интегральная кривая ММР.

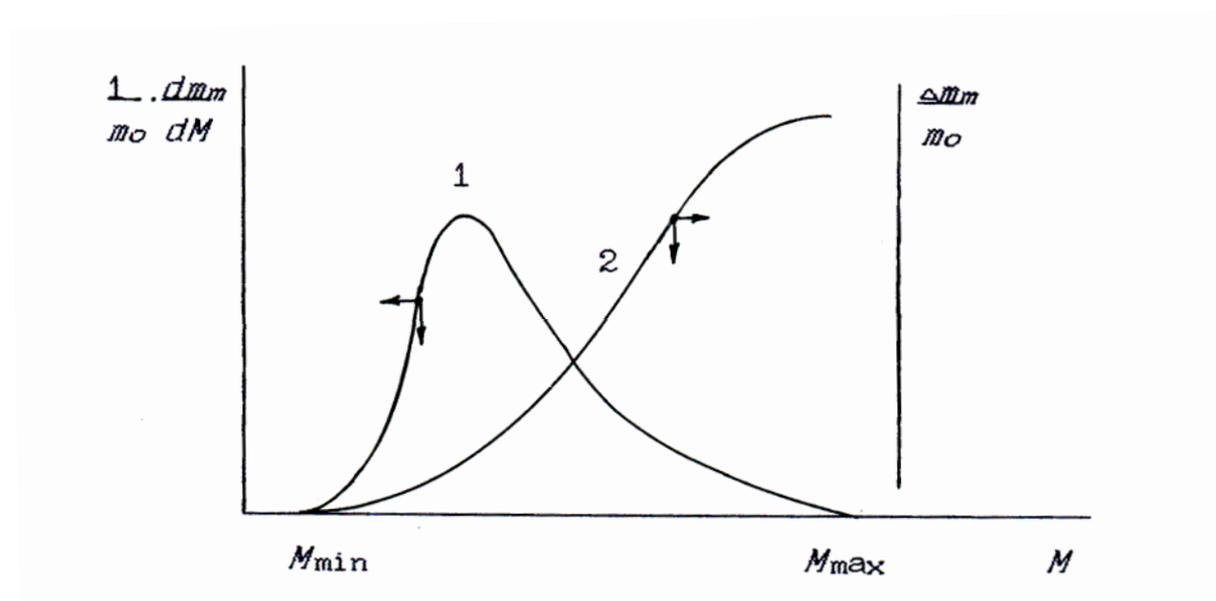


Рис. 2.3. Кривые дифференциального (1) и интегрального (2) молекулярно-массового распределения полимера

Унимодальное и особенно мультимодальное ММР принято характеризовать положением максимумов на дифференциальной кривой распределения и шириной каждого максимума на половине его высоты. На интегральной кривой распределения обычно отмечают точку перегиба кривой и угол ее наклона к оси абсцисс. Максимум на дифференциальной кривой и точка перегиба дают значение средней молекулярной массы. Ширина дифференциальной кривой и наклон интегральной кривой являются качественными характеристиками полидисперсности полимера по молекулярной массе.

Экспериментально ММР определяется различными методами. Всю функцию распределения изучают методами седиментации, фракционирования, гель-проникающей и адсорбционной тонкослойной хроматографии, деструкционным методом. Неполной характеристикой ММР является отношение различных средних молекулярных масс, например M_w/M_n . Подробно все методы рассмотрены в специальной литературе, некоторые из них - в следующем разделе.

В заключение отметим, что изучение ММР дает важную информацию о механизме образования и превращения макромолекул, о зависимости механических, в том числе и реологических, и многих других

свойств от размера макромолекул и их распределения по массам. Количественных теорий, связывающих ММР с макроскопическими свойствами полимеров, пока не существует. Однако установлено много частных связей отдельных свойств и структуры полимера с ММР, о чем будет особо говориться в последующих главах.

2.4. Экспериментальные методы изучения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения

Известно много методов экспериментального изучения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров, они перечислены в предыдущих разделах настоящей главы и подробно описаны в специальной литературе. Здесь мы кратко изложим наиболее распространенные и доступные широкому кругу исследователей и инженеров методы.

2.4.1. Определение среднечисловой молекулярной массы методом осмометрии

Метод основан на определении осмотического давления растворов полимеров разной концентрации. Им определяют молекулярные массы в широком диапазоне - от 10 тысяч до 1 миллиона и более.

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление растворов полимеров π не зависит от строения молекулы растворенного вещества и растворителя, оно пропорционально числу растворенных молекул, и для растворов полимеров выражается в вириальной форме:

$$\pi/c = RT (1/M_n + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 + \dots), \quad (2.9)$$

где c - концентрация раствора, г/дл; A_2 и A_3 - второй и третий вириальные коэффициенты, соответственно; первый вириальный коэффициент равен $1/M_n$. Для растворов невысоких концентраций (менее 1 г/дл) коэффициентом A_3 и последующими пренебрегают.

Для определения молекулярной массы полимеров в специальных приборах - осмометрах измеряют осмотическое давление π растворов полимера при четырех - пяти концентрациях раствора и рассчитывают приведенное осмотическое давление π/c . Строят график зависимости " π/c " от " c ". Экспериментальные точки ложатся на прямую, экстраполяция ко

торой на бесконечное разбавление, к "нулевой" концентрации полимера дает возможность рассчитать среднечисловую молекулярную массу M_n :

$$(\pi/c)_{c \rightarrow 0} = RT/M_n; \quad M_n = RT/(\pi/c)_{c \rightarrow 0}. \quad (2.10)$$

Величину осмотического давления оценивают по изменению высоты столба раствора в капилляре вискозиметра h в сантиметрах и рассчитывают в атмосферах по формуле

$$\pi = \Delta h \cdot \rho / 1033,3, \quad (2.11)$$

где ρ - плотность полимера, г/см³. В этом случае значение газовой постоянной берут $R = 82,056 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{град} \cdot \text{моль})$, температура - в градусах Кельвина.

2.4.2. Определение средневесовой (среднемассовой) молекулярной массы методом светорассеяния

Метод основан на рассеянии света растворами полимеров, позволяет получать абсолютные значения молекулярной массы в диапазоне от 10 тысяч до 10 миллионов, а также рассчитывать размеры клубков макромолекул в растворах, вычислять термодинамические параметры взаимодействия полимера с растворителем (см. гл. 9).

Используя законы рассеяния и поглощения света жидкостями или растворами, было получено соотношение:

$$H \cdot c / \tau = 1/M_w + A_2 \cdot c, \quad (2.12)$$

где H - величина, зависящая от показателя преломления растворителя, изменения показателя преломления раствора с концентрацией полимера и от длины волны падающего света; τ - мутность раствора, характеризующая поглощение падающего света раствором полимера; A_2 - мера взаимодействия полимера с растворителем, второй вириальный коэффициент.

Экспериментально определяются H и τ для четырех - шести растворов полимера разной концентрации. Строится график в координатах $H \cdot c / \tau$ от τ . По экспериментальным точкам строится прямая линия согласно уравнению (2.12), экстраполяция которой на бесконечное разбавление, к "нулевой" концентрации полимера дает возможность вычислить средневесовую молекулярную массу:

$$M_w = 1/(H \cdot c/\tau)_{c \rightarrow 0}. \quad (2.13)$$

Установки по изучению светорассеяния требуют жестких условий по чистоте растворителей - они должны быть оптически пустые, а также исключения колебаний от движущегося транспорта и других сотрясений и дрожаний почвы, зданий, сооружений и т.п. Известно много конструкций таких приборов, описание которых можно найти в специальной литературе.

2.4.3. Определение средневязкостной молекулярной массы по характеристической вязкости растворов

Метод основан на определении вязкости растворов полимеров в капиллярных вискозиметрах. Среди капиллярных вискозиметров различной конструкции наиболее удачным надо признать U-образный капиллярный вискозиметр Убеллоде с "подвешенным" уровнем. Такой уровень в вискозиметрах Убеллоде создается введением третьей трубки, поэтому давление столба жидкости, под которым происходит течение раствора по капилляру, не зависит от уровня раствора в шарике вискозиметра. Нет необходимости при измерении времени истечения жидкости вводить строго одинаковое количество жидкости, а потому разбавление можно проводить непосредственно в самом вискозиметре. В различных руководствах по вискозиметрии можно найти много практических рекомендаций для увеличения точности измерений, подготовки растворителей и полимеров к работе, по обработке результатов измерений и т.п.

Средневязкостная молекулярная масса полимера рассчитывается по закону Куна - Марка - Хаувинка, связывающего молекулярную массу полимера M_η с характеристической вязкостью раствора $[\eta]$:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha; \quad M_\eta = ([\eta] / K)^{1/\alpha}. \quad (2.14)$$

Значения констант "K" и "α" берутся из справочной литературы по физике полимеров. В табл. 2.1 эти константы приведены для наиболее доступных систем полимер - растворитель, удобных для использования в лабораторной практике.

Таблица 2.1. Значения констант "K" и "α" в уравнении Куна - Марка - Хаувинка для некоторых систем полимер – растворитель

<i>Полимер</i>	<i>Растворитель</i>	<i>T, °C</i>	<i>K·10⁴</i>	<i>α</i>
1. Полиэтилен	1,2,3-трихлорбензол	130	3,92	0,684
	Ксилол	105	1,65	0,83
2. Полипропилен	Декалин	135	1,15	0,799
	Ксилол	85	9,6	0,63
3. Полиизобутилен	<i>n</i> -Гептан	25	1,63	0,7
4. Полиизопрен	Бензол	25	5,5	0,62
5. Полибутадиен	Гексан : гептан = 1 : 1	20	12,8	0,545
6. Полиметилакрилат	Метилэтилкетон	21	0,8	0,72
7. Полиметиметакрилат	Бензол	35	2,55	0,635
8. Полиакрилонитрил	Диметилформаид	30	3,35	0,72
9. Поливинилхлорид	Циклогексанон	25	1,38	0,78
10. Полиакриламид	Вода	25	0,638	0,80
11. Поливиниловый спирт	Вода	25	2,00	0,77
12. Полистирол	Бензол	30	1,15	0,73
13. Сополимер бутадиена с акрилонитрилом (60 : 40)	Хлороформ	25	8,10	0,64
14. Сополимер стирола с акрилонитрилом (50 : 50)	Диметилформаид	20	1,8	0,71
15. Полиамид-6	Муравьиная кислота – - вода (64,5 : 35,5)	25	2,29	0,50
16. Карбоксиметилцеллюлоза	0,1M раствор KCl	20	13,3	0,91

Характеристическая вязкость раствора $[\eta]$ находится экстраполяцией к "нулевой" концентрации раствора зависимости приведенной вязкости " $\eta_{\text{прив}}$ " от концентрации " c ":

$$[\eta] = (\eta_{\text{прив}})_{c \rightarrow 0} = (\eta_{\text{уд}} / c)_{c \rightarrow 0} . \quad (2.15)$$

Удельной вязкостью раствора $\eta_{уд}$ называют разность относительной вязкости и единицы:

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1 = t / t_0 - 1, \quad (2.16)$$

где t и t_0 - времена истечения в вискозиметре раствора и растворителя соответственно.

Все изложенное справедливо при работе с разбавленными растворами, плотности которых мало отличаются от плотности чистого растворителя. Обычно это концентрации не выше 1 г/дл. Кроме того, в правильно изготовленном вискозиметре вклад различных поправок во времена истечения мал и ими при работе с одним вискозиметром можно пренебречь.

2.4.4. Изучение молекулярно-массового распределения фракционированием полимеров

Фракционирование - разделение полимера на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, а также по степени стереорегулярности для гомополимеров и по составу для сополимеров. Фракционирование по молекулярной массе гомополимеров разработано теоретически и экспериментально лучше, чем по другим критериям. Фракционирование позволяет определить точную картину молекулярной неоднородности, т.е. иметь полную кривую молекулярно-массового распределения.

Различают препаративное и аналитическое фракционирование. Препаративное фракционирование используется для получения гомогенных фракций полимера в относительно больших количествах, необходимых не только для изучения молекулярной массы фракции, но и для каких-либо физико-химических или механических свойств полимера этой фракции. Аналитическое фракционирование используется для оценки ММР и других неоднородностей в свойствах, не требующих фактического их изучения. В табл. 2.2 приведены методы фракционирования и принципы разделяющего эффекта.

В лабораторной практике нередко используются комбинации различных методов фракционирования.

К препаративным методам фракционирования относится дробное осаждение и растворение, хроматографическая адсорбция в колонках, ультрафильтрация и термодиффузия, препаративные модификации метода гель-проникающей хроматографии. Аналитическим фракционированием считают седиментацию в ультрацентрифуге, гель-проникающую хрому

тографию и турбидиметрическое титрование и его модификации, термодиффузия и другие.

Таблица 2.2. Общая характеристика основных методов фракционирования полимеров

<i>Метод</i>	<i>Принцип разделения на фракции</i>
1. Дробное осаждение: - добавлением осадителя - испарением растворителя - понижением температуры	Растворимость понижается с увеличением молекулярной массы
2. Фракционное растворение (экстракция): - изменением температуры - по скорости диффузии	Растворимость и скорость диффузии уменьшаются с увеличением молекулярной массы
3. Распределение между двумя несмешивающимися жидкостями	Коэффициент распределения зависит от молекулярной массы
4. Хроматографическая адсорбция	Лучше адсорбируются небольшие молекулы
5. Ультрафильтрация	Эффект просеивания
6. Термодиффузия	Отношение коэффициентов диффузии и термодиффузии зависит от молекулярной массы
7. Седиментация в ультрацентрифуге	Скорость седиментации повышается с ростом молекулярной массы
8. Турбидиметрическое титрование	Порог осаждения зависит от молекулярной массы и концентрации
9. Гель-проникающая хроматография	Объем вымывания из колонки увеличивается при уменьшении молекулярной массы

Для построения кривой ММР на основе результатов фракционирования определяют массу фракции в граммах, молекулярную массу полимера этой фракции и, если возможно, какое-либо свойство полимера этой фракции, зависящее от молекулярной массы, например, характеристическую вязкость, коэффициент седиментации или диффузии, вязкость расплава или концентрированного раствора и другие. Кривую распределения можно получить как непосредственно по относительным показателям свойства, так и по средним значениям молекулярных масс.

Фракции полимера, полученные при любом способе фракционирования, не являются монодисперсными, имеют свое ММР. Более того, соседние фракции всегда имеют области перекрывания по молекулярным массам. В связи с этим построение кривых ММР представляет определенные сложности. Наибольшую популярность получил метод Шульца, суть которого заключается в следующем.

Навеску полимера делят на n - число фракций, для каждой фракции определяют массу в граммах, рассчитывают массовую долю w_i и измеряют среднюю молекулярную массу M_i любым способом (M_n , M_w или M_η). Предполагается, что половина массы i -й фракции (i изменяется от 1 до n) приходится на молекулы, молекулярная масса которых ниже средней для этой фракции M_i , а другая половина - на молекулы с молекулярной массой, превышающей среднюю. Затем рассчитывают кумулятивную массовую долю $f(M_i)$ для i -й фракции. $f(M_i)$ - это доля полимера с молекулярной массой, меньшей M_i .

$$f(M_i) = 0,5 w_i + \sum_{k=1}^{i-1} w_k . \quad (2.17)$$

Для фракции полимера самой большой молекулярной массы кумулятивная массовая доля равна сумме массовых долей всех фракций:

$$f(M_i)_{\max} = \sum_{k=1}^n w_k . \quad (2.18)$$

Расчет значений $f(M_i)$ производят, как следует из соотношений 2.17 и 2.18, прибавлением половины массовой доли w_k к сумме массовых долей всех предшествующих фракций. Массовая доля i -й фракции есть частное от деления массы полимера в данной фракции на общую массу всех фракций.

Нетрудно видеть, что $f(M_i)$ соответствует интегральная функция ММР. Интегральную кривую ММР строят, проводя плавную кривую че

рез точки на графике зависимости $f(M_i)$ от M_i . Дифференциальную кривую ММР получают графическим дифференцированием интегральной кривой. Расчеты показывают, что погрешность метода Шульца не слишком велика.

Необходимо отметить, что из результатов фракционирования можно найти среднечисловую M_n и средневесовую (среднемассовую) M_w молекулярные массы:

$$M_w = \sum_{i=1}^n M_i; \quad M_n = 1 / \sum_{i=1}^n w_i / M_i. \quad (2.19)$$

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Объясните, по каким причинам понятия молекулы и молекулярной массы для полимеров отличаются от таковых для низкомолекулярных соединений.
2. Поясните способы усреднения молекулярной массы полимеров. Дайте понятия среднечисловой, среднемассовой (средневесовой), средневязкостной и других средних молекулярных масс полимера. Как они соотносятся друг с другом?
3. Что такое полидисперсность (полимолекулярность) полимера и каковы причины ее возникновения? Способы представления полидисперсности.
4. Поясните дифференциальные и интегральные кривые молекулярно-массового распределения. Почему вид этих кривых зависит от способа усреднения молекулярной массы?
5. Что такое унимодальное и полимодальное ММР и каковы его причины?
6. Перечислите методы определения молекулярной массы полимеров. Что лежит в основе каждого метода? Подробно изложите один из них (для каждого способа усреднения молекулярных масс).
7. Изложите принципы препаративного и аналитических методов изучения молекулярно-массового распределения. Как идет построение дифференциальных и интегральных кривых распределения? Поясните примерами.
8. По экспериментальным результатам для нахождения молекулярной массы полимера, предложенных Вам преподавателем или полученных Вами в лаборатории, рассчитайте молекулярную массу полимера.
9. По экспериментальным результатам фракционирования полимера, предложенных Вам преподавателем или полученных Вами в лаборатории, постройте кривые молекулярно-массового распределения этого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. - М.: Мир, 1967. - 398 с.
2. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов полимеров. – Киев: Наукова думка, 1985. - 376 с.
3. Новейшие методы исследования полимеров: Сб. / Под ред. Б. Ки. - М.: Мир, 1966. С. 361 - 378, 418 - 445, 446 - 461.
4. Рафиков С.С., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. - М.: Наука, 1978. - 328 с.
5. Рафиков С.С., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. - М.: АН СССР, 1963. - 276 с.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
7. Твердохлебова И.И. Конформации макромолекул (вискозиметрический метод оценки). - М.: Химия, 1981. - 385 с.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. - М.: Наука, 1965. - 719 с.

Р а з д е л 2

ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ, ПЕРЕХОДЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ

Использование полимеров в различных отраслях техники и в быту обусловлено наличием у них определенного комплекса потребительских свойств, главным образом - физических. Физические свойства любого вещества определяются прежде всего их химическим строением, а также способом укладки частиц, слагающих это вещество.

Для понимания многих технологических процессов переработки полимеров и физико-химических процессов, происходящих при эксплуатации полимерных изделий, необходимо знать агрегатное и фазовое состояние полимеров и их особенности, фазовые и другие переходы в полимерах, их происхождение, особенности кристаллизации и т.д. Длинноцепочечное строение макромолекул предполагает специфику фазовых и агрегатных состояний полимеров, которые во многом отличаются по закономерностям формирования фаз и переходов между ними от соответствующих состояний низкомолекулярных тел.

Экстраполяция свойств отдельных макромолекул на конденсированное состояние вещества, являющегося агрегатом длинных, гибких и порой весьма упорядоченных по строению цепей, приводит к двум принципиально важным следствиям: возникновению специфического и характерного только для полимеров высокоэластического состояния и появлению комплекса релаксационных явлений у полимерного тела.

3.1 Понятия о фазовых, агрегатных и физических состояниях в полимерах

Различают агрегатные и фазовые состояния вещества. Агрегатные состояния (твердые, жидкие, газообразные) различаются характером теплового движения слагающих вещество частиц (ионов, атомов, молекул) и плотностью их упаковки. Фазовые состояния вещества различаются упорядоченностью в расположении частиц (структурное определение фазы) и

отличаются термодинамическими свойствами, не зависящими от массы, при наличии границ раздела между фазами (термодинамическое определение фазы).

Для газообразного состояния вещества характерно поступательное, вращательное и колебательное движение частиц. Плотность упаковки частиц газа мала, расстояние между частицами велико по сравнению с размерами частиц.

В твердом состоянии расстояния между частицами вещества малы, плотность упаковки высокая. Поступательное движение частиц практически отсутствует. Частицы твердого вещества колеблются около положения равновесия с частотой порядка 10^{13} - 10^{14} колебаний в секунду.

Жидкое агрегатное состояние является в определенной степени промежуточным между твердым и газообразным. Согласно наиболее популярной "дырочной" теории жидкости, частицы жидкости как и в твердом теле занимают определенное положение в пространстве, совершая колебательные движения около этого положения равновесия. Однако в жидкости много мест, не занятых частицами, это так называемые "дырки", и частицы жидкости, совершая колебания около положения равновесия, время от времени совершают поступательные движения как в газе, перемещаясь в соседнюю свободную "дырку". При этом примерно на 10 - 100 колебаний приходится 1 перескок. Обладая значительной подвижностью, частицы жидкости легко перемещаются, и их центры равновесия непрерывно меняют положения, так что жидкости по плотности упаковки частиц ближе к твердым телам, а по характеру теплового движения частиц напоминают газы.

Различают кристаллическое и аморфное фазовые состояния. Кристаллическая фаза характеризуется дальним, а аморфная - ближним порядком в расположении частиц. При температурах выше температуры плавления кристаллические вещества находятся в аморфном фазовом состоянии. Твердые аморфные низкомолекулярные вещества (канифоль, силикатное стекло и другие) называют стеклами, говорят, что они находятся в стеклообразном состоянии. При нагревании эти вещества размягчаются и переходят в жидкие, при дальнейшем нагревании многие вещества закипают и переходят в газообразное фазовое состояние.

Дальним называют порядок, соблюдающийся на расстоянии, в несколько тысяч раз превышающих расстояние между частицами. В пространстве частицы кристаллического вещества образуют кристаллическую решетку, в узлах которой у низкомолекулярных веществ находятся атомы (например алмаз), ионы (как в кристалле хлорида натрия) или молекулы (кристаллы нафталина или воды). Ближним называют поря

док, распространяющийся на расстояния, соизмеримые с размерами частиц, слагающих вещество. Группы согласованно расположенных частиц вещества, в котором соблюдается ближний порядок, называют рядами. За пределами ряда порядок в расположении частиц отсутствует. В газообразном фазовом состоянии какая-либо согласованность в расположении частиц отсутствует.

В аморфном фазовом состоянии находятся все вещества при температурах выше их температуры плавления и все твердые незакристаллизованные вещества. Твердые аморфные вещества принято называть стеклами или стеклообразными. Твердому агрегатному состоянию, таким образом, соответствуют два фазовых - кристаллическое и аморфное. Жидкому фазовому состоянию отвечают два агрегатных: твердое стеклообразное и жидкое выше температуры плавления.

Понятий о фазовых и агрегатных состояниях вещества для описания полимеров оказалось явно недостаточно. Во-первых, полимеры не существуют в виде газа. Так, попытки испарить полиэтилен показали, что в паровой фазе могут находиться молекулы с молекулярной массой не более 540. Испарение макромолекул невозможно вследствие чрезвычайно высокой энергии, необходимой для их отделения друг от друга, эта энергия на много порядков превышает энергию химических связей в цепях полимеров, поэтому попытки испарить полимер приводят к термической деструкции макромолекул.

Во-вторых, в отличие от низкомолекулярных веществ, у которых частицы, слагающие тело (атомы, молекулы или ионы), являются в то же время и кинетическими элементами, у полимеров кинетические элементы разнообразны: это атомы и атомные группы, мономерные звенья, участки макромолекул разной длины, особенно - сегменты, целые макромолекулы, агрегаты макромолекул (так называемые надмолекулярные структуры) разной величины и разного строения. В связи с надежно установленным фактом существования многих полимеров в закристаллизованном состоянии возникает вопрос о структуре элемента, который должен находиться в узлах кристаллической решетки полимера, о чем будем подробно говорить в гл. 5. Таким образом, полимеры могут находиться только в конденсированном состоянии, быть твердыми или жидкими, аморфными или кристаллическими.

Закристаллизованные полимеры в силу своего фазового состояния могут находиться лишь в твердом агрегатном состоянии. После плавления и перехода в аморфную фазу возможность существования полимера в различных агрегатных состояниях расширяется. Одним из критериев отнесения вещества к агрегатному состоянию является характер движения

его частиц. Тепловые движения в полимерах, как отмечалось выше, совершают различные кинетические единицы, и в зависимости от того, какие из них являются преобладающими, в полимерах линейного строения в аморфном состоянии выделяют три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

Вязкотекучее состояние характерно тем, что в нем происходит интенсивное тепловое движение отдельных мономерных звеньев, сегментов цепей и перемещение цепей как единого целого. Полимер в этом состоянии способен течь под действием приложенного напряжения или даже под действием собственного веса. Текучесть характеризуется вязкостью. Это жидкое агрегатное состояние полимера.

В высокоэластическом состоянии происходит тепловое движение мономерных звеньев и сегментов, однако перемещение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно. Полимеры в этом состоянии обладают удивительными механическими свойствами: они способны испытывать большие обратимые деформации, достигающие иногда несколько сот процентов. Это твердое, но эластичное агрегатное состояние полимера. Оно характерно только для полимеров с достаточно высокой гибкостью цепей. У жесткоцепных полимеров оно проявляется очень слабо или не проявляется совсем.

В стеклообразном состоянии невозможна и сегментальная подвижность, сохраняется только движение мономерных звеньев, атомных групп и колебания атомов. Это твердое жесткое агрегатное состояние.

Принципиально каждый линейный аморфный полимер может находиться в любом из трех агрегатных состояний, однако эта возможность реализуется не для всех полимеров. У полимеров с достаточно жесткими цепями размер сегментов велик, одного порядка с размерами макромолекул. Поэтому такой полимер при нагревании постепенно размягчается и может сразу перейти из стеклообразного состояния в вязкотекучее. Аморфные полимеры с очень жесткими цепями вообще не могут течь. Для них тепловая энергия, необходимая для перемещения макромолекул, настолько велика, что они начинают разлагаться раньше, чем станут жидкими. Такие полимеры могут находиться только в одном физическом состоянии - стеклообразном.

Не способны течь и трехмерные сшитые полимеры: химические связи между макромолекулами исключают возможность их перемещения. Такие полимеры могут существовать только в двух физических состояниях - стеклообразном и высокоэластическом, причем высокоэластическое состояние возможно лишь при невысокой частоте сшивок, когда расстояние между соседними сшивками много больше величины сегмента цепи.

Таким образом, у полимеров четыре физических состояния: одно кристаллическое и три аморфных - стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Если способный к кристаллизации полимер почему-либо не закристаллизовался, то у него возможны все три физических состояния аморфного полимера. Твердому агрегатному состоянию полимера могут соответствовать два фазовых: кристаллическое и аморфное стеклообразное. Жидкому агрегатному состоянию полимера соответствует аморфное фазовое вязкотекучее. Специфическому аморфному высокоэластическому состоянию полимера нет аналога среди низкомолекулярных веществ. В газообразном состоянии полимеры не существуют.

3.2. Релаксация и релаксационные процессы

Релаксация - процесс установления статистического равновесия в системе. Скорость установления равновесия связана с вероятностью перехода системы из одного равновесного состояния в другое. Причины этих переходов различны: изменение частоты колебаний частиц, слагающих вещество, перегруппировки этих частиц и их агрегатов, изменение конформаций макромолекул и т.д. Скорость установления равновесия характеризуется временем релаксации τ , которое зависит от температуры экспоненциально:

$$\tau = \tau_0 \exp(E / RT), \quad (3.1)$$

где E - энергия активации релаксационного процесса; τ_0 - время релаксации при $T = T_0$. О времени релаксации судят по тому, с какой скоростью макроскопические величины, характеризующие состояние системы (деформация, концентрация, температура и т.п.), асимптотически приближаются к своим равновесным значениям:

$$\Delta x = \Delta x_0 \cdot \exp(- t / \tau), \quad (3.2)$$

где Δx_0 - отклонение свойства системы от равновесного значения в начальный момент времени $t = 0$; t - время от начала отсчета.

Особенность строения полимеров заключается в том, что в них первичные структурные элементы (звенья и цепи) объединяются в различные надмолекулярные образования, структуры: ламели, фибриллы, сферолиты и т.д. (о чем будем говорить подробно в гл.7). Кроме того, в полимеры для регулирования свойств часто вводят различные вещества - наполнители и пластификаторы, которые могут активно взаимодействовать с

макромолекулами полимера за счет водородных связей, как диполи или за счет донорно-акцепторных сил. Вот почему в полимерах и композициях на их основе может иметь место тепловое движение разнообразных по величине элементов структуры, как их называют иногда в научной литературе - релаксаторов, от самых маленьких - боковых или концевых атомных групп макромолекул, малых участков цепей и сегментов, до крупных - ламелей, сферолитов, частиц активного наполнителя. Скорость процессов релаксации будет зависеть от сил взаимодействия между элементами структуры, величины потенциальных барьеров, разделяющих два соседних равновесия, размеров элементов, температуры и т.д.

Подвижность элементов структуры характеризуется временами релаксации в широком диапазоне от 10^{-10} секунды до 10^{+10} секунды, а соответствующие им релаксационные процессы наблюдаются методами релаксационной спектроскопии, например при деформации полимеров под действием переменных нагрузок, при воздействии на полимер электрических или магнитных полей, в процессах течения, диффузии, стеклования и т.д.

Многообразие релаксационных процессов в полимерах требует их классификации. Схема процессов классификации на молекулярном уровне представлена на рис. 3.1, где пунктиром выделены релаксирующие элементы, а латинскими буквами - сами процессы: α - процесс, сегментальная подвижность, стеклование; β - процесс, движение малых участков цепей; γ - процессы движения боковых и концевых функциональных групп.

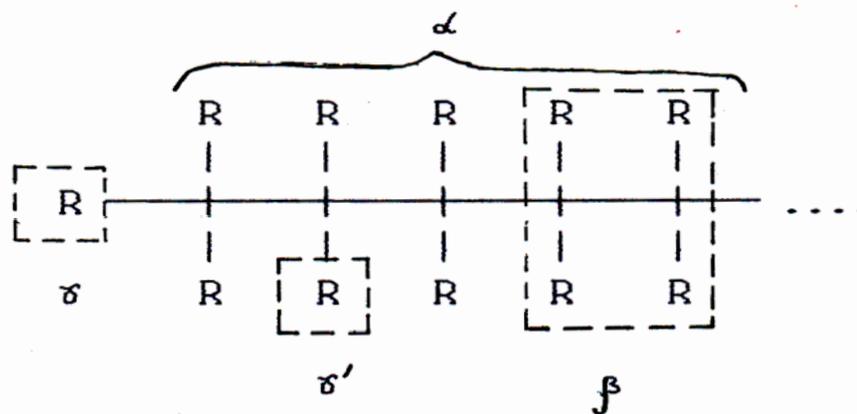


Рис. 3.1. Схема классификации релаксационных процессов на молекулярном уровне

Наличие в полимере большого числа релаксирующих элементов и соответственно большого числа времен релаксации позволяет говорить о спектре времен релаксации в полимерах, о функции распределения времен релаксации $H(\tau)$. Характерный вид спектра времен релаксации наполненного частично сшитого линейного полимера приведен на рис. 3.2,а, а на рис. 3.2,б - результаты изучения релаксационных процессов в этом полимере методом динамических механических потерь (о методе будем говорить подробно в гл. 10). Каждый максимум механических потерь отражает какой-либо один релаксационный процесс - α , β , γ и др. О природе этих релаксационных процессов будем говорить при изучении механических свойств полимеров.

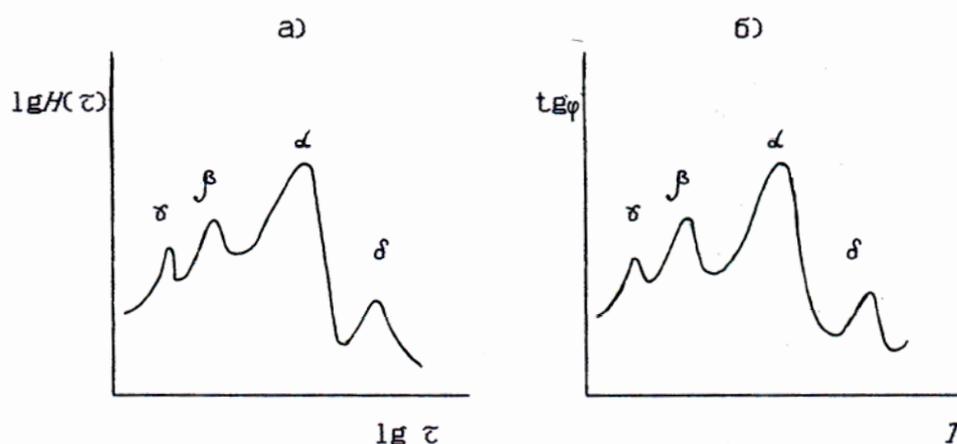


Рис. 3.2. Непрерывный спектр времен релаксации наполненного частично сшитого линейного полимера выше температуры стеклования (а) и температурная зависимость тангенса угла механических потерь этого полимера (б)

3.3. Переходы и температурные характеристики полимеров

Переход из одного фазового или физического состояния в другое происходит при некоторой строго фиксированной температуре или в интервале температур. Такие переходы возможны из одной фазы в другую, в пределах одной фазы с изменением взаимного расположения частиц (типа кристаллической решетки). Различают фазовые переходы первого и второго рода. При фазовом переходе I рода свободные энергии фаз остаются одинаковыми ($\partial G I = \partial G II$), а их первые производные по температуре и давлению испытывают скачок во время перехода:

$$(\partial G/\partial T)_p = -S; \quad (\partial G/\partial P)_T = V, \quad (3.3)$$

т.е. $\Delta S \neq 0$ и $\Delta V \neq 0$. Так как $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, а $\Delta G = 0$ для фазовых переходов, то $\Delta H \neq 0$; следовательно, фазовый переход I рода сопровождается скачкообразным изменением внутренней энергии, энтропии и объема, переход сопровождается тепловым эффектом. Примером переходов I рода является кристаллизация воды, кипение этилового спирта и т.д.

Фазовый переход II рода сопровождается непрерывным, постепенным изменением внутренней энергии, энтропии и объема. Однако вторые производные свободной энергии испытывают скачок:

$$(\partial^2 G/\partial P^2)_T = (\partial V/\partial P)_T = \beta; \quad (3.4)$$

$$(\partial^2 G/\partial P \cdot \partial T) = (\partial V/\partial T)_P = \alpha; \quad (3.5)$$

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_P = -C_p/T. \quad (3.6)$$

Следовательно, фазовый переход II рода сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости, коэффициента изотермической сжимаемости и коэффициента объемного расширения.

Как отмечалось выше, понятий о фазовом и агрегатном состояниях вещества для описания полимеров оказалось явно недостаточно. Поэтому в физике полимеров и было введено понятие о физических состояниях, основываясь на характере теплового движения кинетических элементов структуры полимера. Кроме того, фазовые переходы и переходы агрегатных состояний друг в друга у полимеров не сопровождаются скачкообразным изменением свойств, в области переходов свойства изменяются плавно, непрерывно.

Физические состояния аморфных полимеров связаны в первую очередь с подвижностью различных структурных единиц, а потому физические состояния полимеров - это релаксационные состояния. Если учесть, что закристаллизованный полимер всегда содержит значительную долю аморфной части, а к тому же может вообще не закристаллизоваться, ясно, что и это четвертое физическое состояние полимера по своей природе тоже релаксационное.

Каждое физическое состояние связано с определенным комплексом свойств, ему отвечает своя область технического и технологического при

менения. Физические состояния и границы их существования изучают многими методами, но чаще всего - по изменению механических свойств, которые очень чувствительны к структурным изменениям и релаксационным переходам. Легче и проще всего изучать деформируемость (податливость) полимера. Величину деформируемости определяют термомеханическим методом, по кривым деформация - температура, снятым при постоянном напряжении σ и постоянном времени приложения нагрузки t . Это так называемый термомеханический метод исследования полимеров, а получаемые при этом экспериментальные зависимости называют термомеханическими кривыми. Обычно термомеханические кривые изучают при одноосном сжатии, растяжении или сдвиге.

На рис. 3.3 приведены типичные термомеханические кривые аморфных и закристаллизованных полимеров линейного строения с разной гибкостью цепей и высокой молекулярной массой. I, II и III - области стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний аморфного полимера соответственно, IV - область кристаллического состояния.

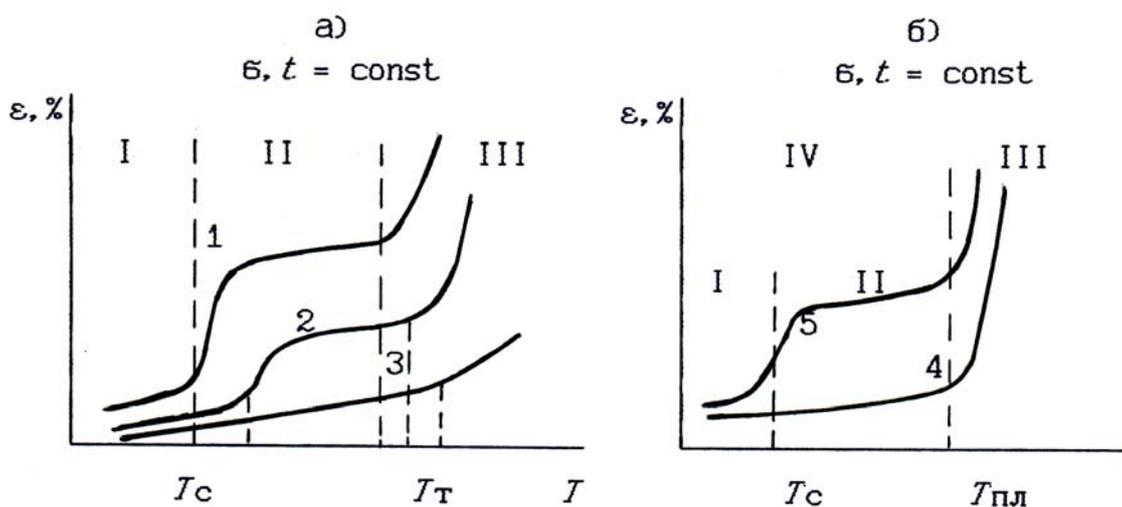


Рис. 3.3. Термомеханические кривые полимеров
а - аморфного, б - закристаллизованного:

- 1 - линейного гибкоцепного с высокой молекулярной массой;
- 2 - линейного жесткоцепного; 3 - линейного с очень жесткими цепями;
- 4 - высококристаллического; 5 - с невысокой степенью кристалличности и аморфной частью в стеклообразном состоянии

Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит в интервале температур 10 - 20 градусов. Средняя температура этой области называется температурой стеклования и обозначается $T_{сн}$

или T_g . Аналогичен переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние при температуре текучести $T_{тек}$ или T_f . Плавление полимера происходит тоже в широком интервале температур - 10 - 30 градусов, средняя температура этого интервала называется температурой плавления полимера $T_{пл}$. При высоких температурах происходит химическое разложение, деструкция полимеров. Температуру, выше которой полимер разлагается, называют температурой разложения, или температурой деструкции, или термостойкостью полимера и обозначают T_p .

Температура стеклования, температура текучести и температура плавления - основные температурные характеристики полимера. При этих температурах наблюдаются релаксационные переходы из одного физического состояния в другое, здесь на кривых свойство - температура отчетливо наблюдаются перегибы, максимумы и т.п.

Температура разложения характерна для всех полимеров и может очень сильно различаться для разных типов полимеров. Но разложение полимера - не релаксационный, а химический процесс. С релаксационными процессами связаны, кроме перечисленных выше, другие температурные точки полимеров: температура хрупкости $T_{хр}$, ниже которой полимер не способен ни при каких условиях к большим деформациям и ведет себя как обычное хрупкое вещество; температура каплепадения - фактически температура текучести для неотвержденных смол, связанная со спецификой ее определения технологами; температура размягчения, или температура пластичности как ее еще иногда называют, выше которой полимер можно переработать в изделия на специальном оборудовании, она на 10 - 30 градусов ниже температуры текучести. Последние три температурные характеристики полимеров введены технологами из чисто практических соображений, по своему смыслу они близки к понятию температуры текучести.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте определения понятий об агрегатных и фазовых состояниях низкомолекулярных веществ. Что положено в основу деления веществ по состояниям?
2. Обоснуйте, почему для полимеров введено понятие "физические состояния". Чем они отличаются от физических и фазовых состояний низкомолекулярных веществ?
3. Какие бывают и чем различаются между собой агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров?

4. Что такое релаксационный процесс? Дайте количественные характеристики релаксационного процесса.
5. Объясните, в чем особенность релаксационных процессов в полимерах. Что такое релаксационный спектр полимера?
6. Дайте классификацию релаксационных процессов в полимерах.
7. Что понимают под фазовым и физическим переходом в веществе? Поясните фазовые переходы I и II рода.
8. Чем отличаются переходы и температурные характеристики в полимерах от таковых у низкомолекулярных веществ. Ответ обоснуйте.
9. Дайте определения и характеристики термомеханических кривых аморфных и закристаллизованных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Андрианова Г.П. Физико-химия полиолефинов. - М.: Химия, 1974. - 240 с.
2. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. - Л.: Химия, 1976. - 288 с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Том 1. - М.: Мир. 1976. - 624 с.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 230 с.
5. Переходы и релаксационные явления в полимерах: Сб./Под ред. Р.Бойер. - М.: Мир, 1968. - 304 с.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Наука, 1978. - 544 с.
7. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1965. - 772 с.

Глава 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

При работе с любым веществом одним из первых вопросов является отнесение этого вещества к кристаллическому или аморфному. Общеизвестно, что критерием такого отнесения является рентгенографическое исследование вещества: если рентгенограмма показывает наличие кристаллической фазы, вещество способно к кристаллизации, образует кристаллы различного строения. Анализ рентгенограмм кристаллических веществ позволяет определить тип кристаллической решетки у данного вещества, размеры кристаллографических элементарных ячеек и их форму, установить, что находится в узлах кристаллической ячейки - атомы, ионы, отдельные молекулы или что-то другое, найти ориентацию молекул в ячейке и т.д. Рентгеноструктурный анализ является эффективным методом изучения строения вещества.

Наиболее полные исследования кристаллизации полимеров были проведены в свое время на примере натурального каучука различными методами. Было показано, что натуральный каучук не кристаллизуется на 100% при хранении при комнатной температуре в течение нескольких десятков лет. Содержание кристаллической части в нем зафиксировано 10% после 5 лет хранения, 15% через 10 лет, 20% через 20 лет и 25% через 30 лет хранения.

Полимеры не могут быть полностью кристаллическими, поэтому для них введено понятие степени кристалличности α , смысл этого понятия до сих пор обсуждается в научной литературе (см. гл. 7). Д.Ван-Кревелен приводит 7 способов расчета степени кристалличности одного и того же полимера: по плотности, по теплоемкости, по инфракрасным спектрам поглощения и другие.

В настоящее время общеизвестно, что многие полимеры могут кристаллизоваться в той или иной степени. Полимеры кристаллизуются при охлаждении расплавов ниже температуры плавления образующейся кристаллической фазы, при охлаждении растворов до возникновения пересыщения, при испарении растворителя из растворов, при растяжении полимера. Кристаллизация приводит к очень существенному изменению всех свойств полимера - механических, электрических, теплофизических и многих других. Достаточно отметить, что именно благодаря наличию кри-

сталлической фазы полиолефины получили столь широкое применение, являются самыми крупнотоннажными полимерами.

В табл. 4.1 приведены максимальные степени кристалличности некоторых промышленных полимеров вместе с другими данными, характеризующими кристаллизацию и плавление

Таблица 4.1. Параметры кристаллизации полимеров

<i>Полимер</i>	<i>Степень кристалличности</i>	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кр}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл}$ кДж/моль
Полиэтилен	0,80	145,5	-	4,0
Полипропилен изотактический	0,63	173	75	24,2
Полиизобутилен	-	128	-	10,5
<i>цис</i> -Полиизопрен	0,45	28	- 25	4,4
<i>транс</i> -Полиизопрен	-	80	-	10,5
Полистирол Изотактический	0,32	240	180	8,6
Полиметилметакрилат изотактический	-	160	-	-
синдиотактический	-	200	-	-
Поливинилхлорид изотактический	-	212	-	12,7
Политетрафторэтилен	-	327	-	6,2
Полифтортрихлорэтилен	0,70	219	-	5,0
Полиоксипропилен	-	75	17	-
Полиэтилентерефталат	0,50	267	183	23,6
Найлон-6	0,35	227	140	21,2
-66	0,70	266	147	46,5
-610	-	227	-	30,6
Поликарбонат	0,30	220	-	-
Целлюлозы триацетат	-	306	-	-
Тринитрат	-	725	-	4,20

4.1. Способность полимеров к кристаллизации

Кристаллизуются далеко не все полимеры и сополимеры. Для кристаллизации необходимо соблюдение ряда условий. Во-первых, необхо-

дима регулярность в строении макромолекулы и обязательна стереорегулярность. Нарушение регулярности в строении цепи, например присоединение мономеров по типу "голова к голове" или "хвост к хвосту" вместо "голова к хвосту", резко снижает способность полимера кристаллизоваться и может подавить ее целиком. Также не могут кристаллизоваться статистические сополимеры с беспорядочным расположением мономерных звеньев.

Стереорегулярность в строении цепи является непременным условием для кристаллизации. Атактические полимеры с беспорядочным расположением в пространстве боковых атомных групп мономерных звеньев не кристаллизуются ни при каких условиях. В то же время изотактические и синдиотактические полимеры способны кристаллизоваться. Полиэтилен, не содержащий разветвлений, кристаллизуется легко и быстро, достигая высокой степени кристалличности, так как он не содержит боковых заместителей. Введение боковых заместителей в линейную макромолекулу полиэтилена, к тому же ориентированных нерегулярно, препятствует кристаллизации. Полистирол кристаллизуется с большим трудом. Только свежеполученный изотактический полистирол можно закристаллизовать на 30%, после первого же плавления он переходит в атактический и больше не кристаллизуется. Поливинилхлорид и полиакрилонитрил, имеющие небольшие полярные боковые заместители, кристаллизуются с большим трудом, показывают наличие кристаллической фазы всего несколько процентов.

Вторым условием для кристаллизации полимеров является гибкость макромолекул. Полимеры с очень жесткими цепями, например полимеры с системой сопряженных двойных связей в основной цепи, практически не кристаллизуются. Кристаллизация возможна лишь в условиях, когда обеспечена подвижность сегментов, когда легко может быть изменена конформация цепей под действием теплового движения или принудительно, например при вытяжке полимера. Так что в стеклообразном состоянии, когда отсутствует сегментальная подвижность, полимеры не кристаллизуются.

Следовательно, кристаллизация возможна только при температурах выше температуры стеклования, у полимеров в высокоэластическом состоянии. Тепловое движение, таким образом, способствует кристаллизации, облегчая за счет гибкости цепей укладку макромолекул в кристалл, но с другой стороны тепловое движение может и разрушить кристалл, особенно его зародыш, затормозить кристаллизацию при высоких температурах.

Так как тепловое движение целых макромолекул в высокоэластическом полимере отсутствует, то ясно, что скорость кристаллизации зависит в основном от гибкости цепей. И действительно, большинство закристаллизованных полимеров являются гибкоцепными. Кристаллизация оказывается возможной лишь между температурой стеклования и температурой плавления, где обеспечивается оптимальная гибкость цепей.

Третьим условием кристаллизации является так называемый принцип плотной упаковки. Для кристаллизации необходимо, чтобы как и для любых самопроизвольных процессов соблюдалось условие

$$|\Delta H_{\text{кр}}| > |T \Delta S_{\text{кр}}|, \quad (4.1)$$

т.е. энтальпийный фактор превосходит энтропийный, так как изменение свободной энергии при кристаллизации равно нулю ($\Delta G_{\text{кр}} = 0$).

Изменение энтальпии при кристаллизации определяется изменением плотности упаковки макромолекул. При кристаллизации межмолекулярное взаимодействие увеличивается, и кристаллизация сопровождается выделением тепла. В то же время при кристаллизации возрастает порядок в расположении цепей, сегментов и мономерных звеньев, а потому уменьшается энтропия полимера. Поскольку энтропийный и энтальпийный факторы имеют разные знаки в выражении для свободной энергии, необходимо выполнение условия (4.1). В этом и состоит важнейший принцип кристаллохимии - принцип плотной упаковки.

Если у полимера мономерные звенья цепи содержат объемистые боковые заместители, затрудняющие плотную упаковку, то неравенство (4.1) может не выполняться ($\Delta H_{\text{кр}}$ мало) даже при условии регулярности и стереорегулярности цепи. Это, в частности, наблюдается у полимеров №-олефинов при наличии в боковых группах более 5 атомов углерода (гребнеобразные полимеры), которые не кристаллизуются.

Если у полимера боковые заместители малы по величине, но способствуют резкому увеличению межцепного взаимодействия, кристаллизация становится возможной. Поливиниловый спирт имеет гидроксильную группу в качестве бокового заместителя с ярко выраженной способностью к образованию водородных связей хотя и не является изотактическим, но из-за огромного межцепного взаимодействия сегменты его цепи могут укладываться в кристалл. То же можно сказать и о целлюлозе.

4.2. Механизм и кинетика кристаллизации

Механизм кристаллизации заключается в образовании или появлении в аморфном полимере зародышей кристаллизации и в росте этих зародышей.

Зародыши кристаллизации возникают по всему объему полимера в случайных местах. При температурах ниже температуры плавления полимера полимерные цепи самопроизвольно агрегируются скорее всего небольшими участками, образуя трехмерный дальний порядок относительно мономерных звеньев. Такие агрегаты являются зародышами кристаллизации. Тепловое движение стремится разрушить эти агрегаты. Считается, что агрегация обратима, пока не будет достигнут критический размер зародышей, после чего агрегация становится необратимой. Этот тип образования зародышей называют термическим.

Возникновение зародышей кристаллизации при охлаждении расплава полимера называют гомогенной нуклеацией. Зародыши кристаллизации могут образовываться сразу одновременно по всему объему полимера при достижении некоторой определенной для данного полимера температуры и их число в дальнейшем не будет изменяться (мгновенное зародышеобразование). Но возникновение зародышей может идти и во время всего процесса кристаллизации (спорадическое зародышеобразование), их число будет со временем расти с постоянной скоростью. Агрегаты (зародыши кристаллов) могут образовываться и на случайных примесях в полимере - атермический тип образования зародышей.

Образовавшиеся зародыши (агрегаты) начинают расти. Рост может идти в одном, двух или трех направлениях, при этом образуются стержни (фибрилы), диски или пластины (ламели), сферы (сферолиты). Все это - элементы кристаллической структуры полимеров. Линейные размеры растущих кристаллических образований увеличиваются во времени. Растущие элементы сталкиваются, и в местах соприкосновения их рост прекращается.

Зависимость степени кристаллизации от времени кристаллизации обычно выражается S-образной кривой с участком, соответствующим индукционному периоду, во время которого накапливается число зародышей, достаточное для начала "валовой" кристаллизации расплава (рис. 4.1,а).

Когда образец полимера быстро охлаждается от температуры расплава до температуры, при которой изучают кристаллизацию, скорость кристаллизации оказывается сначала весьма небольшой. После завершения индукционного периода скорость кристаллизации достигает некоторой

постоянной величины, определяющей наклон S-образной кривой к оси времени (рис. 4,а), а затем вновь уменьшается по мере приближения завершения кристаллизации.

Большинство полимеров кристаллизуется с измеримой скоростью в определенном интервале температур, который индивидуален для каждого полимера. Этот диапазон примерно на 10° ниже равновесной температуры плавления $T_{пл}$ до температуры примерно на 30° выше температуры стеклования.

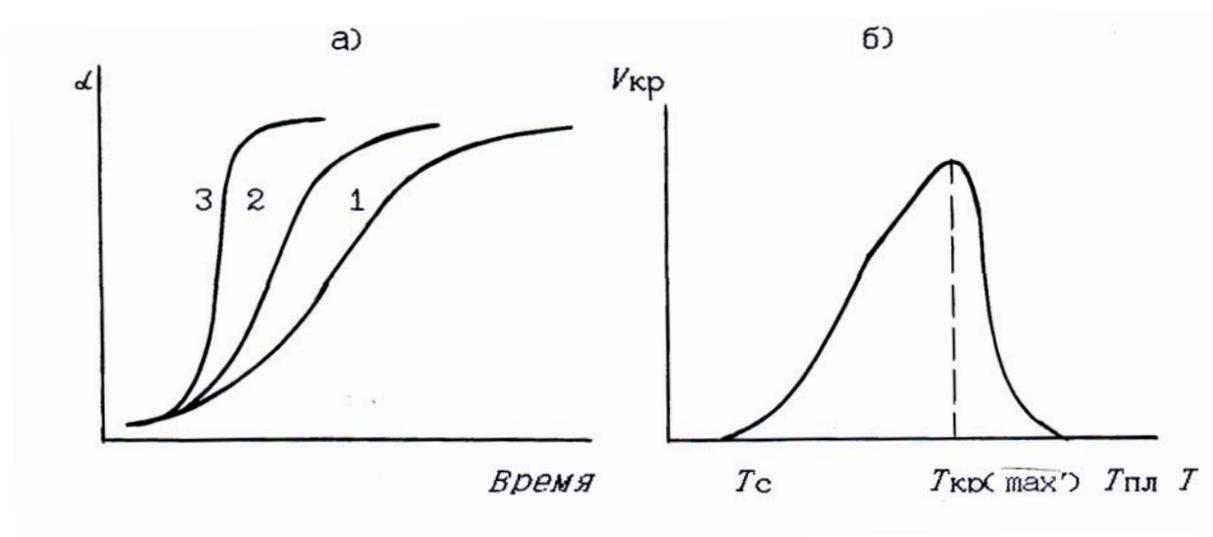


Рис. 4.1. Зависимость степени кристаллизации α полиэтилентерефталата от продолжительности кристаллизации t при различных температурах (а) и скорости кристаллизации от температуры (б):

*температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$: 1 - 110; 2 - 245;
3 - 236 (температура максимальной скорости кристаллизации)*

Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста. Главное влияние при этом оказывает тепловое движение: под его влиянием зависимость скорости кристаллизации $V_{кр}$ от температуры T имеет вид, показанный на рис. 4.1,б. При высоких температурах тепловое движение дезорганизует любые упорядоченности в полимере и при температуре выше температуры плавления скорость кристаллизации равна нулю. При температуре ниже температуры стеклования, когда отсутствует подвижность сегментов, скорость кристаллизации также равна нулю. При уменьшении температуры ниже температуры плавления скорость кристаллизации растет, так как тепловое движение уже не может полностью разрушить зародыши кристаллизации, и они растут, к тому же интенсивно образуются новые центры кристаллизации. Рост скорости кристаллизации происходит до некоторой макси

мальной температуры кристаллизации $T_{кр}(max)$ начиная с которой скорость кристаллизации быстро падает вследствие нарастания вязкости полимера и затруднения по этой причине реализации гибкости цепей, способствующей укладке макромолекул в кристалл.

Скорость кристаллизации хорошо описывается уравнением Аврами:

$$\alpha = 1 - \exp(-Z \cdot t^n), \quad (4.2)$$

где α - доля закристаллизованного полимера за время t ; n и Z - константы, характеризующие форму растущих кристаллов, скорость роста зародышей и тип образования центров кристаллизации.

Показатель Аврами n зависит от типа кристаллической структуры и типа зародышеобразования, имеет, как правило, целочисленное значение. Если $n = 4$, то образуются сферолиты; если растут пластинчатые кристаллы (ламели), то $n = 3$; если растут фибриллы, то $n = 2$. Такие значения показатель n принимает при спорадическом зародышеобразовании. При мгновенном зародышеобразовании он принимает значения на 1 меньше, т.е. 3, 2 и 1 при образовании сферолитов, ламелей и фибрилл соответственно.

Если в кристаллизующемся полимере имеются гетерогенные неоднородности, являющиеся центрами кристаллизации (например, примеси, включения твердых частиц и т.п.), то значения n могут оказаться дробными числами, но близкими по величине приведенным выше.

Постоянная Z в уравнении Аврами является сложной функцией от скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллов. Она может служить для количественной проверки процесса кристаллизации, если удастся определить независимыми микроскопическими методами скорость зародышеобразования и скорость роста кристаллов.

Скорость кристаллизации для разных полимеров различна. Натуральный каучук имеет максимальную скорость кристаллизации при 25°C и достигает при этом предельной степени кристалличности за 2,5 часа. Полиэтилен кристаллизуется так быстро, что его невозможно получить в аморфном состоянии, даже если расплав резко охладить. В то же время большинство полимеров легко переохлаждаются из-за медленной кристаллизации. Полиэтилентерефталат, например, имеющий температуру плавления 285°C , остается аморфным, если его резко охладить до комнатной температуры, так как у него температура стеклования $+80^\circ\text{C}$.

4.3. Температура плавления и кристаллизации полимеров

В отличие от низкомолекулярных веществ, имеющих одну строго фиксированную при постоянном давлении температуру плавления и кристаллизации, плавление и кристаллизация полимеров происходит в широком интервале температур. При нагревании полимера степень кристалличности его уменьшается постепенно с ростом температуры, и за равновесную температуру плавления $T_{пл}$ принимают температуру плавления, при которой полностью исчезают следы кристалличности. Для полиэтилена это 145,5 °С, политетрафторэтилена 327 °С, изотактического полистирола 240 °С и т.д. (см. табл. 4.1). Именно эти температуры плавления приводятся в справочной литературе.

Температура плавления конкретного образца полимера определяется природой полимера, его энергией когезии (энергией межмолекулярного взаимодействия) и в значительной степени - условиями кристаллизации. Последнее обусловлено тем, что при быстрой кристаллизации образуются сильно дефектные кристаллы с многочисленными нерегулярностями в кристаллической решетке. Одним из типов нерегулярности является нарушение регулярности положения мономерных звеньев или даже участков цепи полимера внутри кристаллита. Другим типом нерегулярности являются дислокации, например недостроенная кристаллическая плоскость в объеме кристаллической решетки. Соседние кристаллические плоскости как бы "обтекают" недостроенную, и кристалл в удачении от дислокации снова становится совершенным. Однако в месте обрыва недостроенной кристаллической плоскости возникает нерегулярность, дефект структуры.

Чем меньше скорость кристаллизации, тем меньше образуется дефектов и тем совершеннее кристалл, поэтому выше его температура плавления. Увеличение регулярности кристаллов может быть достигнуто и отжигом закристаллизовавшегося полимера. Во время отжига идет дополнительная кристаллизация, в процессе которой происходит совершенствование кристаллической структуры и увеличение температуры плавления. В процессе отжига при температурах, близких к $T_{пл}$, может происходить также переход одной кристаллической модификации в другую - следствие полиморфизма полимеров.

Для полимеров характерен интервал температур плавления. Интервал плавления зависит от химической структуры полимера и его предистории. Чем ниже температура, при которой закристаллизовался полимер,

тем при более низких температурах он начинает плавиться и шире интервал его плавления (рис. 4.2).

Рис. 4.2 характерен для всех полимеров, но температурный интервал плавления и наклон кривых у них различен. Так, у полиэтилена наклон кривых значительно меньше, чем у натурального каучука, а интервал плавления значительно сужен.

Таким образом, температура плавления и температура кристаллизации полимера не совпадают, температура плавления всегда превышает температуру кристаллизации на несколько градусов или десятков градусов в зависимости от скорости нагрева или охлаждения полимера. Несовпадение $T_{пл}$ и $T_{кр}$ - следствие замедленности релаксационных процессов, необходимых для создания кристаллической структуры.

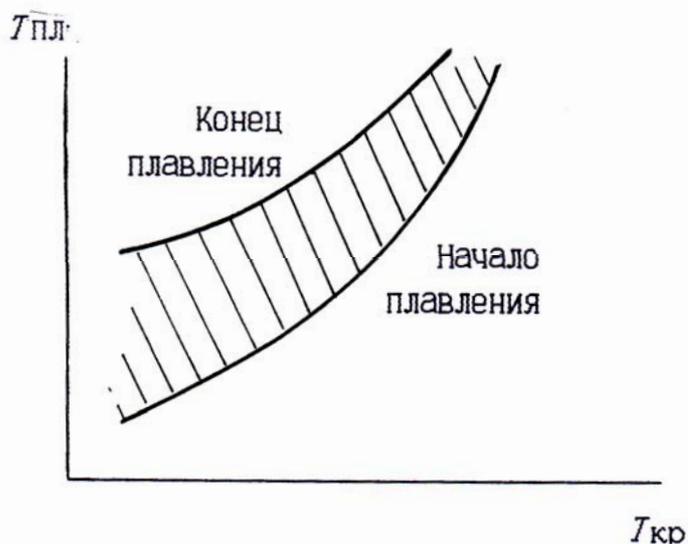


Рис. 4.2. Зависимость интервала плавления от температуры кристаллизации полимера

Ширина интервала плавления зависит от неоднородностей структуры кристаллитов. Кристаллиты в полимере образуются в разных условиях. Здесь важно и различное переохлаждение в отдельных частях полимера, удаленных от стенок. Сказывается наличие остаточных напряжений, возникающих в высоковязком расплаве, особенно на поздних стадиях кристаллизации, когда вязкость особенно высока. Кристаллиты, растущие на поздних стадиях кристаллизации, не имеют возможностей для свободного роста из-за стерических препятствий. Все это увеличивает дефектность структуры в целом, создает многообразие дефектов в отдельных кристаллитах.

Влияет на значение температуры плавления и интервала плавления и разный размер кристаллитов. Чем меньше кристаллит, тем больше его поверхностная энергия. На поверхности кристаллита больше участков макромолекул, слабо связанных с кристаллитом, его кристаллической решеткой. Это, в свою очередь, приводит к снижению температуры плавления.

Ширина интервала температур, в котором происходит плавление полимера, зависит от температуры кристаллизации. Чем выше $T_{кр}$, чем ближе она к $T_{пл}$, тем медленнее идет кристаллизация, меньше возникает дефектов в кристаллической структуре и однороднее по размерам оказываются возникшие кристаллиты. Это обуславливает сужение интервала плавления (см. рис. 4.2) с ростом $T_{кр}$ или, иначе говоря, с уменьшением переохлаждения кристаллизующегося раствора.

Равновесная температура плавления $T_{пл}^0$ определяется различными методами, по изменению свойств полимера при плавлении. Плавление - фазовый переход I рода, для него характерен скачок удельного объема и тепловой эффект. Изменение объема при плавлении определяется dilatометрически, тепловой эффект изучается калориметрически или методом дифференциально-термического анализа. Для изучения кристаллизации и плавления можно применять другие различные физико-химические методы анализа: колебательную спектроскопию, светорассеяние, рентгеноструктурный анализ, электронную и оптическую микроскопию, ядерный магнитный резонанс и многие другие. В табл. 4.1 были приведены значения равновесных температур плавления и теплоты плавления наиболее известных полимеров.

Данные табл. 4.1 свидетельствуют об отсутствии корреляции между температурой плавления и теплотой плавления. Есть полимеры с высокой температурой плавления и низкой теплотой плавления, например, полиэтилентерефталат и изотактический полистирол. Есть полимеры одновременно с низкими температурами и теплотами плавления, например натуральный каучук. Из этих примеров ясно, что на процесс плавления и кристаллизации большое значение оказывает энтропия плавления.

Значение равновесной температуры плавления определяется во многом энергией межцепного взаимодействия и способностью макромолекул к конформационным превращениям. Эта температура плавления тем выше, чем больше первый фактор и меньше второй. Первый фактор определяет энтальпию, а второй - энтропию плавления, от соотношения которых и зависит величина равновесной температуры плавления:

$$\Delta G_{пл} = 0; \Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T_{пл} \cdot \Delta S_{пл}; \quad (4.3)$$

$$T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}. \quad (4.4)$$

Гибкость цепи, по-видимому, имеет решающее влияние на равновесную температуру плавления и интервал плавления.

Температура плавления мало зависит от молекулярной массы полимера. У полиэтилена, например, образец с молекулярной массой 2000 имеет температуру плавления лишь на 7° ниже, чем у обычных промышленных полимеров с молекулярной массой в сотни тысяч. Влияние молекулярной массы заметно лишь при невысоких ее значениях. Это наглядно иллюстрируют данные о зависимости $T_{\text{пл}}$ полиэтилентерефталата, измеренной методом дифференциальной сканирующей калориметрии, от его среднечисловой молекулярной массы M_n , измеренной осмометрическим методом:

M_n	1500	1950	3500	8430	17900
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	309	317	323	327	329

Благодаря тому, что процессы перехода полимера из стеклообразного или кристаллического состояния в вязкотекучее имеют общую природу и обуславливаются характером и скоростью релаксационных процессов, установлено эмпирическое соотношение между температурой стеклования и равновесной температурой плавления, выраженными в градусах Кельвина. Для полимеров с несимметричной структурой макромолекул $T_{\text{ст}} : T_{\text{пл}} = 2 : 3$, а с симметричной структурой - $T_{\text{ст}} : T_{\text{пл}} = 1 : 2$. Иллюстрацией этого могут служить полиэтилентерефталат и поливинилиденхлорид, у которых температуры стеклования равны 360 и 256 °К, а равновесные температуры плавления 540 и 512 °К соответственно. Приведенные соотношения проверены для многих десятков полимеров и показана применимость этих соотношений с точностью 5 - 15%.

Установлена связь температуры, при которой скорость кристаллизации максимальна (см. рис. 4.1,б), с равновесной температурой плавления. Эта температура составляет $0,85 \cdot T_{\text{пл}}$ с точностью примерно 5%. Например, у изотактического полистирола температура максимальной скорости кристаллизации составляет 457 °К, $T_{\text{пл}}$ равна 513 °К. В табл. 4.1 приведены экспериментально найденные температуры максимальной скорости кристаллизации некоторых полимеров.

4.4. Особенности кристаллического состояния

Первой и наиболее существенной особенностью закристаллизованных полимеров является следующая. Большинство исследователей считает, что аморфные и кристаллические участки в полимерах не являются различными фазами. Это надежно подтверждается невозможностью физического разделения этих участков вследствие того, что кристаллические участки настолько малы, что одна и та же молекула проходит через ряд аморфных и кристаллических областей. Разделение аморфной и кристаллической фаз в полимерах невозможно без разрыва химических связей в основной цепи макромолекулы.

В закристаллизованном полимере нет границы, разделяющей аморфную и кристаллическую фазы. Отсюда исходит условность термина "степень кристалличности" для полимеров, характеризующая количественное содержание кристаллических областей в полимере. Разные методы оценки кристалличности дают различные численные значения степени кристалличности. Прекрасной иллюстрацией условности степени кристалличности является кристалличность целлюлозы, этого широко распространенного природного полимера. У целлюлозы, выделенной из водоросли "Валония", рентгенографически фиксируется кристалличность, близкая к 100%, тогда как у хлопковой целлюлозы она не превышает 80%, а у древесной 72%. Нет ничего удивительного в том, что один и тот же метод дает разную предельную степень кристалличности у полимера разного происхождения. Удивительно другое: изучение кристалличности этих целлюлоз методом набухания в жидкости дает величину не более 35 - 40%, а метод дифракции рентгеновских лучей под малыми углами - 0%, т.е. показывает полное отсутствие кристаллитов в этих целлюлозах, подтверждает их якобы аморфную структуру.

В зависимости от условий кристаллизации и способа получения и обработки экспериментальных данных для большинства полимеров степень кристалличности колеблется от 20 до 80%. Менее 20% степень кристалличности у поливинилхлорида, больше 80% встречается у полиэтилена.

Второй особенностью закристаллизованных полимеров является чрезвычайно резкое изменение всех свойств таких полимеров по сравнению с их аморфными аналогами. Достаточно сказать, что именно благодаря кристалличности полиэтилен приобрел такое важное значение в технике и быту. Влияние кристалличности, а также типа, размеров и формы надмолекулярных структур на физические, технические и потребительские свойства подробно рассматривается в разделе о свойствах полимеров.

Третьей особенностью кристаллического состояния полимеров является большая и разнообразная дефектность кристаллитов как в их строении, так и в разнообразии размеров и формы. В процессе кристаллизации любого вещества никогда не образуется идеально упорядоченных структур, но у полимеров она особенно велика. Степень дефектности изменяется в широких пределах в зависимости от условий кристаллизации. Доля аморфной части даже у полимерных кристаллов может составлять многие проценты и даже десятки процентов. Природа дефектов в закристаллизованных полимерах рассмотрена в предыдущих разделах.

Для полимерных кристаллов, как и для многих низкомолекулярных веществ, характерен полиморфизм, т.е. один и тот же полимер может кристаллизоваться с образованием элементарных кристаллических ячеек разной структуры. Полиморфизм известен для полиэтилена, поливинилиденфторида, капрона и других полимеров. Это четвертая особенность кристаллических полимеров.

Еще одной важной особенностью закристаллизованных полимеров является плотность упаковки макромолекул в них. Плотность упаковки характеризуется коэффициентом упаковки K , который показывает, какая часть всего объема полимера занята собственно самими молекулами. Для закристаллизованных полимеров коэффициент упаковки $K = 0,70 - 0,73$, тогда как для большинства молекулярных кристаллов низкомолекулярных органических соединений $K = 0,65 - 0,77$, а в жидкостях этих соединений он может достигать до 0,50. У аморфных полимеров $K = 0,62 - 0,68$, а в аморфной части закристаллизованных полимеров достигать до 0,58. Ясно, что аморфные полимеры упакованы достаточно плотно по сравнению с низкомолекулярными жидкостями и по плотности упаковки ближе к некоторым кристаллам органических низкомолекулярных соединений. Закристаллизованные полимеры являются еще более плотноупакованными веществами, но что особенно важно, так это сравнительно небольшая разница в плотности упаковки аморфных и кристаллических полимеров. Плотность упаковки во многом определяет механические и иные свойства полимеров и пластмасс на их основе, волокон, пленок, каучуков и других материалов. Знание коэффициента упаковки K , умение его оценить имеет немаловажное значение для технологии переработки и для эксплуатации полимерных материалов.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте общую характеристику кристаллического состояния вещества, его отличия от аморфного вещества.

2. Что такое степень кристалличности и какие известны методы ее определения? Какова степень кристалличности у полимеров?
3. Поясните, какими способами можно закристаллизовать полимер и изучить процесс кристаллизации.
4. Каким условиям должен удовлетворять полимер, чтобы он был способен к кристаллизации? Обоснуйте каждое условие.
5. Объясните механизм кристаллизации полимеров и укажите пути возникновения центров кристаллизации.
6. Дайте описание кинетики кристаллизации полимеров и как по количественным характеристикам процесса кристаллизации судят о форме и строении кристаллитов.
7. Почему температура плавления полимера всегда не совпадает с его температурой кристаллизации? От чего зависит начало и конец плавления полимера, ширина интервала плавления?
8. Как соотносится равновесная температура плавления полимера с его температурой стеклования и температурой текучести?
9. Перечислите и поясните 5 характерных особенностей закристаллизованного состояния полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. - М.: Мир, 1976.-Т.1. - 624 с.; 1979. -Т.2. - 576 с.
2. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. - М.: Химия, 1968. - 400 с.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 230 с.
4. Ван Кревелен Д.В. Строение и свойства полимеров. - М.: Химия, 1976. - 416 с.
5. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. - М.- Л.: Химия, 1966. - 331 с.
6. Платэ Р.А., Шibaев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. - М.: Химия, 1980. - 304 с.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
8. Тюдзе Р., Каваи Т. Физика полимеров. - М.: Наука, 1976. - 335 с.
9. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. - М.: Мир, 1968. - 200 с.

Глава 5. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Полимер в высокоэластическом состоянии является твердым по агрегатному и аморфным по фазовому состоянию. Однако он существенно отличается от обычных твердых тел - металлов, керамики, дерева, стекла и т.п. Основное отличие - способность к большим обратимым деформациям без изменения объема при приложении небольших механических нагрузок. Так, натуральный каучук способен обратимо растягиваться на 700%, что примерно в тысячу раз превышает деформацию обычных твердых тел. В то же время по другим свойствам, например, по коэффициентам термического расширения и адиабатической сжимаемости каучук ближе к обычным жидкостям, а по модулю упругости - к газам.

Природу высокоэластичности следует искать в гибкости полимерных цепей. Сущность высокоэластической деформации обычно рассматривается с позиций термодинамики (термодинамическая теория высокоэластичности) и с позиций статистической физики (молекулярно-кинетическая теория высокоэластичности).

5.1. Термодинамическая теория высокоэластичности

Высокоэластическая деформация является обратимым процессом, происходящим при постоянных температуре и объеме, это изохорно-изотермический процесс. Согласно второму закону термодинамики

$$dF = dU - T dS, \quad (5.1)$$

т.е. изменение свободной энергии dF (изохорно-изотермического потенциала) связано с изменением внутренней энергии dU и энтропии dS . С другой стороны, согласно первому закону термодинамики изменение внутренней энергии системы dU складывается из количества тепла dQ , подводимого к системе, и величины работы dA , совершаемой над системой, причем понятие работы охватывает все виды энергии, кроме тепловой (работа механических, электрических и других сил):

$$dU = dQ + dA. \quad (5.2)$$

При деформировании на dl силой f полоски эластомера длиной l_0 работа деформации

$$dA = f dl, \quad (5.3)$$

а при равновесной деформации в соответствии со вторым законом термодинамики

$$dQ = T dS, \quad (5.4)$$

а потому
$$dU = f dl + T dS. \quad (5.5)$$

Подставляя (5.1) в (5.5), получим

$$f = (dF/dl)_{T,V}. \quad (5.6)$$

Это выражение раскрывает физический смысл деформирующей силы: деформирующая сила равна изменению свободной энергии на единицу удлинения образца. Подставляя в (5.6) выражение для свободной энергии из (5.1), получим

$$f = (dU/dl)_{T,V} - T (dS/dl)_{T,V}. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) показывает общую картину энергетического состояния полимера при его деформировании: меняется как запас внутренней энергии, так и величина энтропии.

При растяжении мало сшитых каучуков до длины, не превышающей 150% от первоначальной, удлинение сопровождается эквивалентным уменьшением поперечного сечения образца без изменения объема. Следовательно, среднее расстояние между полимерными цепями остается постоянным, работа деформирования не расходуется на преодоление межмолекулярных сил, и внутренняя энергия остается постоянной:

$$(dU/dl)_{T,V} = 0. \quad (5.8)$$

Подставляя (5.8) в (5.7), получим

$$f = - T (dS/dl)_{T,V}. \quad (5.9)$$

Из (5.9) следует, что приложенная к полимеру сила, вызывающая его деформацию, расходуется только на изменение энтропии, а знак "минус" указывает, что энтропия полимера при растяжении уменьшается. Присутствие температуры T в уравнении (5.9) указывает на кинетический

характер деформирования, на то, что при деформировании тепловое движение играет основную роль.

Согласно термодинамике, энтропия является мерой порядка расположения частиц в системе, и ее уменьшение при деформировании высокоэластического полимера однозначно указывает на увеличение упорядоченности в расположении макромолекул. А это можно представить лишь одним путем: при приложении внешней силы свернутые в клубок макромолекулы растягиваются, распрямляются, а после снятия нагрузки за счет теплового движения вновь сворачиваются в клубок, обеспечивая обратимость деформации. Именно благодаря способности макромолекул менять свои конформации под действием теплового движения появляется сила, противодействующая деформации полимера, возникает его упругость.

Повышение температуры, приводящее к усилению теплового движения макромолекул, сегментов цепей и мономерных звеньев, увеличивает сопротивление деформированию, приводит к возрастанию модуля упругости высокоэластического полимера, что подтверждается экспериментально.

5.2. Молекулярно-кинетическая теория высокоэластичности

Первая теория высокоэластичности была создана Куном, затем развита Марком, Уоллом, Волькенштейном, Гуттом, Джемсом, Флори, Бартеневым и другими отечественными и зарубежными учеными.

Уравнение (5.9) выведено для полимерного тела как совокупности огромного числа индивидуальных макромолекул. Такое же выражение можно записать и для отдельной макромолекулы, положив l равным расстоянию между концами свернутой цепи h . Тогда, зная термодинамическую вероятность цепи W из закона распределения Гаусса (см. формулу 1.16 на стр. 28) и пользуясь законом Больцмана для энтропии

$$S = k \ln W, \quad (5.10)$$

получим упругую силу, возникающую при растяжении отдельной цепи:

$$f = -T (dS/dh)_T = 3 kTh/zl^2, \quad (5.11)$$

где z - число мономерных звеньев в цепи, а l - длина этого звена.

Таким образом, в соответствии с соотношением (5.11), если макромолекулу подвергать действию растягивающей силы в направлении линии

соединяющей ее концы, то сила оказывается пропорциональной расстоянию между концами цепи, а коэффициент пропорциональности есть не что иное, как модуль упругости отдельной макромолекулы, причем этот модуль прямо пропорционален температуре. При переходе от отдельной макромолекулы к полимерному телу выражение для модуля упругости принимает вид:

$$E = 3\rho kT / M, \quad (5.12)$$

где ρ - плотность полимера, а M - его молекулярная масса. Опыт подтверждает это, а вычисленное значение модуля по порядку величины совпадает с экспериментальным.

Основная особенность этой модели в том, что упругие свойства изолированных полимерных цепей оказываются полностью обусловленными тепловым движением. Растягивая полимер, мы совершаем работу только по преодолению теплового движения, а вытянутый полимер сокращается только потому, что броуновское тепловое движение стремится дезориентировать звенья вытянутых макромолекул.

Дальнейшее развитие теории шло с учетом того, что реальный полимер обладает пространственной сеткой (частично сшитый). В этом случае теория приводит к выводу, что модуль упругости

$$E = 3\rho kT / M_c, \quad (5.13)$$

где M_c - молекулярная масса части цепи, заключенной между двумя соседними сшивками. Теория приводит к важному результату: модуль упругости прямо пропорционален степени сшивки полимера, что так же подтверждается опытом.

Интересно отметить, что выражения для модуля упругости линейного несшитого и слабо сшитого полимеров по внешнему виду совершенно одинаковы. В связи с этим возникло представление, что у линейных аморфных полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, имеется пространственная сетка связей, образованная не химическими связями, а переплетениями цепей, зацеплениями макромолекул. Эта пространственная сетка зацеплений делает линейные полимеры при малых деформациях и при не очень большой продолжительности эксперимента похожими на сетчатые полимеры. В иных условиях возможно проскальзывание узлов, зацеплений, чего в сетчатых полимерах нет, и на обычную высокоэластическую деформацию накладывается необратимая деформация течения, проявляющаяся как остаточная деформация. Все это нетрудно наблюдать экспериментально.

Кинетическая теория высокоэластичности продолжает совершенствоваться. В частности, для реальных полимеров, особенно в области больших деформаций, должен быть учтен вклад изменения внутренней энергии в величину упругой силы при деформации; деформация реального полимера является результатом не только высокоэластической обратимой деформации, но и необратимой деформации течения; деформация неравновесна, имеет релаксационный характер; не учитывается межмолекулярное взаимодействие.

5.3. Релаксационная природа высокоэластичности

Если к образцу линейного несшитого полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, приложить постоянное небольшое напряжение, то деформация образца будет постепенно увеличиваться во времени (рис. 5.1, кривая 1). Для такого же, но слабо сшитого образца, имеющего редкие химические связи между макромолекулами, развивающаяся при этом деформация достигает равновесного значения (рис. 5.1, кривая 2). После снятия нагрузки деформация полимера постепенно уменьшается, и для слабо сшитого полимера она исчезает совсем (образец восстанавливает свою форму), тогда как для несшитого полимера в образце остается некоторая необратимая деформация, которую принято называть остаточной деформацией.

Явление постепенного развития деформации получило название ползучесть, а уменьшение деформации после снятия нагрузки - упругое последствие, или релаксация деформации.

Под действием растягивающей нагрузки происходит деформация образца, являющаяся в общем случае суммой упругой (гуковской) деформации ϵ_r , высокоэластической деформации $\epsilon_{вэ}$ и необратимой деформации течения ϵ_T :

$$\epsilon_{\text{общ}} = \epsilon_r + \epsilon_{вэ} + \epsilon_T . \quad (5.14)$$

Упругие, гуковские деформации являются следствием изменения расстояния между макромолекулами, составляют доли процента, тогда как высокоэластические деформации равны десяткам и сотням процентов, так что упругую, гуковскую деформацию изобразить на рис. 5.1 не представляется возможным.

Высокоэластическая деформация связана с изменением конформаций макромолекул: под действием растягивающей силы клубки макромолекул раскрываются, вытягиваются в направлении действия силы. Однако те-

пловое стремится вернуть растянутые макромолекулы в более свернутые исходные конформации. В результате действия этих двух взаимно противоположных факторов происходит перемещение клубков друг относительно друга, т.е. имеет место необратимая деформация течения. Величина высокоэластической деформации после ее полного развития не зависит от времени действия силы, тогда как необратимая деформация продолжает линейно расти во времени (сравни кривые 1 и 2 на рис. 5.1). Как видим, в отличие от практически мгновенно развивающейся упругой, гуконской деформации высокоэластическая деформация развивается во времени достаточно медленно, за ее ходом удается надежно наблюдать, как и за развитием необратимой деформации течения. Ползучесть и упругое последствие, таким образом, являются типичными релаксационными процессами.

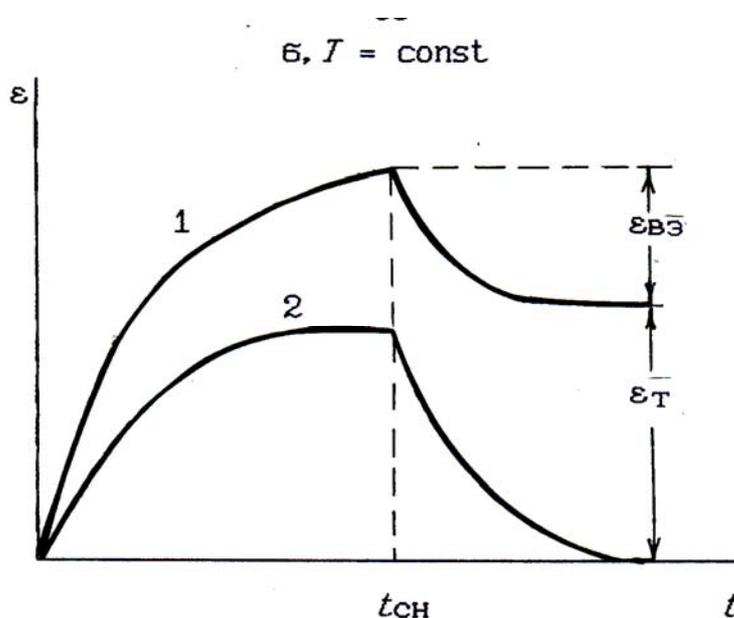


Рис. 5.1. Кривые ползучести и упругого последствия (релаксации деформации) линейного (1) и слабо сшитого (2) полимера

$t_{сн}$ - момент снятия нагрузки

Другим проявлением релаксационной природы высокоэластичности является релаксация напряжения в растянутых образцах эластомера. Если образец полимера быстро растянуть на определенную и постоянную величину $\varepsilon = \text{const}$, например на 100%, и измерять усилие, необходимое для удержания этой постоянной деформации, то получим, что это усилие с течением времени будет уменьшаться.

Явление постепенного уменьшения напряжения для удержания постоянной деформации называется релаксацией напряжения.

На рис. 5.2 приведены кривые релаксации напряжения в линейном и слабо сшитом полимере. Для линейного несшитого полимера через некоторое время это напряжение станет равным нулю, т.е. образец окажется ненагруженным. В то же время образец останется деформированным на ту же величину 100%, деформация оказывается необратимой, хотя в начальный момент времени она была высокоэластической (большая по величине и обратимая по природе).

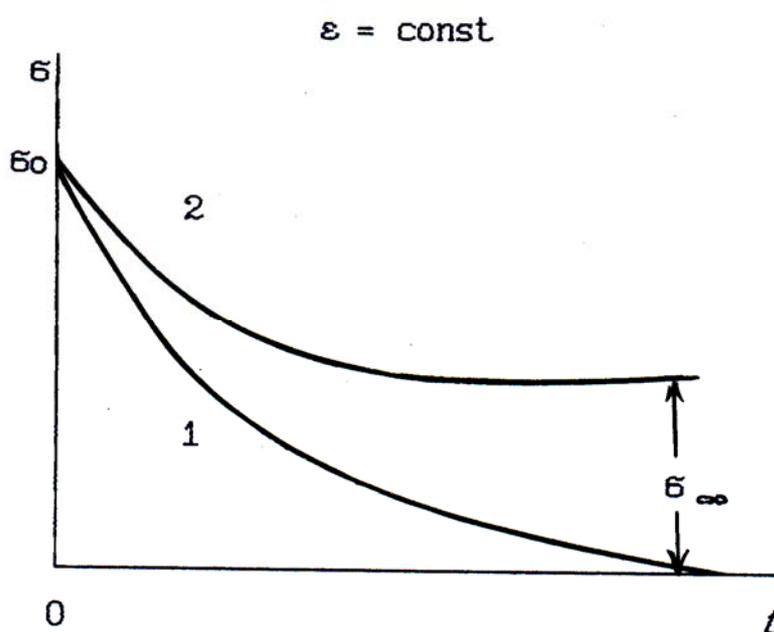


Рис. 5.2. Кривые релаксации напряжения в линейном (1) и слабо сшитом (2) аморфном полимере

Высокоэластическая деформация развилась быстро за счет изменения конформаций макромолекул, за счет перемещения сегментов, вытягивания клубков макромолекул в направлении действия силы. По-видимому, зацепления и переплетения клубков макромолекул в исходном полимере во время деформации с большой скоростью не успели распастись и перегруппироваться. При удержании деформации в нагруженном образце растянутые клубки за счет теплового движения постепенно принимают первоначальную форму, флуктуационная сетка межцепных связей и переплетений перегруппировывается, и напряжение падает до нуля, первоначальная высокоэластическая деформация вся переходит в необратимую деформацию течения. Естественно, что скорость такого перехода будет

зависеть от природы полимера, гибкости его цепей и многих других причин, о которых мы будем говорить при изложении механических свойств полимеров (см. гл. 10).

В пространственно сшитом полимере напряжения релаксируют до тех пор, пока они не сосредоточатся на узлах химических сшивок. Очевидно, что чем чаще сшивки, тем выше это остаточное напряжение. Если теперь образец освободить от приложенного напряжения, то он через некоторое время восстановит свою первоначальную форму и размеры, деформация, таким образом, окажется обратимой.

Еще одним проявлением релаксационных процессов при деформации полимеров является поведение высокоэластического полимера при периодическом приложении к нему нагрузки и снятии ее, в процессах нагружения - разгружения эластомера. Такие механические свойства нередко наблюдаются в практических условиях эксплуатации полимерных материалов, когда они могут претерпевать мгновенные деформации (ударные нагрузки) или многократные деформации при различных частотах воздействия. При этом равновесные высокоэластические деформации не успевают развиться, и материал находится в неравновесном состоянии.

На рис. 5.3 показан характер развития деформации в полимере при нагружении и последующем разгружении его. Видно, что кривая напряжение - деформация, отвечающая росту напряжения, не совпадает с кривой ее падения. При нагружении образца деформация не успевает развиться полностью, так как она отстает от напряжения, развивается с меньшей скоростью. Наблюдаемая деформация меньше равновесной. Зависимость, представленная на рис. 5.3, получила название петли гистерезиса. Гистерезисная петля может и не проявиться, если возрастание нагрузки и снятие ее происходит очень быстро или, наоборот, очень медленно. При быстром нагружении в образце не успевают произойти необходимые для развития высокоэластической деформации конформационные изменения макромолекул и перегруппировки сегментов, и образец полимера будет вести себя так, как обычное твердое тело: в нем обнаружатся только практически мгновенно развивающиеся обычные упругие, гуксовские деформации (рис. 5.3, кривая 3).

При очень медленном осуществлении цикла нагружение - разгружение в образце успевают произойти необходимые конформационные перестройки, и фиксируемая высокоэластическая деформация является равновесной и обратимой (рис. 5.3, кривая 4).

При нагружении - разгружении за время, сопоставимое с временем эксперимента (рис. 5.3, кривые 1 и 2), кривая убывания деформации не возвращается в начало координат к нулевому значению. При снятии на

пряжения нулевому значению напряжения соответствует вполне определенное значение деформации ε_2 , которую формально можно принять за остаточную деформацию. Однако, если проследить за разгруженным образцом некоторое время, можно убедиться, что эта "остаточная" деформация постепенно убывает.

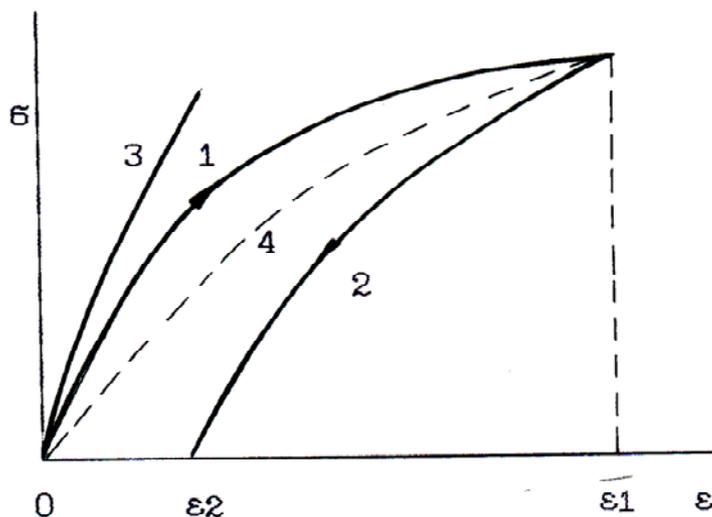


Рис. 5.3. Петля упругого гистерезиса:

*1 - нагружение; 2 - разгружение; 3 – быстрое нагружение –
- разгружение; 4 - равновесная кривая*

Обычно измеряют площадь петли гистерезиса - площадь, ограниченную кривыми нагружения и разгружения. Эта площадь пропорциональна работе, теряемой в одном цикле деформирования, так как при нагружении затрачивается работа на растяжение образца, а при разгрузении она высвобождается, но по величине оказывается меньше. Эта невозвращенная образцом работа может превратиться только в тепло, вызывающее нагревание образца. Ту часть механической энергии, которая рассеивается в полимере в цикле нагружение - разгружение и выделяется в виде тепла, называют механическими потерями. Подробно о механических потерях будет изложено в гл. 10.

Гистерезисные явления (механические потери) часто наблюдаются при эксплуатации резинотехнических изделий при невысоких температурах, но выше температуры стеклования, когда времена релаксации велики, а процесс восстановления размеров изделия после снятия напряжения проходит достаточно медленно.

5.4. Принцип температурно-временной суперпозиции и спектр времен релаксации в полимерах

Релаксационная природа высокоэластичности была раскрыта П.Кобеко, А.Александровым и Ю.Лазуркиным. На рис. 5.4,а,б,в показано развитие деформации высокоэластического полимера в различных условиях: во времени при разных температурах, в зависимости от температуры при постоянном напряжении и различных временах приложения

- 87 -

нагрузки, в зависимости от температуры при различных частотах воздействия напряжения.

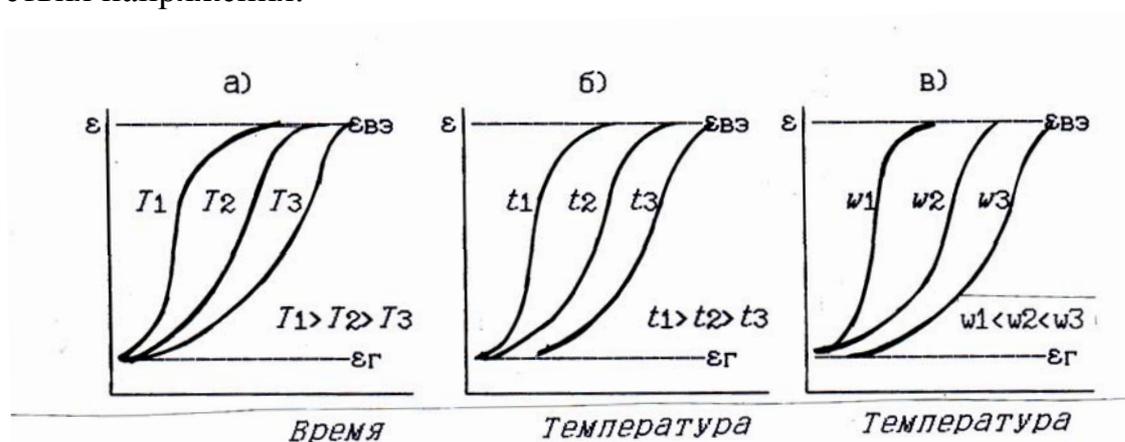


Рис. 5.4. Развитие деформации полимера в различных условиях:
а) во времени при разных температурах; б) от температуры при различных временах приложения нагрузки; в) от температуры при различных частотах воздействия напряжения

Из рис. 5.4 ясно, что одну и ту же деформацию можно достичь при высоких температурах за малый промежуток времени, при низких - за значительно больший, причем это наблюдается в таком диапазоне температур, для которого соизмеримы время деформации и времена релаксации в полимерах. Очевидна эквивалентность температуры и времени действия силы.

При низких температурах деформация мала, практически не зависит от времени приложения напряжения. При этих температурах времена релаксации намного больше времени приложения нагрузки, за время действия силы перегруппировок сегментов не происходит. При высоких температурах, напротив, времена релаксации малы, много меньше времени

действия силы, деформация успевает развиться при любом времени приложения нагрузки.

Таким образом, представление о высокоэластической деформации как о релаксационном процессе основано на том, что деформация зависит от соотношения между временем релаксации и временем деформации. Поскольку время деформации обратно пропорционально частоте воздействия приложенного напряжения, то нетрудно понять и ход кривых деформации при различных частотах приложения нагрузки (см. рис. 5.4,в).

При исследовании полимеров измерения деформации проводят в широком диапазоне времени действия силы - от 0,1 до 10^6 с. Важно было найти такой метод экстраполяции результатов измерений, который бы позволял переходить от одних времен воздействия к другим, не проводя многочисленных измерений. Впервые такое экстраполяционное уравнение получили А.Александров и Ю.Лазуркин на основании принципа эквивалентности температуры T и времени действия силы t :

$$\lg t_0 - \lg t = \text{const} (1/T_0 - 1/T). \quad (5.15)$$

Закон эквивалентности, впоследствии подтвержденный большим экспериментальным материалом многих отечественных и зарубежных ученых, получил название принципа температурно-временной суперпозиции. Было показано, что если кривые деформации, изображенные на рис.5.4, сдвигать вдоль координатных осей, их можно совместить, и температурные зависимости многих свойств полимеров (механических и других) в высокоэластическом состоянии можно описать одной эмпирической функцией a_T , которая представляет собой отношение значений времен релаксации τ при температуре T и некоей температуре T_s , принятой за стандартную и называемую температурой приведения:

$$a_T = \tau_T / \tau_{T_s}. \quad (5.16)$$

Выбор температуры приведения важен для практического использования. Долгое время за температуру приведения брали температуру стеклования, но впоследствии оказалось, что лучше брать не температуру стеклования $T_{ст}$, а $T_s = T_{ст} + 50$. При такой температуре приведения для всех полимеров в координатах $\lg a_T$ как функции $(T - T_s)$ наблюдается одна экспериментальная кривая (рис.5.5).

Эмпирическую функцию a_T называют фактором приведения и чаще всего рассчитывают из экспериментальных данных по температурной зависимости вязкости (η) и плотности (ρ) полимеров:

$$a_T = (\eta_T \cdot T_s \cdot \rho_s) / (\eta_{T_s} \cdot T \cdot \rho_T) . \quad (5.17)$$

Кривая, изображенная на рис.5.5, описывается уравнением ВЛФ, названным так в честь ученых Вильямса, Лэндэлла и Ферри, много и плодотворно работавших по обоснованию принципа температурно-временной суперпозиции. Уравнение ВЛФ имеет вид:

$$\lg a_T = - C_1(T - T_s) / [C_2 + (T - T_s)] . \quad (5.18)$$

Для всех полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, кривая, изображенная на рис. 5.5, описывается с константами $C_1 = 17,44$ и $C_2 = 51,6$.

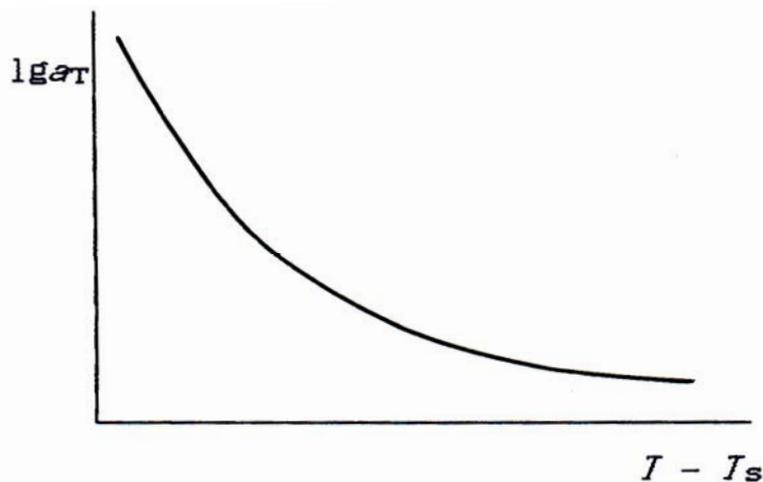


Рис. 5.5. Зависимость фактора приведения a_T от $T - T_s$ для многих полимеров

Уравнение ВЛФ дает возможность рассчитать все времена релаксации у полимера, если известно хотя бы одно из них, определенное любым путем, например по вязкости и плотности полимера, как это следует из уравнения (5.17).

5.5. Механические модели линейных полимеров

Если механизм явлений, происходящих при деформации высокоэластического полимера, стал выясняться лишь несколько десятилетий назад, то сам факт сочетания каучуками упругих и вязких свойств известен со времен Максвелла. Еще в прошлом веке при изучении деформации

натурального каучука и различных природных смол было обнаружено, что они одновременно проявляют обратимую (упругую) и необратимую деформацию (течение).

Дать в общем виде соотношение между напряжением, временем его действия и деформацией сложно, однако удается составить дифференциальные уравнения поведения реального полимера на основе описания свойств физических механических моделей, состоящих из элементов, законы деформирования которых известны. Так, полностью обратимая деформация развивается в идеально упругой стальной пружине, а полностью необратимая деформация (течение) развивается при нагружении поршня или шарика, погруженного в идеальную вязкую жидкость. Принятые для составления дифференциальных уравнений механические модели будут, конечно, лишь приближенно воспроизводить свойства реальных полимеров. Тем не менее выбор механической модели и математическое описание ее свойств позволяют глубже изучить закономерности деформирования полимерных материалов, а также предсказать поведение этих материалов в определенных условиях.

Общие принципы поведения полимеров при ползучести и релаксации напряжения могут быть проиллюстрированы с помощью простых механических моделей. Основное отличие моделей от реальных полимеров обусловлено различием в продолжительности процессов их деформирования. В моделях эти процессы охватывают период времени в секундах в пределах одного десятичного порядка, тогда как в полимерах - в пределах многих десятичных порядков.

Простейшая модель, иллюстрирующая релаксацию напряжения, есть модель Максвелла, состоящая из соединенных последовательно пружины и демпфера (рис. 5.6), деформация которых подчиняется соответственно закону упругости Гука и закону течения Ньютона. Модуль упругости пружины равен E , вязкость жидкости в демпфере - η . По Максвеллу общая деформация модели ε складывается из упругой деформации пружины ε_r и необратимой деформации демпфера ε_n :

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_n; \quad d\varepsilon/dt = d\varepsilon_r/dt + d\varepsilon_n/dt. \quad (5.19)$$

Подставляя в уравнение (5.19) выражения для скоростей деформации из законов Гука и Ньютона, получим дифференциальное уравнение для описания деформации механической модели Максвелла:

$$d\varepsilon/dt = 1/E \cdot d\sigma/dt + \sigma/\eta. \quad (5.20)$$

Будем решать это уравнение для релаксации напряжения и ползучести. Так как при испытании на релаксацию напряжения $\epsilon = \text{const}$, то $d\epsilon/dt = 0$ и уравнение (5.20) принимает вид:

$$d\sigma/dt = E \cdot \sigma / \eta \quad (5.21)$$

Решение уравнения (5.21) с граничными условиями, отвечающими релаксации напряжения: при $t = 0$, $\sigma = \sigma_0$ дает выражение для изменения напряжения во времени, необходимом для удержания постоянной деформации:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau), \quad (5.22)$$

- 91 -

где $\tau = \eta / E$. Величина τ получила название время релаксации.

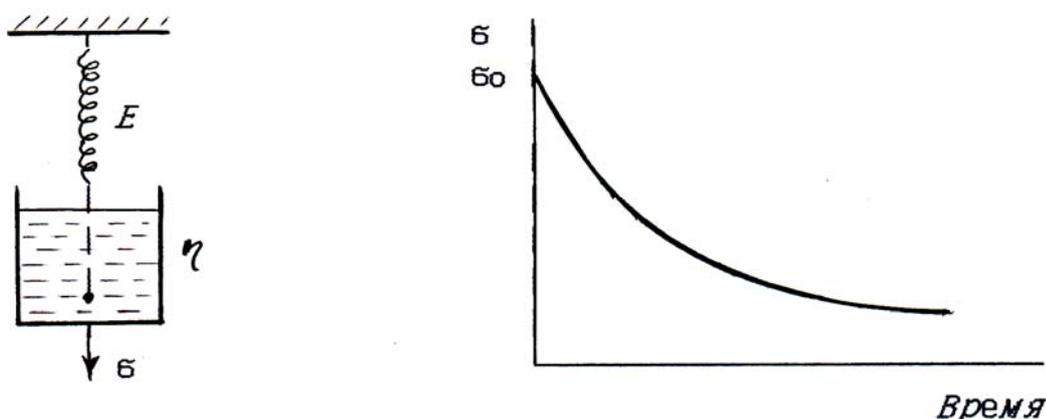


Рис. 5.6. Механическая модель Максвелла и релаксация напряжения, иллюстрируемая этой моделью

Как следует из уравнения (5.22), при релаксации напряжения исходное напряжение σ_0 экспоненциально уменьшается. Графически эта зависимость изображена на рис. 5.6 и в первом приближении характерна для эластичных линейных полимеров. Скорость релаксации напряжения определяется величиной τ - временем релаксации модели, характер релаксации - величиной релаксационного модуля

$$E_t = \sigma/\epsilon = (\sigma_0/\epsilon) \cdot \exp(-t/\tau) = E_0 \cdot \exp(-t/\tau). \quad (5.23)$$

При испытаниях на ползучесть $\sigma = \text{const}$ и $d\sigma/dt = 0$. Тогда из уравнения (5.20) получаем $d\epsilon/dt = \sigma/\eta$ и после интегрирования

$$\epsilon = \epsilon_0 + (\sigma/\eta) t, \quad (5.24)$$

что эквивалентно закону Ньютона: деформация непрерывно растет пропорционально напряжению и обратно пропорционально вязкости, т.е. вязкое течение происходит во все время действия силы. В этом недостаток модели Максвелла: не учитывается наличие в полимерных материалах упругости, отличной от гуковской, точнее - высокоэластичности. Основной особенностью этого вида упругости является необходимость некоторого промежутка времени для ее развития.

Создается впечатление, что необходимо деформировать пружину, находящуюся в вязкой среде. Такая "запаздывающая" упругость хорошо иллюстрируется механической моделью Кельвина - Фогта, в которой пружина и демпфер соединены параллельно (рис.5.7).

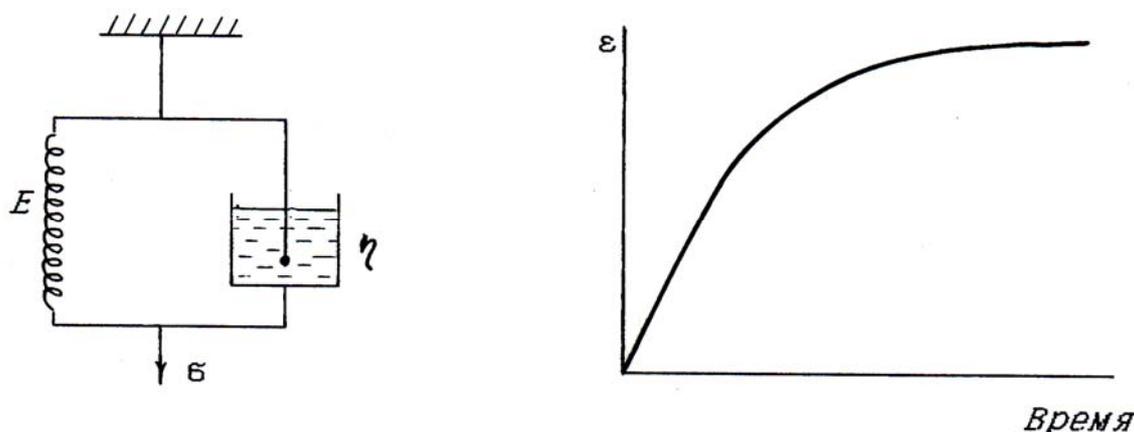


Рис. 5.7. Механическая модель Кельвина - Фогта и ползучесть полимера, иллюстрируемая этой моделью

В модели Кельвина - Фогта предполагается, что каждый вид деформации - упругой (гуковской) и необратимого течения - получает свою долю напряжения: $\sigma = \sigma_{\Gamma} + \sigma_{\text{н}}$. Тогда, используя законы Гука и Ньютона, имеем:

$$\sigma = E \cdot \epsilon_{\Gamma} + \eta \cdot d\epsilon/dt. \quad (5.25)$$

Уравнение (5.25) легко интегрировать, введя промежуточную переменную $y = \sigma/E - \epsilon$, в пределах времени от 0 до t . Обозначая $\tau = \eta/E$, получим уравнение для расчета деформации (ползучести) модели:

$$\epsilon = (\sigma/E) \cdot [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (5.26)$$

Графическая зависимость, выражаемая уравнением (5.26), приведена на рис. 5.7 и в первом приближении характерна для эластичных слабо сшитых полимеров.

Сравнение теории, основанной на моделях Максвелла и Кельвина - Фогта, с результатами экспериментов показывает, что обе модели только качественно передают поведение реальных полимеров, причем модель Кельвина - Фогта достаточно хорошо иллюстрирует ползучесть, а модель Максвелла - релаксацию напряжения в полимерах.

Для моделирования релаксации напряжения и ползучести реальных полимеров предложено много десятков механических моделей, большинство из которых являются комбинацией рассмотренных выше моделей Максвелла и Кельвина - Фогта или их модификациями. Одной из таких моделей является модель Бюргера, приведенная на рис. 5.8. На этом же рисунке показано, как развивается деформация модели при приложении постоянной нагрузки σ_0 и идет уменьшение деформации после снятия нагрузки.

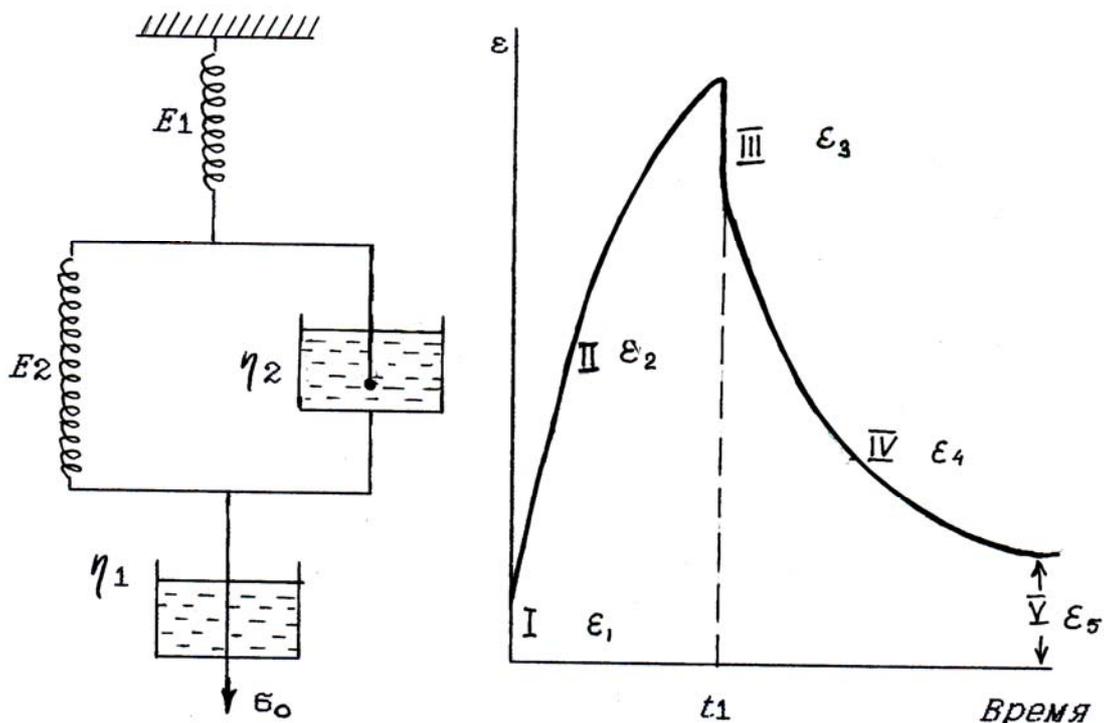


Рис. 5.8. Механическая модель Бюргера и изменение деформации при приложении к модели постоянного напряжения и после снятия напряжения (пояснения в тексте)

Начальное удлинение ϵ_1 обусловлено только деформированием пружины с модулем E_1 . Последующее удлинение ϵ_2 связано с одновременным деформированием пружины с модулем E_2 и демпферов с вязкостями η_1 и η_2 . Общее удлинение модели складывается из удлинения всех ее элементов:

$$\epsilon = \sigma/E_1 + \sigma/E_2 \cdot [1 - \exp(-t/\tau)] + (\sigma/\eta_1) t, \quad (5.27)$$

где $\tau = \eta_2/E_2$.

После снятия нагрузки в момент времени t_1 деформация начинает уменьшаться, за исключением смещения демпфера η_1 . В момент снятия нагрузки уменьшение деформации $\epsilon_3 = \sigma/E_1$; последующее уменьшение деформации ϵ_4 описывается уравнением:

$$\epsilon_4 = \epsilon_2 \cdot \exp[-(t - t_1)/\tau] + (\sigma/\eta_1) t_1, \quad (5.28)$$

где
$$\epsilon_2 = (\sigma/E_2) \cdot [1 - \exp(-t_1/\tau)] + (\sigma/\eta_1) t_1. \quad (5.29)$$

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Укажите основное отличие высокоэластического полимера от обычных низкомолекулярных веществ, его агрегатное и фазовое состояния.
2. Изложите основные положения и выводы термодинамической теории высокоэластичности.
3. Сформулируйте основные идеи молекулярно-кинетической теории высокоэластичности и выводы этой теории о природе высокоэластических свойств полимеров.
4. В каких свойствах полимера проявляется релаксационная природа высокоэластичности? Поясните смысл понятий "ползучесть полимера", "релаксация напряжений" и "гистерезисные явления".
5. Раскройте сущность принципа температурно-временной суперпозиции. Что такое "фактор приведения" и для чего он применяется?
6. Что описывает уравнение ВЛФ и для чего оно применяется в физике полимеров?
7. Каково применение механических моделей полимеров? Изложите работу механических моделей Максвелла, Кельвина - Фогта и Бюргерса и покажите, как они иллюстрируют реальное поведение полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. - М.: Издательство ИЛ, 1952. - 619 с.
2. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л., Физика и химия макромолекул. - М.-Л.: Наука, 1965. - 509 с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.1. - М.: Мир, 1976. - 624 с.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 230 с.
5. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высш. шк, 1992. - 512 с.
6. Кулезнев В.Н., Шершнева В.В. Химия и физика полимеров. - М.: Высш. шк, 1988. - 312 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. - М.: Наука, 1965. - 202 с.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Наука, 1978. - 544 с.
9. Тэнфорд Ч. Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1965. - 426 с.
10. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. - М.: Издательство ИЛ, 1963. - 536 с.
11. Семчиков Ю. А. Высокомолекулярные соединения. - М., 2005. - с.

Глава 6. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Стеклообразное состояние полимеров с точки зрения физической кинетики можно трактовать как состояние, в котором "выморожена" сегментальная подвижность. Это твердое агрегатное состояние, лишенное кристаллической структуры. Полимер в стеклообразном состоянии часто жесткий, достаточно хрупкий и нередко прозрачный. Хрупкость возникает в связи с ограничением молекулярной подвижности.

Это состояние можно рассматривать как переохлажденный расплав, который из-за огромной вязкости приобретает присущую твердым телам устойчивость формы, но имеет геометрическую структуру жидкости и механические свойства твердых тел.

6.1. Температура стеклования и ее определение

Физические свойства полимера в стеклообразном состоянии очень существенно отличаются от аналогичных свойств в высокоэластическом состоянии. Условной границей между этими состояниями является температура стеклования $T_{ст}$ - важнейшая характеристика аморфных полимеров, введенная Юберрайтером.

Под температурой стеклования понимают температуру, при которой вязкость полимера составляет не менее 10^{12} Па·с. Ее трактуют и как температуру, ниже которой "заморожено" движение сегментов полимерных молекул.

Стеклование полимеров, т.е. переход их из высокоэластического состояния в стеклообразное происходит в интервале температур, величина которого зависит от метода определения. Так, в калориметрических исследованиях этот интервал фиксируется от 20 до 60°, что в 2 - 3 раза больше, чем фиксируется другими методами, вероятно, менее чувствительными, где интервал стеклования составляет 5 - 20°. За температуру

стеклования принимают середину интервала стеклования и обозначают в отечественной литературе $T_{ст}$, а в иностранной T_g .

Имеется много методов экспериментального определения температуры стеклования: dilatометрический - по излому на температурной зависимости удельного объема (плотности) полимера; по измерению теплоемкости и других термодинамических функций полимеров; по деформации полимера или модулю упругости его в зависимости от температуры (по термомеханическим кривым полимеров); измерением механических или диэлектрических потерь в полимерах в зависимости от температуры или частоты поля; акустическими и другими методами. Все методы подробно изложены в рекомендуемой студенту учебной литературе или в специальной научной литературе по высокомолекулярным соединениям.

На рис. 6.1 показано изменение некоторых свойств полимера в области температуры стеклования. При температуре стеклования все свойства полимера изменяются значительно резче, чем в высокоэластическом или стеклообразном состоянии, нарушается плавный ход изменения свойств с температурой. Так, кривые изменения объема претерпевают излом, теплоемкость и коэффициент расширения быстро увеличиваются, а модуль упругости уменьшается на много десятичных порядков, рост коэффициента теплопроводности сменяется его уменьшением и т.д. Стеклование сопровождается небольшим тепловым эффектом - при стекловании полимера выделяется небольшое количество тепла, энтропия полимера претерпевает излом. При температуре стеклования имеют место механические и электрические потери, характеризующие рассеяние в полимере механической или электрической энергии и выделение ее в виде тепла.

Температуры стеклования, найденные разными методами, могут существенно различаться. При использовании термомеханического метода получают наибольшую температуру стеклования, в то время как найденные структурными методами (дилатометрия, диэлектрические потери, ядерный магнитный резонанс и др.) оказываются более низкими. Поэтому приводимые в справочной или иной литературе значения температур стеклования одного и того же полимера могут быть различны, иногда - существенно. По этой причине при определении температуры стеклования должен быть обязательно указан метод определения, а также условия определения: скорость нагревания или охлаждения, время приложения нагрузки, частота приложения поля и другие.

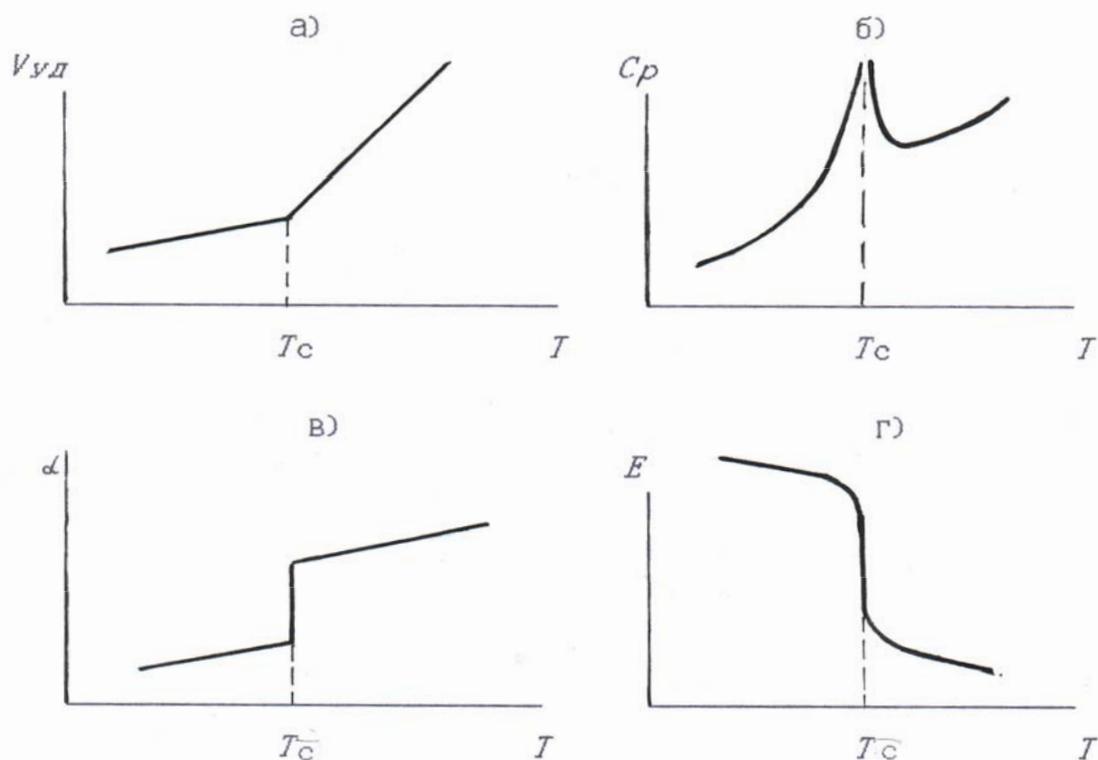


Рис. 6.1. Зависимость некоторых свойств полимеров от температуры в области температуры стеклования: *а - удельного объема; б - теплоемкости; в - коэффициента термического расширения; г - модуля упругости*

В научной литературе температуру стеклования иногда называют температурой перехода II рода (см. разд. 3.3). Действительно, стеклование по ходу изменения свойств полимера напоминает фазовый переход II рода. Однако такие представления ошибочны, так как стеклование проходит в пределах одного аморфного фазового состояния, на что впервые указали русские ученые П.Кобеко и В.Каргин.

Процесс стеклования не является фазовым переходом или структурным переходом в пределах одного фазового состояния. Это релаксационный переход, связанный с изменением характера движения кинетических элементов макромолекул (см. разд. 3.2).

Температура стеклования является одной из основных температурных характеристик полимера, определяется природой полимера и зависит от многих факторов, в частности, от состава и химической структуры макромолекулы, молекулярной массы полимера, от присутствия в полимере низкомолекулярных веществ и ряда других.

Зависимость температуры стеклования от химического состава и структуры макромолекул хорошо отражена в табл. 6.1, а также в табл. 1.3 (см. с. 31).

Таблица 6.1. Температура стеклования некоторых широко распространенных полимеров и пластмасс

<i>Полимер, пластмасса</i>	<i>$T_{ст}$, °C</i>
Полиэтилен	- 120
Полипропилен	- 10
Полиизобутилен	- 27
Полидиметилсилоксан	- 123
Полистирол	100
Полиметилметакрилат	105
Полиакрилонитрил	104
Поливинилхлорид	87
Поливинилиденхлорид	- 19
Политетрафторэтилен	126
Поливиниловый спирт	85
Поливинилацетат	28
Поливинилформаль	105
Поливинилбутираль	49
Полиформальдегид	- 83
Полиэтиленоксид	- 66
Полиэтилентерефталат	80
Поликарбонат	150
Поли- ϵ –капролактам	50
Полиамид-10	42
Полиимиды	300 – 430
Этрол (триацетат целлюлозы)	105
Этилцеллюлоза	43
Пентон	185
Полиуретан литьевой	176 - 180

Между значением $T_{ст}$ и гибкостью цепей полимера существует определенная корреляция: чем меньше гибкость цепи, тем выше температура стеклования. Зная $T_{ст}$ наиболее типичных и распространенных полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.), можно достаточно

точно, в пределах 10° , предсказать $T_{ст}$ других полимеров, ориентируясь на гибкость их макромолекул.

Температура стеклования увеличивается с ростом давления в окружающей среде (например, с ростом степени всестороннего сжатия), а также с увеличением скорости нагрева полимера при термомеханических испытаниях. В последнем случае рекомендуется проводить определение $T_{ст}$ при нескольких скоростях нагрева и провести экстраполяцию на "нулевую" скорость нагрева.

Молекулярная масса не влияет на $T_{ст}$ в области больших молекулярных масс, более 50 - 100 тысяч. Однако если молекулярная масса невелика и соответствует молекулярной массе олигомеров, то $T_{ст}$ растет с ростом молекулярной массы (рис. 6.2,а). Зависимость $T_{ст}$ от молекулярной массы прекращается, когда макромолекула приобретает гибкость, а это происходит, когда длина макромолекулы становится заметно больше длины кинетического сегмента. Например, у полистирола температура стеклования увеличивается быстро до молекулярной массы 10 тысяч, дальше вплоть до 20 тысяч растет незначительно, достигая предела при молекулярной массе 20 - 30 тысяч. По зависимости $T_{ст}$ определяют величину кинетического сегмента.

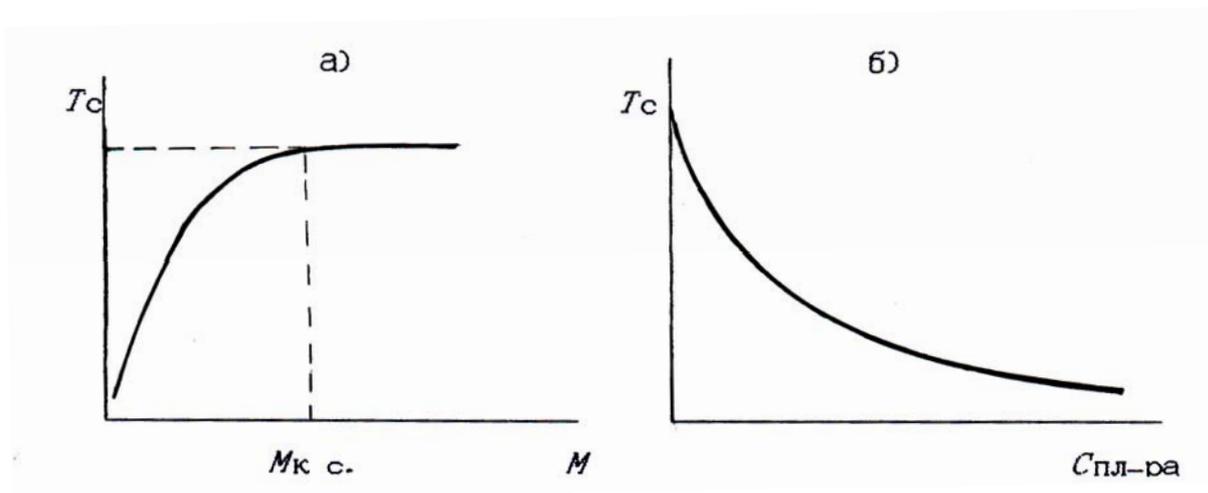


Рис. 6.2. Зависимость температуры стеклования полимера от его молекулярной массы (а) и концентрации пластификатора (б)

Пластификаторы уменьшают температуру стеклования (рис.6.2,б) и тем самым расширяют интервал, в котором полимер сохраняет гибкость и деформируемость. О пластификаторах подробно будет говориться в гл. 9,

здесь же отметим только, что в зависимости от природы пластификатора и его совместимости с полимером технологам удастся в широких пределах изменять не только $T_{ст}$, но и все свойства полимерных материалов.

Изменять температуру стеклования можно химической модификацией полимеров, в частности, изменением длины боковых радикалов в мономерных звеньях, полярностью боковых заместителей, их количеством и величиной, другими путями (см. табл. 6.1 и 1.3). У сополимеров и смесей полимеров $T_{ст}$ зависит от природы и количества гомополимеров. Изменяют $T_{ст}$ и наполнители (см. гл. 10).

6.2. Релаксационный характер процесса стеклования

Как отмечалось выше, стеклование не является фазовым переходом, а идет в пределах аморфного фазового состояния. У низкомолекулярных соединений стеклообразное состояние - и это очевидно - есть переохлажденная жидкость, структура которой в значительной степени определяется структурой исходной жидкости, характеризуемой ближним порядком в расположении частиц, составляющих эту жидкость. В случае полимеров стеклование связано с потерей сегментальной подвижности макромолекул, уменьшением интенсивности теплового движения, возрастанием вязкости. Следовательно, стеклообразный полимер отличается от высокоэластического гибкостью цепей, подвижностью макромолекул и их элементов, количественной мерой которой являются времена релаксации τ .

Если понижать температуру высокоэластического полимера, то равновесное состояние, соответствующее новой температуре, будет достигнуто лишь спустя некоторое время. Это время потребуется для перегруппировки кинетических элементов полимерных цепей, чтобы они заняли положение, соответствующее равновесному состоянию при новой температуре. Таким образом, переход из высокоэластического состояния в стеклообразное можно трактовать как последовательность релаксационных процессов, причем некоторые из них не успевают завершиться, особенно при температурах вблизи $T_{ст}$ или несколько ниже ее. Переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное носит, таким образом, релаксационный характер.

Стеклование не является фазовым переходом, а представляет собой температурный переход релаксационного типа, который не мог завершиться в результате очень сильного повышения вязкости и связанного с этим резкого увеличения времени релаксации при понижении температуры. В стеклообразном состоянии зафиксирована структура, которая более или менее близка к равновесной для температур выше $T_{ст}$. Стеклообраз

ный полимер - это неравновесная переохлажденная жидкость, структура ее в значительной степени определяется структурой жидкого расплава, замороженного быстрым охлаждением. Полимер в стеклообразном состоянии находится в состоянии относительного равновесия, т.е. в метастабильном состоянии, и пребывать в нем может неограниченно долго.

Стеклование - типичный релаксационный процесс. Это особенно отчетливо проявляется при изучении температурной зависимости удельного объема стеклообразного полимера при температурах немного ниже температуры стеклования (рис. 6.3).

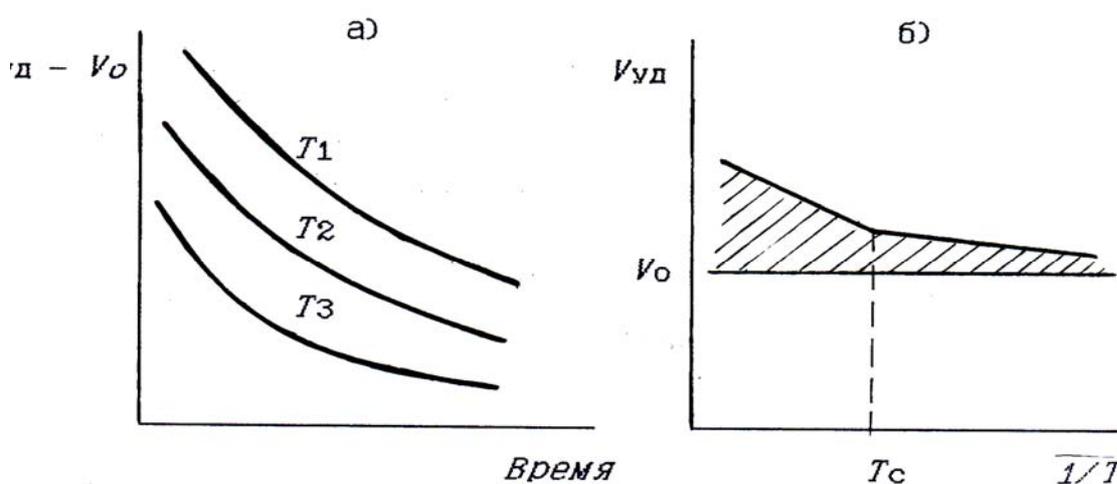


Рис. 6.3. Изменение удельного объема стеклообразного полимера во времени при различных температурах

- а) изменение удельного объема поливинилацетата при выдержке полимера длительное время при температурах вблизи температуры стеклования $T_{ст}$ ($T_3 < T_2 < T_1$);
 б) уменьшение объема полимера при понижении температуры

Как следует из рис. 6.3, удельный объем полимера с течением времени уменьшается, причем тем быстрее приближается к состоянию равновесия V_0 , чем выше температура. На рис. 6.3,а приведены результаты, полученные в 1958 г. А.Ковачем. Сдвигая кривые по оси времени, их можно совместить. Это свидетельствует об эквивалентности влияния температуры и времени на достижение равновесия, что является основным признаком релаксационного процесса. Релаксационный характер стеклования связан с медленной перегруппировкой цепей и надмолекулярных структур вблизи температуры стеклования. Длительная выдержка полимера при температурах, близких к $T_{ст}$ (ниже ее на 5 - 10°), способствует формированию более близких к равновесным полимерных стекол. Этот прием с ус

пехом используется в технологической практике переработки полимеров для снятия внутренних напряжений (фактически - неравновесного состояния) в только что отформованных изделиях и называется отжигом.

На рис. 6.3,б показано уменьшение удельного объема полимера при понижении его температуры. Видно, что после достижения температуры стеклования, перехода полимера в стеклообразное состояние, удельный объем стеклообразного полимера при дальнейшем охлаждении меняется гораздо медленнее, чем у высокоэластического полимера. Это связано с различием коэффициентов теплового расширения полимера (см. гл. 12). Для высокоэластического полимера этот коэффициент в 3 - 5 раз выше, чем у стеклообразного, и главной причиной этого различия принято считать наличие у полимеров так называемого свободного объема.

Свободным объемом $V_{св}$ принято называть разность между удельным объемом $V_{уд}$, определяемым экспериментально при данной температуре, и собственным объемом $V_{собс}$ макромолекул:

$$V_{св} = V_{уд} - V_{собс} . \quad (6.1)$$

Собственный объем макромолекул рассчитывают как сумму объемов атомов и атомных группировок мономерных звеньев, входящих в данную молекулу. Объем этих составляющих известен достаточно точно из рентгеноструктурных исследований вещества и приводится в справочной или научной литературе.

Наличие свободного объема в полимерах связывают с сегментальной подвижностью макромолекул. В высокоэластическом состоянии сегменты для своего движения при изменении конформации макромолекулы требуют некоторого пространства, которое при прекращении сегментальной подвижности остается незанятым, так как полимер не успевает отрелаксировать. Именно поэтому при температуре стеклования у всех полимеров свободный объем практически одинаков и составляет примерно 2,5 % от удельного объема. Свободный объем определяет плотность упаковки макромолекул в полимерном веществе, характеризуемом коэффициентом упаковки K (см. гл. 4, с. 78).

В принципе при очень медленном охлаждении полимера его можно получить и в равновесном состоянии ниже $T_{ст}$; необходимое для этого время будет тем больше, чем ниже температура. Было показано, например, что для установления равновесной структуры у высокомолекулярного полистирола с $T_{ст} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ требуется примерно 16 часов при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и 10^5 часов (несколько десятков лет) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из изложенного выше следует, что при охлаждении полимера с обычной скоростью мы всегда получаем его в неравновесном, метастабильном состоянии. При температурах, значительно более низких, чем $T_{ст}$, полимер в этом неравновесном состоянии может сохраняться сколь угодно долго, чрезвычайно медленно переходя в состояние равновесия.

6.3. Различные типы процессов стеклования

Стеклование - релаксационный процесс, поэтому при рассмотрении стеклования необходимо учитывать временной фактор: скорость нагревания или охлаждения, продолжительность действия силы и т.д. В научный обиход вошли два понятия процесса стеклования - структурное стеклование и механическое стеклование.

Структурное, или истинное стеклование - это процесс образования неравновесных структур полимера при его охлаждении до некоторой вполне определенной для каждого полимера температуры - температуры структурного стеклования или просто температуры стеклования $T_{ст}$. При этой температуре сегментальное движение полностью выключается. Это процесс перехода из жидкого в твердое состояние, завершающийся фиксацией структуры и приобретением свойств твердого тела. При этом структура в узком диапазоне температур мало меняется, остается неизменным химический состав, основные термодинамические и конфигурационные характеристики, включая и конформацию цепей.

Механическое стеклование - процесс достижения стеклообразного состояния такого типа, когда характеристики полимера (структура, конформация цепей, термодинамические свойства и др.) меняются как в ходе процесса, так и в узком диапазоне собственно стеклования. Механическое стеклование можно трактовать еще и следующим образом. Способность полимера к высокоэластическим деформациям понижается при уменьшении действия механической нагрузки: если время ее действия t меньше или равно времени релаксации τ , то полимер выше температуры структурного (истинного) стеклования ведет себя как твердое тело. Подвижность сегментов при этом хотя полностью и не исчезает, их положение в пространстве не фиксируется, как при структурном стекловании, однако скорость теплового движения оказывается меньше скорости приложения силы, и полимер ведет себя как стеклообразный. Следовательно, механическое стеклование наступает в высокоэластическом состоянии, когда время приложения силы меньше времени релаксации в полимере ($t < \tau$).

Механическое стеклование можно наблюдать в следующих случаях:
- при деформации полимера с такой скоростью приложения постоянной

нагрузки или с такой частотой приложения переменной нагрузки при температурах выше температуры стеклования, при которой в высокоэластическом полимере не будут успевать проходить молекулярные перегруппировки, изменения конформаций цепей, осуществляться сегментальная подвижность. Полимер в этих условиях обнаруживает свойства, соответствующие твердому состоянию;

- при больших деформациях высокоэластических полимеров вытянутые цепи обладают пониженным "конформационным набором". Цепи становятся термодинамически и кинетически как бы более жесткими, что равносильно проявлению свойств стеклообразного состояния;

- при постепенном испарении растворителя из раствора полимера можно свести подвижность сегментов цепи на "нет", т.е. фактически реализовать стеклование;

- при постепенной сшивке макромолекул эластичный полимер сначала переходит в макросетчатый, сегментальная подвижность постепенно теряется, а это означает переход в стеклообразное состояние (например переход каучука в эбонит).

6.4. Теории структурного стеклования полимеров

Для теорий стеклования основным понятием является скорость молекулярных перегруппировок, т.е. молекулярные релаксационные процессы, определяющие быстроту перестройки структуры ближнего порядка, которая характерна для расплавов и незакристаллизованных полимеров. Структурными единицами для перегруппировок являются сегменты макромолекул.

Первая попытка объяснить стеклование полимеров принадлежит С.Журкову (1945 г.). Он предположил, что в стеклообразном состоянии между соседними полярными цепями возникают поперечные связи ("узлы") нехимического характера, обусловленные взаимодействием функциональных групп. При таком рассмотрении процесса стеклования наиболее важной оказывается роль межцепного взаимодействия. Возможность стеклования определяется соотношением энергии внутри молекулярного взаимодействия и теплового движения мономерных звеньев и сегментов. Возникающие в полимере "узлы" разрушаются тепловым движением. Среднее время существования "узлов", пребывания групп в связанном состоянии с понижением температуры увеличивается и вблизи $T_{ст}$ становится соизмеримым с длительностью эксперимента. Полимер приобретает свойства твердого тела. Нетрудно видеть, что при возрастании энергии межцепного взаимодействия (например путем увеличения в цепи

полярных групп в бутадиеннитрильных каучуках при изменении их состава) температура стеклования повышается.

В рамках изложенных положений стеклование - процесс, во многом аналогичный плавлению. Теория объясняет изменение $T_{ст}$ при введении пластификатора в полимер, зависимость $T_{ст}$ от состава сополимеров, качественно описывает кинетические особенности стеклования, зависимость стеклования от давления и т.д.

В работах М.Волькенштейна и В.Птицина (1955 г.) и других впервые получил теоретическое обоснование кинетический подход к проблеме стеклования. Предполагалось, что каждая кинетическая единица в полимере (прежде всего сегмент) может принимать только два энергетических состояния - основное и возбужденное и характеризоваться одним временем релаксации τ . Была рассчитана скорость перехода сегментов из одного состояния в другое и получено соотношение, получившее название уравнения Бартенева:

$$V_{охл} \cdot \tau = kT_c / E_{акт} , \quad (6.2)$$

где $V_{охл}$ - скорость понижения температуры полимера; k - постоянная Больцмана; $E_{акт}$ - энергия активации при температуре стеклования. Это уравнение качественно объясняет зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения полимера.

Подвижность любой кинетической единицы в полимере определяется ее временем релаксации и зависит от температуры экспоненциально (см. уравнение 3.1 на стр. 59). Для стеклования, однако, при понижении температуры время релаксации увеличивается более быстро, чем это следует из уравнения (3.1), и стремится к бесконечности при приближении температуры к некоторой температуре T_0 , не равной нулю, а потому уравнение (3.1) должно быть записано в форме:

$$\tau_T = \text{const} \cdot \exp[E_{акт} / k(T - T_0)] . \quad (6.3)$$

Вильямс, Лэндел и Ферри показали, что для всех аморфных веществ $E_{акт} = 17,2$ кДж/моль, а $T_0 = T_c - 51,6$. Тогда, выражая const через τ в уравнении (6.3) при $T_{ст}$ и обозначая $\tau_T / \tau_{T_c} = a_T$, получим уже известное нам уравнение ВЛФ:

$$\lg a_T = - C_1(T - T_{ст}) / [C_2 + (T - T_{ст})] . \quad (6.4)$$

Другие кинетические теории стеклования связаны с использованием свободного объема полимера. Согласно концепции свободного объема, T_0 в формуле (6.3) можно рассматривать как температуру, при которой в случае бесконечно медленного охлаждения свободный объем равен нулю. В результате этого релаксация прекращается. Существование T_0 , не равной нулю, как нижнего предела стеклования существенным образом отличает этот структурный переход от других релаксационных переходов.

Гиббс и Ди-Марцио предприняли попытку рассмотреть стеклование с точки зрения термодинамики как фазовый переход II рода. Они показали, что у полимера должна существовать критическая температура $T_{\text{критич}} = T_{\text{ст}} - 51,6$, при которой энтропия переохлажденного аморфного полимера достигает минимального значения, и переход при этой критической температуре можно считать равновесным термодинамическим переходом II рода. Действительно, стеклование имеет некоторые признаки фазовых переходов II рода: изменение теплоемкости и коэффициента термического расширения, похожие на скачок, и другие. Следует однако помнить, что при стекловании фиксируется неравновесное, метастабильное состояние, энтропия которого всегда выше энтропии кристаллического состояния. Температура стеклования всегда зависит от скорости охлаждения полимера, и при изменении скорости охлаждения в 10 раз температура стеклования снижается на $0,03 \cdot T_{\text{ст}}$.

Теория Гиббса - Ди-Марцио оказала большое влияние на развитие последующих исследований стеклообразного состояния. Теории стеклования полимеров в настоящее время продолжают активно развиваться и совершенствоваться. Концепция свободного объема является наиболее плодотворной при изучении свойств стеклообразных полимеров.

6.5. Особенности стеклообразного состояния

Основная особенность стеклообразного состояния - это его термодинамическая неравновесность. Взаимосвязь между жидким, кристаллическим и стеклообразным состоянием полимера иллюстрируется рис. 6.4, где приведена зависимость удельного объема полимера от температуры в широком интервале температур.

При охлаждении расплава полимера его удельный объем непрерывно и равновесно уменьшается (прямая "аб"). Если полимер способен кристаллизоваться и охлаждение его ведется с небольшой скоростью, то при некоторой температуре $T_{\text{кр}}$ начнется кристаллизация, и удельный объем будет быстро уменьшаться (линия "бс"). Для многих полимеров кристаллизация вообще невозможна или она не успевает пройти за время

эксперимента сколько-нибудь существенно, поэтому полимер останется в переохлажденном, высокоэластическом состоянии (линия "бв"), неравновесном по отношению к кристаллическому состоянию. При температуре $T_{ст}$ в точке "в" переохлажденный расплав полимера (полимер в высокоэластическом состоянии) начинает стекловаться и затвердевает. Если бы не имело места стеклование, то удельный объем полимера продолжал бы уменьшаться по линии "вд" (пунктирная линия на рисунке), но вследствие стеклования удельный объем уменьшается с меньшей скоростью (линия "вг"), все дальше уходя от равновесного состояния. При температурах ниже $T_{ст}$ стеклообразный полимер неравновесен не только по отношению к кристаллическому состоянию (линия "слм"), но и к равновесному жидкому состоянию (линия "абвд"). Неравновесность стеклообразного состояния приводит к тому, что если проводить длительную выдержку полимера при температуре отжига $T_{отж}$, то удельный объем полимера постепенно уменьшается (линия "гд").

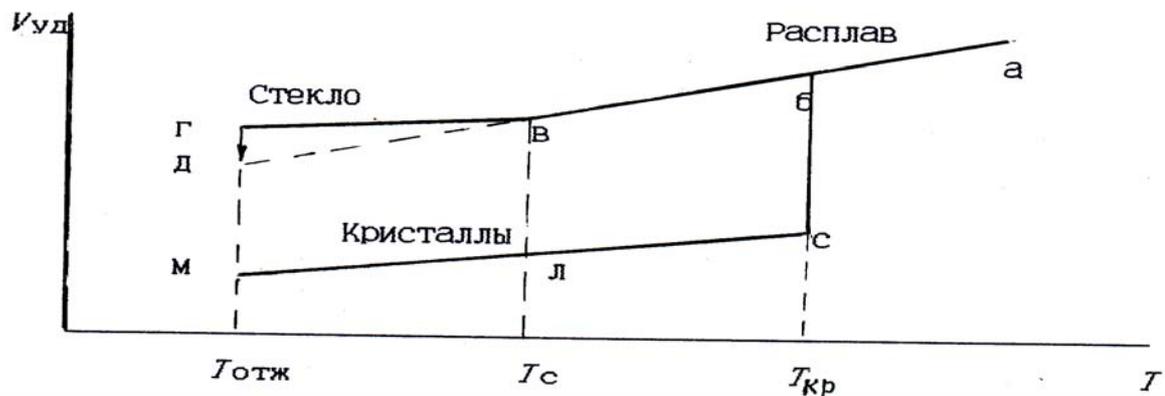


Рис. 6.4. Характер изменение удельного объема полимера при его кристаллизации, стекловании и отжиге (пояснения в тексте)

Второй особенностью стеклообразного полимера является его свободный объем, который определяется совокупностью микрополостей размером порядка отдельных атомов, атомных групп, мономерных звеньев, сегментов и т.д. Наличие этих полостей связано с нерегулярностью упаковки макромолекул, а в основном - замораживанием сегментальной подвижности при стекловании полимера, о чем уже говорилось в предыдущих разделах настоящей главы.

Третьей особенностью стеклообразных полимеров является зависимость их структуры и свойств от термической предыстории, т.е. от скорости охлаждения и нагревания полимера, продолжительности отжига, от того, что происходило с полимером к моменту испытания, каким воздейст

виям он подвергался. В зависимости от термической предыстории один и тот же полимер имеет различающуюся температуру размягчения, у образцов может не воспроизводиться ход кривых зависимости теплоемкости или других свойств от температуры, он имеет разный удельный объем, механические свойства и т.п. Именно по этой причине в справочной литературе практически все свойства стеклообразных полимеров приведены с невысокой точностью, а чаще всего - в достаточно широком интервале температур.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте характеристику стеклообразного состояния полимеров с точки зрения агрегатного и фазового состояния вещества.
2. Что положено в основу выделения стеклообразного состояния как одного из физических состояний полимера.
3. Как трактуется температура стеклования полимеров и какие известны методы определения этого перехода в полимерах?
4. От каких внешних и внутренних факторов зависит температура стеклования полимера? Раскройте эти зависимости.
5. Обоснуйте понятие свободного объема полимеров и объясните его появление.
6. Обоснуйте релаксационный характер процесса стеклования полимера. Покажите при этом роль свободного объема.
7. Изложите различные типы процессов стеклования.
8. Какие имеются теории структурного стеклования и в чем состоит их сущность?
9. Перечислите и раскройте содержание трех основных особенностей стеклообразного состояния полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров .- Л., Химия, 1976. - 288 с.
2. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. - М.-Л.: Наука, 1965. - 509 с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. - М.: Мир, 1976. - Т.1.- 624 с.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 230 с.

5. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высш. шк.. 1992. - 512 с.
6. Ван Кревелен. Строение и свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1976. - 416 с.
7. Кобеко П.П. Аморфные вещества. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1952. - 432 с.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
9. Тэнфорд Ч. Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1965. - 772 с.

Глава 7. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

Химическая структура полимерного вещества, т.е. его химический состав и способ соединения атомов в макромолекулы, однозначно не определяют свойства и поведение материала как совокупности огромного количества макромолекул. Свойства такого материала также зависят от его физической структуры, под которой понимается пространственный способ упаковки макромолекул в полимерном теле с образованием определенных элементов и взаимное расположение этих элементов. Такие элементы в полимерном веществе получили название надмолекулярных структур (НМС).

Представления о надмолекулярных структурах в низкомолекулярных веществах возникли давно, на заре современной технологии металлов в связи с обнаружением зависимости их свойств от режима термической обработки. Эти представления развивались и распространялись на другие классы материалов, в том числе и на высокомолекулярные соединения, полимеры. К настоящему времени представления о НМС сложились в четкую концепцию о многообразии форм надмолекулярных структур, многоступенчатой структурной организации их и очень большом влиянии НМС на свойства полимеров и композиций на их основе.

Надмолекулярные структуры прочно вошли в науку о полимерах. Учение о них основано на многих прямых и косвенных методах исследования, позволяющих фиксировать в полимерном теле области разной степени упорядоченности и разного размера, намного больше размера отдельной макромолекулы. Надмолекулярные структуры, наряду с химическим составом и способом соединения атомов в макромолекулах, определяют свойства и поведение полимерного материала.

Под термином "Надмолекулярная структура" понимают способ упаковки макромолекул, их взаимное расположение в пространстве с образованием пространственно выделяемых единичных элементов, образующих макроскопическое полимерное тело, внутреннее строение этих элементов и характер их взаимодействия между собой, размеры и форму таких элементов.

Исследование структурных элементов и процессов структурообразования, установление формы, размеров и относительного расположения элементов НМС проводится с помощью прямых и косвенных методов наблюдения. Световая (оптическая) и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, электроно- и нейтронография, рассеяние поляризованного света и рентгеновских лучей под малыми углами - все это пря

мые визуальные или интерференционно-дифракционные методы. Известно много косвенных методов исследования, однозначно свидетельствующих о присутствии в полимерном теле НМС. Это теплофизические методы: измерения теплоемкости, дифференциально-сканирующая калориметрия, изучение температур переходов, дифференциально-термический и термогравиметрический методы, тепловые эффекты растворения и др. Это механические методы: измерения прочностных, деформационных и релаксационных свойств. Это электрические методы: изучение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, электропроводности и т.п. Специальную группу методов изучения структуры полимеров и материалов на их основе составляют специфические методы спектроскопии, например оптический дихроизм, некоторые методы химического и физико-химического анализа. Методы исследования полимеров и НМС в них подробно описаны в различной учебной и специальной литературе.

7.1. Надмолекулярные структуры в кристаллических полимерах

Первичная оценка физической структуры вещества состоит в отнесении его к классу кристаллических или аморфных тел обычно с помощью рентгеноструктурного анализа. Сущность рентгеноструктурного анализа состоит в изучении рассеяния рентгеновских лучей поверхностью вещества. Отраженные рентгеновские лучи фиксируются либо на фотопленке (фотоснимок называют рентгенограммой), либо после обработки в специальных блоках рентгеновских установок – на диаграммной ленте регистрирующего прибора - получают так называемую дифрактограмму. Если исследуемое вещество является монокристаллом, то на его рентгенограмме (ее называют лауэграммой) видны рефлексы в виде пятен на фотопленке различной интенсивности, расположенные индивидуально для каждого вещества.

Монокристаллы нужных размеров получить достаточно сложно, поэтому чаще исследуют вещество в виде таблеток, спрессованных из большого количества очень мелких кристаллов или порошка. В этом случае на рентгенограмме вместо рефлексов - пятен получается система довольно резко выраженных колец разной интенсивности и находящихся на различном расстоянии от центра. Такую рентгенограмму называют дебаеграммой, ее редко фиксируют целиком, ограничиваясь достаточно узкой полосой с четко фиксируемыми рефлексами. Сканированием дебаеграммы и получают дифрактограмму, более привычную для рядового исследователя. На рентгенограмме или рефрактограмме аморфного вещества рефлекс-

сом является одно, реже два диффузных кольца - аморфное гало. На рис. 7.1 приведены рефрактограммы низкомолекулярного аморфного и кристаллического вещества и типичного закристаллизованного полимера со степенью кристалличности 30 - 40%.

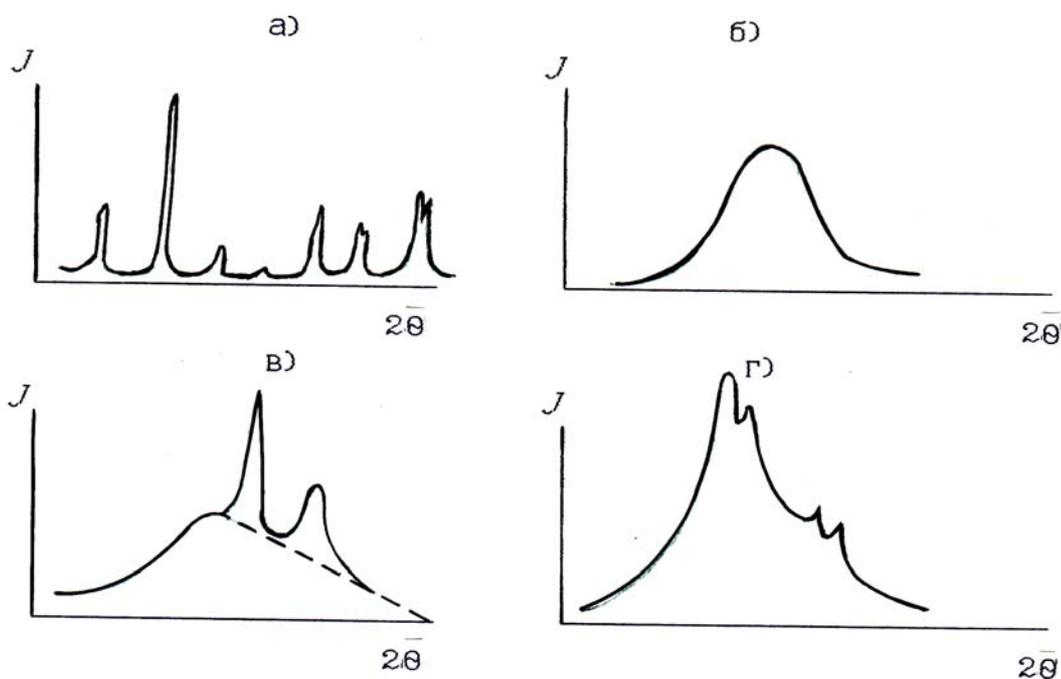


Рис. 7.1. Рефрактограммы низкомолекулярного органического кристалла (а), аморфного вещества (б), частично закристаллизованного полимера (в) и аморфного полимера, растянутого на 1000% (г)

По интенсивности рефлексов, их положению на рентгенограмме, числу рефлексов и некоторым другим данным удается рассчитать параметры кристаллической ячейки: расстояние между частицами, находящимися в узлах кристаллической ячейки "a", "b" и "c" и углы α , β и γ между плоскостями кристаллической ячейки (рис. 7.2), а также установить, какие частицы находятся в узлах кристаллической ячейки и каким образом ориентированы эти частицы, а также много другого о кристалле изучаемого вещества.

На рентгенограммах закристаллизованных полимеров всегда наряду с достаточно четкими кольцевыми или иными рефлексами кристалла присутствует и широкое аморфное гало, т.е. полимеры всегда являются частично кристаллическими, в них всегда, даже если исследуются монокристаллы, имеется значительная часть аморфной составляющей.

Трудность физического описания закристаллизованных полимеров состоит в том, что они представляют собой очень тесную "смесь" кристаллических и аморфных областей, к тому же даже в кристаллических участках имеются дефекты различного происхождения и природы. В полимерах области большей или меньшей упорядоченности макромолекул нельзя отделить друг от друга, так как в них могут входить одни и те же цепи. Следовательно, эти области не образуют отдельных фаз, и всю структуру закристаллизованного полимера можно рассматривать как сильно дефектный кристалл или сложное сочетание кристаллических и аморфных участков различной степени упорядоченности.

Значения степени кристалличности полимера, измеренные различными методами, чаще всего не совпадают, поэтому применительно к полимерам термин "степень кристалличности" неоднозначен и лишен строго физического смысла, представляет некоторую усредненную оценку структуры.

Полная характеристика физического строения полимера основана на детальном описании его морфологии, его структурных образований, их формы и границ, взаимного расположения и иерархии, т.е. способа построения сложных образований из простых. Иначе говоря, возникает задача "глобальной" конформации макромолекул в данном полимере.

7.1.1. Монокристаллы полимеров - ламели

Согласно результатам рентгеноскопических исследований, уже в ранних работах по изучению структуры полимеров было установлено, что кристаллографические ячейки по своим характеристикам - расстоянию a , b и c между плоскостями и углам α , β и γ между плоскостями (рис. 7.2), а также по морфологии кристаллических ячеек не отличаются от кристаллографических ячеек низкомолекулярных органических веществ, подчиняются всем правилам симметрии. Следовательно, в узлах кристаллических ячеек полимеров находятся мономерные звенья. Различное взаимное расположение элементарных кристаллических ячеек приводит к образованию высших структурных форм в пределах кристаллического состояния, определяющих морфологию закристаллизованного полимера.

Размеры элементарных кристаллографических ячеек малы, от долей нанометров до нескольких нанометров, поэтому каждая макромолекула проходит через множество ячеек. Размеры кристаллических образований в

полимерах, которые принято называть кристаллитами, тоже очень малы - примерно до 50 нм, редко - больше, что в десятки раз меньше длины отдельных макромолекул. Поэтому при образовании отдельного кристаллита должны принимать участие лишь небольшие регулярные участки макромолекул, а сама макромолекула может проходить через множество кристаллитов, ибо ее длина в сотни и тысячи раз больше длины кристаллита.

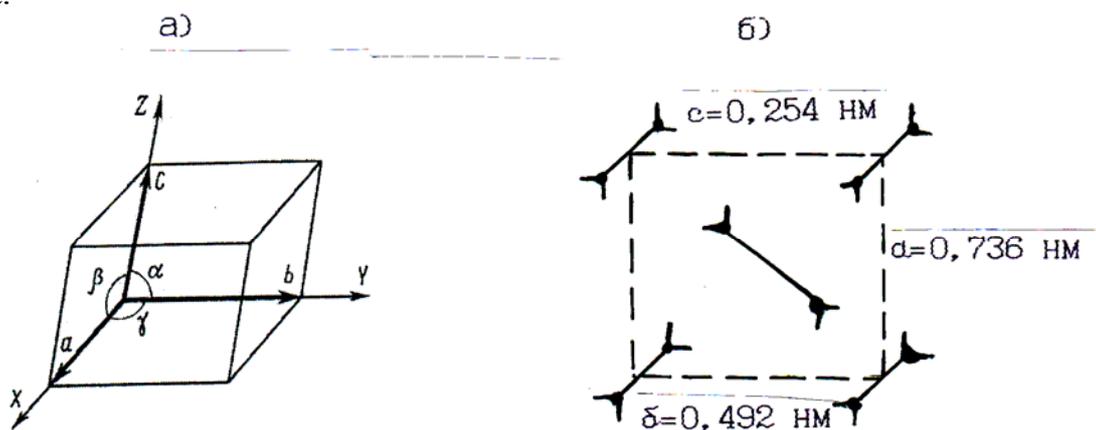


Рис. 7.2. Элементарная кристаллографическая ячейка вещества (а) и ее характеристика на примере полиэтилена (б): a , b и c - геометрические размеры ячейки; α , β и γ - углы между плоскостями. Крупными точками показаны атомы углерода в мономерных звеньях полиэтилена

Участвуя в образовании многих кристаллитов, макромолекула принимает участие и в образовании аморфной фазы. Переход от кристаллической к аморфной части происходит не скачкообразно (отсутствует граница раздела фаз, что было уже давно доказано экспериментально), а постепенно, через ряд промежуточных форм упорядоченности - от высокой, близкой к кристаллиту, до очень низкой, как в расплаве. Именно по этой причине свойства аморфных областей в частично кристаллических полимерах заметно отличаются от свойств полностью аморфного полимера.

Малые размеры кристаллитов по сравнению с длиной макромолекулы, существование аморфных областей и своеобразие механических свойств при кристаллизации полимеров (см.гл.10) послужили основанием создания теории бахромчатых мицелл. Ранее полимер представляли как хаотичное перепутывание огромного числа макромолекул.

Согласно теории бахромчатых мицелл кристаллиты в полимерах построены из правильно уложенных участков соседних цепей длиной в де-

сятки нанометров, причем одна и та же цепь принимает участие в образовании разных кристаллитов, последовательно проходя через кристаллические и аморфные участки, через области упорядоченности и беспорядка (рис. 7.3).

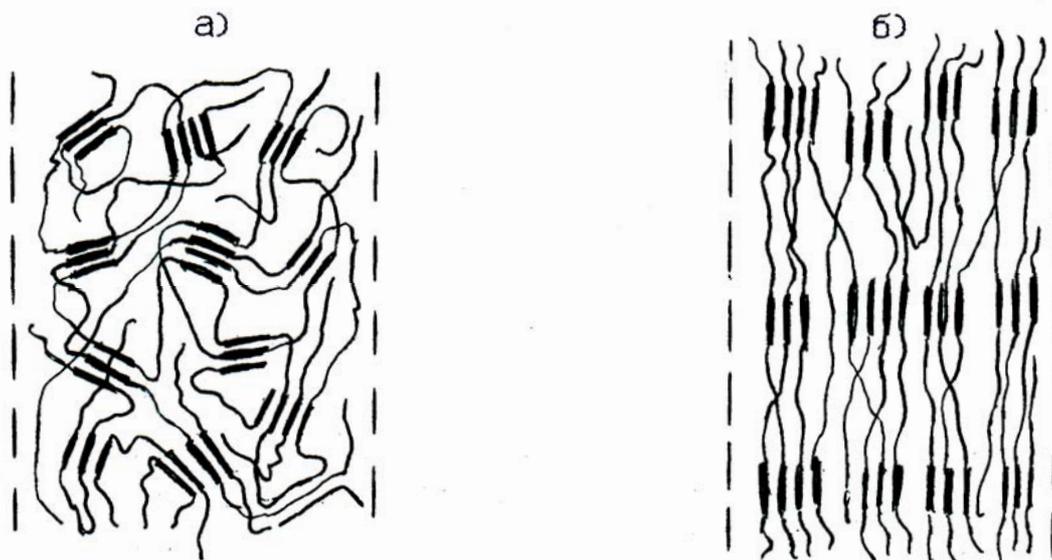


Рис.7.3. Схематическое изображение "бахромчатых мицелл" в изотропном (а) и ориентированном (б) полимерах

Теория "бахромчатых мицелл" была весьма популярной до обнаружения в середине 50-х годов Фишером, Тиллом и Келлером единичных кристаллов полиэтилена (монокристаллов) путем кристаллизации из разбавленных менее 1% растворов при медленном охлаждении или при изотермической выдержке растворов при температурах ниже равновесной температуры растворения. Вскоре монокристаллы были получены и для других полимеров. В те же годы А.Китайгородским, В.Каргиным и Г.Слонимским было показано, что наблюдаемые физико-химические свойства полимеров нельзя объяснить хаотичным перепутыванием макромолекул из-за высокой плотности упаковки цепей.

Внешний вид монокристаллов полимеров, их размеры, форма и огранка зависят от типа полимера, температуры, условий роста кристаллов, концентрации раствора, природы растворителя, скорости охлаждения и других факторов. Полученные кристаллизацией из растворов эти монокристаллы имеют различную морфологию: вид полой пирамиды, кристалла с рубчиками, усеченной полой пирамиды, кресла и т. д., но после высушивания становятся плоскими. Высушенные монокристаллы пред

ставляют собой тонкие плоские пластины - *ламели*. Толщина ламели для большинства полимеров примерно 10 нм, для некоторых полимеров она может быть и больше, но не превышает 15 нм, размер других граней во много раз больше и может достигать 1 мкм (рис. 7.4). Самое любопытное, что было найдено у ламелей, так это то, что ось макромолекулы располагалась перпендикулярно большим граням ламели, т.е. по той стороне ламели, длина которой составляла 10 - 15 нм.

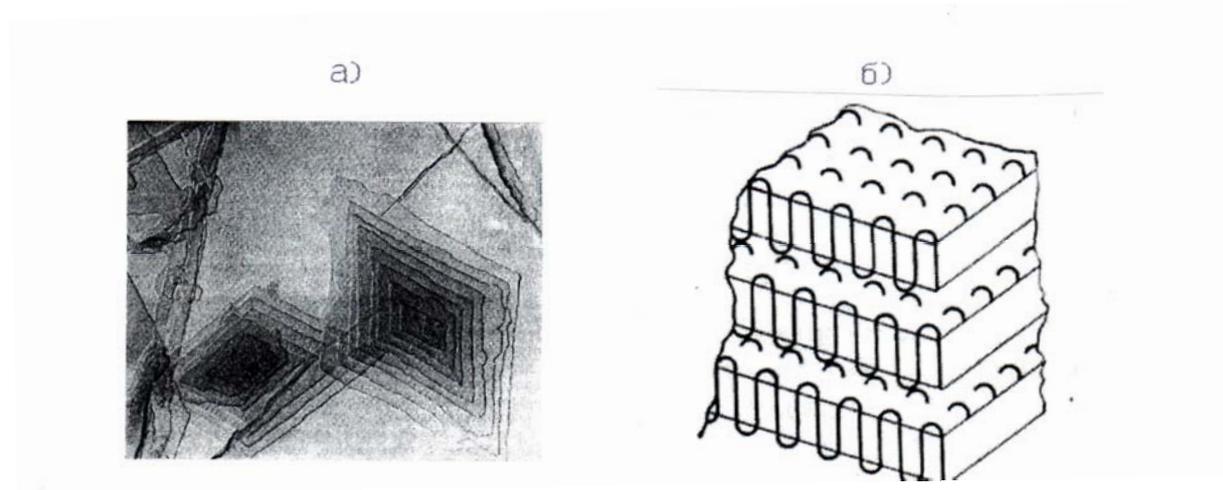


Рис. 7.4. Единичные монокристаллы (ламели) полиэтилена, выращенные из раствора, (а) и схема строения ламелей с указанием расположения макромолекул в них (б)

Поскольку длина цепей у полимера составляет тысячи микрометров, а толщина ламели редко превышает 15 нм, а чаще всего составляет 10 нм, ясно, цепь полимера не может уложиться в кристалл перпендикулярно его большой плоскости иначе, как повернувшись на поверхности на 180° , т.е. сложиться "на себя" с образованием "гармоник", складок. Говорят, что полимерная цепь в ламели находится в складчатой конформации. Например, цепь полиэтилена с молекулярной массой 100 тысяч должна сложиться в ламели 70 раз. Основным параметром, количественно характеризующим структуру ламели, является длина складки L . На рис. 7.4 приведена модель структуры тонкого пластинчатого монокристалла - ламели, показаны основные характеристики кристаллографической ячейки.

Способность макромолекул к складыванию является наиболее важной характеристикой процесса образования полимерных монокристаллов. Так как в разбавленных растворах макромолекулы имеют форму клубка, вопрос о складывании цепей, о росте кристаллов, о переходе макромоле

кулы из клубка в складку, строение ассоциатов макромолекул имеет фундаментальное значение для структурообразования.

Предполагается, что рост кристаллов протекает следующим образом. Макромолекулы, по-видимому, еще в клубках начинают образовывать складки, это термодинамически выгодно, затем клубки диффундируют к боковым поверхностям ламелей и поочередно "осаждаются" на них. Но в таком случае цепи полимера, выходя из ламели, вновь возвращались бы в нее недалеко от места входа. А этого как раз и нет. Исследования показывают, что цепи возвращаются в ламель по-разному (рис.7.5). Так, поверхность складывания может иметь регулярное строение (свободные петли), если цепь после выхода из кристалла возвращается из него на строго определенном расстоянии от места выхода (рис. 7.5,а). Однако вполне вероятен и более хаотичный возврат макромолекул в кристалл, когда места входа и выхода цепи расположены не рядом, а отстоят друг от друга (рис. 7.5,б). Возможна также и более высокая концентрация в поверхностном слое концов макромолекул наряду с присутствием свободных петель (рис.7.5,в). Кроме свободных петель в поверхностном слое вероятно присутствие складок, опущенных ниже поверхности ламели (рис. 7.5,г).

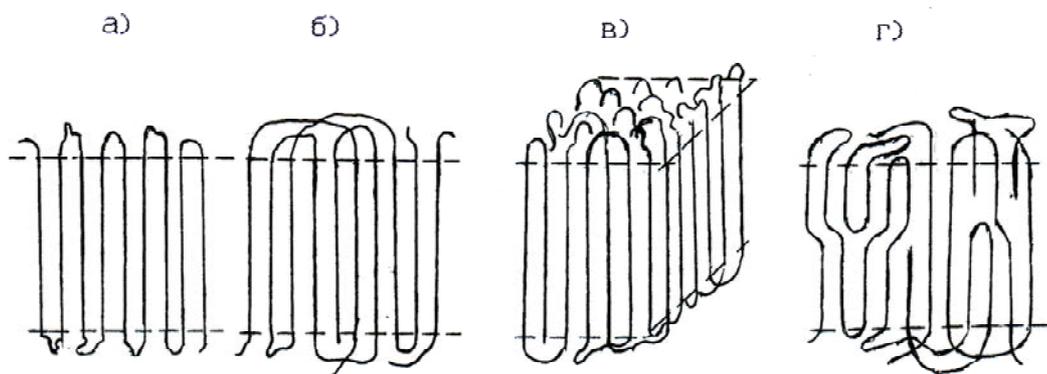


Рис. 7.5. Модели строения поверхности ламели: точки входа и выхода цепей расположены рядом (а); отстоят друг от друга (б); хаотичное расположение точек входа и выхода цепей (в); точки входа и выхода расположены рядом, но со статистическим разбросом по длинам складок (г)

Вследствие изложенного выше граничные области ламелей не могут рассматриваться как часть монокристалла. Экспериментально установлено, что в граничных областях степень кристалличности существенно ниже, чем в объеме ("сердечнике") ламели, плотность их ниже, они способны набухать в растворителях. В образовании граничных областей

участвует примерно 15% сегментов цепей. Размеры межламелльных областей, как и толщина "сердечника", определяются условиями кристаллизации, зависят от молекулярной массы. Структурная организация межламеллярного пространства определяет многие физико-механические свойства полимеров.

7.1.2. Кристаллизация в специфических условиях (образование кристаллов с вытянутыми цепями)

Кристаллизация длинноцепных молекул из изотропных расплавов и растворов полимеров приводит к образованию ламелей с цепями в складчатой конформации. Однако иногда реализуются такие условия кристаллизации, при которых происходит рост монокристаллов, в которых цепи расположены параллельно друг другу.

Процесс образования кристаллов зависит прежде всего от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров. Было показано, что тенденция к складыванию цепей отчетливо проявляется для молекул длиной более 100 нм, молекулярная масса при этом равна примерно 10 - 12 тысяч. Короткие цепи образуют кристаллы, толщина которых принимает дискретное значение, соответствующее 1, 1/2, 1/3 и т.д. длины полностью вытянутой макромолекулы. При этом на поверхности ламелей оказывается много концов макромолекул, что, по видимому, является общим для кристаллизации, т.е. наблюдается фракционирование макромолекул. Полимеры с узким молекулярно-массовым распределением кристаллизуются легче и быстрее, чем с широким. Для коротких цепей, таким образом, предпочтительнее образование кристаллов с выпрямленными цепями, для длинных - со свернутыми в складки цепями.

На способность макромолекул к складыванию оказывает влияние и гибкость цепей. Очень жесткие цепи способствуют образованию кристаллов с вытянутыми цепями. Создание условий, облегчающих гибкость цепей (выбор подходящего растворителя, создание препятствий образованию внутримолекулярных водородных связей и др.), приводит к образованию ламелярных кристаллов со складчатой конформацией. Так кристаллизуется триацетат целлюлозы и сама целлюлоза из водного раствора гидроксида натрия с метанолом.

Изменение химического строения полимерной цепочки, например, введением в макромолекулу мономерных звеньев другой природы, создает условия для перехода от кристаллов со сложенными цепями к кри

сталлам с вытянутыми цепями, что доказано на примере сополимеров винилацетата.

Кристаллы с вытянутыми цепями легче всего образуются в условиях молекулярной ориентации, например, при формовании волокон и пленок, в процессе литья под давлением, в сильно ориентированных поверхностных слоях изделий из полимеров, при интенсивном перемешивании растворов и т.д. В этих условиях образуются структурные формы, получившие название "шиш-кебаб" (шашлыкоподобные структуры), характеризующиеся наличием длинного фибриллярного центрального ствола, образованного макромолекулами высокой молекулярной массы в выпрямленной конформации. На этом стержне, как на зародыше, растут в поперечном направлении ламели, в которых цепи находятся в складчатой конформации (рис. 7.6). Здесь, таким образом, налицо образование двух типов кристаллов одновременно.

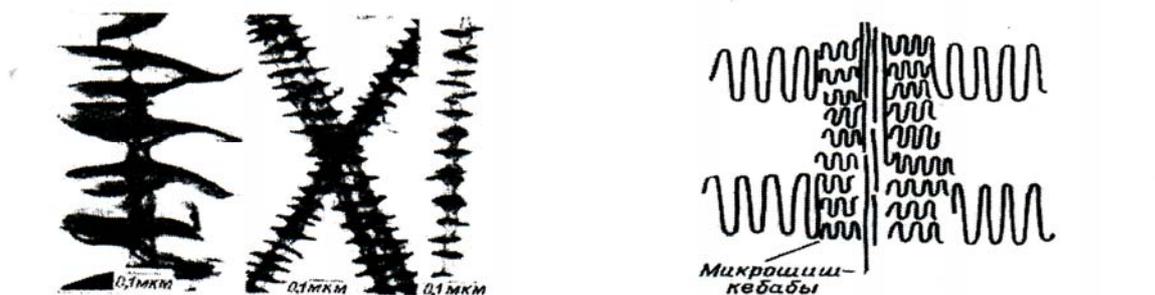


Рис. 7.6. Структуры типа "шиш-кебаб" и схематическое изображение укладки цепей в них: сочетание кристаллов с выпрямленными и сложенными цепями - фибрилл и ламелей

Структуры типа "шиш-кебаб" образуются легче всего в текущем растворе. Образование подобных структур возможно и в текущем расплаве - в изделиях, полученных литьем под давлением или экструзией.

Кристаллизация с образованием кристаллов из выпрямленных цепей возможна также в условиях, максимально приближающихся к равновесным, что возможно при длительном отжиге вблизи температуры плавления, а также непосредственно при получении полимера, особенно методом твердофазной полимеризации.

Кристаллы с вытянутыми цепями сравнительно легко образуются при кристаллизации из расплава под давлением в несколько тысяч атмосфер. К этому же результату приводит отжиг высокоориентированных (растянутых до 1500%) полимеров под высоким давлением вблизи температуры плавления.

7.1.3. Фибриллярные и глобулярные кристаллы

В условиях, препятствующих образованию монокристаллов со складчатой конформацией цепей или с выпрямленными цепями, происходит образование кристаллов, по внешнему виду напоминающих ленты. Такие кристаллы получили название фибриллярных кристаллов. Они получают при высоких скоростях испарения растворителя из относительно концентрированных растворов полимеров или при охлаждении расплавов полимеров, они могут получаться при стереоспецифической полимеризации. Толщина таких лентообразных фибриллярных кристаллов составляет от 10 нм до 15 - 20 нм, т.е. как в ламелях, длина их - многие микрометры. Установлено, что в таких кристаллах цепи находятся в складчатой конформации как в ламелях, но по своим размерам они много больше ламелей и их удается наблюдать методами световой микроскопии.

В ламелях, в монокристаллах с вытянутыми цепями и в фибриллярных кристаллах в узлах кристаллической ячейки находятся мономерные звенья. Естественно предположить, что среди высокомолекулярных соединений можно найти такие, в монокристаллах которых в узлах кристаллических ячеек будут находиться целые макромолекулы, свернутые в молекулярные статистические клубки. И такие кристаллы были найдены. Оказалось, что биополимеры (вирусы, нуклеиновые кислоты, некоторые белки) действительно дают кристаллы, хорошо видимые в электронном микроскопе в форме правильно ограниченных образований. Такие кристаллы были названы глобулярными. Клубки (глобулы) макромолекул биополимеров расположены в пространстве вполне регулярно, как в любом монокристалле. Обязательным условием образования такой глобулярной структуры является очень высокая степень однородности цепей по размерам. Классическим примером глобулярного кристалла биополимера является монокристалл вируса табачной мозаики. С полным правом сюда можно отнести и кристаллические формы ДНК - нуклеиновой кислоты, носителя наследственности.

7.1.4. Морфология монокристаллов

Описанные выше три типа монокристаллов полимеров - ламелярных, фибриллярных и с вытянутыми цепями - представляют собой разнообразные, правильно ограниченные морфологические формы. Они имеют, как правило, слоистую структуру, состоящую из большого числа единичных образований и связанных большим количеством проходных

цепей. Однако в полной мере они характерны, пожалуй, только для полиэтилена, полиоксиметилена, полиоксиэтилена, в меньшей степени для полипропилена. Такие кристаллы получили название "красавцев" в мире полимерных кристаллов.

Для других полимеров, обладающих меньшей способностью к кристаллизации по механизму образования пластинчатых кристаллов, внешне такие кристаллы не очень красивы. По внешнему виду они напоминают монокристаллы полиэтилена, однако гораздо больше их по размеру. Их форма скорее напоминает многогранники или овалы, и эти структуры получили название эдритов и овоидов. Их называют "уродами" в мире кристаллов полимеров. По размерам и степени совершенства они занимают промежуточное положение между высокорегулярными монокристаллами и сферолитами - высшими структурными формами закристаллизованного полимера.

7.1.5. Сферолиты в полимерах

При исследовании многих закристаллизованных полимеров в оптическом микроскопе обнаруживаются сферически симметричные или в форме многогранника образования, построенные из радиально расположенных расходящихся из центра лучей, - сферолиты.

Сферолиты - наиболее типичные поликристаллические образования, получающиеся в реальных условиях переработки полимеров из расплавов или концентрированных растворов. Их размер - от нескольких микрометров до долей миллиметра или даже более. В научной литературе описаны сферолиты диаметром несколько сантиметров и один размером с детскую головку.

Наиболее хорошо сферолиты различимы в поляризованном свете. Это связано с тем, что им присуща анизотропия оптических свойств из-за специфики строения, для них характерна картина двулучепреломления. Различные области сферолита по-разному пропускают поляризованный свет. Это приводит к возникновению светлой круговой двулучепреломляющей области, пересеченной темной фигурой в форме мальтийского креста. Это так называемые радиальные сферолиты.

Кроме радиальных существуют кольцевые сферолиты, характеризующиеся тем, что на картину мальтийского креста накладывается ярко выраженная система чередующихся темных и светлых полос (рис. 7.7).

Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать сферолиты различного типа. При малых степенях пере

охлаждения обычно образуются сферолиты кольцевого типа, при больших - радиального.

Оба типа сферолитов построены из ламелей, хотя и отличаются по внешнему виду. Радиальные сферолиты состоят из очень узких плоских лент, построенных из ламелей (длиной от нескольких десятков ангстрем до нескольких микрометров в зависимости от температуры кристаллизации и молекулярно-массового распределения). Кольцевые сферолиты образованы тоже узкими лентами, построенными из ламелей, но не плоскими, а скрученными, образуя правые или левые спирали. Кстати сказать, именно в зависимости от направления вращения лент сферолиты вращают плоскость поляризации света в поляризационном микроскопе вправо или влево и потому называются правовращающими либо левовращающими.



Рис. 7.7. Микрофотографии сферолитов, образующихся при кристаллизации полипропилена (а) и полиэтилена (б):
а - радиальный, б - кольцевой сферолиты

Как полагают, сферолиты образованы расходящимися радиально из общего центра микрофибрилярными кристаллами (лентами), построенными из очень мелких ламелей. Цепи в сферолите расположены перпендикулярно радиусу сферолита или во всяком случае образуют с ним угол, не меньший 60° (рис. 7.8). Между лентами сферолита имеется много проходных цепей.

Процесс образования сферолитов включает несколько стадий. Первые две - это образование зародышей кристаллизации, статистически разбросанных по объему образца полимера, и радиальный рост лент ламелей без закручивания или с закручиванием (первичная кристаллизация), происходящий с одинаковой скоростью во всех направлениях. Затем, встречаясь друг с другом, растущие сферолиты продолжают разрастаться

в незакристаллизованные области, заполняя весь объем материала. При этом их границы искажаются, сферолит принимает форму многогранника. После завершения радиального роста наступает заключительная стадия кристаллизации (вторичная кристаллизация), в течение которой происходит усовершенствование кристаллической структуры сферолита и дальнейшая кристаллизация расплава, оставшегося до этого незакристаллизованным между структурными элементами сферолита.



Рис. 7.8. Схематическое изображение расположения ламелей вдоль радиуса сферолита:

- а - без закручивания ленты ламелей в спираль;
- б - со спиральным закручиванием ленты ламелей

Простейшие структурные элементы внутри сферолита, как и сами сферолиты, связаны между собой большим числом межструктурных связей в виде проходных отдельных макромолекул, пучков макромолекул или закристаллизованных фибриллярных образований, построенных преимущественно из цепей в выпрямленной конформации.

По своему строению сферолиты - очень дефектные структуры, и даже у полностью "засферолитизированных" полимеров степень кристалличности достаточно низка. Содержание аморфной фазы может находиться в пределах 30 - 80% и даже более. У некоторых полимеров степень кристалличности может быть ниже 20%.

Параметры кристаллической решетки у полимеров, имеющих сферолитную структуру, не зависят от строения сферолита, а определяются только строением элементарного звена и конфигурацией цепи. Например, у полиэтилена в узлах кристаллической решетки находятся мономерные звенья, а конфигурация цепи - плоский транс-зигзаг (см. рис. 7.4.).

7.2. Надмолекулярные структуры полимеров в ориентированном состоянии

У полимеров есть специфическое ориентированное состояние, которое характеризуется расположением осей макромолекул преимущественно вдоль одного направления с образованием или без образования кристаллической структуры. Такое расположение макромолекулы приводит к четкой анизотропии свойств материала, которая наблюдается в волокнах, пленках, в изделиях, полученных методом экструзии или канандрирования, в поверхностных слоях изделий, полученных методом литья под давлением и т.д.

Структура различных по химическому строению ориентированных полимеров однотипна. В основном это фибриллярные образования диаметром 10 - 20 нм, ориентированные вдоль растягивающих напряжений. Такого размера микрофибриллы получают при разделении более толстых, обычных волокон путем их постепенного утоньшения при механическом раздире, потом - помоле, затем - при обработке ультразвуком или с помощью других приемов.

Фибриллы любых полимеров одинаковы и по своему строению гетерогенны: вдоль оси фибриллы более или менее регулярно чередуются плотноупакованные и рыхлоупакованные области. Плотноупакованные области могут быть кристаллическими, но могут оставаться и аморфными. Рыхлоупакованные области всегда аморфны. Длина плотноупакованных и рыхлоупакованных областей может составлять десятки и сотни нанометров. Эти области легко обнаруживаются различными физико-химическими методами.

Изложенное выше строение ориентированных полимеров позволили предложить различные модели укладки цепей в фибриллах. Наиболее популярной является модель Гесса, предложенная им для целлюлозы и распространенная затем на другие ориентированные полимеры (рис. 7.9,а). Именно такое строение полимеров называется паракристаллическим, о чем упоминалось в разд. 4.4.

В модели Гесса оси фибрилл и макромолекул совпадают, что соответствует многочисленным экспериментальным данным. Однако детальные исследования показали, что цепи полимера в фибриллах не находятся в предельно вытянутом состоянии, а частично сохраняют складчатые конформации, характерные для изотропного полимера.

В модели строения ориентированных полимеров (рис. 7.9,б) микрофибриллы диаметром 10 - 20 нм выделены пунктиром, а вдоль оси фиб

риллы чередуются кристаллические (плотнупакованные) и аморфные (рыхлоупакованные) области. Аморфные области образованы проходными цепями, границами областей со складчатой конформацией цепей - участками поворота макромолекул, неупорядоченными цепями и т.п. Микрофибриллы объединяются в более крупные фибриллярные элементы, создающие наблюдаемую структуру ориентированного полимера.

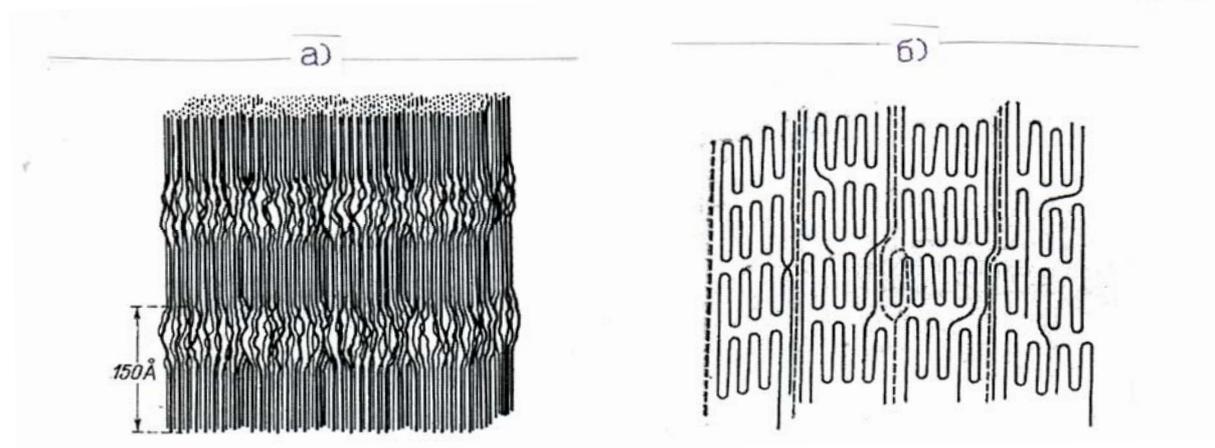


Рис. 7.9 Модель Гесса строения ориентированного полимера (а) и принятая в настоящее время модель таких полимеров (б)
(пояснения в тексте)

7.3. Надмолекулярные структуры в аморфных полимерах

Для полимеров характерен непрерывный переход по степени упорядоченности от относительно большого порядка в монокристаллах к полностью неупорядоченному состоянию. Оценка степени упорядоченности зависит от используемого метода оценки, а метод наблюдения в конечном счете определяет размеры упорядоченных областей. Необходимо также учитывать целый ряд "очевидных" для исследователя фактов, а именно - близость значений плотности кристаллического и аморфного полимера, сравнительно высокие скорости кристаллизации из расплавов и растворов, сохранение в расплавах зародышей кристаллизации, зависимость механических, электрических и иных свойств от предыстории полимера, от закалки его или отжига, от присутствия пластификаторов и наполнителей и т.д., о чем подробно будет говориться в последующих разделах книги. Все эти "очевидные" факты косвенно свидетельствуют

якобы о неоднородности структуры аморфного полимера, о существовании областей упорядоченности в них.

Начиная примерно с 60-х годов текущего столетия при электронно-микроскопических исследованиях аморфных полимеров стали наблюдать и описывать различные структуры в аморфных полимерах в различных физических состояниях. Иллюзия, что в электронном микроскопе "все видно", особенно если исследования проводятся с помощью темнопольной микроскопии или за счет фазового контраста, позволила наблюдать в полимерах области упорядоченности - пачки и домены размером 1,5 - 10 нм. Пачки и домены имели четкие границы, были обособлены друг от друга, отчетливо выделялись на фоне некоей матрицы - остального полимера. Их объемная доля близка к 50%. На основании этих и подобных наблюдений в начале 60-х годов была выдвинута гипотеза о "пачечной" структуре аморфного полимера, которая в начале 70-х годов переросла в "доменную" теорию. Пачка рассматривалась как пучок макромолекул, в котором цепи уложены параллельно друг другу, а домен - лента из цепей в складчатой конформации, напоминающая пачки. Представлялись убедительные доказательства существования пачек и доменов, однако с меньшей убедительностью представления о пачках и доменах подвергались сомнению.

В действительности результаты электронно-микроскопических исследований обладают обманчивой наглядностью. Контрастность снимков в электронном микроскопе подчиняется строгим законам взаимодействия электронов с веществом. Во время исследования образца полимер подвергается радиационным повреждениям - доза облучения составляет 10^{10} - 10^{11} рентген, при этом идет интенсивная деструкция полимера, вплоть до выделения газообразных продуктов, появляется сшивание макромолекул, образец существенно разогревается и может даже закристаллизоваться. Структура полимера, таким образом, претерпевает радикальные изменения во время исследования. Необходим тщательный анализ препаративных методов приготовления образцов, особенно если используется метод реплик или травления химическими агентами, ионной бомбардировкой, активным кислородом и т.п., когда тонкие поверхностные слои неконтролируемо видоизменяются в результате деструкции, разогрева и т.д. Структура поверхностного слоя исследуемого в микроскопе образца после обработки не имеет ничего общего со структурой исходного образца.

Наиболее сильными аргументами против пачечной и доменной моделей структуры аморфных полимеров являются результаты исследования

полимеров методами малоуглового рассеяния нейтронов и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, а также теоретические расчеты конформаций макромолекул в полимерном расплаве или в концентрированном растворе. Экспериментально и теоретически было показано, что параметры клубков макромолекул в таком состоянии соответствуют равновесным параметрам для изолированных макромолекул, т.е. окружающие макромолекулы в конденсированном полимере не оказывают какого-либо ограничивающего влияния дальнего порядка на полимерную цепь, которая ведет себя как обычный статистический клубок. Теоретический и экспериментальный анализ конформационного состояния сегментов в макромолекуле подтвердил эту точку зрения.

Исследования атактических полимеров показали, что в них, вероятно, реализуется более или менее определенный набор конформаций групп смежных звеньев, а именно: примерно 50% звеньев в макромолекуле находится в *g₀₁*-конформации, что способствует появлению закрученных конформаций сегментов и всей цепи в целом. Для изотактических полимеров преимущественна спиральная конформация с переходом от одного направления спирали к противоположному через каждые 3 - 4 мономерных звена. Определенная упорядоченность, таким образом, простирается на относительно короткие участки цепи, 5 - 8 связей С-С, длиной не более 1,5 нм. В сильно ориентированных аморфных полимерах эти области упорядоченности могут быть в 2 - 2,5 раза больше.

Таким образом, можно считать, что аморфные блочные полимеры, их расплавы и концентрированные растворы состоят из макромолекул в виде статистических клубков. Плотность клубка составляет примерно 2 - 3% от плотности полимера. Эти клубки взаимно проникают друг в друга. Каждая макромолекула имеет контакт примерно с сотней себе подобных. В таком полимере имеются очень малые, не более 1,5 нм, области упорядоченности соседних звеньев преимущественно внутри одного клубка в складчатой конформации, хотя не исключена такая упорядоченность двух и более взаимно проникающих друг в друга клубков макромолекул.

7.4. Мезоморфное состояние полимеров

Многие кристаллические вещества органической или неорганической природы после плавления образуют жидкости с ярко выражено ассоциацией молекул, характеризующейся определенным порядком их располо

жения. Образуется так называемое мезоморфное состояние вещества. При последующем нагревании порядок расположения молекул в мезоморфном состоянии нарушается, и вещество переходит в состояние истинной жидкости. Мезоморфное состояние оказывается, таким образом, промежуточным состоянием между кристаллом и жидкостью.

Известно два типа мезофаз: пластические кристаллы и жидкие кристаллы. Пластические кристаллы характерны для веществ с формой молекул, близкой к сферической. Пластические кристаллы дают камфора, четыреххлористый углерод, циклогексан, азот, метан и др. У этих веществ две температуры перехода: из обычных кристаллов в пластические кристаллы и из пластических кристаллов в изотропные жидкости. Температуры перехода надежно фиксируются методом дифференциального термического анализа, при изучении диэлектрической проницаемости, по теплоемкости и другими методами.

Жидкие кристаллы образуются у веществ, имеющих асимметричные стержнеподобные молекулы с большим отношением длины к диаметру. Жидкие кристаллы образуют многие органические вещества, в основе строения молекул которых лежит одно или несколько бензольных колец, расположенных в одну линию. Жидкие кристаллы дают *пара-н*-пропоксibenзойная кислота, 4-пропил-4'-этилдифенил-4-карбоксилат, 4,4'-ди(бензилиденамино)-дифенил и многие другие. Такие вещества при достижении температуры плавления сначала переходят в состояние мутной, непрозрачной жидкости, которая при последующем нагревании становится прозрачной, вторую температуру называют температурой просветления. Интервал между температурой плавления и температурой просветления может составлять от 1 до нескольких десятков градусов, чаще всего 10 - 20 градусов.

Между температурой плавления и температурой просветления вещество в жидкокристаллическом состоянии дает три типа жидких кристаллов:

1) жидкие кристаллы нематического типа, когда стержнеподобные молекулы располагаются согласованно, параллельно друг другу без образования слоев молекул;

2) жидкие кристаллы смектического типа, когда стержнеподобные молекулы располагаются параллельно друг другу с образованием слоев, полойно, по одной молекуле в каждом слое;

3) жидкие кристаллы холестерического типа, когда полойная ориентация такова, что стержнеподобные молекулы лежат не перпендикулярно, как в кристаллах смектического типа, а параллельно плоскости

слоя, причем при переходе от слоя к слою большие оси стержнеподобных молекул меняют направление ориентации на некоторый угол. Холестерические фазы имеют четкие внешние признаки: они при течении сияют всеми цветами радуги, подобно радужной пленке нефтепродуктов на поверхности воды или поверхности мыльного пузыря.

Жидкокристаллические вещества отличаются от изотропных жидкостей по вязкости, теплоемкости, оптическим и другим свойствам, обусловленным наличием порядка в расположении молекул.

Жидкие кристаллы образуются не только при плавлении вещества, но и в растворах, в среде инертного растворителя при определенной концентрации. В первом случае они называются термотропными, во втором - лиотропными жидкими кристаллами.

7.4.1. Лиотропные жидкие кристаллы жесткоцепных полимеров

Если в разбавленном растворе находится полимер, имеющий жесткие стержнеобразные макромолекулы, то с увеличением их числа в растворе произвольное расположение этих молекул становится все менее вероятным и при достижении некоторой критической концентрации дальнейшее увеличение числа стержней в системе станет невозможным без взаимного упорядочения части из них. В результате должно последовать разделение системы на две фазы: в одной фазе молекулы-стержни будут расположены согласованно, в другой - произвольно. При еще большем увеличении содержания макромолекул в растворе доля упорядоченной фазы будет возрастать, и в конце концов система станет однофазной, причем все макромолекулы будут взаимопорядоченными.

Флори вывел соотношение между критической концентрацией, при которой в растворе жесткоцепных молекул начинается их упорядочение, и степенью асимметрии этих макромолекул, т.е. отношением длины жесткой цепи к диаметру этой цепи. Предельная степень асимметрии, при которой чистый полимер без растворителя способен переходить в упорядоченное состояние, равно примерно 7.

Каждой длине абсолютно жесткой цепи соответствует своя критическая концентрация, при которой в растворе появляется анизотропная фаза с упорядоченным расположением цепей. Чем длиннее жесткие цепи, тем при меньшей концентрации в растворе начинается образование анизотропной фазы.

Образование областей с упорядоченным расположением макромолекул в растворе существенным образом зависит от жесткости их цепей. При отклонении конформации цепи от формы идеально жесткого стержня возрастают возможности их неупорядоченного расположения и для перехода в мезофазу требуется более высокая концентрация макромолекул. Для гибкоцепных полимеров такой переход вообще невозможен, так как независимо от концентрации цепей в растворе вследствие их гибкости они сохраняют способность к изотропному расположению своих сегментов. Следовательно, должна существовать граница в жесткости (гибкости) цепей, ниже которой они не способны к образованию анизотропной фазы в растворе.

В дополнение к рассмотренным в гл. 1 критериям гибкости макромолекул (квадрат расстояния между концами цепи, сегмент Куна, персистентная длина цепи и другие) Флори ввел еще один критерий - параметр равновесной изогнутости цепи f : для идеально жесткого стержня $f = 0$, для предельно гибкой цепи $f = 1$. В интервале f от нуля до 0,63 макромолекулы могут совершать переход в упорядоченное состояние, т.е. способны образовывать жидкие кристаллы, а при $f > 0,63$ - нет.

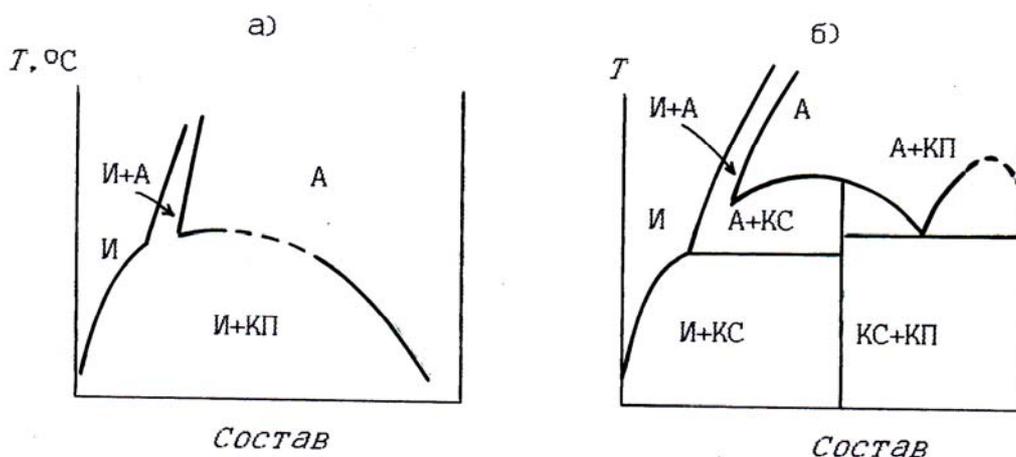


Рис. 7.10. Диаграммы фазового состояния систем поли- α -бензил- *L*- глутамат - диметилформамид (а) и поли- *para*-бензамид - серная кислота (б):

И - изотропный раствор; А - анизотропный раствор; КС - кристаллосольват; КП - кристаллический полимер

Согласно расчетам, все полимеры, невозмущенные конформации которых более вытянуты, чем у полистирола, должны предпочтительно находиться в упорядоченном состоянии. Ни один из виниловых полимеров

ров не имеет более вытянутых конформаций макромолекул, чем полистирол. Однако уже макромолекулы производных целлюлозы достаточно жестки: для трибутирата целлюлозы $f = 0,140$, для тринитрата целлюлозы $f = 0,074$, и для них в определенных условиях возможен переход в анизотропное состояние, т.е. самоупорядочение с образованием жидких кристаллов.

Теоретические предпосылки Флори об упорядочении в растворах жесткоцепных полимеров были подтверждены экспериментально. Для поли- α -бензил-*L*-глутамата в диметилформамиде, где макромолекулы приобретают конформацию жесткой α -спирали, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями, получена фазовая диаграмма (рис. 7.10,а), соответствующая теоретической диаграмме Флори.

На рис.7.10,б приведена фазовая диаграмма системы поли-*пара*-бензамид - серная кислота, на которой видно многообразие типов структурных образований. Компоненты системы образуют кристаллосольват (КС), изотропный (И) и анизотропный (А) растворы. Присутствие на диаграмме узкой области сосуществования изотропного и анизотропного растворов является одним из характернейших признаков образования жидких кристаллов полимеров.

В отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов тип образующихся в растворе жесткоцепного полимера мезофаз не всегда четко определен: учитывая полидисперсность синтетических жесткоцепных полимеров, можно считать для них более предпочтительным нематический тип лиотропных жидких кристаллов.

7.4.2. Термотропные жидкие кристаллы полимеров

Образование многими органическими веществами с изодиаметричной формой молекул после плавления жидких кристаллов различного типа, а также жидкокристаллическое упорядочение в растворах жесткоцепных полимеров наводят на мысль о том, что после плавления кристаллических полимеров с гибкоцепными макромолекулами также возможна реализация упорядоченного расположения макромолекул в расплаве. В 70-х годах появились работы, в которых были получены некоторые данные об упорядочении макромолекул в расплавах полиэтилена и полипропилена. Однако высокая гибкость цепей этих полимеров делает мезоморфные образования в их расплаве неустойчивыми и трудно фиксируемыми.

Впервые надежное образование жидкокристаллического состояния было обнаружено при плавлении кристаллических элементоорганических полимеров - полидиэтилсилоксана и полиорганоксифосфазенов методом дифференциально-термического анализа. На термограмме полидиэтилсилоксана, полученной при нагревании, видны три пика (рис. 7.11). Эндотермический пик при -75°C отвечает полиморфному переходу кристалл - кристалл, переход при -10°C соответствует плавлению кристаллической фазы с образованием мезофазы, а при $+20^{\circ}\text{C}$ происходит разрушение мезофазы с образованием изотропного расплава. В области мезоморфного состояния полидиэтилсилоксан обладает оптической анизотропией, на его рентгенограмме имеется резкий максимум, свидетельствующий об упорядоченном расположении цепей. Переход в изотропный расплав сопровождается резким спадом интенсивности рассеяния рентгеновских лучей.

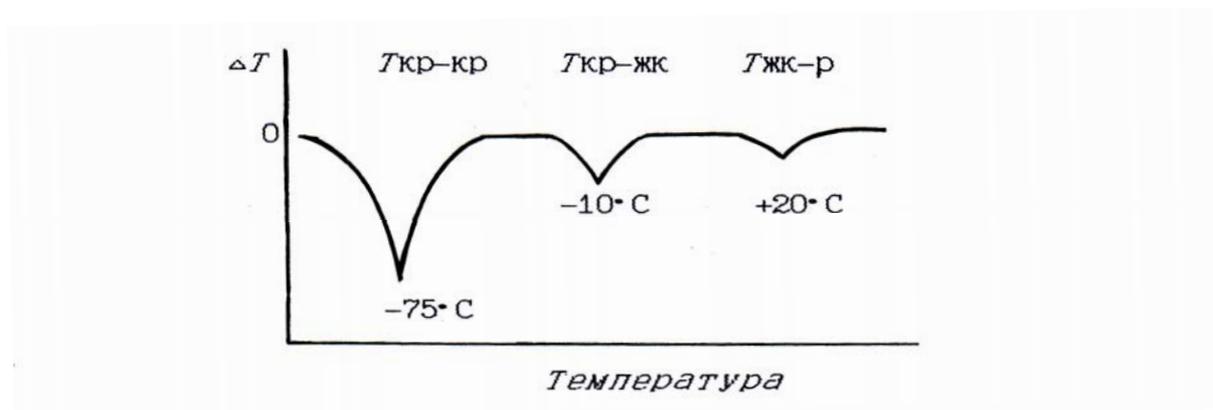


Рис. 7.11. Термограмма полидиэтилсилоксана с эндотермическими пиками перехода кристалл – кристалл (-75°), кристалл - мезофаза жидкокристаллическая (-10°) и мезофаза - изотропный расплав ($+20^{\circ}$)

В последние годы плодотворно реализуется идея создания термотропных жидкокристаллических полимеров путем гибкого соединения в цепи мезогенных фрагментов. В таких полимерах в составе макромолекул чередуются гибкие алифатические и достаточно жесткие ароматические фрагменты. Это своего рода чередующиеся сополимеры. Примером этого типа полимеров являются полиазометиновые полимеры, полиалканоаты, сложные полиэфиры с жесткими ароматическими фрагментами.

Другим путем создания термотропных жидкокристаллических полимеров является получение полимеров из мономеров с мезогенными боковыми заместителями или прививка к уже готовому полимеру боковых мезогенных фрагментов. Сюда относятся, например, акриловые полимеры с длинными и очень жесткими боковыми заместителями.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятия "надмолекулярные структуры в полимерах" и укажите методы исследования этих структур.
2. Укажите различия рентгенограмм полимеров и низкомолекулярных веществ и объясните причины различия.
3. Что такое лауэграммы, дебаеграммы, текстуррентгенограммы, аморфное гало? Поясните примерами.
4. Изложите ранние представления о структуре полимеров и основные положения теории бахромчатых мицелл.
5. Перечислите типы монокристаллов полимеров. Почему кристаллы полимеров чаще называют кристаллитами?
6. Дайте характеристику ламели. В каких условиях образуются монокристаллы ламелярного типа?
7. Дайте схему кристаллизации полимера по ламелярному типу.
8. Поясните образование кристаллов полимеров с вытянутыми цепями. Какие условия необходимы для образования таких кристаллов?
9. Когда у полимеров возможно образование фибриллярных и глобулярных монокристаллов?
10. Расскажите о "красавцах" и "уродах" среди кристаллических образований полимеров.
11. Что известно вам о сферолитах полимеров?
12. Расскажите о надмолекулярных структурах в полимерных волокнах и ориентированных пленках.
13. Изложите современные представления о структуре аморфных полимеров. На основании каких данных изменялись ранние представления о пачечной и доменной структурах аморфного полимера?
14. Что такое мезоморфное состояние полимера? Расскажите о двух типах мезофаз.
15. Дайте характеристику жидких кристаллов полимеров. Чем различаются лиотропные и термотропные жидкие кристаллы?

ЛИТЕРАТУРА

1. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. - М.: Химия, 1968. - 552 с.
2. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А.Платэ. - М.: Химия, 1988. - 415 с.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А.Блюмштейна. - М.: Мир, 1981. - 352 с.
4. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. - Л.: Химия, 1976. - 240 с.
5. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. - М.- Л.: Химия, 1966. - 331 с.
6. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 230 с.
7. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллические полимеры. - М.: Химия, 1977. - 240 с.
8. Платэ Н.А., Шибанов В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. - М.: Химия, 1980. - 304 с.
9. Структура волокон / Под ред. Д.В.С.Херла и Р.Х.Петерса. - М.: Химия, 1969. - 400 с.
10. Стэттон В. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б.Ки. - М.: Мир, 1966. С. 188 - 226.
11. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. - М.: Мир, 1968. - 200 с.

Глава 8. ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Вязкотекучее состояние - структурно-жидкое релаксационное состояние, при котором воздействие на полимер механических сил приводит преимущественно к развитию необратимых пластических деформаций - течению. Основным свойством полимеров в этом состоянии является текучесть. На практике обычно пользуются величиной, обратной текучести, и называют ее вязкостью.

Согласно самому общему определению, вязкость есть свойство системы оказывать сопротивление необратимому изменению своей формы. Изменение формы может быть связано со сдвиговыми воздействиями, растяжением или сжатием, всесторонним сжатием и т.д. Соответственно говорят о сдвиговой вязкости, о продольной и объемной вязкости. По установившейся традиции, восходящей к И.Ньютону, обычно имеется в виду сдвиговая вязкость, вязкость под действием напряжения сдвига, и именно с ней обычно имеют дело в процессах переработки полимеров в изделия. Продольную вязкость рассматривают преимущественно при производстве волокон и пленок, когда полимер подвергается значительным ориентациям. Объемная вязкость используется очень редко.

Более распространено определение вязкости, связанное с законом движения жидкостей Ньютона и рассеянием энергии при течении. Здесь вязкость рассматривается не в связи с сопротивлением деформации, а с процессами переноса. В ламинарном потоке с постоянным градиентом скорости ϖ для поддержания стационарного течения нужно затрачивать тем большее напряжение сдвига τ , чем больше внутреннее трение, мерой которого является коэффициент внутреннего трения, который и называют вязкостью η :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}; \quad Q = \eta \cdot \dot{\gamma}^2. \quad (8.1)$$

Здесь Q - величина энергии движения жидкости в ламинарном потоке, которая превращается в тепло за единицу времени в единице объема жидкости, а $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига при движении жидкости. Ясно, что вязкость есть мера рассеяния энергии в виде тепла в текущей жидкости.

Наука, изучающая закономерности течения, называется реологией. Реология полимеров устанавливает взаимосвязи между напряжением, приложенным к полимеру и вызывающим его течение, деформацией, разви

вающейся при этом, скоростью развития деформации. Эти взаимосвязи устанавливаются для разных режимов деформирования, при различных температурах для полимеров разнообразного строения и разной молекулярной массы.

Реология полимеров является теоретической основой их переработки. Только зная основы реологии, можно рассчитать скорость движения расплава полимера по каналам формирующего инструмента и определить условия, необходимые для заполнения расплавом прессформ, т.е. обеспечить получение изделия нужного качества. Некоторые полимеры невозможно перевести в вязкотекучее состояние из-за их склонности к термодеструкции и механодеструкции при высоких температурах. Такие полимеры перерабатывают в виде растворов, например, получением пленки или волокна из ацетата целлюлозы с последующим удалением растворителя. Поэтому предметом реологии полимеров являются не только их расплавы, но и растворы.

Знание реологических характеристик имеет первостепенное значение для инженерных расчетов оборудования и оснастки для переработки пластмасс, для создания и совершенствования процессов переработки полимеров путем формования их расплавов или концентрированных растворов.

8.1. Механизм течения полимеров

Согласно теории Френкеля - Эйринга, в жидкости имеет место ближний порядок в расположении частиц, существуют неплотности упаковки - "дырки". Находясь в непрерывном тепловом колебательно-поступательном движении, частицы перескакивают из одной "дырки" в другую, преодолевая при этом некоторый энергетический барьер, характеризуемый энергией активации вязкого течения $E_{вт}$, и вновь продолжают колебаться около нового положения равновесия. При отсутствии внешней силы скачки происходят одинаково часто во всех направлениях, при приложении напряжения - преимущественно в направлении действия силы. Так появляется течение, связанное с перемещением частиц преимущественно в одном направлении. Количество "дырок" определяется свободным объемом вещества. Чем больше "дырок", тем больше свободный объем, больше вероятность перескока частиц, меньше вязкость жидкости.

Для макромолекул полимеров тепловая энергия явно недостаточна для одновременного перемещения всей макромолекулы сразу, ибо не так велики "дырки", чтобы вместить сразу всю цепь, а макромолекула не имеет необходимого запаса энергии. Поэтому перемещение макромолекулы

возможно лишь участками, скорее всего - сегментами как независимыми кинетическими единицами. Последовательное перемещение сегментов обуславливает перемещение всей цепи. При таком перемещении макромолекула, естественно, вынуждена изгибаться, менять свои конформации, поэтому весь процесс течения осуществляется как переходы из одной конформации цепи в другие. Этот механизм течения называют чаще всего диффузионным.

Наряду с диффузионным у полимеров осуществляется и так называемое "химическое течение", при котором под действием приложенного напряжения сначала идет разрыв макромолекул на отдельные фрагменты, а потом уже перемещение их по диффузионному механизму. "Химическое течение" наблюдается тогда, когда полимер имеет слишком высокую вязкость, и внешние воздействия недостаточны для изменения положения сегментов в пространстве. Начинаются разрывы химических связей в основной цепи полимера, возникают свободные радикалы не очень больших размеров, но способные перемещаться под действием этой внешней силы. После перемещения или снятия внешней силы радикалы рекомбинируют. По этой причине при переработке полимеров могут происходить глубокие химические изменения, а потому изменятся физико-химические и другие свойства (например, могут получаться блок- и привитые сополимеры. Этим путем придают текучесть пространственно-сшитым полимерам и формуют из них изделия.

Можно паллагать, что в процессе течения полимеров, при переработке большинства промышленных полимеров оба механизма течения-сопутствуют друг другу. Соотношение их в реальных процессах зависит прежде всего от гибкости цепей полимера, от условий, в которых осуществляется течение полимера.

8.2. Температура текучести и ее определение

Переход полимера в вязкотекучее состояние осуществляется из высокоэластического состояния при повышении температуры. На термомеханической кривой полимера это соответствует переходу от пологого участка кривой к крутой ветви (см. рис. 3.3, с. 64). Этот переход характеризуется интервалом температур, что обусловлено наличием у полимера спектра времен релаксации. Ширина интервала перехода определяется многими факторами: гибкостью цепей полимера, его молекулярно-массовым распределением и др.

Средняя температура интервала перехода полимера из высокоэластического в вязкотекучее состояние называется температурой текучести $T_{\text{тек}}$. Условность определения температуры текучести очевидна. Экспериментально определяемое значение $T_{\text{тек}}$ зависит и от прилагаемого напряжения: она тем ниже, чем выше величина действующей силы.

Температура текучести $T_{\text{тек}}$ быстро растет с увеличением молекулярной массы полимера. Если с ростом молекулярной массы температура стеклования $T_{\text{ст}}$ быстро приближается к предельному значению (см. рис. 6.2,а на с.102), то температура текучести растет непрерывно. Это приводит к росту интервала $T_{\text{тек}} - T_{\text{ст}}$, в котором полимер сохраняет способность к большим обратимым деформациям. Чем выше $T_{\text{тек}}$, тем протяженнее область высокоэластического состояния. Вместе с тем рост $T_{\text{тек}}$ уменьшает область вязкотекучего состояния - интервал между температурой текучести и температурой термической деструкции полимера. Сокращение этого интервала ограничивает возможности переработки полимера, поскольку наблюдаемые колебания температуры при переработке (а они могут достигать несколько десятков градусов) приводят либо к потере текучести, либо к заметной термодеструкции.

8.3. Особенности вязкотекучего состояния полимеров

Первой особенностью жидких полимеров является их очень высокая вязкость, которая составляет от нескольких тысяч до многих миллионов и миллиардов Па·с. Именно из-за высокой вязкости полимеры называют вязкотекучими. Большие значения вязкости являются одним из весьма веских доказательств длинноцепочечного строения полимеров.

Вторая особенность вязкотекучих полимеров состоит в том, что течение полимеров всегда сопровождается обратимыми высокоэластическими деформациями. Это свойство текучих полимеров называют вязкоупругостью. Проявление высокоэластичности означает, что при течении полимеров происходит вынужденное изменение конформаций макромолекул, изменение числа зацеплений между ними.

Разделение полной деформации полимера на обратимую и необратимую затруднено из-за замедленности релаксационных процессов, однако в ряде случаев это возможно. При достаточно больших общих деформациях обратимая составляющая достигает предельного значения, после чего развитие деформации происходит только за счет деформации течения. Другой метод разделения обратимой и необратимой деформаций при течении полимера - наблюдение за изменением деформации после

прекращения действия силы, после остановки течения. Прекращение упругого восстановления указывает на завершенность релаксационных процессов, оставшаяся деформация соответствует необратимой составляющей.

Третья особенность вязкого течения полимеров заключается в сложном механизме их течения, который в зависимости от условий может идти по диффузионному механизму или по механизму "химического течения", а чаще всего, по-видимому, по тому и другому в разных соотношениях. По этой причине большинство полимеров при течении проявляет аномалию вязкости (см. п. 8.4).

Четвертая особенность течения полимеров - проявление необычных эффектов, которые будут рассмотрены подробно в разд. 8.9. Основной причиной необычного течения полимеров следует считать появление нормальных напряжений - силы, действующей на стенки канала при течении и возникающей за счет длинноцепочечного строения полимера и гибкости цепей.

8.4. Реологические уравнения. Кривые течения полимеров. Аномалия вязкости

Одной из главных задач реологии как науки о механических свойствах текучих систем является установление связи между напряженным состоянием системы, деформациями и скоростями деформаций. Математические соотношения, устанавливающие такую связь, называются реологическими уравнениями. Они являются математическими моделями реальных свойств среды.

Как уже отмечалось, под влиянием приложенного напряжения в текучем полимере одновременно развиваются обратимые и необратимые деформации. По мере течения обратимая высокоэластическая деформация достигает постоянного значения, а необратимая равномерно увеличивается во времени. Состояние системы, при котором ее течение идет с постоянной скоростью, называют состоянием установившегося течения.

Среди различных свойств полимерных систем, находящихся в состоянии установившегося течения, наиболее важным в практическом отношении и легче всего поддающимся экспериментальному изучению является вязкость η - коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением сдвига τ и градиентом скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (8.2)$$

Выражение (8.2) представляет собой закон течения жидкостей Ньютона или просто закон Ньютона, где коэффициент пропорциональности чаще называют просто вязкостью.

Уравнение (8.2) - реологическое уравнение, описывающее течение жидкости. Известно огромное число жидкостей и жидких сред, в основном низкомолекулярных, для которых вязкость не зависит от условий деформирования при постоянных температуре и давлении, а следовательно, вязкость остается постоянной в широком диапазоне напряжений сдвига и скоростей сдвига. Такие жидкости называют ньютоновскими, их течение описывается законом Ньютона (8.2).

В то же время известно очень много жидких сред, особенно среди одно-, двух- и многофазных полимерных систем, у которых вязкость зависит от условий деформирования, от скорости сдвига и напряжения сдвига, а в ряде случаев и от предыстории сдвига. Такие жидкие среды называют неньютоновскими, или аномально-вязкими жидкостями. Для них вязкость есть функция скорости сдвига, напряжения сдвига, предыстории сдвига, а само явление зависимости вязкости от условий деформирования называют аномалией вязкости. У аномально-вязких жидкостей вязкость не является постоянной величиной в разных режимах течения, и ее принято называть эффективной вязкостью $\eta_{\text{эф}}$. Для аномально-вязких жидкостей закон течения Ньютона записывают в форме

$$\tau = \eta_{\text{эф}} \cdot \dot{\gamma} = \eta(\tau, \dot{\gamma}, t) \cdot \dot{\gamma}, \quad (8.3)$$

где индексом t обозначено влияние предыстории жидкости на вязкость.

Зависимости между напряжением сдвига и скоростью сдвига для жидкостей, выражаемые уравнениями (8.2) и (8.3), удобно изображать графически. Такие графики называют кривыми течения. Кривая течения описывает совокупность установившихся режимов течения с разными скоростями сдвига и напряжениями сдвига. Кривые течения изображают в различных координатах, они приведены на рис. 8.1.

В координатах $\dot{\gamma} - \tau$ кривая течения есть прямая линия, выходящая из начала координат (прямая 1 на рис.8.1,а); тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс дает значение ньютоновской вязкости. Для неньютоновских жидкостей кривые течения изображаются кривыми 2 и 3. Значения вязкости для них определяются наклоном касательных к кривым при

каждом значении напряжения (скорости) сдвига. Ясно, что, во-первых, вязкость изменяется при изменении скорости (напряжения) сдвига, и во-вторых, есть жидкие среды, у которых с ростом скорости сдвига или напряжения сдвига вязкость может уменьшаться или возрастать.

Измерения вязкостей ведут обычно в очень широком интервале напряжений сдвига (от тысячных долей паскаля до сотен тысяч паскалей) и скоростей сдвига (от сотых долей обратной секунды до многих тысяч обратной секунды). Все это невозможно изобразить на графике в координатах $\sigma - \dot{\gamma}$; поэтому обычно кривые течения изображают в логарифмических координатах (рис. 8.1,б). В этих координатах для ньютоновских жидкостей кривая течения есть прямая линия, для неньтоновских - S-образные кривые. При достаточно малых и больших значениях скоростей сдвига и напряжений сдвига наблюдается прямая пропорциональность между этими величинами, т.е. соблюдается закон Ньютона, и вязкость на этих участках остается постоянной. Для аномально-вязких жидкостей при небольших скоростях (напряжениях) сдвига вязкость называют наибольшей ньютоновской, а при больших - наименьшей ньютоновской вязкостью. Средний криволинейный участок кривой называют структурной ветвью, здесь вязкость непрерывно меняется при изменении условий течения. На этом участке вязкость называют структурной, или эффективной.

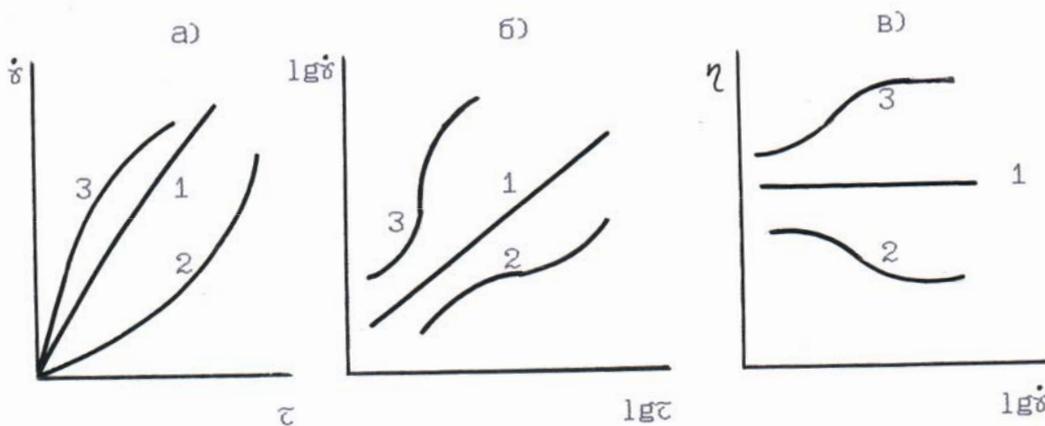


Рис. 8.1. Кривые течения ньютоновских (1) и неньтоновских (2, 3) жидкостей, изображенные в различных координатах (пояснения в тексте)

Нередко кривые течения изображают в координатах $\eta - \lg \dot{\gamma}$ или $\lg \tau$ (рис.8.1,в). Ход кривых изменения вязкости для ньютоновских и неньтоновских жидкостей ясен из рисунка.

8.5. Эмпирические реологические уравнения неньютоновских жидкостей – практические методы описания аномалии вязкости

Накоплено огромное количество данных по зависимости эффективной (структурной) вязкости от режимов деформирования, кривые течения полимеров в различных условиях сняты для многих сотен систем. Отсутствие полной теории аномалии вязкости, количественно хорошо согласующейся с экспериментом, породило много эмпирических формул, описывающих с достаточной точностью экспериментальные данные по течению неньютоновских жидкостей. Эти эмпирические формулы есть не что иное, как реологические уравнения для неньютоновских жидкостей, не имеющие строгого физического обоснования. Г.Виноградов и А.Малкин, например, в монографии «Реология полимеров» (1977 г.) приводят свыше 10 эмпирических реологических уравнений. Однако лишь ограниченное число их нашло широкое применение при решении различных гидродинамических задач, связанных с течением полимерных систем, в частности, для расчета технологического оборудования и режимов переработки полимеров.

Для полного суждения о реологических свойствах полимеров надо иметь его кривую течения при изменении скорости сдвига в диапазоне 3 – 4 десятичных порядка. Экспериментальные данные представляют обычно в логарифмических координатах (см. рис. 7.1,б). В этих координатах кривые течения оказываются слабо изогнутыми. Значение производной $d\lg\dot{\gamma}/d\lg\tau$ позволяет оценить степень аномалии вязкости. Для ньютоновской жидкости эта производная равна 1. Чем больше аномалия вязкости, тем сильнее она отклоняется от 1. Для расплавов термопластов и эластомеров производная имеет $d\lg\dot{\gamma}/d\lg\tau$ значение от 1 до 5, для некоторых систем – от 0 до 1.

Слабая кривизна кривых течения в логарифмических координатах явилась причиной того, что наиболее широко для их математического описания применяется уравнение, предложенное О. де Вилем:

$$\tau = \mu_0 \cdot \dot{\gamma}^{1/n} \quad \text{или} \quad \dot{\gamma} = (\tau / \mu_0)^n . \quad (8.4)$$

Это уравнение больше известно как степенной закон, или закон течения расплавов полимеров.

В пределах 2 – 3 десятичных порядков скоростей сдвига, при обычных экспериментальных исследованиях, кривые течения достаточно точно аппроксимируются прямой

$$\lg \dot{\gamma} = n \lg \tau - n \lg \mu_0 . \quad (8.5)$$

Коэффициент n в уравнениях (8.4) и (8.5) получил название "индекс течения", а коэффициент μ_0 - "коэффициент консистенции". Для ньютоновских жидкостей коэффициент консистенции имеет смысл вязкости, для аномально-вязких жидкостей он не имеет столь четкого физического смысла, а близок к понятию вязкости.

Известны и более сложные способы описания кривых течения аномально-вязких жидкостей. Нередко для повышения точности аппроксимации кривых течения, в отличие от двухпараметричного уравнения О. де Виля, используется трехпараметричное уравнение Ги и Лионе

$$\dot{\gamma} = (\tau / \mu_0)(1 + c \cdot \tau^{n-1}) \quad (8.6)$$

и даже четырехпараметричное уравнение

$$\dot{\gamma} = (1 / \mu_0)(\tau + \kappa_1 \tau^2 + \kappa_2 \tau^n). \quad (8.7)$$

В уравнениях (8.6) и (8.7) n , k_1 и k_2 - постоянные величины. Точность описания кривых течения расплава полистирола, например, с помощью этих уравнений не хуже 2%, тогда как при использовании степенного закона менее 5%.

8.6. Вязкость полимеров и ее определение

Для полимерных систем типичны значения вязкости от десятых долей Па·с (1 Пз - 1 пуаза) для очень разбавленных растворов полимеров в низкомолекулярных жидкостях до 1 тПа·с (10^{13} Пз) для полимеров, переходящих в стеклообразное состояние. Вязкость типичных расплавов полимеров, встречающихся в практике переработки их в изделия, лежит в диапазоне от десятков Па·с (сотен Пз) для полиамидов, полиэтилентерефталата и т.п. до 1 - 100 кПа·с (10^4 - 10^6 Пз) для полиэтилена, полистирола и т.п. и даже до 100 МПа·с (10^9 Пз) для несшитых каучуков. Для одного полимера разных марок, например для полиэтилена и полипропилена различной молекулярной массы, вязкость меняется в десятки и сотни раз.

В современной технологической практике для оценки вязкостных свойств полимеров и композиций на их основе применяют различные условные показатели. Такие показатели отвечают измерению вязкости в определенных, строго регламентированных условиях по температуре и ре

жиму деформирования, позволяющих легко производить оценку текучести и моделирующих реальный процесс переработки. Для термопластов, например, наиболее широко принято измерять индекса расплава, а также формуемость для литья под давлением.

Индекс расплава есть количество граммов полимера, вытекающего за 10 мин через капилляр длиной 10 мм и диаметром 1 мм при определенных температуре и напряжении сдвига. Измерения стандартизованы. Ясно, что чем больше индекс расплава, тем выше текучесть полимера, меньше его вязкость. Для различных видов переработки применяются полимеры со своим индексом расплава.

Формуемость полимеров для литья под давлением или прессования оценивается глубиной затекания расплава полимера в спиральный канал стандартной пресс-формы при стандартном режиме.

Аномалия вязкости характерна для большинства полимерных систем. Ее проявление зависит от прилагаемых скоростей и напряжений сдвига, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, гибкости макромолекул. Так, аномалия вязкости наблюдается, если молекулярная масса превышает у полиэтилена 30 тысяч, полистирола 40 тысяч, полиизобутилена 17 тысяч, полиметилметакрилата 400 тысяч, натурального каучука 5 тысяч и т.д.

Область аномалии вязкости расплавов большинства промышленных полимеров находится в интервале напряжений сдвига от 1 тыс. Н/м² до 100 тыс. Н/м². При еще больших напряжениях сдвига развивается неустойчивое течение (разд. 8.9.4). Для типичного расплава с вязкостью 100 тыс. Па·с аномалия вязкости наблюдается в области скоростей сдвига больше 0,01 с⁻¹. Аномалия вязкости проявляется в тем более широком диапазоне скоростей сдвига, чем шире молекулярно-массовое распределение. Снижение вязкости с возрастанием скорости сдвига тем сильнее, чем выше жесткость полимерной цепи, выше молекулярная масса полимера и ниже температура. При увеличении скорости сдвига от нуля до значений, характерных для технологических процессов переработки полимеров (экструзия, литье под давлением, каландрирование и т.п.), в типичных случаях вязкость снижается только за счет аномалии в 100 - 10000 раз.

Экспериментально вязкость полимерных систем определяется в специальных приборах - вискозиметрах. Применяется метод капиллярной вискозиметрии, ротационной вискозиметрии, метод падающего шарика, метод сдвига параллельных плоскостей и др. Принципы работы вискозиметров и описание их конструкций можно найти в специальной литературе

ратуре; здесь кратко дадим описание наиболее распространенных типов вискозиметров.

В капиллярных вискозиметрах (рис. 8.2,а) полимер помещается в рабочую камеру 1 и под давлением плунжера 2 продавливается через капилляр 3, из которого выходит струя 4, диаметр которой несколько больше диаметра капилляра. Увеличивая давление на плунжер, измеряется скорость его перемещения и по полученным данным строится кривая течения в координатах, показанных на рис. 8.1. Капиллярные вискозиметры бывают двух типов: постоянного или переменного давления.

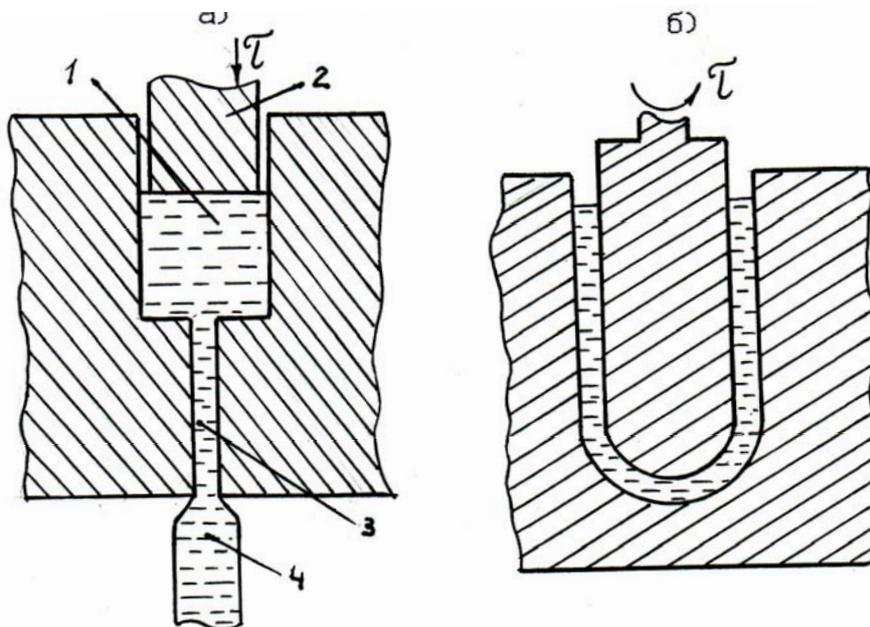


Рис. 8.2. Схема рабочего узла капиллярного (а) и ротационного (б) вискозиметров:

- 1 - расплав полимера в рабочей камере; 2 – плунжер, создающий напряжение сдвига; 3 - капилляр, в котором течет расплав полимера;*
- 4 - струя полимера, выходящая из отверстия капилляра*

Полимер можно поместить в зазор между двумя цилиндрами, из которых один вращается, а другой неподвижен (рис.8.2,б). К внутреннему подвижному цилиндру приложен определенный крутящий момент от мотора с заданным числом оборотов или иным путем. На оси вращающегося цилиндра наклеивается тензодатчик, измеряющий напряжение, возникающее при вращении с заданной скоростью. Эти данные являются основой для построения кривой течения. Ротационные приборы позволяют изме

рять не только скорость необратимой деформации, но и величину упругой высокоэластической деформации. Для этого нужно только прекратить вращение внутреннего цилиндра и наблюдать его медленное перемещение в обратном направлении, которое прекратится, как только исчезнет высокоэластическая деформация. В ротационных вискозиметрах в качестве рабочего узла применяют не только цилиндр, но и конус, опирающийся на плоскость. Конус вращается и деформирует полимер, находящийся между конусом и плоскостью. Используются и другие типы рабочих узлов.

8.7. Основные виды аномалии вязкости

Жидкие системы, течение которых начинается при любом сколь угодно малом напряжении сдвига называют вязкими. Имеется немало жидких систем, например стеклонаполненных полимеров, в состоянии покоя которые образуют достаточно жесткие пространственные структуры, которые разрушаются только при достижении определенного значения напряжения сдвига и обладают значительной текучестью. При приложении к ним напряжения сдвига они сначала не текут, т.е. напряжение сдвига растет, а скорость течения остается нулевой. Они начинают течь только при достижении некоторого предельного напряжения - предела текучести τ_0 , после которого система течет либо как ньютоновская, либо как неньютоновская жидкость. Такие системы называют пластичными, или жидкостями Бингама, или бингамовскими жидкостями. Их характеризуют пластической вязкостью $\eta_{пл}$ - своеобразным аналогом обычной сдвиговой вязкости, закон Ньютона для таких жидкостей записывается в форме:

$$\tau - \tau_0 = \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}. \quad (8.8)$$

Все неньютоновские жидкости принято делить на две большие группы:

1) жидкости, для которых вязкость зависит только от состояния сдвига, от условий деформирования, от условий течения;

2) жидкости, для которых вязкость зависит не только от состояния сдвига, но и от предыстории сдвига, т.е. является функцией времени.

Неньютоновские жидкости первой группы подразделяют на псевдопластичные и дилатантные. У псевдопластичных жидкостей вязкость уменьшается с ростом напряжения сдвига и скорости сдвига, а у дилатант-

ных - растет. В реологическом уравнении для неньютоновских жидкостей - в степенном законе индекс течения $n > 1$ для псевдопластиков и $n < 1$ для дилатантных жидкостей. Псевдопластиками являются расплавы и концентрированные растворы большинства наиболее известных термопластов, некоторые каучуки и резиновые смеси. Увеличение вязкости при течении (дилатансия) наблюдается в песчаных грунтах, суспензиях полимеров, пластизолях, наполненных расплавах поликапроамида, у асфальта. У псевдопластиков и дилатантных жидкостей не удается обнаружить зависимости вязкости от времени при течении, т.е. как только меняется скорость сдвига или напряжение сдвига, практически мгновенно получаем новое значение вязкости.

Неньютоновские жидкости второй группы подразделяются на тиксотропные и реопектические (антистиксотропные). При течении тиксотропной жидкости при постоянном напряжении сдвига или при постоянной скорости сдвига вязкость ее уменьшается со временем, достигая предельного значения; для реопектической жидкости - наоборот: вязкость растет со временем, достигая предельного значения для данных условий течения. При изменении установившегося режима течения тиксотропной или реопектической жидкости новое значение вязкости устанавливается не мгновенно, как у псевдопластиков или дилатантных жидкостей, а постепенно, достигая новых предельных значений.

Явление тиксотропии впервые было обнаружено в 1923 г. Концентрированный золь трехоксида железа застудневал при стоянии, но легко разжижался при встряхивании, и этот процесс можно было повторять многократно. Среди тиксотропных систем можно найти как истинно тиксотропные, имеющие явно выраженный предел текучести, как у жидкостей Бингама, так и квазитиксотропные, у которых вязкость, начиная с определенного значения скорости деформирования, зависит не только от скорости деформации, но и от абсолютной величины деформации. К истинно тиксотропным жидким системам относятся саженаполненные резиновые смеси, типографские краски, смазки и т.д. Квазитиксотропными жидкостями являются большинство расплавов каучуков и расплавов пластмасс.

Реопектические среды очень редки. Сюда относятся 5%-ный раствор полиизобутилена в тетралине, 5%-ный раствор полиметакриловой кислоты в воде, 42%-ная суспензия гипса, 5%-ные суспензии бентонита и пятиоксида ванадия.

Не обсуждая причины столь различного течения неньютоновских жидкостей, отметим, что в технологии переработки пластмасс чаще всего приходится иметь дело с псевдопластическими жидкостями, у которых

не обнаруживается предела текучести или он крайне мал, а кривые течения с достаточной для практического применения точностью описываются степенным законом (8.4).

8.8. Механизм аномалии вязкости

Явление аномалии вязкости представляет настолько большой теоретический и практический интерес, что неудивительно появление многочисленных теорий, основанных на разных механических и физических гипотезах и представлениях, в которых явление аномалии вязкости связывалось с механизмом вязкого течения полимеров. В этих теориях были получены аналитические выражения, описывающие зависимость эффективной (структурной) вязкости от скорости сдвига и напряжения сдвига, а также молекулярных параметров жидких систем.

Из всех теорий аномалии вязкости можно выделить два подхода к объяснению аномалии вязкого течения расплавов и концентрированных растворов полимеров:

1) эласто-динамический механизм аномалии вязкости, объясняющий аномалию вязкости путем проведения аналогии между динамическим механическим режимом деформации и установившимся течением;

2) структурно-динамический механизм аномалии вязкости, который исходит из представления о существовании в расплаве и концентрированном растворе флуктуационной пространственной сетки межцепных связей, густота которой зависит от скорости и продолжительности деформации.

8.8.1. Эласто-динамический механизм аномалии вязкости при установившемся течении

На рис. 8.3 показана проекция элементарного кубика жидкости на плоскость рисунка до (квадрат ABCD) и после (ромб ALMD) деформации сдвига под действием тангенциальной силы F ; величина деформации сдвига при этом равна γ . Это простой сдвиг. Его можно представить как два последовательных акта:

1) растяжение проекции элементарного кубика - квадрата ABCD вдоль диагонали AC при одновременном сжатии вдоль диагонали BD, при этом получается ромб AKND. Растяжение осуществим так, чтобы угол BAK составил половину γ , т.е. $\gamma/2$;

2) последующий поворот этого ромба $AKND$ на угол $\gamma/2$ до совмещения его с ромбом $ALMD$.

Такую процедуру замены простого сдвига элементарного кубика жидкости небольшим растяжением и поворотом на некоторый угол можно продолжать до тех пор, пока этот элементарный кубик жидкости не совершит полный оборот на 360° , но при этом, естественно, после поворота на 180° растяжение надо заменить сжатием. Таким образом, простой сдвиг можно представлять как сумму двух действий: растяжения-сжатия и вращения.

Такая кинематическая картина простого сдвига показывает, что для анализа вязкостных свойств жидкости применимы подходы, развиваемые при динамическом механическом деформировании полимерных систем (см. гл. 10, разд. 10.3), а результаты такого деформирования перенести на течение полимеров.

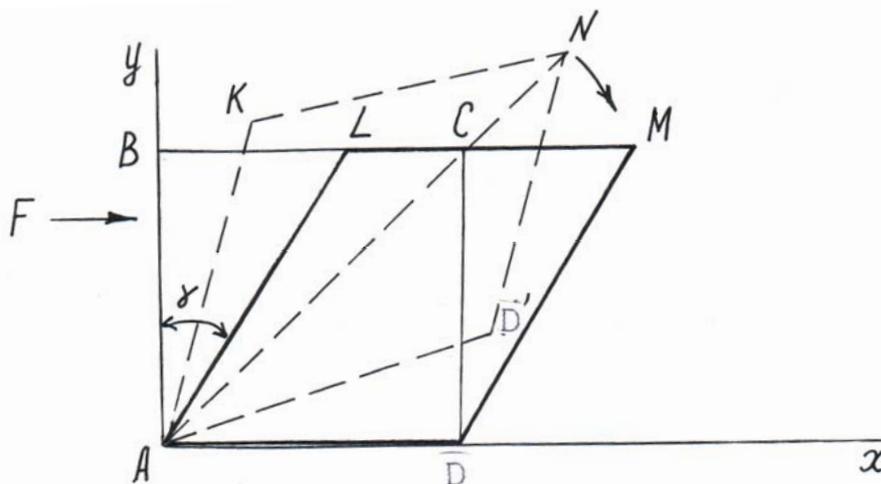


Рис. 8.3. Простой сдвиг проекции элементарного кубика жидкости на плоскость рисунка (*пояснения в тексте*)

Уже первые исследователи течения вязких жидкостей (Рейнер в частности) отмечали, что при ламинарном течении таких жидкостей каждый элемент объема не только деформируется со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, но и вращается с угловой скоростью $\dot{\gamma}/2$. Рассматривая с этих позиций стационарное течение полимеров, можно считать, что каждый элементарный объем полимерного материала, вращающийся относительно поля напряжений с определенной частотой, подвергается периодической деформации

растяжения-сжатия с вдвое большей частотой, поскольку за один оборот каждое сечение дважды совмещается с направлением главного растягивающего напряжения. Таким образом, установившееся ламинарное течение является своеобразным аналогом динамического режима деформирования.

С этих позиций аномалия вязкости, наблюдающаяся при установившемся течении полимера, аналогична частотной зависимости динамической вязкости и также, как все остальные особенности механического поведения полимеров при динамических механических воздействиях, является следствием релаксационного механизма деформирования. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, таким образом, однозначно определяется комплексом релаксационных свойств, и в самой общей форме эту зависимость можно записать следующим образом:

$$\eta(\dot{\gamma}) = f(G_i, t_i, \dot{\gamma}), \quad (8.9)$$

где G_i - комплексное значение модуля сдвига; а t_i - времена релаксации в полимере. В известных монографиях по реологии полимеров можно найти различные аналитические выражения для функции $f(G_i, t_i, \dot{\gamma})$.

Теоретически показано, что если релаксационный механизм деформации полимеров действительно определяет наблюдающуюся при течении аномалию вязкости, то к результатам реологических экспериментов должен быть применим принцип температурно-временной суперпозиции.

Применение этого принципа к результатам реологических испытаний состоит в том, что экспериментальные данные о кривых течения в логарифмических координатах $\lg \dot{\gamma} = f(\lg t)$, полученные при различных температурах, могут быть совмещены перемещением вдоль оси скорости сдвига на величину $\lg a_T$ (a_T - фактор приведения).

В координатах $\lg(\eta_T / \eta_{T_0}) - \lg(\dot{\gamma} \cdot a_T)$, если правильно выбран фактор приведения a_T , все экспериментальные данные достаточно кучно укладываются около одной общей экспериментальной кривой (рис. 8.4). Этот факт впервые был установлен Г.Виноградовым в 1964 г.

$$a_T = (\eta_T \cdot T_0 \cdot \rho_0) / (\eta_0 \cdot T \cdot \rho_T). \quad (8.10)$$

Температура приведения T_0 должна быть выбрана таким образом, чтобы значение η_0 было равно 1.

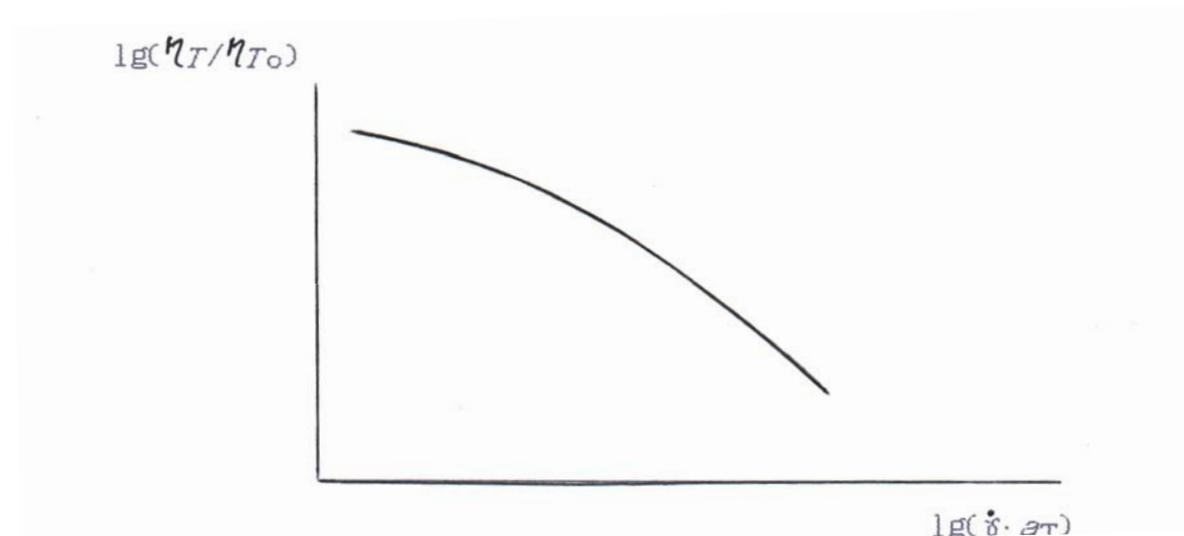


Рис. 8.4. Приведенная эффективная вязкость расплавов полимеров в нормированных координатах

Существование универсальной зависимости нормированной вязкости в приведенных координатах показывает, что релаксационные спектры расплавов различных полимеров описываются одной и той же функциональной зависимостью.

В настоящее время предложены различные функциональные зависимости релаксационных спектров расплавов и концентрированных растворов полимеров, наиболее популярными из которых являются выражения, полученные при применении подхода к течению с точки зрения динамического механического режима деформирования. Сам релаксационный спектр полимера надежно рассчитывается из вискозиметрических данных.

8.8.2. Структурно-динамический механизм аномалии вязкости

Еще в начале 30-х годов Нерри высказал мысль, что в расплавах и концентрированных растворах полимеров аномалия вязкости связана с доминирующим влиянием межмолекулярных зацеплений на сопротивление деформации. В 70-е годы в связи с развитием вычислительной техники стало возможно эти качественные представления перевести на язык математики и численными методами рассчитать вязкость, затем сравнить ее с экспериментальной величиной.

Считается, что при течении полимера или концентрированного раствора макромолекулы взаимодействуют друг с другом в основном за счет механического переплетения и зацепления цепей при взаимном проникно-

вении клубков друг в друга. Продолжительность зацеплений и густота сетки зависят от скорости деформации. При малых скоростях деформации продолжительность зацеплений оказывается существенно меньше времени их разрушения. Поэтому течение происходит с практически неразрушенной пространственной структурой.

Увеличение скорости деформации приводит к уменьшению числа зацеплений. Это связано с тем, что макромолекула полимера в виде клубка при течении подвергается действию пары сил, связанных с градиентом скорости течения, стремится развернуться, в результате чего клубок принимает вытянутую форму. Не исключен, особенно при больших скоростях течения, разрыв отдельных химических связей и перемещение образовавшихся менее объемистых частиц в отдельности. Оба эти процесса уменьшают переплетения, зацепления молекулярно-статистического клубка с соседними подобными клубками.

В количественных теориях структурно-динамического механизма аномалии вязкости находится время, характеризующее среднюю продолжительность формирования межмолекулярных зацеплений, а через это время находят зависимость эффективной вязкости от режима течения. Характеристические времена формирования зацеплений зависят от спектра времен релаксации в полимере. Следовательно, и структурно-динамический механизм аномалии вязкости в конечном итоге связывает аномалию вязкости с релаксационным характером деформирования полимера. В специальной литературе можно найти аналитические выражения зависимости эффективной вязкости от структурно-молекулярных параметров полимера.

8.9. Необычные эффекты при течении полимеров

8.9.1. Возникновение нормальных напряжений.

Эффект Вассенберга

Как отмечалось выше, простой сдвиг можно представить как два последовательных независимых движения: растяжение-сжатие каждого элементарного объема вдоль одной из диагоналей и вращение его вокруг оси. Эти деформации приводят к тому, что вдоль соответствующих направлений действуют растягивающие напряжения. Величина этих напряжений будет тем больше, чем больше величина деформаций. Поэтому при

достаточно больших скоростях сдвига в потоке возникают ориентированные по потоку растягивающие напряжения.

Кроме того, в текущем потоке на статистические клубки макромолекул действует пара сил, связанных с градиентом скорости течения, в результате чего клубок вытягивается и принимает форму эллипсоида вращения. Клубки макромолекул и другие структурные образования в потоке ориентируются и сжимаются, принимают несвойственную им вытянутую форму и стремятся изменить ее. Это их стремление проявляется как сила, действующая на стенки канала, по которому течет полимер. Эта сила действует перпендикулярно стенке канала и получила в физике полимеров название нормальных напряжений при течении полимеров.

Явление возникновения нормальных напряжений при течении жидкостей характерно только для полимеров. Впервые на это обратили внимание Вассенберг и Герцог в 1928 г., исследуя круговые течения полимеров (рис. 8.5).

Были обнаружены следующие явления: полимер наматывается на вращающийся стержень (рис. 8.5,а,б), поднимается по цилиндру (рис. 8.5,в,г), поднимается по капиллярам, причем тем выше, чем ближе к центру вращения (рис. 8.5,д), собирается между двумя пластинами, одна из которых вращается (рис. 8.5,е).

Упруго-вязкие эластичные жидкости, находящиеся в условиях кругового течения, как бы стягиваются силами, возникающими при проявлении нормальных напряжений, противодействующих силам тяжести и центробежным силам. Существование нормальных напряжений является причиной и других необычных эффектов при течении полимеров.

В настоящее время известно много работ, посвященных вычислению величины нормальных напряжений, однако полной ясности в этом вопросе нет и по сей день. Величина нормальных напряжений увеличивается с ростом скорости сдвига, зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения в полимерах, от температуры и некоторых других факторов.

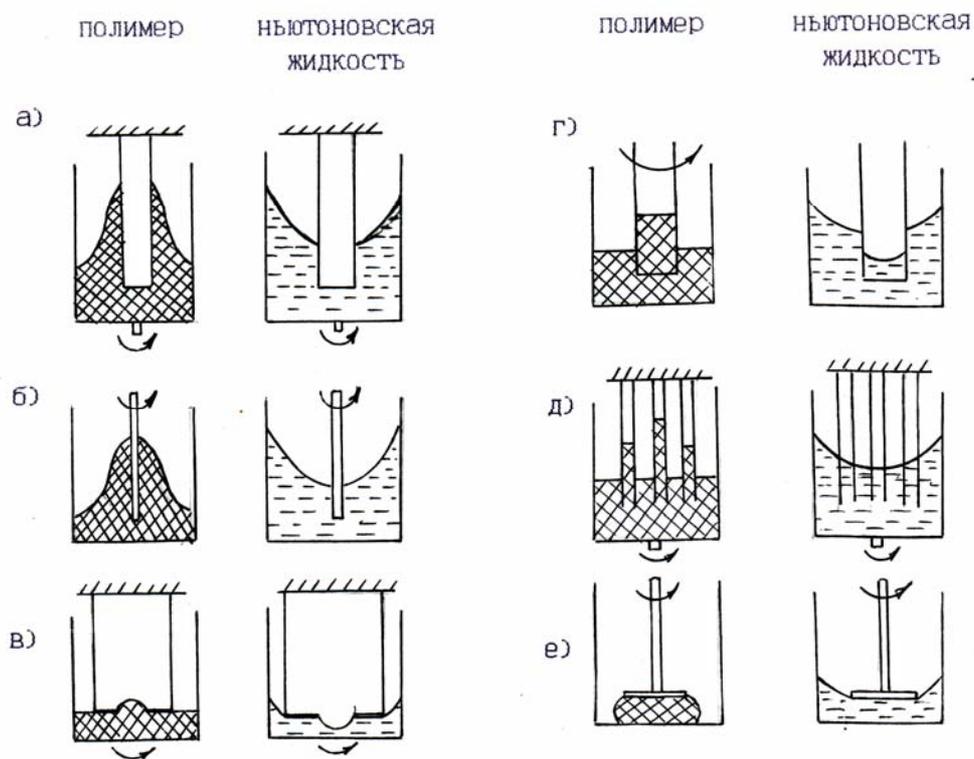


Рис. 8.5. Различные формы проявления эффекта Вассенберга
(пояснения в тексте)

8.9.2. Эластическое восстановление струи (разбухание экструдата, баррус - эффект)

Типичной особенностью истечения расплавов полимеров из насадок с любым профилем поперечного течения является увеличение поперечного сечения струи по сравнению с внутренними размерами насадки. Это хорошо видно на рис. 8.2,а (с. 148), где показано увеличение размера струи расплава полимера, вытекающей из капилляра вискозиметра. Разбухание полимерной струи наблюдается при получении прутков, труб, профилей методом экструзии. Увеличивается толщина пленок полимеров, получаемых методом каландрирования. Все эти явления получили название разбухания экструдата, эластического восстановления струи, баррус - эффекта.

Количественной мерой эластического восстановления струи служит безразмерный параметр "e":

$$e = (\rho_{\text{п}} / \rho_{\text{р}})^{1/3} \cdot (d_{\text{с}} / d_{\text{к}}), \quad (8.11)$$

где $\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{р}}$ - плотность полимера при комнатной температуре и при температуре истечения соответственно; $d_{\text{с}}$ - наружный диаметр струи полимера после окончания процесса релаксации деформации; $d_{\text{к}}$ - внутренний диаметр канала, по которому течет полимер.

С увеличением скорости течения полимера величина эластического восстановления во всех случаях возрастает, причем этот рост носит асимптотический характер. С ростом же длины канала при постоянном его диаметре эластическое восстановление уменьшается, стремясь к некоторому предельному значению, характерному для данного установившегося течения.

Выделяют две причины эластического восстановления: релаксацию высокоэластических деформаций растяжения, накопленных в текущем по каналу полимере, и перестройку профиля скоростей в текущем полимере от параболического или близкого к нему в канале до прямоугольного после выхода из канала.

Следует заметить, что эластическое восстановление струи характерно и для концентрированных растворов полимеров.

8.9.3. Развитие течения и эффект входа

При входе в канал, в который жидкость поступает из резервуара или другой трубы значительно большего диаметра, эпюра скоростей имеет почти прямоугольную форму и только в очень тонком слое у самой стенки скорость резко уменьшается от значения, соответствующего средней скорости течения, до нуля на стенке. По мере продвижения жидкости по каналу область торможения, расположенная у стенки, расширяется. Одновременно увеличивается скорость центральных слоев потока. Все это продолжается до тех пор, пока профиль скоростей не приобретет параболическую форму, характерную для установившегося течения (рис.8.6). На этом же рисунке показано, как в ходе перестройки профиля скоростей потока изменяется конформация макромолекул от статистического клубка в параболоид вращения, о чем говорилось в предыдущих разделах.

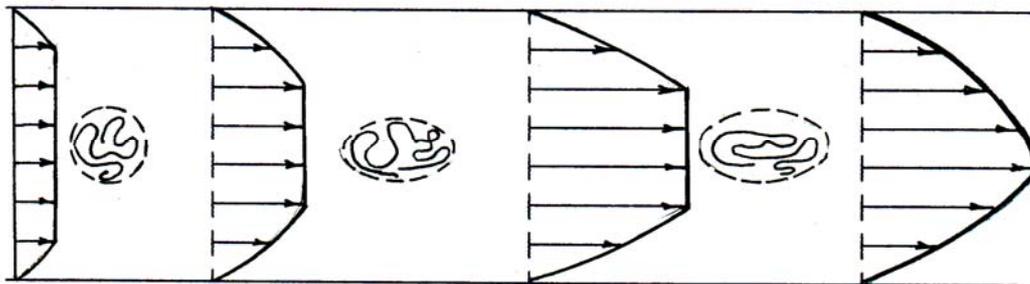


Рис. 8.6. Трансформация профиля скоростей на входном участке канала течения полимера и изменение конформации макромолекул на этом участке

Для ньютоновских жидкостей длина участка формирования установившегося течения составляет примерно $(0,05 - 0,16) \cdot Re \cdot D$, где Re - критерий Рейнольдса, D - диаметр канала. Для полимеров Re примерно равен 1, и потому следует ожидать, что для них участок формирования потока составит примерно $0,1 D$. Однако экспериментальные данные дают величину от $5D$ до $12D$, т.е. на два десятичных порядка больше. Кроме того, длина участка формирования потока зависит от температуры и градиента скорости потока.

Оказалось, что на участке формирования потока падение давления по ходу потока в несколько раз выше, чем на участке установившегося потока. Это означает, что пристенные напряжения сдвига в области формирования потока значительно превышают напряжения сдвига на участке установившегося течения. Фактически это приводит к существенному повышению давления, необходимого для поддержания постоянного течения, что равносильно увеличению длины канала на величину ND - фиктивную длину, которую надо прибавить к фактической длине канала L ; N - число диаметров канала, определяющее эту фиктивную длину. Необходимость учета фиктивной длины канала при течении полимера ясна из рис. 8.7.

Перепад давления ΔP , необходимый для поддержания постоянного течения в канале длиной L , складывается из перепада давления $\Delta P_{уст}$, необходимого для поддержания течения на участке установившегося течения $L_{уст}$, и потерь давления $\Delta P_{вх}$ на участке входа $L_{вх}$ (участке формирования потока):

$$\Delta P = \Delta P_{уст} + \Delta P_{вх}. \quad (8.12)$$

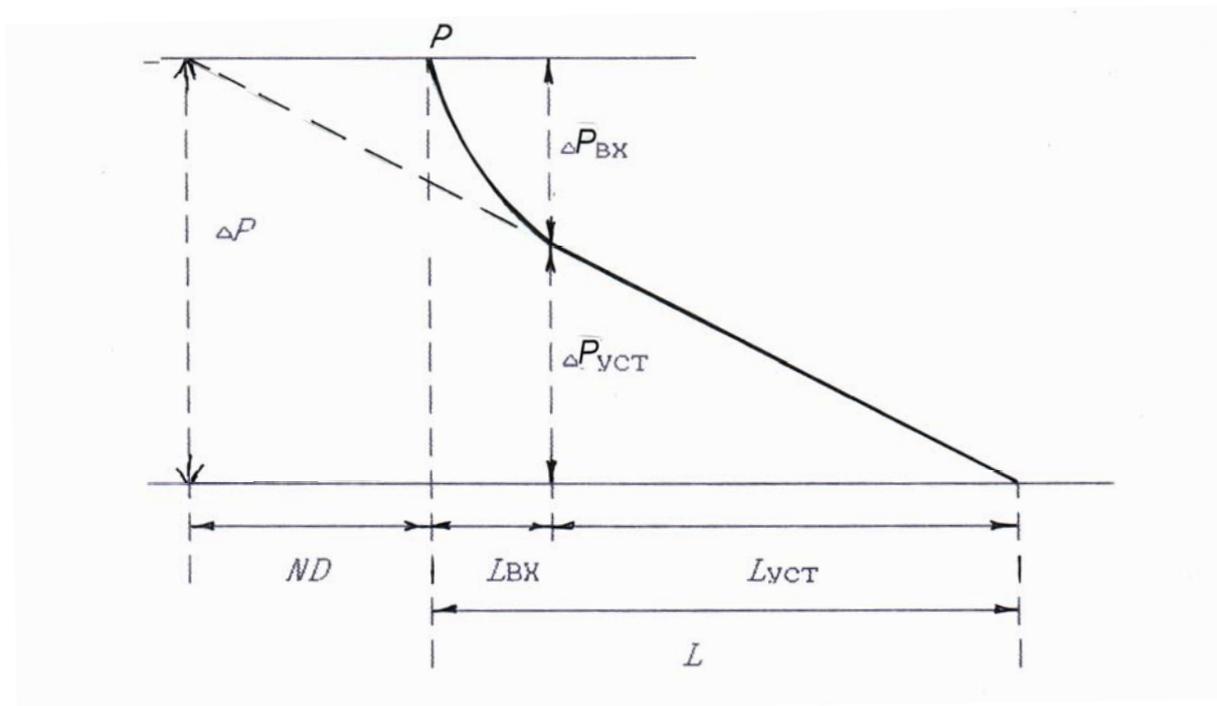


Рис. 8.7. Распределение давлений по длине канала:

L - фактическая длина канала; $L_{вх}$ - длина участка входа, участка формирования потока; $L_{уст}$ - длина участка установившегося течения; ΔP - давление, необходимое для поддержания установившегося течения; $\Delta P_{вх}$ - перепад давления на участке входа; $\Delta P_{уст}$ - перепад давления на участке установившегося течения; ND - фиктивная длина канала, которую необходимо прибавить к фактической длине, чтобы считать течение установившимся по всей длине канала; D - диаметр канала; N - число диаметров канала

- 160 -

Для оценки $\Delta P_{вх}$ условно увеличивают фактическую длину канала L на величину ND , определяемую числом N диаметров канала D . Тогда фиктивная длина $L_{ф}$ будет равна

$$L_{ф} = L + ND, \quad (8.13)$$

а напряжение на стенке $\tau_{ст}$, как показано для установившегося течения аномально-вязкой жидкости в каналах различного сечения в направлении течения "х"

$$\tau_{ст} = R/2 \cdot dP/dx = D/4 \cdot [\Delta P / (L + ND)]. \quad (8.14)$$

Уравнение (8.14) после преобразования дает

- 161 -

$$L/D = - N + \Delta P / 4 \tau_{ст}. \quad (8.15)$$

Если $\tau_{ст} = \text{const}$, то уравнение (8.15) - прямая линия в координатах $L/D - \Delta P$. При экстраполяции прямой до пересечения с осью ординат при $\Delta P = 0$ легко найти значение "N" - количественную характеристику эффекта входа. Напряжение на стенке считается постоянным, если за единицу времени через канал разного сечения протекает одно и то же количество полимера при разном давлении. В опытах по определению эффекта входа - числа N в капиллярных вискозиметрах подбирают для разных капилляров такие давления, под действием которых течет полимер, чтобы производительность капилляра оставалась постоянной.

Длина участка входа, или эффект входа, составляет весьма заметную величину. Так, для канала диаметром 1 мм участок входа примерно равен 10 мм и по величине сопоставим с длиной канала в капиллярных вискозиметрах.

Выделяют несколько причин, вызывающих более резкое падение давления, увеличение напряжения сдвига на участке формирования потока:

1) ограничение области деформации текущей жидкости тонким кольцевым слоем, в котором градиент скорости во много раз превышает значение градиента скорости на участке установившегося течения;

2) способность полимера к одновременному развитию пластической и высокоэластической деформации;

3) деформация растяжения, возникающая на участке входа вследствие перестройки профиля скоростей, требующая дополнительных затрат энергии.

Существование потерь давления - и не малых - на входе в канал следует учитывать при расчете производительности каналов. На практике это сводится к тому, что вместо фактической длины канала в расчетные формулы при проектировании машин по переработке пластмасс и прессформ для них вместо фактической длины каналов, по которым течет полимер, необходимо подставлять сумму фактической и фиктивной длин.

8.9.4. Эластическая турбулентность (неустойчивое течение полимеров)

Наблюдая за истечением полимера из насадки любого профиля, можно заметить, что при некоторой "критической" скорости сдвига ров-

ная форма струи экструдированного расплава полимера нарушается. Начинается неустойчивое течение.

Неустойчивое течение проявляется с различной интенсивностью. Выделяют четыре степени, стадии неустойчивого течения:

1) поверхность экструдата становится матовой, микрошероховатой, напоминающей акулюю кожу или апельсиновую кожуру;

2) появляются мелкие периодические искажения типа винтовой линии, елочки, бамбука на поверхности;

3) становятся видны крупномасштабные искажения, при которых вся струя принимает форму винта или спирали, истечение струи сопровождается ее вращением;

4) на поверхности появляются крупномасштабные нерегулярные дефекты, поверхность струи становится рваной, иногда даже распадается на отдельные куски, слышатся хлопки.

В настоящее время принято считать, что неустойчивое течение возникает вследствие развития в потоке больших эластических деформаций. При этом различают два основных механизма возникновения неустойчивого течения:

а) пульсации на входе. Они возникают за счет кольцевых вихрей и циркуляционного течения в мертвых зонах (зонах застоя) потока при входе в канал из резервуара. При определенных режимах течения в области вихрей возникают сильные пульсации, которые приводят к разрывам центральной струи с последующим ее восстановлением. Чередующийся колебательный режим течения внешне проявляется от шероховатости поверхности до разрыва струи;

б) ориентация пристенных слоев расплава, вызывающая частичную кристаллизацию или механическое стеклование полимера и приводящая к возникновению периодического проскальзывания. В этом случае струя не разрывается, а пульсирует, на поверхности струи появляются периодические искажения.

Неустойчивое течение за счет пульсаций на входе наблюдается у полиэтилена высокого давления, у политетрафторэтилена, у сополимера этилена с винилацетатом. За счет ориентации пристенных слоев неустойчивое течение имеет место у полиэтилена низкого давления, полиамида-66, полиформальдегида, сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, хлоропренового каучука.

Появление поверхностных дефектов на поверхности экструдата препятствует повышению производительности оборудования. Поэтому важна задача отодвинуть момент достижения критической точки скорости

сдвига. Это можно сделать, например, установкой конического диффузора на входе в канал для устранения мертвых зон, повышением температуры расплава, уменьшением напряжений сдвига и др.

8.10. Зависимость вязкости от температуры и других факторов

Переработка полимеров в изделия различными методами осуществляется при высоких скоростях сдвига и при больших напряжениях. В этих условиях расплавы и концентрированные растворы полимеров ведут себя как неньютоновские жидкости. В процессе переработки температуру практически невозможно выдержать постоянной, она изменяется в довольно широких пределах (на десятки градусов) на выходе из машины и в формирующей оснастке, особенно по мере передвижения материала в машине. Давление в процессе переработки часто тоже меняется в широких пределах, достигая сотен и тысяч Н/м².

Вот почему зависимость вязкости от давления представляет практический интерес для переработки пластмасс. С теоретической точки зрения эти зависимости важны для понимания механизма течения полимеров, для выяснения связи между структурой макромолекул и их поведением при деформировании. Чувствительность вязкости к температуре и давлению определяет режим переработки, зачастую и качество изделий, а также и требования к контрольно-измерительной аппаратуре.

Зависит вязкость и от молекулярно-структурных параметров полимера, его молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, строения и гибкости цепей. Эти зависимости представляют интерес для объяснения механизма аномалии вязкости как одной из интереснейших особенностей полимера в вязкотекучем состоянии.

8.10.1. Зависимость вязкости от температуры

Сложилось два подхода к рассмотрению температурной зависимости вязкости полимеров. Один из них связан с теорией абсолютных скоростей химических реакций, другой - с представлениями о свободном объеме в полимерах. В основе обоих подходов - представление о механизме течения.

Для ньютоновских жидкостей вязкость в соответствии с диффузионным механизмом течения полимеров зависит от температуры по уравнению Аррениуса - Френкеля - Эйринга:

$$\eta_{\text{нб}} = A \exp(E / RT), \quad (8.16)$$

где E - энергия активации вязкого течения полимеров, R - универсальная газовая постоянная, A - константа.

В координатах $\lg \eta_{\text{нб}} - 1/T$ уравнение (8.16) - прямая линия. Прямолинейность хорошо соблюдается в интервале $30 - 40^\circ$. В более широкой области температур наблюдается отклонение от прямой, указывая, что величины A и E существенно изменяются с температурой. По температурной зависимости вязкости определяют энергию активации вязкого течения полимеров E . Значение E зависит от химического строения цепей, их стереорегулярности, характера боковых ответвлений, наличия полярных групп. Большое значение имеет гибкость цепей. В табл. 8.1 приведены значения энергии активации вязкого течения некоторых полимеров, а на рис. 8.8 - зависимость ее от молекулярной массы полимера. Знание E и ее зависимости от молекулярной массы позволило понять природу ньютоновского течения полимеров - течения сегментами. С ростом молекулярной массы полимера энергия активации вязкого течения растет до некоторого постоянного значения. Молекулярная масса полимера, начиная с которой энергия активации вязкого течения остается постоянной, есть молекулярная масса кинетического сегмента цепи этого полимера.

Связь вязкости полимера с его свободным объемом впервые установлена А.Бачинским и детально изучена А.Дулитлом. Многочисленными исследованиями было показано, что зависимость вязкости от температуры можно описать уравнением, аналогичным уравнению ВЛФ (сравни с уравнением (5.18) на стр. 91):

$$\lg(\eta_T / \eta_{T_{\text{ст}}}) = \lg a_T = B(T - T_{\text{ст}}) / [C + (T - T_{\text{ст}})], \quad (8.17)$$

где B и C - постоянные; η_T и $\eta_{T_{\text{ст}}}$ - вязкость при температурах T и $T_{\text{ст}}$.

Два независимых подхода - активационная теория и теория свободного объема, таким образом, приводят к существенно различным математическим зависимостям вязкости от температуры.

Таблица 8.1. Энергии активации вязкого течения
некоторых полимеров

<i>Полимер</i>	<i>E, кДж/моль</i>
1. Полибутадиен-1,4 стереорегулярный	20
2. Полиэтилен низкого давления	30
3. Полиэтилен высокого давления	45 – 50
4. Полиизобутилен	63
5. Полистирол	118
6. Поливинилхлорид	147
7. Поливинилацетат	252

Предпринимались попытки связать эти две основные теории. Было получено следующее соотношение:

$$\ln(\eta_T / \eta_{T_{ст}}) = E / R \cdot (1 / T - 1 / T_{ст}). \quad (8.18)$$

Уравнения (8.16), (8.17) и (8.18) дают вполне согласующиеся между собой результаты. Они применимы к ньютоновским жидкостям, а для неньютоновских жидкостей хорошо описывают зависимость вязкости от температуры в области наибольшей ньютоновской вязкости при очень небольших отклонениях течения от ньютоновского.

Для неньютоновских жидкостей зависимость вязкости от температуры описать сложнее. Изменение вязкости от температуры можно описывать как при постоянной скорости сдвига, но при переменных напряжениях сдвига, так и наоборот: при постоянном напряжении сдвига, но при переменных скоростях сдвига. Эти два пути оценки зависимости вязкости от температуры неравноценны, что следует из приводимых ниже рассуждений и подтверждается рис. 8.9.

Энергия активации вязкого течения E вычисляется из уравнения (8.16) графически или аналитически по значениям вязкости при двух температурах T_2 и T_1 , используя соотношение:

$$E = \Delta \ln \eta(T_2, T_1) / \Delta T^1(T_2, T_1). \quad (8.19)$$

Из этого соотношения видно, что величина энергии активации определяется вязкостным членом, значениями вязкости при выбранных температурах. Преобразуем вязкостный член:

$$\begin{aligned} \ln (T_2, T_1) &= \ln \eta_{T_2} - \ln \eta_{T_1} = \ln (\tau_{T_2} / \dot{\gamma}_{T_2}) - \ln (\tau_{T_1} / \dot{\gamma}_{T_1}) = \\ &= \Delta \ln \tau(T_2, T_1) - \Delta \ln \dot{\gamma}(T_2, T_1). \end{aligned} \quad (8.20)$$

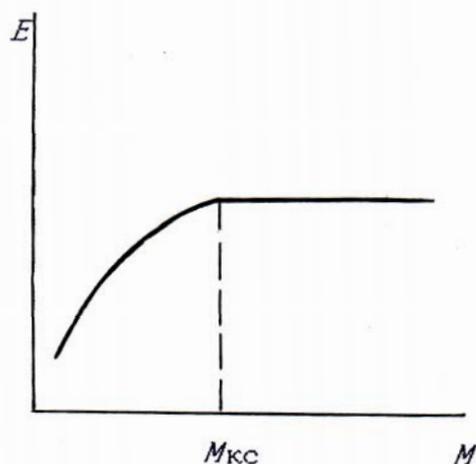


Рис. 8.8. Зависимость энергии активации вязкого течения от молекулярной массы в полимергомологическом ряду (M_{kc} - молекулярная масса кинетического сегмента)

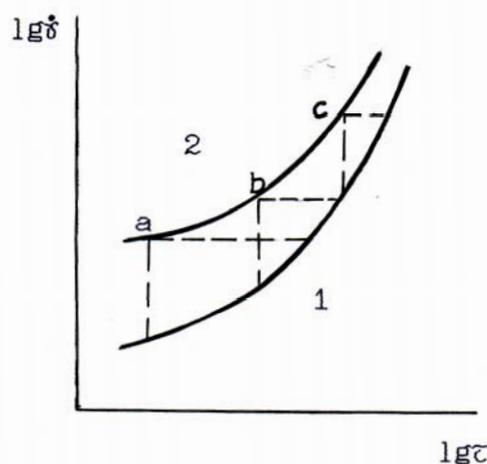


Рис. 8.9. Кривые течения полиэтилена при температуре 130 °C (1) и 250 °C (2)

Проанализируем полученное соотношение (8.20) и кривые течения, приведенные на рис. 8.9. Прежде всего видим, что энергия активации вязкого течения, которая фактически определяет быстроту изменения вязкости с температурой, действительно различна в зависимости от скорости сдвига или напряжения сдвига. Например, при различных скоростях сдви-

га, при которых определяется зависимость вязкости от температуры, энергия активации вязкого течения определяется длиной горизонтальных пунктирных линий через точки "а", "b", "с" на рис. 8.9, эта энергия активации уменьшается с ростом скорости сдвига. В то же время величина вертикальных пунктирных линий, проведенных через эти же самые точки "а", "b" и "с" и определяющих энергию активации вязкого течения при постоянном напряжении сдвига, изменяются мало и практически равны энергии активации вязкого течения в режиме ньютоновского течения, т.е. для наибольшей ньютоновской вязкости. Вообще же доказано, что

$$(d\eta / dT)_{\tau} > (d\eta / dT)_{\dot{\gamma}}. \quad (8.21)$$

Если течение полимера описывается степенным законом, то

$$E_{\tau} = n E_{\dot{\gamma}}. \quad (8.22)$$

Индекс течения n от температуры практически не зависит. От температуры зависит коэффициент консистенции μ_0 . При $\tau = \text{const}$ зависимость коэффициента консистенции от температуры описывается уравнением

$$\mu_0(T) = \mu_0(T_0) \cdot \exp[E / nR(1/T - 1/T_0)]. \quad (8.23)$$

Это уравнение не применимо при $\dot{\gamma} = \text{const}$.

Для неньютоновских жидкостей более широко применяется другое уравнение зависимости коэффициента консистенции от температуры, хотя и дает менее удовлетворительные результаты, чем (8.23), но зато применимо и при $\dot{\gamma} = \text{const}$:

$$\mu_0(T) = \mu_0(T_0) \cdot \exp[-b \cdot (T - T_0)]. \quad (8.24)$$

Значения коэффициента "b" для многих полимеров в широком интервале скоростей сдвига можно найти в справочной литературе. Уравнение (8.24) справедливо в интервале температур 30 - 40°.

Независимость индекса течения от температуры является следствием релаксационного механизма аномалии вязкости, вытекает из возможности применения принципа температурно-временной суперпозиции к кривым течения полимеров. В этой связи интересно проследить, как изменяется вид кривой течения с ростом температуры. Такие данные в координатах $\eta - \lg \dot{\gamma}$ приведены на рис. 8.10.

С ростом температуры величина скорости сдвига, при которой начинает проявляться аномалия вязкости (так называемая критическая скорость сдвига), повышается. Например, у полиэтилена высокого давления критическая скорость сдвига при 393 К составляет $0,002 \text{ с}^{-1}$, а при 523 К - $0,02 \text{ с}^{-1}$. Это понятно с точки зрения релаксационного механизма аномалии вязкости. Действительно, с ростом температуры времена релаксации уменьшаются. Уменьшается и критическое время релаксации, ответственное за аномалию вязкости и соответствующее величине градиента скорости, при котором расплав начинает вести себя как неньютоновская жидкость. Поэтому при более высокой температуре требуется уже более высокая скорость сдвига для достижения критического времени релаксации, когда начинает проявляться аномалия вязкости.

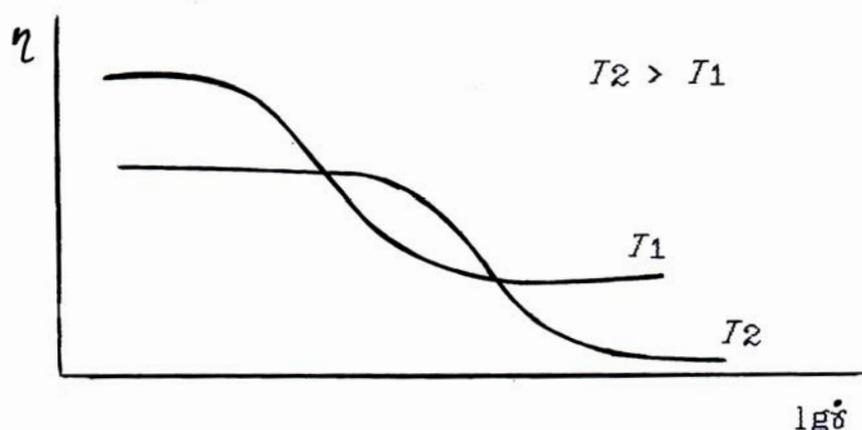


Рис. 8.10. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига при различных температурах

8.10.2. Зависимость вязкости от давления

Зависимость вязкости от давления для низкомолекулярных веществ хорошо известна. Например, вязкость этилового спирта при 4000 МПа выше в 6,3 раза по сравнению с вязкостью при атмосферном давлении, у ацетона - в 3,9 раза, у изобутанола при 1200 МПа - в 720 раз. Такое не-большое увеличение вязкости обусловлено малой сжимаемостью низкомолекулярных жидкостей.

Сжимаемость большинства расплавов полимеров намного выше сжимаемости низкомолекулярных веществ, а потому при обычных температурах переработки, когда давления достигают десятков и сотен мегапаскалей, сжимаемость полимеров достигает иногда очень больших значений. Вследствие этого и вязкость полимеров с ростом давления сильно

возрастает. Поэтому возможны случаи, когда материал, пригодный для переработки при атмосферном давлении, может превратиться почти в твердое тело при высоких давлениях. По этой причине может "неожиданно" уменьшиться производительность машин для переработки полимеров. Например, для полистирола увеличение давления до 100 МПа при постоянном напряжении сдвига повышает вязкость в 55 раз, хотя при постоянной скорости сдвига - только в 2 раза.

Учет влияния давления на вязкость можно сделать, используя степенной закон или другие реологические уравнения неньютоновской жидкости, если ввести в них соответствующие поправки. Например, в случае степенного закона для описания аномалии вязкости, зависимость вязкости от давления выражается соотношением:

$$\eta_{P_2} = \eta_{P_1} \cdot \exp[\beta / n (P_2 - P_1)], \quad (8.25)$$

где β - пьезометрический коэффициент вязкости.

Представление о релаксационном механизме аномалии вязкости позволяет объяснить влияние давления на вязкость. Повышение давления приводит к уменьшению свободного объема в полимере, при этом затрудняется перегруппировка макромолекул, а следовательно, увеличиваются времена релаксации, которые в свою очередь влекут за собой повышение вязкости.

По аналогии с температурно-временной суперпозицией пьезо-эффект вязкости подчиняется пьезо-временной суперпозиции. Это означает, что влияние давления на вязкость при любой скорости сдвига можно учесть введением коэффициента приведения a_p :

$$a_p = \eta_{P_2} \cdot \rho_{P_1} / \eta_{P_1} \cdot \rho_{P_2}, \quad (8.26)$$

где η и ρ с индексами - вязкость и плотность при соответствующих давлениях P_2 и P_1 .

8.10.3. Зависимость вязкости от молекулярной массы и разветвленности цепей полимера

В настоящее время хорошо известно, что реологические характеристики полимеров зависят от их молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и степени разветвленности цепей. Установление этих взаимосвязей важно для переработки полимеров. Известны методы оценки молекулярной массы и молекулярно-массового распределения из

прямых измерений вязкости концентрированных растворов полимеров. Достаточно четко установлено влияние длинноцепных разветвлений на вязкость.

В области ньютоновского режима течения зависимость вязкости от молекулярной массы характеризуется уравнениями (8.27) и (8.28) и графически показано на рис. 8.11.

$$\eta_{\text{нб}} = K_1 \cdot M^{3,4}, \text{ если } M > M_{\text{кр}}; \quad (8.27)$$

$$\eta_{\text{нб}} = K_2 \cdot M, \text{ если } M < M_{\text{кр}}; \quad (8.28)$$

где $M_{\text{кр}}$ - критическое значение молекулярной массы (точнее - степени полимеризации) полимера; K_1 и K_2 - постоянные, зависящие от плотности полимера и параметров, характеризующих молекулярный статистический клубок.

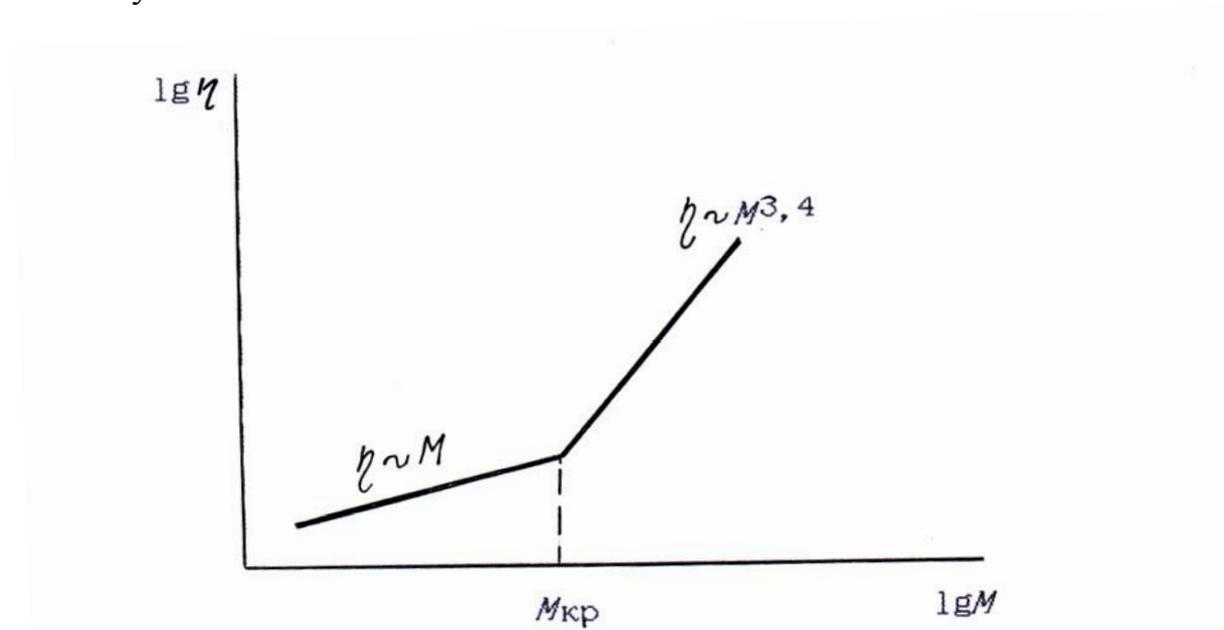


Рис. 4.11. Зависимость вязкости полимеров от молекулярной массы

Величина $M_{\text{кр}}$ изменяется в зависимости от природы полимера в интервале от 4 до 40 тысяч. Например, для полиэтилена $M_{\text{кр}} = 4000$, для полиизобутилена - 17 тысяч, у полистирола - 35 тысяч, у поливинилацетата - 22500, у полиметилметакрилата - 27500, у полидиметилсилоксана - 29 тысяч и т.д. Величина критической молекулярной массы примерно в 10 раз больше молекулярной массы кинетического сегмента цепи полимера.

Интересно заметить, что приведенные выше зависимости лучше выполняются для средневесовой молекулярной массы по сравнению со среднечисловой и особенно средневязкостной молекулярными массами. Критическая молекулярная масса $M_{кр}$ - важное свойство полимеров. Только при значениях молекулярных масс полимеров, больших их $M_{кр}$ в 5, а лучше в 10 раз, у полимеров отчетливо проявляются высокоэластические свойства. В предыдущих разделах отмечалось, что высокоэластические свойства полимеры начинают проявлять при молекулярных массах больше молекулярной массы кинетического сегмента, и это действительно так, но особенно отчетливо эти и другие характерные свойства проявляются при $M > M_{кр}$, когда образуются устойчивые сетки зацеплений макромолекул и практически подавлена необратимая деформация. По этой причине сравнивать свойства полимеров надо не при одинаковой, хотя и большой молекулярной массе, а с учетом того, насколько она превышает $M_{кр}$, т.е. при одинаковых отношениях $M / M_{кр}$.

При неньютоновских режимах течения зависимость вязкости от молекулярной массы ослабевает. При очень высоких значениях скоростей сдвига и напряжений сдвига, когда достигается наименьшая ньютоновская вязкость, зависимость вязкости от молекулярной массы становится линейной. При меньших скоростях сдвига и напряжениях сдвига линейной оказывается зависимость вязкости от температуры в логарифмических координатах $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$.

С ростом молекулярной массы полимера переход от ньютоновского режима течения к неньютоновскому совершается при более низких значениях скорости сдвига и напряжения сдвига.

8.10.4. Зависимость вязкости от молекулярно-массового распределения

Наибольшая ньютоновская вязкость практически не зависит от молекулярно-массового распределения (ММР). В режиме неньютоновского течения ММР уже сильно влияет на вязкость расплава, при этом чем шире кривая ММР у полимера, тем сильнее эта зависимость - круче кривая течения. Это хорошо видно на рис. 8.12, где показаны типичные кривые для полимера с узким и широким ММР.

Причины указанного влияния ММР на вязкость полимера кроются в наличии высокомолекулярных фракций полимера. Для высокомолекулярной фракции аномалия вязкости проявляется при существенно более низких скоростях сдвига и напряжениях сдвига, что подтверждается опытом. Более того, если взять смесь двух мономолекулярных полимеров,

из которых каждый в отдельности проявляет только ньютоновское течение, то эта смесь дает ярко выраженную аномалию вязкости. Это связано с тем, что высокомолекулярная фракция в смеси играет роль упругого наполнителя и при течении обеспечивает эластичность, в то время как низкомолекулярная фракция продолжает течь. Сопротивление деформации такой смеси определяется "трением" молекул низкомолекулярной фракции о молекулы высокомолекулярной фракции при обтекании их, а также конформационными переходами всех макромолекул. Однако в силу того, что потери на трение высокомолекулярного компонента отсутствуют, в целом внутреннее трение в системе уменьшается. Вследствие этого уменьшается вязкость, наблюдается аномалия вязкости.

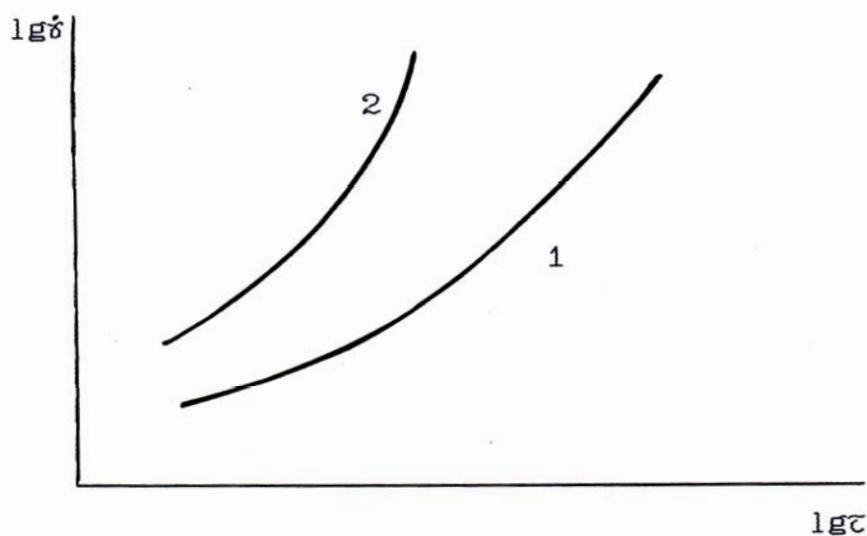


Рис. 8.12. Кривые течения полимера с узким и широким молекулярно-массовым распределением

Изложенное выше еще раз свидетельствует о том, что неньютоновское течение является одним из проявлений релаксационной природы полимерных систем и оно тем заметнее, чем больше полимолекулярность полимера. Поэтому для полимеров с одинаковой молекулярной массой, но разным молекулярно-массовым распределением аномалия вязкости более резко выражена для полимера с широким ММР.

8.10.5. Влияние строения макромолекул на вязкость

Текущность полимеров зависит от гибкости макромолекул. Чем меньше гибкость цепей, тем хуже текущность полимера, больше его вяз

кость. Наличие двойных связей и ароматических ядер в основной цепи полимера снижает текучесть, повышает вязкость, ухудшает перерабатываемость полимера. Это связано с механизмом течения полимеров: с увеличением жесткости цепей возрастает величина сегментов цепи - кинетических единиц при течении полимеров.

Экспериментально установлено, что для многих полимеров (полиолефинов, полиэфиров, полисилоксанов и т.д.), имеющих боковые ответвления цепей, текучесть выше, а вязкость ниже, чем у их линейных аналогов. Влияние боковых ответвлений в макромолекулах на вязкость может быть столь значительным, что при прочих равных условиях снижение вязкости только за счет разветвлений составляет более чем в 10 раз. Причина - изменение размеров клубков макромолекул (среднеквадратичного радиуса инерции) при переходе от линейной цепи к разветвленной при одинаковой молекулярной массе. У разветвленных макромолекул клубки оказываются меньшего размера, чем у линейных, плотность полимера в клубке выше.

При достаточно высоких скоростях сдвига и напряжения сдвига влияние разветвленности макромолекул на эффективную вязкость ослабевает и при очень высоких скоростях сдвига и напряжениях сдвига может стать несущественным.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте вязкотекучее состояние полимеров с точки зрения физического и фазового состояний вещества.
2. Дайте определения понятия "вязкость". Что является предметом изучения реологии и каково предназначение этого раздела науки?
3. Изложите диффузионный и "химический" механизмы течения полимеров. Какой из механизмов течения имеет место в конкретных полимерах?
4. Дайте характеристику температуры течения полимеров и методов ее определения.
5. Перечислите и дайте краткую характеристику четырех особенностей вязкотекучего состояния полимеров.
6. Введите понятия теоретических и эмпирических уравнений течения полимеров. Что называют кривыми течения полимеров?
7. Как трактуется понятие "аномалия вязкости"? Виды аномалии вязкости полимеров.
8. Степенной закон и другие уравнения для описания течения полимеров. Что служит количественной мерой аномалии вязкости?

9. Расскажите, как экспериментально можно определить вязкость полимера. Принцип устройства капиллярных и ротационных вискозиметров.
10. Объясните явление аномалии вязкости с точки зрения эласто-динамического и структурно-динамического механизмов.
11. Как и почему возникают в текущем полимере нормальные напряжения? Можно ли их измерить количественно?
12. Раскройте сущность необычных эффектов при течении полимеров.
13. Изложите два подхода к описанию зависимости вязкости полимеров от температуры для ньютоновских и неньютоновских жидкостей.
14. Опишите зависимость вязкости полимеров от давления.
15. Изложите зависимость вязкости от молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и строения цепей полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. - М.: Химия, 1977. - 440 с.
2. Воюцкий С.С. Растворы высокомолекулярных соединений. - М.: Госхимиздат, 1960. - 131 с.
3. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1976. 269 с.
4. Лодж А. Эластические жидкости. Введение в реологию конечнодеформируемых полимеров. - М.: Наука, 1969. - 464 с.
5. Мидлман С. Течение полимеров. - М.: Мир, 1971. - 257 с.
6. Нестеров А.Е. Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справ. - Киев: Наукова Думка, 1987. - 168 с.
7. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. - М.: Химия, 1991. - 364 с.
8. Северс Э. Реология полимеров. - М.: Химия, 1966. - 200 с.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
10. Тиниус К. Пластификаторы. - М.-Л.: Химия, 1964. - 915 с.
11. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - М.- Л.: Наука, 1975. - 424 с.

Глава 9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРОВ С ЖИДКОСТЯМИ

Взаимодействие полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеет большое значение при синтезе полимеров, их переработке в изделия и при эксплуатации. Чрезвычайно важна пластификация - введение в полимер различных жидкостей, иногда - твердых тел с низкой температурой плавления, улучшающих текучесть, эластичность и морозостойкость полимеров, облегчающих их переработку. Такие вещества получили название пластификаторов, иногда их называют эластификаторами, смягчителями, антифризами. Пластификаторы - высококипящие, малолетучие, низковязкие, нетоксичные жидкости. Они не должны растворяться в воде и в обычных органических растворителях, быть доступными и дешевыми, неокрашенными и т.п. Это вещества синтетического или природного происхождения.

Известно много разнообразных пластификаторов. Это прежде всего сложные эфиры фталевой, адипиновой, себаценовой, фосфорной и других кислот, их называют фталатами, фосфатами и т.п. Пластификаторами могут являться каменноугольные смолы, мазут, гудрон и другие продукты переработки каменного угля и нефти. В качестве пластификаторов могут использоваться и высокомолекулярные соединения, резко отличающиеся по свойствам и химическому строению от основного полимера. Эти соединения могут быть химически связанными с основным полимером, образуя блок- и привитые сополимеры, или давать тесные смеси с ним, улучшая свойства. Пластификаторами можно считать и обычные низкомолекулярные жидкости, присутствующие в полимерах в небольших количествах.

В то же время пластификаторы - это обычные растворители для полимеров, отличающиеся от привычных нам растворителей вязкостью, внешним видом и некоторыми другими признаками.

Полимеры и низкомолекулярные жидкости могут образовывать истинные растворы, коллоидные системы и студни (гели). Любой полимер в зависимости от его сродства к жидкости может дать истинный, термодинамически устойчивый раствор или коллоидную систему. В истинном растворе полимер молекулярно-диспергирован, раствор однофазен, агрегативно-устойчив, свойства его обратимы.

Типично коллоидными системами являются латексы, например, хорошо известный латекс поливинилацетата в виде клея или вододисперсионной краски. Хорошо известен латекс натурального каучука

в воде - сок тропического растения гевеи, а также промышленные латексы поливинилхлорида, полибутадиеновых каучуков, полистирола и других полимеров. Коллоидные полимерные системы в переработке пластмасс имеют ограниченное применение. Широко используются они в производстве лаков и красок, искусственной кожи и т.д.

При проникновении растворителя (пластификатора) в полимер может образовываться либо истинный раствор, когда компоненты совместимы, либо коллоидный раствор, если компоненты несовместимы. В последнем случае происходит расслаивание системы, но вследствие огромной вязкости, расслаивание идет очень медленно, хотя и заметно при хранении и эксплуатации изделий из полимерных материалов. Происходит "выпотевание" пластификатора на поверхность изделия в виде мелких капелек или помутнение прозрачного вначале материала.

Растворы полимеров имеют формальное сходство с коллоидными системами на основе низкомолекулярных веществ. Общим их формальным признаком является наличие в низкомолекулярной жидкости больших по размеру частиц - макромолекул в виде статистических клубков в растворах полимеров и близких к ним по размерам частиц дисперсионного вещества в случае коллоидных систем. Несмотря на формальное сходство, истинные растворы полимеров, или как их называли - лиофильные коллоидные системы, и истинные коллоидные системы имеют ряд принципиальных различий. К их числу относятся: термодинамическая устойчивость растворов полимеров и термодинамическая неустойчивость коллоидных систем; однофазность растворов полимеров и двухфазность коллоидных систем; агрегативная устойчивость растворов полимеров и агрегативная неустойчивость коллоидных систем; обратимость свойств растворов полимеров и необратимость свойств коллоидных систем. То, что растворы полимеров являются истинными, впервые было показано в трудах русских ученых В.Каргина, С.Папкова и З.Роговина.

Студни (гели) полимеров распространены широко. Они отличаются от растворов наличием прочной пространственной сетки межцепных связей различной природы, а потому имеют признаки твердых тел: отсутствие текучести при небольших напряжениях, способность к сохранению формы, заметную прочность и упругость. В промышленности переработки пластмасс большого значения студни не имеют, но получили широкое распространение при приготовлении пищевых продуктов, особенно искусственных; с ними связаны многие процессы в технологии лакокрасочных покрытий, клеящих веществ, искусственных и синтетических волокон и пленок, в том числе и мембран, натуральной и искусственной кожи. Различные сорта бездымного пороха представляют собой студни нитроцел-

люлозы, содержащие нитроглицерин и инертные органические растворители. Незаменимы студни и в фотоделе.

9.1. Механизм взаимодействия полимера и жидкости

Истинные растворы образуются самопроизвольно, при их образовании свободная энергия системы уменьшается, т.е. $\Delta G_{\text{см}} < 0$.

При соприкосновении растворителя (пластификатора) с полимером его молекулы проникают в полимерную фазу и изменяют структуру полимера. Степень проникновения и изменения структуры полимера зависит от термодинамического сродства компонентов, от количества растворителя. Первая стадия образования раствора - набухание. Молекулы жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, межструктурную пластификацию. На этой стадии полимер выступает в качестве растворителя в этой системе. Молекулы жидкости располагаются на межструктурной поверхности раздела, образуя тончайшие моно- или полимолекулярные слои, которые играют роль смазки, облегчающей подвижность структурных образований полимера.

Если сродство полимера к растворителю велико, то молекулы растворителя проникают и внутрь структурных образований в полимере, постепенно разрушая их. В этом случае имеет место внутрискруктурное набухание, внутрискруктурная пластификация. Процесс может идти до образования системы с молекулярной дисперсностью полимера, т.е. до образования истинного раствора. Говорят о неограниченном набухании полимера, его растворении, в противных случаях речь идет об ограниченном набухании полимеров.

Истинный раствор можно нагревать, охлаждать, разбавлять, концентрировать, но при заданных температуре и давлении его свойства и структура будут одними и теми же, независимо от пути приготовления раствора.

Критерием термодинамического сродства компонентов в растворе является изменение свободной энергии смешения (растворения) в системе - $\Delta G_{\text{см}}$. Для хорошо совместимых компонентов $\Delta G_{\text{см}} \ll 0$, для плохо совместимых $\Delta G_{\text{см}} < 0$, а для несовместимых $\Delta G_{\text{см}} > 0$. Для оценки совместимости надо определить $\Delta G_{\text{см}}$, что экспериментально сделать практически невозможно, поэтому находят первую производную свободной энергии по концентрации полимера - химический потенциал:

$$\Delta \mu_{\text{см}} = (d G_{\text{см}} / d n_i)_{p,T,n_j} . \quad (9.1)$$

Изменение химического потенциала при образовании растворов рассчитывается по давлению пара над растворами полимеров, по осмотическому давлению растворов полимеров, по давлению набухания полимеров. Подробно определение химического потенциала при образовании растворов полимеров рассматривается в специальной литературе.

9.2. О свойствах растворов полимеров

По своим свойствам растворы полимеров существенно отличаются от растворов низкомолекулярных соединений, что обусловлено большими размерами макромолекул и их цепным строением. Отметим следующие характерные признаки растворов полимеров:

1. Растворению полимеров всегда предшествует набухание. Если растворение низкомолекулярных соединений идет по диффузионному механизму путем последовательного ухода в объем растворителя молекул с поверхности твердого низкомолекулярного вещества, то в случае растворения полимеров картина принципиально другая: растворитель постепенно проникает в полимер, вызывая его набухание, о чем уже говорилось в предыдущем разделе. Подробно о характеристиках набухания полимера будет сказано в следующем разделе;

2. Растворы полимеров, даже очень разбавленные, имеют аномально высокую вязкость. Так, даже 1%-ные растворы имеют вязкость в десятки и сотни раз выше, чем у аналогичных растворов низкомолекулярных соединений;

3. В растворах полимеров чрезвычайно медленно протекают все процессы установления равновесия, в том числе и диффузия, вследствие релаксационной природы этих процессов. Например, известны и описаны случаи разделения на 2 фазы растворов полимеров по истечении нескольких недель или даже месяцев;

4. Малые количества посторонних веществ (примесей) в растворах полимера могут резко изменить свойства раствора. Классическим примером такого поведения раствора полимера можно считать следующий. Содержание железа в прядильном растворе диацетата целлюлозы в ацетоне в количестве 0,003% приводит к невозможности формирования волокна вследствие застудневания раствора. При меньшем содержании железа раствор обладает текучестью, из него формируется волокно без особых трудностей, из студня же формирование волокна невозможно.

Свойства растворов полимеров зависят от молекулярной массы полимера и геометрических характеристик макромолекул. Как отмечалось в гл.1, в разбавленных растворах макромолекулы гибкоцепных полимеров

принимают форму статистического клубка и занимают неперекрывающиеся объемы - эффективные координационные сферы. При увеличении концентрации раствора координационные сферы соседних макромолекул начинают перекрываться, образуются агрегаты макромолекул - ассоциаты. В разбавленных растворах концентрация полимера внутри координационной сферы выше средней концентрации раствора, в концентрированных растворах эти концентрации примерно равны. На этом основан так называемый структурный критерий разделения растворов на разбавленные и концентрированные. По Дебаю критерием такого разделения служит значение $1/[\eta]$ - величина, обратная характеристической вязкости раствора. Она соответствует концентрации раствора $C = 1/[\eta]$, при которой начинается перекрывание координационных сфер - клубков макромолекул. Так как характеристическая вязкость $[\eta]$ монотонно растет с увеличением молекулярной массы, то чем выше молекулярная масса, тем при меньшей концентрации раствор можно считать концентрированным.

При переходе от разбавленных растворов к концентрированным происходит "обезличивание" макромолекул. И если изучение разбавленных растворов дает сведения о свойствах отдельных макромолекул, их размерах, форме, жесткости и т.п., то изучение концентрированных растворов позволит судить о структуре, термодинамических и реологических (механических) свойствах системы в целом.

Растворитель не является инертным по отношению к полимеру. Молекулы растворителя активно взаимодействуют с молекулами полимера, как говорят, сольватируют их. Сольватация идет за счет межмолекулярных связей - ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей, диполь-дипольного взаимодействия, донорно-акцепторного взаимодействия; ван-дер-ваальсовые силы, в свою очередь, подразделяются на дисперсионные, деформационные и ориентационные. Все виды межмолекулярного взаимодействия проявляются в различной степени в зависимости от полярности полимера и растворителя. Величину энергии межмолекулярного взаимодействия в индивидуальных веществах принято характеризовать энергией когезии, в растворах - с помощью различных параметров (см. разд. 9.5).

9.3. Характеристика набухания и пластификации

Способность полимера к набуханию оценивается степенью набухания α , скоростью набухания, точнее - константой скорости набухания K_n и давлением набухания π_n :

$$\alpha = (m_t - m_0) / m_0 = (v_t - v_0) / v_0; \quad (9.2)$$

$$\ln(v_{\infty} - v_t) = \ln(m_{\infty} - m_t) = K_H \cdot t ; \quad (9.3)$$

$$\pi_H = - \Delta\mu_{p-ля} / v_{p-ля} , \quad (9.4)$$

где m_{∞} (v_{∞}) и m_0 (v_0) - масса (объем) предельно набухшего и исходного полимера соответственно; m_t (v_t) - то же при набухании за время t ; $\Delta\mu$ и $v_{p-ля}$ - химический потенциал и парциальный мольный объем растворителя.

Определение характеристик набухания используется на практике при испытании готовых полимерных изделий, предназначенных для работы в жидких и паровых средах, для оценки степени сшитости полимера, для изучения термодинамического качества растворителя и т.д.

При эксплуатации полимерных материалов очень важно, чтобы материал совершенно не взаимодействовал со средой. Очевидно, этого можно достигнуть, если применять сильно полярные полимеры и неполярные жидкости или неполярные полимеры и сильно полярные растворители. Известно, что по отношению к воде и водяным парам наиболее стойки полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полистирол, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, кремнийорганические полимеры. Все эти полимеры гидрофобны и не набухают в воде. Наоборот, полимеры, содержащие гидроксильные группы - целлюлоза, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и др., легко набухают и даже растворяются в воде.

По отношению к минеральным маслам и бензину, которые состоят в основном из предельных углеводородов, нестойки неполярные полимеры. Даже при наличии пространственной сетки они набухают в этих средах. Нестойкими к действию бензина и масел являются натуральный каучук, полибутадиен, полиизопрен, бутадиен-стирольные каучуки. Изделия из этих полимеров нельзя эксплуатировать ни в бензине, ни в маслах. Здесь следует применять каучуки, содержащие полярные группы - бутадиеннитрильные, например, или полихлоропреновые. Стойкость этих каучуков к бензину и маслам повышается с увеличением полярных групп. Особенно высокой масло- и бензостойкостью обладает политетрафторэтилен, не растворяющийся и не набухающий практически во всех известных растворителях и пластификаторах.

Растворяющее (пластифицирующее) действие пластификаторов принято оценивать по понижению температуры стеклования полимеров. При введении пластификатора в полимер его температура стеклования уменьшается. В зависимости от качества пластификатора, от его совме-

стимости с полимерами зависимость температуры стеклования от концентрации введенного пластификатора имеет различный вид (рис. 9.1).

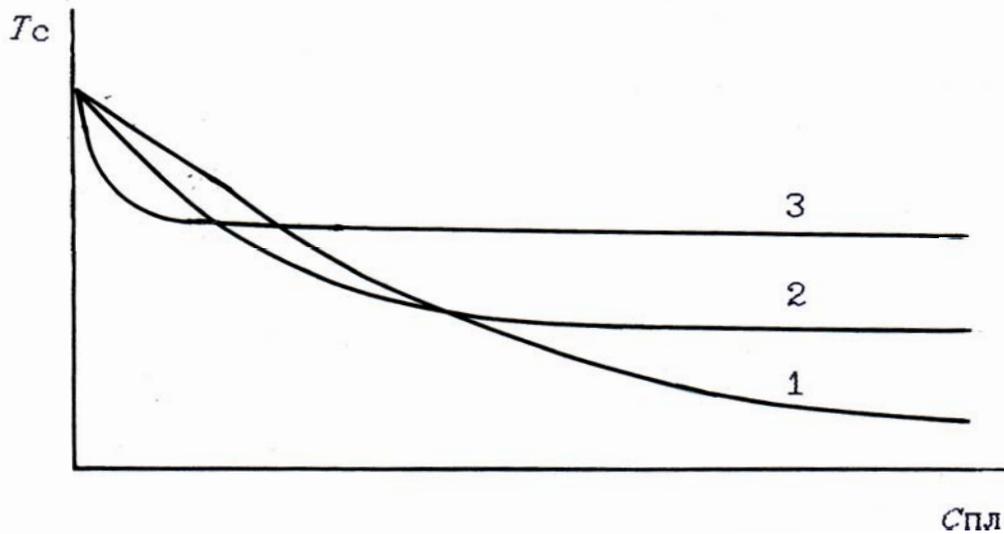


Рис.9.1. Изменение температуры стеклования полимера с ростом концентрации пластификатора в системе:

Полимер и пластификатор: 1 - хорошо совместимы;

2 - плохо совместимы; 3 - не совместимы

При внутримолекулярной пластификации, когда полимер и пластификатор полностью совместимы, температура стеклования полимера при введении пластификатора уменьшается медленно, постепенно, но непрерывно (кривая 1). При межмолекулярной пластификации уменьшение температуры стеклования идет до определенного предела (кривые 2 и 3), причем чем хуже совместимость полимера и пластификатора, тем быстрее снижается $T_{ст}$, но величина этого снижения меньше (сравни кривые 2 и 3 при небольшом содержании пластификатора). Такой характер изменения $T_{ст}$ с концентрацией имеет большое практическое значение, так как позволяет получать необходимый эффект снижения температуры стеклования, не вводя большого количества пластификатора, которое может ухудшить потребительские свойства.

Справедливости ради следует заметить, что в некоторых случаях при введении малых количеств пластификатора (менее 1%) наблюдается не снижение, а увеличение температуры стеклования, полимер становится жестким, иногда даже хрупким. Это явление получило название "антипластификация". Причиной такого поведения полимеров является увеличение гибкости цепей под влиянием пластификатора и, как следствие, дополни

тельная кристаллизация полимера. Вот почему антипластификация наблюдается только у полимеров с достаточно жесткими цепями и склонных к кристаллизации. Без пластификатора кристаллизация затруднена из-за большой жесткости цепей и облегчается при введении пластификатора. Антипластификацию проявляют поливинилхлорид, полиэтилентерефталат и другие подобные полимеры.

Пластификатор изменяет не только температуру стеклования, но и температуру текучести полимера, снижая ее. Характер изменения их при введении пластификатора в полимер зависит от природы полимера, гибкости его цепей. Это хорошо иллюстрирует рис. 9.2, на котором приведены термомеханические кривые непластифицированного и пластифицированного гибкоцепного (а) и жесткоцепного (б) полимеров.

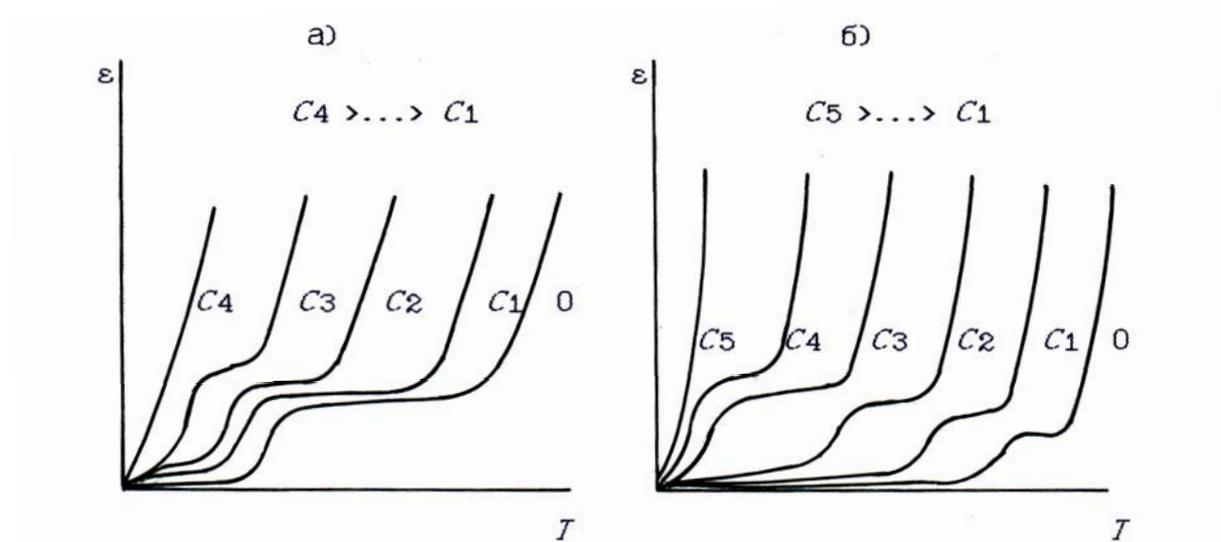


Рис. 9.2. Термомеханические кривые непластифицированных (0) и пластифицированных (C_i) гибкоцепного (а) и жесткоцепного (б) полимеров:

$C_5, C_4 \dots C_1, 0$ - концентрации пластификатора в полимере

С ростом концентрации пластификатора C_i в полимере хорошо заметно смещение термомеханических кривых в область более низких температур. Это свидетельствует об увеличении гибкости цепей, повышении эластичности полимера. При этом у гибкоцепного полимера температура текучести уменьшается заметно быстрее, чем температура стеклования, вследствие чего область высокоэластичности уменьшается, сужается. У жесткоцепного полимера наблюдается иная картина. С ростом концентрации пластификатора сначала быстрее уменьшается

температура стеклования, чем температура текучести, и как следствие, расширяется область высокоэластичности. Затем при большом содержании пластификатора уже быстрее уменьшается температура текучести, и область высокоэластичности начинает уменьшаться до тех пор, пока не исчезнет совсем, как и у гибкоцепного полимера - полимер становится текучим, получается раствор полимера. Как видим, введением пластификатора в жесткоцепные полимеры им можно придать ярко выраженные высокоэластические свойства.

Пластифицирующее действие пластификаторов зависит от их химического строения, природы атомов в молекуле, полярности связей, размера и формы молекул пластификатора, способности их к конформационным превращениям и т.д. В целом пластификаторы являются обычными растворителями, и к ним надо подходить именно с этих позиций. Пластификаторы изменяют все свойства полимера - механические, электрические, теплофизические и другие, о чем неоднократно будет говориться в последующих разделах.

9.4. Факторы, определяющие растворение полимеров

Способность полимеров растворяться или набухать обусловлена многими факторами. Следует отметить такие: химическая природа полимера и растворителя, молекулярная масса полимера, гибкость его цепей, фазовое и физическое состояние полимера и плотность упаковки его макромолекул, неоднородность химического состава макромолекул, наличие и частота сшивок между цепями, температура и некоторые другие.

9.4.1. Природа полимера и растворителя

Издавна известно правило "Подобное растворяется в подобном" справедливо и для растворения полимеров. Согласно этому правилу, взаимно растворимы вещества, близкие по химическому строению, и не растворяются вещества, резко различающиеся по химическому строению. Как уже отмечалось, полиолефины и другие неполярные полимеры могут растворяться или набухать в неполярных углеводородах и не растворяются и не набухают в воде и других полярных жидкостях. И наоборот, полярные полимеры растворяются или набухают в воде и совершенно инертны по отношению к углеводородам. В качестве одного из существенных признаков "подобности" обычно используют близость энергии межмолекулярного взаимодействия у смешиваемых веществ.

В качестве меры межмолекулярного взаимодействия уже давно, часто и до сих пор используют так называемый "параметр растворимости δ ", связанный с плотностью энергии когезии (ПЭК). Параметр растворимости вычисляют по формуле

$$\delta = (\Delta E_{\text{исп}} / V)^{0,5} = (\text{ПЭК})^{0,5} , \quad (9.5)$$

где $\Delta E_{\text{исп}}$ - энергия испарения 1 моля жидкости, V - ее мольный объем.

Так как полимеры не могут быть переведены в парообразное состояние и для них не существует энергии испарения, то для полимеров были предложены иные методы нахождения параметров растворимости, они описаны в специальной литературе.

Таблица 9.1. Параметры растворимости δ некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров

<i>Растворитель</i>	$\delta \cdot 10^{-3},$ <i>(Дж/м³)^{0,5}</i>	<i>Полимер</i>	$\delta \cdot 10^{-3},$ <i>(Дж/м³)^{0,5}</i>
<i>n</i> -Гексан	14,6	Политетрафторэтилен	12,5
Диэтиловый эфир	14,8	Полиизопрен	16,3
<i>n</i> -Октан	15,1	Полидиметилсилоксан	14,6
Четыреххлористый углерод	17,2	Полидиэтилсилоксан	15,1
<i>n</i> -Пропилбензол	17,3	Полиизобутилен	15,8
Этилацетат	18,2	Полиэтилен	15,9
Бензол	18,3	Полипропилен	16,2
Хлороформ	18,6	Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	17,6
Метилэтилкетон	18,6	Полистирол	18,2
1, 2 -дихлорэтан	19,6	Полиметилметакрилат	18,6
Тetraгидрофуран	19,8	Поливинилхлорид	19,1
Ацетон	20,0	Поливинилацетат	19,4
<i>n</i> -Гексанол	20,0	Полиоксипропилен	19,2
Нитробензол	20,0	Полиэтилентерефталат	20,2
Тетрахлорэтан	20,8	Полиарилат фенолфталеина и терефталевой кислоты	21,4
Диметилацетамид	22,2	Эпоксидная смола	21,8
Диметилформаид	24,2	Полиоксиметилен	22,0
Этанол	25,4	Полигексаметиленадипамид	27,2
Метанол	29,0	Полиимид анилинфталеина и пиромеллитовой кислоты	23,4
Вода	46,4	Полиакрилонитрил	30,8

В табл. 9.1 приведены значения параметров растворимости ряда полимеров и некоторых растворителей. Малые значения δ характерны для неполярных веществ, большие - для веществ, обладающих большими дипольными моментами или способных к образованию водородных связей.

В 1916 г. Гильдебрандт заметил, что порядок растворимости данного вещества в различных растворителях определяется внутренним давлением растворителя. В 1931 г. Скотчард ввел понятие "плотность энергии когезии", а в 1950 г. Гильдебрандт ввел понятие "параметр растворимости δ " и дал его определение по формуле (9.5).

Лучшим растворителем для данного полимера считают жидкость, параметр растворимости которой близок к параметру растворимости полимера. Однако это справедливо лишь в тех случаях, когда теплота растворения близка к нулю и растворение определяет только энтропийный фактор. В этом случае отсутствует специфическое взаимодействие полимера и растворителя за счет образования сильных водородных связей и донорно-акцепторного взаимодействия, ибо параметр растворимости отражает только ту составляющую межмолекулярного взаимодействия, которая обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами. Вот почему на основании данных табл. 9.1 следует ожидать, что полимеры с $\delta < 15$ наверняка не будут растворяться в жидкостях с $\delta > 25$, а полимеры с $\delta > 20$ не растворяются в жидкостях с $\delta < 15$.

Не зная специфики взаимодействия полимера и растворителя, ни в каком случае нельзя делать вывод о том, что данный полимер растворяется во всех жидкостях, параметр растворимости которых близок к параметру растворимости этого полимера. Например, этилацетат и бензол имеют одинаковые значения δ , равные δ полистирола, но в бензоле полистирол растворим хорошо, а в этилацетате совсем не растворим. Тот же полистирол растворяется в нитробензоле и не растворяется в ацетоне, несмотря на близкие значения их параметров растворимости. Из-за высокой сольватирующей способности неполярный тетрагидрофуран хорошо растворяет многие полярные полимеры - полиуретаны, поливинилхлорид и др. Следовательно, параметры растворимости не всегда имеют надежную предсказательную силу в отношении их взаимной растворимости, нужны другие критерии растворимости, такие, например, как параметр растворимости Флори - Хаггинса или параметр контактных взаимодействий, о которых будет сказано в последующих разделах.

Кристаллические полимеры, такие как полиэтилен, полиэтилентерефталат, при комнатной температуре не растворяются ни в одно из из-

вестных растворителей, но подчиняются правилам, основанным на параметрах растворимости δ , при температурах $T > 0,9 \cdot T_{пл}$. Например, полиэтилен становится растворимым при $T > 80$ °С.

9.4.2. Молекулярная масса полимера

С ростом молекулярной массы полимера способность его к растворению и набуханию всегда уменьшается. Низкомолекулярные полимеры способны растворяться, высокомолекулярные - только набухать. Различная способность к растворению полимергомологов используется для разделения полимеров на фракции при изучении молекулярно-массового распределения в полимера.

Изменение растворимости полимеров с ростом молекулярной массы связывают с термодинамикой растворения, с изменением свободной энергии при растворении, точнее - с энтальпией и энтропией растворения.

При растворении в одном и том же растворителе полимергомологов изменение теплоты растворения с ростом молекулярной массы связано только с различием в плотности упаковки цепей. Более длинные макромолекулы упакованы менее плотно, особенно в случае жесткоцепных полимеров, и для них повышение молекулярной массы будет понижать положительные ($\Delta H > 0$) и понижать отрицательные ($\Delta H < 0$) энтальпии смешения, т.е. способствовать самопроизвольному растворению. Однако более существенный вклад в общее изменение свободной энергии растворения в этом случае вносит энтропия растворения, особенно для жесткоцепных полимеров. При постоянной концентрации полимера в растворе с ростом его молекулярной массы уменьшается число макромолекул в единице объема раствора и уменьшается подвижность макромолекул из-за затруднения реализации конформаций.

Повышение молекулярной массы сильнее сказывается на изменении энтропии смешения, и она изменяется быстрее по сравнению с энтальпией смешения, а потому критерий смешения $\Delta G_{см}$ - изменение свободной энергии уменьшается по абсолютной величине, т.е. ухудшается растворимость с ростом молекулярной массы.

9.4.3. Влияние гибкости цепей, плотности упаковки макромолекул и степени кристалличности

Очень важна для растворения гибкость цепей полимера и плотность их упаковки. Чем более гибкие цепи, тем при прочих равных условиях

лучше растворяется полимер. Жесткоцепные линейные аморфные полимеры с полярными группами не растворяются, а только набухают даже в сильно полярных жидкостях. Растворение жесткоцепных полимеров возможно только в таких жидкостях, которые с полимером образуют комплексы за счет донорно-акцепторного взаимодействия или сильных водородных связей. Например, аморфная целлюлоза растворяется только в комплексных растворителях - кадоксене (кадмий-этилендиаминовом комплексе) или в четвертичных аммонийных основаниях, а также в ортофосфорной кислоте, с которой образует сильные водородные связи.

Рыхлая упаковка макромолекул способствует улучшению растворимости, плотная - ухудшению ее. Плотно упаковываться могут как гибкие, так и жесткие цепи, но это по-разному сказывается на их растворимости. Гибкоцепные аморфные неполярные полимеры, несмотря на плотную упаковку, хорошо растворяются в неполярных жидкостях. Плотнопакетированные жесткоцепные полимеры (ароматические полиамиды, полигетероарилены и др.) лишены этой возможности. В то же время полистирол и кардовые полимеры (полиарилаты, ароматические полиамиды, полиимиды с большими боковыми заместителями) хорошо растворяются во многих органических растворителях именно благодаря их рыхлой упаковке макромолекул.

Образование кристаллитов в полимере существенно повышает плотность упаковки макромолекул, уменьшает внутреннюю энергию полимера, поэтому закристаллизованные полимеры, даже неполярные, плохо растворяются в различных органических растворителях, например, полиолефины, политетрафторэтилен и многие другие. Как отмечалось выше, для растворения их надо нагреть до температуры, близкой к температуре плавления.

9.4.4. Влияние неоднородности химического состава полимера и химических сшивок между макромолекулами

Многие полимеры в зависимости от условий их получения могут иметь неодинаковый химический состав. Например, ацетат целлюлозы с одним и тем же содержанием ацетильных групп, соответствующих диацетату целлюлозы, может быть получен прямым ацетилированием или же через омыление триацетата целлюлозы. В первом случае диацетат целлюлозы весьма ограниченно набухает в ацетоне, тогда как во втором случае хорошо растворяется в ацетоне и других кетонах.

Промышленный поливиниловый спирт содержит разное количество неомыленных ацетильных групп, нитраты целлюлозы - разное содержание азота, разную степень нитрования. Вследствие этого образцы этих полимеров весьма заметно отличаются по растворимости: могут либо совсем не растворяться, либо ограниченно набухать, либо неограниченно растворяться и давать гомогенные растворы.

Даже небольшое число поперечных химических связей между цепями полимера препятствует их отделению друг от друга и переходу в раствор. Чтобы получить нерастворимый полимер, достаточно иметь хотя бы одну связь между соседними цепями. Например, при вулканизации каучуков серой на 2 моля полимера требуется 1 моль серы. Это означает, что при средней молекулярной массе каучука 100 тысяч на 200 кг каучука требуется всего 32 г серы. Если каучук способен к реакциям сшивания кислородом, то достаточно всего 80 мг кислорода на 1 кг каучука, чтобы каучук перестал растворяться. Сильно сшитые полимеры не растворяются при нагревании до любых температур.

Если число сшивок в полимере мало и отрезки цепей между сшивками достаточно велики, полимер способен ограниченно набухать. При этом все закономерности набухания и растворения, отмеченные выше, остаются справедливыми и для сшитых полимеров. Гибкоцепные и рыхлоупакованные сшитые полимеры при прочих равных условиях набухают лучше, чем жесткоцепные и плотноупакованные.

9.4.5. Влияние температуры

Растворимость полимеров с ростом температуры может улучшаться или ухудшаться. Изменение растворимости полимеров с температурой следует из рассмотрения фазового равновесия в системах полимер - растворитель и объясняется теориями растворов полимеров.

9.5. Фазовое равновесие систем полимер - растворитель

9.5.1. Типы фазовых диаграмм полимер - растворитель

Большинство полимеров неограниченно растворяются, полностью смешиваются с низкомолекулярными жидкостями (а также и пластификаторами) лишь в определенной области температур и составов. Вне этой

области взаимная растворимость компонентов становится ограниченной, происходит неполное смешение, растворение, ограниченное набухание. Вне этой области происходит разделение раствора на фазы, сосуществующие в равновесии. Каждая из фаз представляет собой насыщенный раствор одного компонента в другом. Составы сосуществующих фаз определяются равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\Delta\mu_1(I) = \Delta\mu_1(II); \quad \Delta\mu_2(I) = \Delta\mu_2(II). \quad (9.6)$$

В этих соотношениях нижний индекс обозначает компоненты: 1 - растворитель, 2 - полимер, растворенное вещество; показатели в скобках обозначают фазы: I - низкоконцентрированная и II - высококонцентрированная по полимеру.

На фазовых диаграммах в координатах температура - состав точки, в которых выполняется условие (9.6), образуют граничную кривую равновесия фаз - бинадаль. Наиболее общая форма бинадали - замкнутая кривая (овал) - рис. 9.3,в.

Точки внутри этого овала характеризуют температуры и составы, при которых раствор распадается на 2 фазы, является гетерогенным; вне этого овала система полимер - растворитель однофазна, гомогенна. В подавляющем большинстве случаев наблюдается лишь часть овала. Нижняя часть овала часто не может быть реализована из-за кристаллизации или стеклования раствора, а верхняя часть - из-за достижения во многих случаях температуры кипения растворителя или деструкции компонентов раствора при давлении, поддерживаемом в эксперименте. Поэтому в реальных растворах бинадаль имеет форму незамкнутой кривой в первом случае с максимумом, во втором - с минимумом (рис. 9.3,а и 9.3,б). Если действуют оба ограничения, то реализуется только средняя часть овала, и бинадаль имеет форму двух независимых кривых без экстремумов, между которыми лежит область распада раствора на две фазы.

Максимумы и минимумы на бинадали (так называемые критические точки) определяют верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические температуры растворения и критические концентрации. В критической точке составы сосуществующих фаз совпадают, при всех других температурах (например при температуре T_0) - не совпадают, их значения x' и x'' для состава x ясны из рис. 9.3,а.

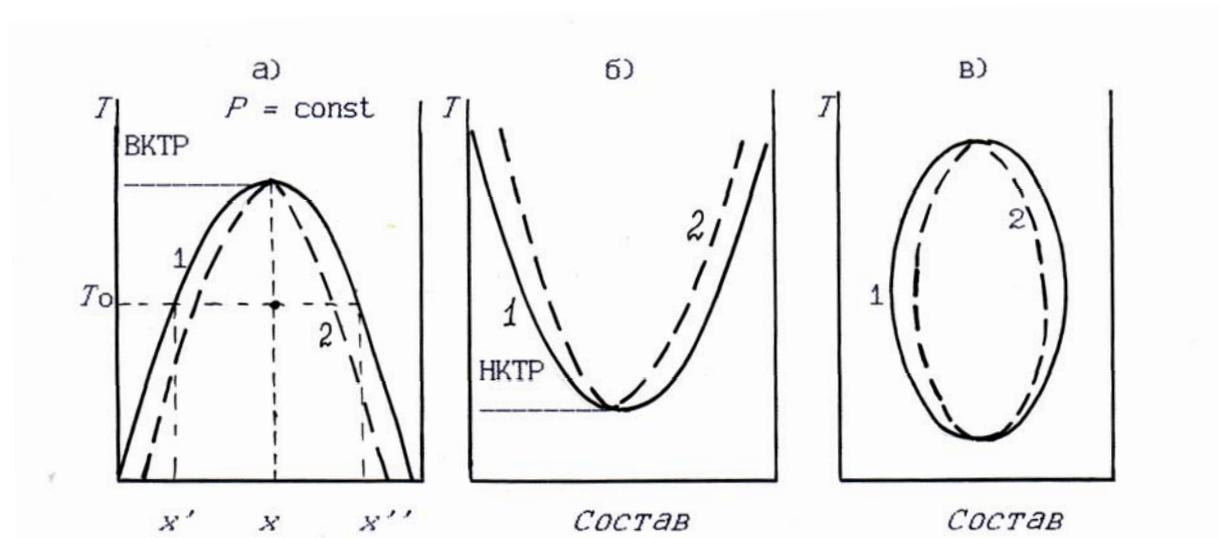


Рис. 9.3. Некоторые типы фазовых диаграмм двухкомпонентной некристаллизующейся системы:

а - равновесие двух ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой расслоения (ВКТР); б - то же с нижней критической температурой расслоения (НКТР); в - наиболее общий вид фазовой диаграммы некристаллизующихся веществ. 1 - бинадаль; 2 - спинадаль; x - раствор критического состава; x' и x'' - составы сосуществующих фаз в системе состава x

Любопытно заметить, что в области достаточно высоких температур, близких к критической температуре растворителя, в растворах неполярных полимеров обнаруживается еще одна ветвь бинадали с НКТР, расположенной по температуре выше ВКТР (рис. 9.4,а). Кстати, существование этой второй бинадали при высоких температурах было предсказано теоретически, а потом найдено экспериментально. Для таких систем область расслоения лежит выше НКТР и ниже ВКТР, а между ними находится область гомогенных составов.

В некоторых системах возможно сближение или даже перекрытие верхней бинадали и нижней бинадали, отчего область полного смешения уменьшается или даже исчезает совсем для некоторого интервала составов.

Рассмотренные выше фазовые диаграммы систем с некристаллизующимися компонентами называют фазовыми диаграммами "аморфного равновесия". Если в бинарных системах полимер способен закристаллизоваться, то для такой системы имеет место "кристаллическое равновесие" (см. рис. 9.4,а). Для полимеров, склонных к образованию жидких кристаллов, характерны фазовые диаграммы, изображенные на рис. 9.4,б.

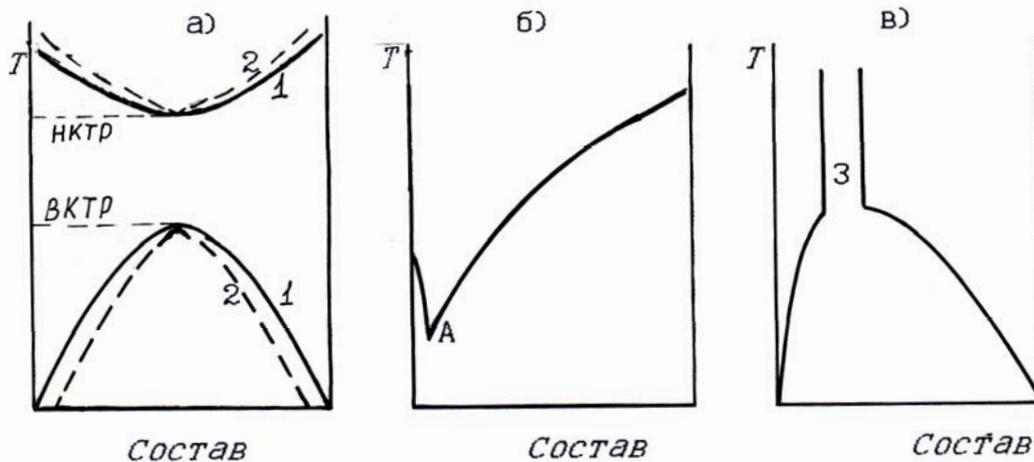


Рис. 9.4. Типичные фазовые диаграммы систем аморфный полимер - растворитель (а), кристаллизующийся полимер - растворитель (б) и жидкокристаллический полимер - растворитель (в):

1 - бинадаль; 2 - спинадаль; А - точка эвтектики, наблюдается при определенных температуре и составе системы; 3 - жидкокристаллическое состояние

На рис. 9.3 и 9.4 приведены лишь отдельные, наиболее характерные типы фазовых диаграмм полимер - растворитель. К настоящему времени описаны десятки самых разнообразных диаграмм бинарных систем с участием полимера, в том числе и систем полимер - полимер, полимер - газ, причем как при атмосферном давлении, так и при повышенных давлениях.

9.5.2. Специфика равновесия в системах полимер - растворитель

Для систем полимер - растворитель характерны все признаки фазового равновесия в низкомолекулярных системах. В то же время в системах с участием полимеров наблюдается ряд специфических особенностей.

Во-первых, кривые фазового равновесия для систем с полимерным компонентом резко сдвинуты в сторону растворителя, и ВКТР и НКТР наблюдаются при малом содержании полимера в растворе - всего несколько процентов. Для кристаллизующегося полимера это означает, в частности, почти полное вырождение той части диаграммы, которая отвечает снижению температуры плавления растворителя под влиянием малых концентраций полимера, а также практическое совпадение температуры

эвтектики с температурой кристаллизации растворителя, поэтому фазовая диаграмма такой системы состоит практически из одной левой ветви кривой ликвидуса (см. рис. 9.4,б).

Для систем аморфный полимер - растворитель тоже характерен резкий сдвиг ВКТР и НКТР в сторону полимера. Такой сдвиг понятен, так как кинетическая подвижность больших молекул полимера очень мала. Концентрация полимера в фазе I (раствор полимера в жидкости) может составлять десятые и сотые доли процента или даже тысячные доли процента у очень высокомолекулярных полимеров, а для предельно жесткой цепи большой молекулярной массы должна быть практически равна нулю. Она отличается от нуля из-за гибкости цепей и наличия в полимере низкомолекулярных фракций.

Вторая особенность диаграмм - кривая фазового равновесия (бинодаль) фактически представляет собой не одну линию, а систему кривых, отвечающих набору фракций разной молекулярной массы. Это более характерно для левой части кривой аморфного расслоения. При построении диаграмм обычно не принимают во внимание полидисперсность полимера по молекулярной массе.

Следующая особенность диаграмм вытекает из неоднородности химического строения макромолекул. В пределах одной макромолекулы могут отличаться по строению мономерные звенья (в статистических сополимерах, например). Мономерные звенья могут соединяться по типу "голова к голове" или "голова к хвосту", боковые ответвления иметь разную длину, макромолекулы могут участвовать в образовании трехмерных сшитых структур. Растворитель может оказаться селективным для определенной последовательности мономерных звеньев, что вызовет заметное изменение в поведении системы, особенно если возможна кристаллизация. Во всяком случае все перечисленное может каким-либо образом найти отражение в фазовой диаграмме.

Еще одна особенность фазовых диаграмм систем с участием полимеров состоит в том, что равновесие в таких системах очень сильно зависит от введения небольших количеств химически активных примесей - полифункциональных веществ, которые могут одновременно реагировать с двумя функциональными группами соседних макромолекул, сшивать их и тем самым резко смещать фазовое равновесие вплоть до распада однофазного гомогенного раствора на две фазы с образованием студня (геля) или рыхлого осадка полимера. Например, если к 25 мл 3%-ного раствора диацетата целлюлозы в ацетоне добавить 6 мл метанола, настоенного оксидом кальция, то через 20 часов раствор застудневает и становится мут

ным. Добавка нескольких капель водного раствора соляной кислоты приводит к исчезновению мути, студень вновь переходит в вязкий раствор.

Наиболее существенное, пятое по счету, отличие фазового равновесия в системах полимер - растворитель от низкомолекулярных бинарных систем обусловлено своеобразием фазы II - раствора растворителя в полимере. Вязкость этой фазы велика даже при невысоких концентрациях - примерно 10^4 Па·с. Ясно, что высокие вязкости обуславливают очень медленное отделение фазы I (раствора полимера в растворителе) от фазы II, в результате чего часто образуются системы с незавершенным гидростатическим равновесием, для разделения фаз на два слоя требуется очень много времени. В зависимости от концентрации фазы II вязкость ее меняется в очень широких пределах.

При небольших концентрациях, когда вязкость еще сравнительно низкая, равновесие устанавливается более-менее быстро, и за разумный промежуток времени система разделится на два слоя, резко ограниченных друг от друга поверхностью раздела. Так ведет себя, например, раствор диацетата целлюлозы в хлороформе, имеющий ВКТР при 56°C , содержащий 5 - 6% полимера в фазе II. Здесь все идет как в системах с низкомолекулярными компонентами. При охлаждении растворов полимеров при переходе через критическую точку обнаруживается помутнение, связанное с микрорасслоением системы. Образуется эмульсия одной фазы в другой, точнее - смешанная взаимная эмульсия. Затем происходит постепенное слияние частиц одноименной фазы и разделение фаз по плотности. Образуются два совершенно прозрачных слоя с едва заметной границей раздела. В белковых системах разделения на два слоя иногда не происходит, и одна из фаз остается в виде крупных капель (коацерватов) в другой. Стабилизация такой эмульсии связывается с действием продуктов гидролиза белков.

При более высоких концентрациях фазы II ($10^6 - 10^8$ Па·с) скорость разделения фаз различной плотности оказывается очень малой, и разделение слоев не происходит за разумные сроки. Здесь быстро идет первый этап расслоения - образование равновесных по составу фаз, но очень медленно протекает вторая стадия расслоения - установление гидростатического (по плотности) равновесия. Первая стадия обусловлена преимущественно диффузионными процессами. Вероятно, на этой стадии образуются одновременно зародыши обеих фаз, а дальше процесс возможен двоякий (рис. 9.5):

1) рост частиц фазы I за счет диффузии растворителя из исходного неравновесного раствора в зародыши этой фазы. В этом случае образуется студень (гель), сплошной средой останется фаза II;

2) рост частиц фазы II за счет диффузии макромолекул полимера из неравновесного раствора в зародыши этой фазы. В этом случае образуется рыхлый осадок, а сплошной средой оказывается фаза I.

С термодинамической точки зрения возможны оба пути, с кинетической - преобладает первый путь, так как скорость диффузии молекул растворителя неизмеримо выше скорости диффузии макромолекул. Соотношение скоростей диффузии определяется соотношением молекулярных масс компонентов. Ясно, что с этой точки зрения первый путь оказывается предпочтительным.

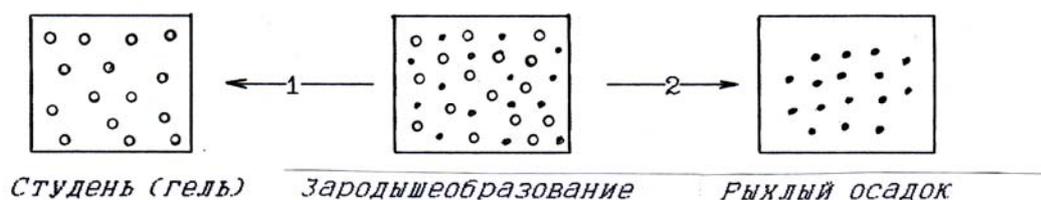


Рис. 9.5. Схема распада на фазы бинарной системы полимер - растворитель

Таким образом, общая картина распада гомогенного раствора полимера на две фазы представляется в следующем виде. В растворе при создании необходимых термодинамических условий одновременно появляются зародыши фаз I и II. Зародыши фазы I быстро растут за счет обеднения растворителем неравновесного раствора. При этом образуется некое подобие эмульсии, в которой эмульгированы частицы фазы I. Непрерывной эмульсионной средой оказывается неравновесный раствор, переходящий постепенно в равновесную фазу II. Зародыши фазы II тоже растут, но очень медленно, так что этим процессом можно пренебречь. В конечной стадии, когда наступает полное равновесие фаз по составу, образуется система, в которой фаза II становится непрерывной средой, каркасом, включающим в себя изолированные участки фазы I. Высокая вязкость фазы II препятствует объединению частиц фазы I. Такую систему можно считать кинетически устойчивой, и она представляет собой не что иное, как студень (гель). Лишь в случаях, когда концентрация фазы II весьма высока,

возможно образование хлопьевидного осадка. Подробнее об этом изложено в разделе 9.6.2.

9.5.3. Причины распада бинарных систем на фазы

Вид фазовой диаграммы бинарной системы определяется изменением свободной энергии Гиббса ΔG смеси двух веществ при изменении состава ее и температуры. Подразумевается, что фазовая диаграмма изучается при постоянном (атмосферном) давлении, если это специально не оговорено. На рис. 9.6,а в качестве примера показано изменение свободной энергии смеси двух жидкостей в зависимости от состава при некоторой постоянной температуре T_0 , при которой происходит распад системы на две фазы, а на рис. 9.6,б - фазовая диаграмма этой системы.

При $\Delta G > 0$ и при $\Delta G = 0$ образования раствора не происходит. Раствор самопроизвольно образуется лишь при $\Delta G < 0$, однако ход изменения свободной энергии с изменением состава системы неоднозначен. Как видно из рис. 9.6,а, при увеличении содержания второго компонента свободная энергия ΔG остается меньше нуля при всех концентрациях, однако ход кривой свободной энергии своеобразен.

При увеличении концентрации компонента 2 от нуля до x' свободная энергия системы уменьшается от $\Delta G = 0$ по кривой ОА, затем начинает расти (кривая АМК) в области концентраций от x' до x_K , достигает максимума в точке К, соответствующей концентрации x_K , затем снова уменьшается (кривая КНВ) в области концентраций от x_K до x'' , потом снова растет по кривой ВО' до свободной энергии чистого компонента 2. Кривая изменения свободной энергии, таким образом, в точках М и N, соответствующих составам x_c' и x_c'' , испытывает перегиб, из вогнутой становится выпуклой, отрицательное изменение свободной энергии сменяется положительной и затем снова становится отрицательной. Это означает, что устойчивое состояние смеси в виде однофазного раствора в точках А и В становится невозможным по принципу минимума свободной энергии, и она распадается на две фазы.

При температуре T_0 исходная смесь состава x распадается на низко концентрированную фазу с концентрацией $x_2 = x'$ и высоко концентрированную фазу с концентрацией $x_2 = x''$. Геометрическое место точек распада на фазы на фазовой диаграмме дает спинодаль - сплошная кривая X_1AKBX_2 на рис. 9.6,б. Геометрическое место точек, соответствующих перегибу кривой изменения свободной энергии при концентрациях x_c' и x_c'' дают спинодаль - пунктирная кривая на рис. 9.6,б.

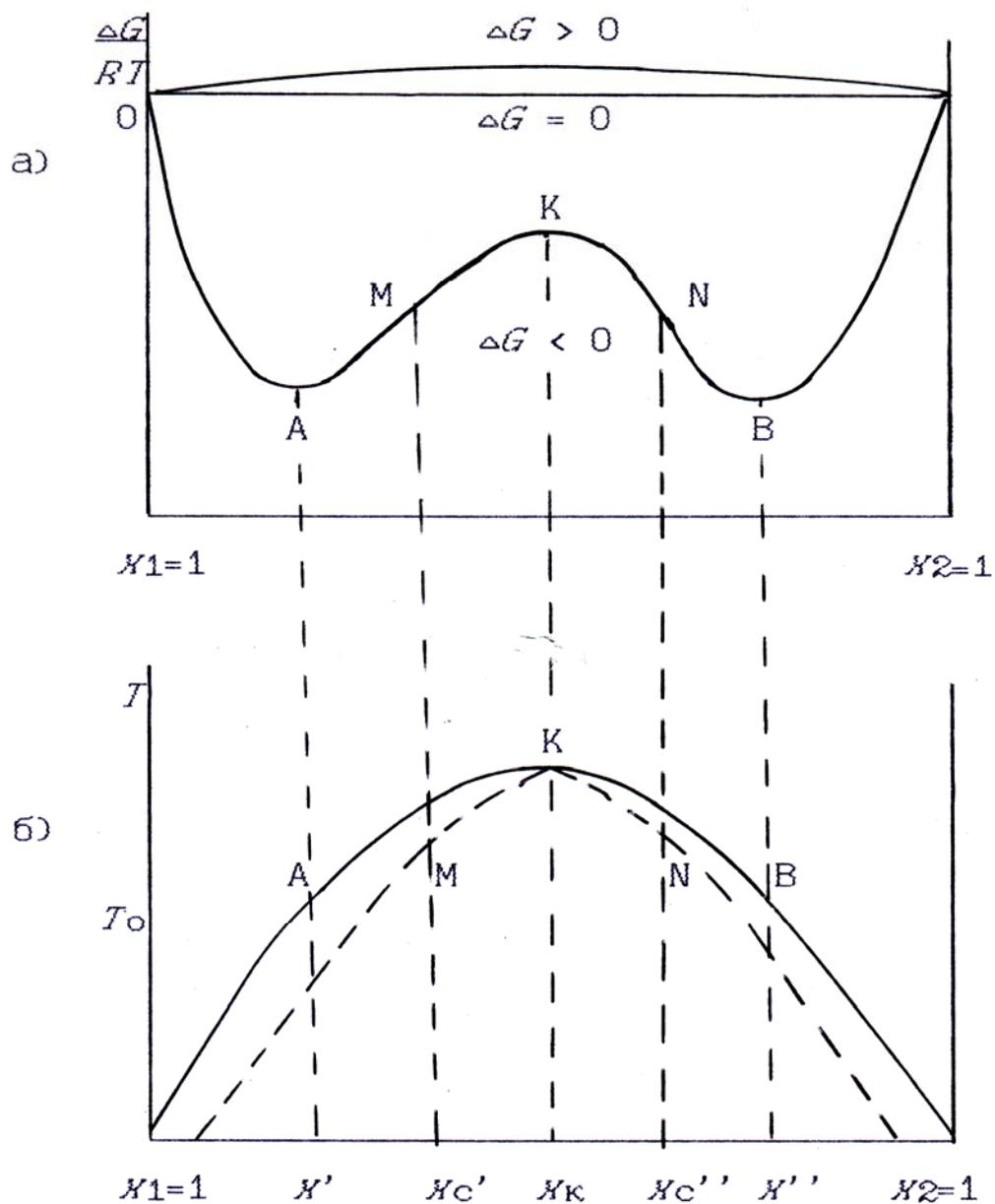


Рис. 9.6. Изменение свободной энергии Гиббса при изменении состава смеси двух аморфных компонентов и фазовая диаграмма этой системы (пояснения в тексте)

Точки перегибов M и N при концентрациях x_c' и x_c'' отвечают условию:

$$\left(\frac{d^2 G}{dx_i}\right)_{P,T,x_j} = \left(\frac{d\mu}{dx_i}\right)_{P,T,x_j} = 0 \quad (i = 1, 2). \quad (9.7)$$

Уравнение (9.7) - равенство нулю вторых производных свободной энергии (или первых производных химического потенциала) по концентрациям компонентов - есть условие спинодали. Условием бинодали является уравнение (9.6) - равенство химических потенциалов в сосуществующих фазах.

На участке составов $x_1 - x'$ и $x'' - x_2$ система термодинамически устойчива, в области составов $x_c' - x_c''$ - система неустойчива и сразу же распадается на две фазы состава x' и x'' , которые в конечном счете превращаются в равновесные. Область $x_c' - x_c''$ называется областью спиноподального распада. В области составов $x' - x_c'$ и $x_c'' - x''$ система является метастабильной. Хотя она и является термодинамически неустойчивой, в этом состоянии может существовать неограниченно долго, пока какое-либо внешнее воздействие (встряхивание, введение зародыша новой фазы и т.п.) не выведет ее из состояния неустойчивого равновесия.

9.5.4. Сочетание отдельных типов фазовых равновесий

Характерным для полимерных систем является сочетание различных типов фазового равновесия: кристаллического с аморфным, аморфного с жидкокристаллическим, кристаллического с жидкокристаллическим. Принципиально можно выделить два случая:

1. Установление одного типа равновесия до того, как установилось другое равновесие;

2. За пределами области одного типа фазового равновесия возможен другой тип распада на фазы. Конкретно это относится к системам, у которых выше или ниже кривой ликвидуса компоненты оказываются ограниченно совместимы. Такими системами являются, например, смеси поли- N,N' -себацоилпиперазин - дифениловый эфир и поливинилхлорид - бутилбензилфталат.

Типичные случаи показаны на рис. 9.7. Здесь кривые 1 - кривые ликвидуса, отвечают кристаллическому равновесию, кривые 2 - бинодали аморфного равновесия.

Предположим, что система состава x (рис. 9.7,а) находится при температуре T_1 , выше температуры плавления $T_{пл*}$ этой смеси, тогда мы имеем дело с жидким гомогенным раствором полимера в растворителе (II в Р). При $T_{пл*}$ и ниже ее должна начаться кристаллизация полимера. Однако часто кристаллизация не проходит из-за малых скоростей всех процессов в полимерных системах. Система может оставаться продолжи-

тельное время в метастабильном состоянии пересыщения (переохлаждения) раствора по отношению к кристаллическому равновесию.

Если такую систему охладить от T_1 (точка А на рис.9.7,а) до температуры ниже $T_{пл}^*$ (точка В), например, до температуры T_0 (точка С), то она попадает в область ограниченной совместимости компонентов, характерную для аморфного равновесия, и должна распасться на две фазы состава x' и x'' . Поскольку флуктуационное образование зародышей равновесных жидких фаз, обладающих только близким порядком, более предпочтительно, чем образование зародышей кристаллической фазы с трехмерной упорядоченностью, то в метастабильной по отношению к кристаллическому равновесию системе может первоначально установиться аморфное равновесие, при котором обе образовавшиеся фазы состава x' и x'' при T_0 способны к кристаллизации. Примером такого типа систем является раствор поливинилового спирта в воде.

На рис. 9.7,б приведен другой тип сочетания фазовых равновесий. Здесь кривая ликвидуса $T_{пл}^P A T_K A' T_{пл}^П$ прерывается бинодалью - кривой аморфного равновесия $A T_K A'$. При температуре T_0 и составе x (точка D) система распадается на две жидкие фазы состава x' и x'' . Если увеличить суммарную концентрацию компонента П больше x'' , то снова образуется однофазный гомогенный раствор (точка К), но при достижении концентрации x''' (точка М) начинается кристаллизация компонента П и система становится вновь двухфазной (кристаллы компонента П и насыщенный раствор П в Р). Примером подобной системы является полиэтилен - нитробензол.

9.6. Структура и свойства систем полимер - растворитель

9.6.1. Однофазные системы

Получение однофазной системы полимер - растворитель - первая стадия переработки полимера через раствор. Собственно переработка сводится к необратимой деформации раствора с последующей фиксацией сформованного изделия - волокна, пленки или мембраны. Не вызывает сомнения знание структуры и свойств раствора и в первую очередь их реологического поведения.

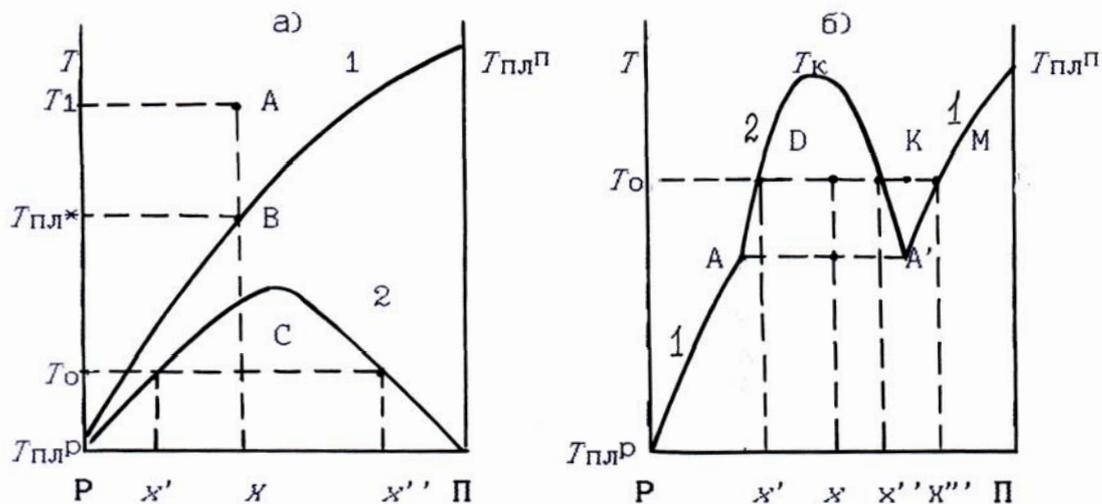


Рис. 9.7. Типовые диаграммы состояния для систем с сочетанием кристаллического и аморфного равновесий (пояснения в тексте)

Хотя растворы и являются системами с молекулярной степенью дисперсности компонентов, это не означает, что в них нет временных флуктуационных образований, типичных вообще для жидкости. Такие образования в растворах конечно есть. Но из-за больших размеров этих образований и высокой вязкости раствора время жизни их может достигать существенных значений. Флуктуационные образования макромолекул в растворах подобны ассоциатам растворенных веществ в растворах низкомолекулярных соединений. Однако, если в растворах низкомолекулярных веществ существование ассоциатов носит чисто статистический характер (они быстро распадаются и вновь образуются), то в растворах высокомолекулярных соединений так не может быть. В таких растворах релаксационное равновесие устанавливается медленно, и при изменении внешних условий мы практически всегда имеем неравновесную систему. Вследствие этого при изменении внешних условий число, состав, взаимное расположение макромолекул в ассоциатах не будет изменяться быстро и существенно. Таким ассоциатам следовало бы, возможно, приписать свойства фазы, а всей системе - свойства термодинамически неустойчивого коллоидного раствора, что, кстати, и делалось на первых порах работы с растворами полимеров. Но так делать нельзя, поскольку фазовое состояние определяется только по отношению к какому-либо внешнему

воздействию, т.е. в связи с каким-либо процессом, в котором участвуют фазы. Главное значение здесь имеет соотношение в скоростях протекания внешнего воздействия и распада (образования) ассоциатов макромолекул. С этой точки зрения растворы полимеров следует считать однофазными гомогенными системами, так как в них скорость образования (распада) ассоциатов меньше скорости внешних воздействий.

Межмолекулярное взаимодействие (ассоциация и сольватация) определяет и реологическое поведение концентрированных растворов, в частности, аномалию вязкости, зависимость вязкости от температуры и давления, от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, от строения макромолекул. Для высоковязких концентрированных растворов полимеров, с которыми чаще всего и приходится иметь дело при переработке, эти зависимости такие же, как и для расплавов полимеров, описанных в главе 8.

Применительно к концентрированным растворам полимеров следует дополнительно выделить еще две особенности реологического поведения: зависимость вязкости от концентрации раствора и изменение вязкости раствора со временем.

Пока теоретически не установлены закономерности о связи концентрации полимерного раствора с его вязкостью, поэтому пользуются обобщениями экспериментальных данных. Обычное изображение зависимости на графике вязкость - концентрация весьма не показательно: кривая круто идет вверх. Аналогичная зависимость наблюдается и в полулогарифмических координатах $\lg \eta = f(C)$, и лишь в двойных логарифмических координатах $\lg(\lg \eta) = f(\lg C)$ график становится более наглядным (рис. 9.8). Оказалось, что в этих координатах удается выделить 3 или даже 4 участка, в которых наблюдается прямолинейность.

Область 1 передает эту прямолинейную зависимость при низких концентрациях: до 5 - 10% для полимеров с гибкими цепями и до 1 - 3% для жесткоцепных полимеров. Область 2 продолжается до концентраций порядка 50 - 70%. Область 3 у большинства полимеров простирается до 100%, а у полимеров с сильными полярными группами сменяется при концентрациях 90 - 95% еще более крутым участком 4. Все это чисто эмпирическая зависимость, она не имеет пока теоретического объяснения, но в практическом отношении велика: позволяет интерполировать значение вязкостей для промежуточных концентраций и оценивать значения вязкости растворов очень высоких концентраций, когда непосредственные измерения затруднены.

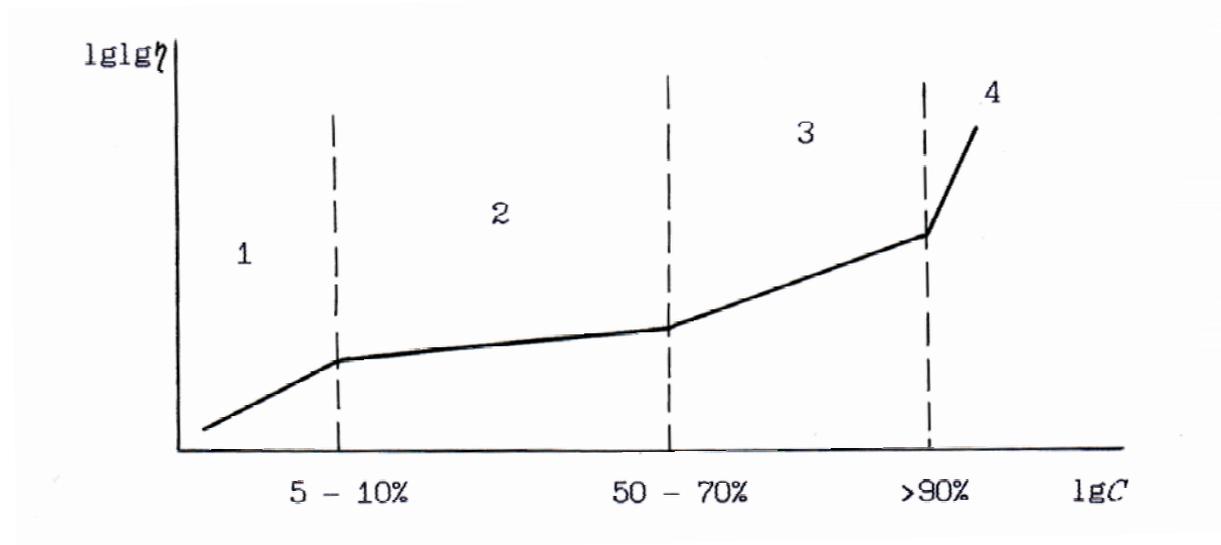


Рис. 9.8. Зависимость вязкости концентрированного раствора полимера от концентрации

Принципиально нет оснований ожидать изменения реологических свойств гомогенных растворов полимеров во времени, поскольку эти системы термодинамически устойчивы. В действительности же такие изменения имеют место. Классическим примером является изменение вязкости раствора ксантогената целлюлозы (вискозы) во времени - созревание формовочного раствора (рис. 9.9). После приготовления раствора вязкость его сначала в течение нескольких часов уменьшается, достигает минимального значения, а потом начинает расти. Уменьшение вязкости связывают с процессами переэтерификации - отщеплением тиокарбонных групп от вторичных ОН-групп целлюлозы и дополнительной этерификацией свободных первичных ОН-групп. Последующее увеличение вязкости обусловлено омылением эфирных групп.

Вообще говоря, причин изменения вязкости концентрированных растворов полимеров во времени несколько:

1. Растворение полимера идет медленно, растянуто во времени, и поэтому после выхода раствора из аппарата для смешения он может оказаться неравновесным и постепенно приходит в состояние равновесия;

2. Растворение часто ведут при повышенных температурах, и при охлаждении он может попасть в область расслоения (несовместимости), и в нем пойдет процесс установления равновесия, чаще всего сопровождающийся повышением вязкости вплоть до застудневания;

3. С течением времени в полимере могут идти процессы окисления, термической, гидролитической или иной деструкции, что обычно снижает вязкость;

4. В различные химические реакции могут вступать функциональные группы мономерных звеньев.

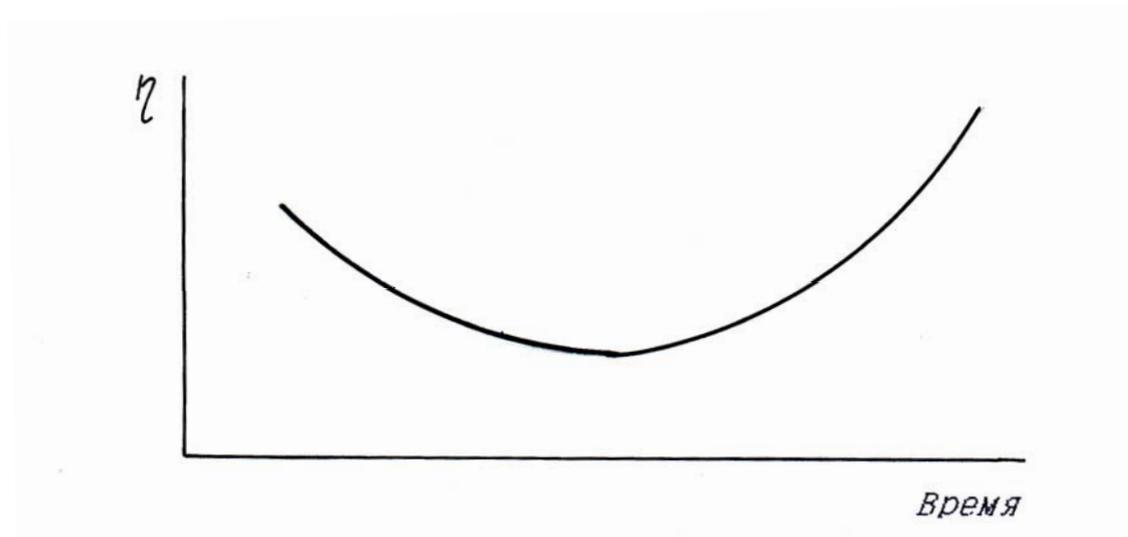


Рис. 9.9. Изменение вязкости свежеприготовленного концентрированного раствора ксантогената целлюлозы (вискозы) во времени - процесс созревания раствора вискозы для волокна

В настоящее время структуру концентрированного раствора полимера можно представить как лабильную пространственную сетку, узлы которой обусловлены силами межмолекулярного взаимодействия или просто взаимными зацеплениями длинных макромолекул и их агрегатов. Механические воздействия на систему приводят к нарушениям такой лабильной сетки, которая вновь восстанавливается после снятия внешнего силового поля.

9.6.2. Двухфазные системы

Изделия из растворов формируются либо путем испарения растворителя до перехода системы в состояние нетекучести, либо путем перевода системы в такое состояние, при котором происходит выделение но-

вой, более концентрированной по полимеру фазы, образующей остов изделия. Второе может достигаться двояко: либо охлаждением гомогенной однофазной системы до перехода ее через спинодаль в двухфазное состояние, либо добавлением к двухкомпонентному раствору осадителя. В обоих случаях мы имеем дело с застудневанием концентрированного раствора, но не для любых систем, а для отвечающих вполне определенным условиям.

В разделе 9.5.2 было показано, что при расслоении системы в зависимости от положения точки, определяющей состав фазы II, относительно кривой состав - температура текучести (стеклования) образуются системы трех типов: с полным жидкостным расслоением, с хлопьевидным отделением фазы II, с застудневанием всего объема (иногда с последующим дополнительным отделением фазы I - синергизмом студня).

Полное жидкостное расслоение идет в системе с низкой концентрацией фазы II (ацетат целлюлозы в хлороформе). Однако разделение и в этом случае идет не всегда до конца по следующим причинам:

1) частицы фазы I могут стабилизироваться поверхностно-активными примесями - продуктами гидролиза, например;

2) поверхностное натяжение на границе двух фаз мало. Так бывает при температурах, близких к ВКТР или НКТР, где составы фаз I и II мало различаются;

3) полимер может иметь очень широкое молекулярно-массовое распределение, часть полимера при расслоении сохраняется в растворе. Получается своеобразная система, в которой в фазе II оказывается небольшая часть полимера.

Вот почему на практике при выделении полимера из раствора равновесие смещают очень резко либо уходя далеко от критической температуры, либо введением осадителя в большом количестве. Форма сосуществования фаз зависит от общей концентрации полимера в растворе, от концентрации фаз I и II и особенно от концентрации фазы II.

Рыхлый хлопьевидный осадок образуется при невысоких общих концентрациях раствора, но очень высокой концентрации фазы II. Это, например, раствор нитрат целлюлозы - ацетон и осадитель вода или раствор полистирол - бензол и осадитель этанол.

Из достаточно концентрированных исходных растворов и при высокой концентрации фазы II практически всегда образуются студни (гели). Многие студни благодаря возникающим при образовании фазы II напряжениям частично разрушаются, и хотя дело не доходит до полного гидродинамического разделения с выделением фаз, тем не менее созда-

ются условия для слияния частиц фазы I и образования пор между участками фазы II. Часть этих пор выходит на поверхность, и фаза I начинает отделяться от фазы II и выходить наружу. Это и есть явление синерезиса: выделение фазы I при сохранении геометрической формы исходной системы, но меньшего объема. На этом принципе основан "мокрый" способ формования мембран, получение пенополивинилформала и некоторых других пеноматериалов и другие технологические приемы переработки растворов полимеров.

Двухфазное строение студней (гелей) с остовом, состоящим из равновесного раствора полимера (фаза II) с включением частичек фазы I, в настоящее время можно считать общепризнанным. Но здесь мы имеем дело лишь с одним из типов студней (гелей). Сведения о других типах студней можно найти в рекомендуемой литературе.

9.7. Термодинамика растворов полимеров

В бинарных системах концентрацию растворенного вещества (его обозначают индексом 2 в отличие от растворителя, у которого индекс 1) выражают в истинных мольных (x), кажущихся мольных - в расчете на мономерное звено (x^*), весовых (w) или объемных (φ) долях:

$$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = (m_2 / M_2) / [(n_1 / M_1) + (n_2 / M_2)]; \quad (9.8)$$

$$x_2^* = (m_2 / M_2^*) / [(n_1 / M_1) + (n_2 / M_2^*)]; \quad (9.9)$$

$$w_i = m_i / (m_1 + m_2); \quad (9.10)$$

$$\varphi_2 = v_2 / (v_1 + v_2) = v_2 / v_{p-ра}, \quad (9.11)$$

где n_i - число молей компонентов 1 и 2; m_i и M_i - масса (вес) и молекулярная масса компонентов; v_i - парциальные мольные объемы компонентов; $v_{p-ра}$ - объем раствора; M_2^* - молекулярная масса мономерного звена полимера.

Растворение всегда сопровождается уменьшением свободной энергии смешения ($\Delta G_{см}$) и всегда для самопроизвольного растворения $\Delta G_{см} < 0$.

$$\Delta G_{см} = (G_{p-ра} - \sum_i n_i \cdot G_{i0}) < 0. \quad (9.12)$$

Оценка величины $\Delta G_{\text{см}}$ сложна, удобнее пользоваться первой производной свободной энергии по концентрации - парциальной свободной энергией растворения, или химическим потенциалом процесса растворения $\Delta\mu_{\text{см}}$:

$$\Delta\mu_{\text{см}1} = \Delta G_{\text{см}1} = (d\Delta G_{\text{см}}/dn_1)_{P,T,n_2}, \quad (9.13)$$

$$\Delta\mu_{\text{см}2} = \Delta G_{\text{см}2} = (d\Delta G_{\text{см}}/dn_2)_{P,T,n_1}. \quad (9.14)$$

Количественные значения химического потенциала растворителя рассчитываются из экспериментальных данных по понижению давления пара над растворами полимеров по закону Рауля, по осмотическому давлению растворов полимеров по закону Вант-Гоффа или по давлению набухания. Эти методы подробно описаны в рекомендованной литературе. В частности, по закону Вант-Гоффа осмотическое давление π раствора полимера зависит от концентрации по соотношению:

$$\pi / C = RT(A_1 + A_2 \cdot C), \quad (9.15)$$

где A_1 - первый вириальный коэффициент, равный обратной величине молекулярной массы полимера; A_2 - второй вириальный коэффициент, он является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру. Для идеального θ -растворителя $A_2 = 0$, в хороших растворителях $A_2 > 0$, в плохих - $A_2 < 0$. По осмотическому давлению химический потенциал вычисляется по формуле:

$$\Delta\mu_1 = - (V_1 \cdot \pi = - \pi V_{10} (1 + \beta_T \cdot \pi/2)), \quad (9.16)$$

где V_1 - парциальный мольный объем растворителя при любом давлении, V_{10} - то же при атмосферном давлении, а β_T - коэффициент изотермической сжимаемости чистого растворителя, не зависящий от давления.

Значение химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ рассчитывается по уравнению Гиббса - Дюгема:

$$x_1(d\Delta\mu_1/dx_1) = - x_2(d\Delta\mu_2/dx_2). \quad (9.17)$$

Уравнение (9.17) интегрируется численными методами или графически, при этом переходят от мольных долей к кажущимся мольным долям или к весовым долям, используя соотношения (9.9) или (9.10).

По значениям химических потенциалов компонентов вычисляют изменение свободной энергии растворения:

$$\Delta G_{\text{см}}(\text{уд}) = \Delta g_{\text{см}} = w_1 \Delta \mu_1(\text{уд}) + w_2 \Delta \mu_2(\text{уд}) . \quad (9.18)$$

В этом соотношении индекс "уд" означает, что используются удельные значения термодинамических параметров, отнесенные к единице веса (массы) компонента.

Как известно,

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}} , \quad (9.19)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ - энтальпия (теплота) и энтропия смешения.

$$\Delta H_{\text{см}} = H_{\text{р-ра}} - \sum_i n_i H_i ; \quad (9.20)$$

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{р-ра}} - \sum_i n_i S_i . \quad (9.21)$$

Поведение каждого компонента в растворе характеризуется парциальными величинами: парциальной мольной энтальпией, или дифференциальной теплотой растворения

$$\Delta H_i = (d\Delta H_{\text{см}}/dn_i)_{P,T,n_j} , \quad (9.22)$$

и дифференциальной энтропией растворения

$$\Delta S_i = (d\Delta S_{\text{см}}/dn_i)_{P,T,n_j} . \quad (9.23)$$

Интегральные и дифференциальные теплоты растворения определяются непосредственно в калориметре, энтропия растворения рассчитывается по значениям химического потенциала и теплоте растворения:

$$\Delta S_{\text{см}} = (\Delta H_{\text{см}} - \Delta G_{\text{см}}) / T; \quad \Delta S_i = (\Delta H_i - \Delta \mu_i) / T . \quad (9.24)$$

Известно, что

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + P \Delta V_{\text{см}} , \quad (9.25)$$

где $\Delta U_{\text{см}}$ и $\Delta V_{\text{см}}$ - изменения внутренней энергии и объема при растворении. На практике удобно работать, когда $V = \text{const}$, а $P \neq \text{const}$, тогда

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + T \cdot \gamma \cdot \Delta V_{\text{см}} , \quad (9.26)$$

где $\gamma = (dP/dT)_V$ - коэффициент давления; $\gamma = \alpha_T / \beta_T$; α_T - коэффициент адиабатического расширения, β_T - коэффициент изотермической сжимаемости вещества или раствора.

Внутренняя энергия U включает кинетическую и потенциальную энергии системы. Кинетическая энергия определяется движением частиц, слагающих систему, потенциальная - энергией взаимодействия частиц в этой системе: молекул, атомов, ядер и электронов. Ясно, что при растворении изменяется лишь энергия взаимодействия молекул, и происходит это за счет изменения контактов полимер - полимер (в принятых индексах 2 - 2), растворитель - растворитель (1 - 1) и растворитель - полимер (1 - 2):

$$-\Delta U_{\text{см}} = \text{const} \cdot (-E_{1-1} - E_{2-2} + 2 E_{1-2}). \quad (9.27)$$

По этой причине изменение внутренней энергии может быть больше нуля, меньше нуля или равняться нулю.

Экспериментальное определение $\Delta U_{\text{см}}$ чрезвычайно сложно, поэтому его рассчитывают по уравнению (9.26), а значение $\gamma_{\text{р-ра}}$ вычисляют по соотношению аддитивности:

$$\gamma_{\text{р-ра}} = \gamma_1 \cdot \phi_1 + \gamma_2 \cdot \phi_2 . \quad (9.28)$$

Даже в случае $\Delta U_{\text{см}} = 0$ $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$, так как в уравнениях (9.25) и (9.26) $\Delta V_{\text{см}}$ вряд ли равно нулю. Вообще говоря,

$$\Delta V_{\text{см}} = V_{\text{р-ра}} - \sum_i n_i V_i^0 . \quad (9.29)$$

Объем раствора практически никогда не равен аддитивному объему

$$\Delta V_{\text{р-ра}} \neq V_{\text{адд}} = w_1 V_{1\text{уд}} + w_2 V_{2\text{уд}} . \quad (9.30)$$

Изменение объема при смешении связано с изменением свободных объемов компонентов и обусловлено тремя причинами:

- 1) различием в размерах смешиваемых молекул;
- 2) различием в форме молекул компонентов;

3) различием в энергии когезии компонентов.

Первые два фактора называются геометрическими, третий связан с энергетикой взаимодействия компонентов. Поэтому

$$\Delta V_{\text{см}} = \Delta V_{\text{см}}(\text{геом}) + \Delta V_{\text{см}}(\text{взаим}). \quad (9.31)$$

Свободный объем полимера меньше свободного объема низкомолекулярного растворителя. Попадая в общий раствор, полимер стремится расширяться, а растворитель - сжаться. Суммарный результат зависит от того, насколько сбалансированы эти эффекты. При растворении полимеров обычно превалирует эффект сжатия, и всегда $\Delta V_{\text{см}}(\text{геом}) < 0$. Таким образом, суммарное изменение объема $\Delta V_{\text{см}}$ при растворении во многом будет определяться $\Delta V_{\text{см}}(\text{взаим})$, поэтому оно может быть и больше нуля, и меньше нуля. Равенство нулю изменения объема при растворении полимера - редкое исключение. Вот почему объем раствора не является аддитивной величиной объемов компонентов (см. соотношение 9.30), а теплота смешения $\Delta H_{\text{см}}$ всегда отлична от нуля.

Еще один фактор, влияющий на изменение свободной энергии при растворении, - энтропия растворения. Она отражает геометрию системы, взаимное расположение молекул. При смешении компонентов расположение молекул меняется, это приводит к изменению энтропии, т.е. при смешении (растворении) $\Delta S_{\text{см}} \neq 0$.

Энтропия системы может быть рассчитана по соотношениям (9.21 или 9.23, или 9.24). В общем случае

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{комб}} + \Delta S_{\text{некомб}}, \quad (9.32)$$

где $\Delta S_{\text{комб}}$ и $\Delta S_{\text{некомб}}$ - комбинаториальная и некомбинаториальная энтропии смешения соответственно.

Комбинаториальная энтропия смешения связана только с перестановками молекул. Она всегда положительна, так как в растворе число способов расположения молекул больше, чем в чистых компонентах, поскольку добавляются перестановки из разнородных молекул.

Некомбинаториальная энтропия вводится потому, что в реальных растворах беспорядочное расположение молекул невозможно. В результате взаимодействия между молекулами всегда имеются какие-то преимущественные расположения, и раствор оказывается либо более упорядоченным, чем сами компоненты, либо при растворении наблюдается разупорядоче-

ние в расположении молекул. Поэтому $\Delta S_{\text{некомб}}$ может иметь разный знак. Соответственно этому и $\Delta S_{\text{см}}$ может оказаться больше нуля, меньше нуля или даже иногда равняться нулю.

Таким образом, мы рассмотрели все составляющие термодинамического сродства полимера и растворителя, критерием которого является изменение свободной энергии $\Delta G_{\text{см}}$. Термодинамическое сродство компонентов раствора тесно связано с термодинамической устойчивостью образованной системы. Вообще говоря, для любой сложной системы различают термическую устойчивость, механическую устойчивость и устойчивость по отношению к диффузии.

Термическая устойчивость характеризует устойчивость к тепловым воздействиям, и термическое равновесие определяется равенством температур во всех участках системы. Механическая устойчивость характеризует устойчивость к механическим возмущениям, и механическое равновесие определяется равенством давления во всех участках системы. Устойчивость по отношению к диффузии характеризуется однородностью по составу, это основной вид устойчивости бинарных систем. Математическим критерием этого вида устойчивости являются неравенства:

$$d\mu_1/dx_1 > 0; \quad d\mu_2/dx_2 < 0; \quad d^2G/dx_2^2 > 0. \quad (9.33)$$

Когда $\mu_1 = \mu_{10}$, диффузии нет. Диффузия имеет место, когда $\mu_1 < \mu_{10}$. Неравенство $d^2G/dx_2^2 > 0$ имеет простой геометрический смысл. Как известно, для самопроизвольного образования раствора $\Delta G_{\text{см}} < 0$, и в этом случае вторая производная больше нуля и обращена выпуклостью вниз (см. рис. 9.6 и раздел 9.5.3). Для несовместимых систем $\Delta G_{\text{см}} > 0$, вторая производная меньше нуля и обращена выпуклостью вверх. Если же на кривой $\Delta G = f(x)$ имеются одновременно участки с выпуклостью вверх и выпуклостью вниз, то в некоторой области концентраций системы имеются участки полной совместимости (система гомогенна и однофазна) и неполной совместимости (система гетерогенна и двухфазна).

Это хорошо видно на рис. 9.6 (стр. 196) по ходу кривой $\Delta G = f(x)$. Здесь есть кривая выпуклостью вниз (совместимость) и выпуклостью вверх (несовместимость), а в точках М и N наблюдается перегиб кривых. В точках перегиба $d^2(\Delta G_{\text{см}})/dx_2^2 = 0$, вне их - не равна нулю.

Геометрическое место точек А и В на температурной кривой - бинадаль, геометрическое место точек М и N - спинодаль. Между бинадалью и спинопалью находится область метастабильного равновесия

системы. В этом состоянии система термодинамически неустойчива, но она не распадается на фазы из кинетических соображений.

Выход за границы этой области по составу или температуре через спинодали приводит к быстрому расслаиванию системы. Уравнение спинодали:

$$d^2(\Delta G_{cm})/dx_2^2 = 0 \quad \text{или} \quad d\Delta\mu/dx^2 = 0. \quad (9.34)$$

Уравнение бинодали:

$$\Delta\mu_1(I) = \Delta\mu_1(II); \quad \Delta\mu_2(I) = \Delta\mu_2(II); \quad (9.35)$$

Термодинамическое сродство растворителя к полимеру изменяется с температурой, и это предопределяет тип критической температуры растворения. Если с ростом температуры растворитель становится лучше, то следует ожидать ВКТР, и наоборот. Возможны оба варианта, но в разных участках температуры.

Термодинамическим критерием критических температур растворения могут быть избыточные термодинамические функции: избыточная свободная энергия ΔG^E и избыточная энтропия ΔS^E . Действительно, ухудшение взаимной растворимости означает возрастание отклонений от идеальности, т.е. рост избыточных функций, а $(d\Delta G^E/dT)_p > 0$ при нагревании и $(d\Delta G^E/dT)_p < 0$ при охлаждении.

Так как $(d\Delta G^E/dT)_p = -\Delta S^E$, а $[d(\Delta G^E/T)/dT]_p = \Delta H^E/T^2$, то критерием ВКТР являются одновременно $\Delta S^E > 0$ и $\Delta H^E > 0$; критерием НКТР - $\Delta S^E < 0$ и $\Delta H^E < 0$. Следовательно, по знаку избыточных значений энтальпии и энтропии можно предсказать тип критических температур растворения. Если же на зависимости этих функций от температуры будет смена знака, то у системы будет и ВКТР, и НКТР.

Еще одним хорошим критерием сродства полимера и растворителя является второй вириальный коэффициент A_2 (см. уравнение 9.15). Если с ростом температуры второй вириальный коэффициент растет, то система имеет ВКТР, если уменьшается, то у системы будет НКТР. Если же A_2 при увеличении температуры сначала уменьшается, а затем начинает расти, то в такой системе есть и ВКТР, и НКТР, но ВКТР > НКТР - имеет место фазовая диаграмма, показанная на рис. 9.3,в. Когда же A_2 сначала растет, а затем уменьшается, то у такой системы будет НКТР > ВКТР - фазовая диаграмма будет такой, какая дана на рис. 9.4,а.

9.8. Теории растворов полимеров

9.8.1. Ранние теории растворов

Идеальный раствор рассматривают как смесь компонентов, молекулы которых одинаково взаимодействуют между собой, а свойства раствора аддитивно складываются из свойств компонентов. Для них теплота смешения и изменение объема при смешении равны нулю, а энтропия смешения и химический потенциал равны идеальным:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}} &= 0; \quad \Delta V_{\text{см}} = 0; \\ \Delta S_{\text{см}}(\text{идеал}) &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2); \\ \Delta \mu_1 &= -RT \ln x_1; \quad \Delta \mu_2 = -RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (9.36)$$

Все избыточные термодинамические функции для идеального раствора равны нулю.

Модель идеального раствора не отвечает реальным растворам. Первая попытка описать свойства реальных растворов принадлежит Гильдебрандту. Он положил $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и назвал такой раствор регулярным. Распределение молекул компонентов в регулярном растворе совершенно беспорядочное, следовательно, $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{см}}(\text{идеал})$, а $\Delta V_{\text{см}} = 0$.

Гильдебрандт и Скотчард вывели уравнение для изменения внутренней энергии растворителя при образовании раствора через значения параметров δ растворителя и полимера (см. раздел 9.4.1 и формулу 9.5):

$$\Delta U_1 = V_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (9.37)$$

а так как $\Delta H_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + P \Delta V_{\text{см}}$, а $\Delta V_{\text{см}} = 0$, то по теории регулярных растворов:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= V_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2; \\ \Delta H_2 &= V_2 \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2; \\ \Delta \mu_1 &= RT \ln x_1 - V_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \end{aligned} \quad (9.38)$$

Теория регулярных растворов имеет ограниченное применение. Она справедлива для неполярных и слабополярных молекул со сферической симметрией молекул, смешивающихся с очень малым изменением объема. В основе теории лежит неправильное допущение о беспорядочном расположении молекул в растворе при $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$, что в принципе невоз-

можно, так как неравенство нулю теплового эффекта связано с группировками молекул в растворе, а это уже исключает хаотическое распределение молекул.

Учет неравномерности распределения молекул компонентов в растворе лег в основу теорий решеточных моделей растворов, популярных в 30-е годы. Одной из них явилась теория строго регулярных растворов Гуггенгейма, в основе которой лежало представление о полном порядке в расположении молекул компонентов в растворе. Важнейшим параметром, характеризующим раствор, является энергия взаимообмена Δw_{12} , равная изменению внутренней энергии при смешении $\Delta U_{см}$ и определяемая соотношением (9.27).

Если $\Delta w_{12} = 0$, то образование раствора не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H_{см} = 0$). Если же $\Delta w_{12} \neq 0$ то и $\Delta S_{см} \neq \Delta S_{см}^{идеал}$, и

$$\Delta G_{см} = N_{ав} x_2 (1 - x_2) \Delta w_{12} . \quad (9.39)$$

Теория строго регулярных растворов была применена к растворам полимеров в 1941 г. независимо друг от друга П.Флори и М.Хаггинсом сначала для смешения с нулевым тепловым эффектом, затем была распространена и на другие системы. Она получила название теории Флори - Хаггинса. На ее основе впоследствии были развиты другие статистические теории растворов полимеров.

Конечной целью всех теорий растворов полимеров является расчет изменения химических потенциалов при смешении компонентов и на этой основе вычисление количественных параметров взаимодействия полимер - жидкость и расчет фазовых диаграмм таких систем.

9.8.2. Теория Флори - Хаггинса

Среди различных статистических теорий растворов наиболее популярной явилась теория Флори - Хаггинса, впервые количественно объяснившая неидеальность поведения реальных растворов и ставшая впоследствии классической.

Теория Флори - Хаггинса основана на решеточной теории жидкости. Согласно этой модели жидкость может быть представлена квазикристаллической решеткой, в каждой ячейке которой может поместиться либо молекула растворителя, либо равный ей по размерам участок макромолекулы. Было рассчитано число возможных способов размещения молекул полимера и молекул растворителя, а по нему - комби

наториальная энтропия смешения, а затем и другие термодинамические функции для процесса смешения.

В частности, для полимеров большой молекулярной массы изменение свободной энергии смешения определяется соотношением:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT (\varphi_1 \cdot \ln \varphi_1 + \varphi_2 \cdot \ln \varphi_2 \cdot V_1 / V_2 + \chi_1 \varphi_1 \varphi_2), \quad (9.40)$$

а после дифференцирования

$$\Delta \mu_1 = RT [\ln (1 - \varphi_2) + \varphi_2 \cdot (1 - V_1 / V_2) + \chi_1 \varphi_2^2], \quad (9.41)$$

где φ_2 - объемная доля полимера в растворе, а χ_1 - безразмерный параметр, введенный Флори для объяснения неидеальности раствора и связанный с параметром растворимости Гильдебрандта δ соотношением:

$$\chi_1 = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT . \quad (9.42)$$

Безразмерный параметр χ_1 принято называть параметром Флори - Хаггинса. Он обычно рассматривается как параметр взаимодействия полимера с растворителем, характеризует избыточную свободную энергию взаимодействия молекул полимера и растворителя, приходящуюся на 1 молекулу растворителя в растворе, является мерой термодинамического сродства компонентов в растворе, мерой качества растворителя. Введение параметра χ_1 - одно из несомненных достоинств теории Флори - Хаггинса.

Теория не позволяет теоретически рассчитать параметр Флори - Хаггинса и его определяют экспериментально. Параметр χ_1 рассчитывают из экспериментальных данных по понижению давления пара над растворами полимеров либо по осмотическому давлению растворов полимеров. В последнем случае параметр Флори - Хаггинса оказывается тесно связанным с вторым вириальным коэффициентом A_2 для растворов полимеров. Известны и другие методы нахождения параметра χ_1 . Методы определения параметра Флори - Хаггинса подробно изложены в рекомендуемой литературе.

В табл. 9.2 приведены значения параметра Флори - Хаггинса для некоторых систем полимер - растворитель. Приведены данные, наиболее часто встречающиеся в научной литературе и, по-видимому, не вызывающие сомнения.

Параметр Флори - Хаггинса, определенный по экспериментальным данным о давлении пара над растворами и по осмотическому давлению, оказывается заметно выше, чем рассчитанное его значение по уравнению (9.42). Это различие обусловлено тем, что выражение (9.42) не учитывает вклада во взаимодействие компонентов некомбинаториальной составляющей энтропии смешения. Было показано, что параметр взаимодействия χ_1 должен содержать энтальпийную χ_{1H} и энтропийную χ_{1S} составляющие:

$$\chi_1 = \chi_{1H} + \chi_{1S} , \quad (9.43)$$

где $\chi_{1H} = \Delta H_1 / RT \varphi_2^2$, а $\chi_{1S} = \Delta S_1(\text{некомб}) / R \varphi_2^2$.

Отношение $\Delta H_1 / \Delta S_1$ определяет, согласно Флори, некоторую псевдоидеальную температуру θ - так называемую θ -температуру Флори, при которой изменение энергии межмолекулярного взаимодействия при образовании раствора в точности компенсируется возрастанием при этом энтропии. При θ -температуре второй вириальный коэффициент раствора полимера и эффективный исключенный объем макромолекулы (см. главу 1) обращаются в нуль, раствор становится идеальным.

Параметр взаимодействия Флори - Хаггинса не должен зависеть от концентрации полимера, и это действительно соблюдается для некоторых систем неполярный полимер - неполярный растворитель. Однако по мере разницы в полярности смешиваемых компонентов наблюдается все большее отклонение экспериментальных значений χ_1 от расчетных, особенно в области больших концентраций. В большинстве случаев χ_1 растет при увеличении концентрации раствора. Например, полиизобутилен с молекулярной массой 1,44 миллиона в *n*-пентане при 25 °С имеет $\chi_1 = 0,550$ при $\varphi_2 = 0,297$; $\chi_1 = 0,575$ при $\varphi_2 = 0,380$; тогда как при $\varphi_2 = 0,612$ $\chi_1 = 0,627$, что уже выше примерно на 15%.

С ростом молекулярной массы полимера также наблюдается рост параметра Флори - Хаггинса в соответствии с влиянием длины цепей на термодинамические параметры растворения. Полистирол при 20 °С в бензоле имеет $\chi_1 = 0,434$ для молекулярной массы 24 тысячи, 0,468 для $M = 507$ тысяч и 0,478 для $M = 1,78$ миллиона.

Теория Флори - Хаггинса объяснила фазовое расслоение в системе полимер - растворитель и позволила рассчитать значение состава в критической точке расслаивающегося раствора. Так как в критической точке должны соблюдаться условия, определяемые соотношениями:

$$d\Delta\mu_1/dx_2 = 0; \quad d^2\Delta\mu_1/dx_2^2 = 0 , \quad (9.44)$$

Таблица 9.2 . Значения параметра Флори - Хаггинса χ_1 для различных систем полимер – растворитель

Полимер	χ_1 для растворителей					
	Бензол	Толуол	Циклогексан	Диоксан	Ацетон	Хлорбензол
Полиэтилен	0,360	0,280	-0,02	-0,05	-	-
Полиизобутилен	0,741	0,488	0,390	-	-	-
Полистирол	0,440	0,456	0,523	0,715	0,720	0,454
Полиметилметакрилат	0,437	0,452	-	0,424	0,478	-
Поливинилацетат	0,390	-	-	0,407	0,416	-
Поливинилхлорид	0,770	-	-	0,457	0,615	0,506
Полидиметилсилоксан	0,481	0,455	0,429	-	-	0,477
Натуральный Каучук	0,421	0,393	0,394	0,600	1,360	0,440
Сополимер стирола и изобутилена (88:12)	0,418	-	0,482	-	-	-

Примечание: приведены усредненные результаты, полученные при 20 - 25 °С для растворов разных концентраций полимеров разной молекулярной массы

то дифференцируя выражение (9.41) для химического потенциала, найдем значение ϕ_2 и ϕ_1 в критической точке:

$$\phi_2(\text{критич}) = 1 / [1 + (V_2/V_1)^{0,5}] \quad (9.45)$$

$$\phi_1(\text{критич}) = 0,5 + V_2/2V_1 + 1 / (V_2/V_1)^{0,5} . \quad (9.46)$$

Из уравнения (9.45) следует, что при очень больших молекулярных массах, когда V_2 стремится к нулю, $\phi_2(\text{критич})$ тоже стремится к нулю. И действительно, для большинства систем полимер - растворитель критическая концентрация при расслаивании на 2 фазы мала, и кривая фазового равновесия сильно смещена в область больших разбавлений.

Значение ϕ_1 в критической точке близко к 0,5. Была установлена связь $\phi_1(\text{критич})$ с $T_{\text{критич}}$ - верхней критической температурой расслоения и θ -температурой Флори:

$$\varphi_1(\text{критич}) = 0,5 - \varphi_1(1 - \theta / T_{\text{критич}}), \quad (9.47)$$

где φ_1 - величина, пропорциональная энтальпийной составляющей параметра Флори - Хаггинса (см. соотношение 9.43). После комбинации уравнений (9.47) и (9.46) и замены парциального мольного объема на молекулярную массу получим

$$1/T_{\text{критич}} = 1/\theta + \text{const} \cdot (1/M^{0,5}). \quad (9.48)$$

Если молекулярная масса очень велика, то $1/M^{0,5}$ близка к нулю, и $T_{\text{критич}} = \theta$. Следовательно, θ -температура - это критическая температура растворения полимера очень большой молекулярной массы. Отсюда открывается один из путей определения θ -температуры: надо определить ВКТР для фракций полимера различной молекулярной массы в одном и том же растворителе и, экстраполируя зависимость $1/T_{\text{критич}} = f(1/M^{0,5})$ к значению $1/M^{0,5} = 0$, найти θ -температуру Флори (рис. 9.10).

Кстати, θ_1 - температуру Флори и θ_2 - температуру Роулинса можно определять и по зависимости второго вириального коэффициента A_2 растворов полимеров от температуры, также экстраполируя получаемую прямолинейную зависимость к $A_2 = 0$.

Из рис. 9.10 видно, что если система полимер - растворитель имеет две критические температуры расслоения, как, например, система полистирол - циклогексан, то у нее будет и две θ -температуры: θ_1 - температура Флори и θ_2 - температура Роулинса.

В таблице 9.3 приведены значения θ -температур некоторых систем полимер - растворитель.

Растворители, в которых при θ -температуре достигаются θ -условия, называют θ -растворителями. В θ -условиях раствор полимера является идеальным, и макромолекулы полимера принимают конформации, не возмущенные взаимодействием с молекулами растворителя, а определяемые только гибкостью цепей.

В зависимости от термодинамического качества растворителя макромолекулы гибкоцепных полимеров в разбавленных растворах будут иметь различные формы (рис. 9.11): развернутого рыхлого клубка - в хороших растворителях, более свернутого "гауссового" клубка - в θ -растворителях, такого, как будто взаимодействие с растворителем отсутствует и макромолекула находится в газовой фазе. В термодинамически плохом растворителе макромолекула будет свертываться в плотную компактную

глобулу, и уже при малых концентрациях происходит агрегация глобул и выпадение полимера в осадок.

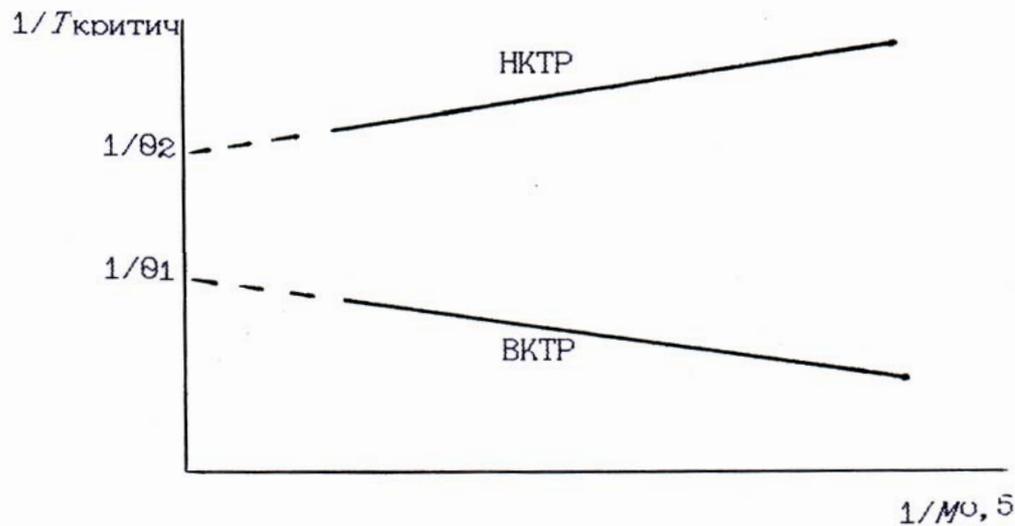


Рис.9.10. Определение θ -температуры Флори (θ_1) и θ -температуры Роулинса (θ_2)

Для характеристики разбухания или сжатия клубка макромолекулы в растворе используют различные параметры, подробно рассмотренные в гл. 1: коэффициенты объемного или линейного набухания, эффективный исключенный объем, величина сегмента Куна и др. Теория Флори - Хаггинса хорошо подтверждается экспериментально для неполярных полимеров. Для них χ_1 практически не зависит от концентрации раствора, температуры и молекулярной массы, а вычисленные из экспериментальных данных энтропии смешения вполне удовлетворительно совпадают с теоретически рассчитанными. Эта теория сыграла огромную роль в понимании природы растворов вообще, позволила предсказать многие ранее неизвестные свойства растворов.

Таблица 9.3. θ -температуры и θ -растворители
для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	θ , °C	
Полипропилен	Дифениловый эфир	153,3	
	Дифениловый эфир	146,2	
Полиизобутилен	Бензол	24,0	
1,4- <i>цис</i> -полибутадиен	Циклогексан	34,0 и 210,0	
	Толуол-метанол (75,2:24,8 %об.)	34	
	Бутанол-изопропанол (85,7:14,3 %об.)	23	
	Бутанон	25	
Полиметилметакрилат:	- атактический	Ацетонитрил	27,6
		Изопропиловый спирт	25,0
		3-Гептанон	33,7
	- изотактический	<i>n</i> -Кумол	159,7
		3-Гептанон	30,3
	- синдиотактический	<i>n</i> -Кумол	152,1
Поливинилацетат	<i>n</i> -Кумол	85,2	
Поливинилхлорид	3-Гептанол	29	
	Диметилформамид	36,5	
Полиэтиленоксид	Тетрагидрофуран-вода (89.4:10.6 % об.)	31,5	
	0.45 M раствор в воде	35	
Полидиметилсилоксан	Бромциклогексан	28	
	Тетралин	48	

Выявились и недостатки этой теории, а именно: теория предсказывает существование у систем только ВКТР, хотя есть много систем и с НКТР, и с обеими критическими температурами; даже для неполярных систем теория предсказывает только положительную энтальпию растворения, в то же время есть много систем и с отрицательными энтальпиями растворения; считается, что $\chi_1 = \text{const}$ и не зависит от концентрации полимера, тогда как эта зависимость имеется и тем сильнее, чем полярнее система.

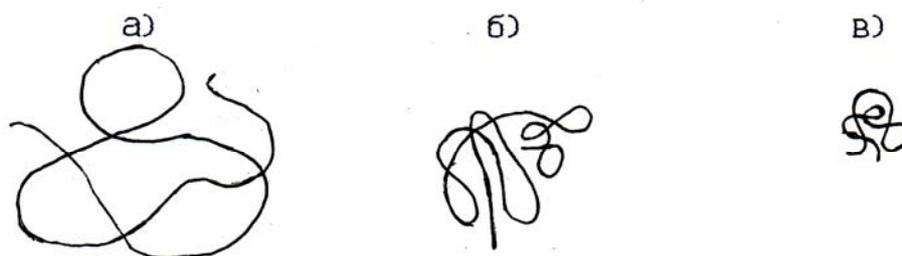


Рис. 9.11. Схематическое изображение гибкой макромолекулы в хорошем (а), плохом (в) и θ -растворителе (б)

Эти недостатки признавались и указывались самими авторами теории. Успехам в более полном и правильном описании термодинамических свойств растворов полимеров современная наука обязана новым статистическим теориям растворов полимеров, в основу которых положен принцип соответственных состояний, впервые предложенный для реальных газов, затем в 1953 г. распространенный И.Пригожиным на полимерные системы через использование свободных объемов.

9.8.3. Принцип соответственных состояний. Теория Пригожина - Паттерсона

Сущность принципа соответственных состояний состоит в том, что свойства системы выражают в приведенных величинах, а зависимость между приведенными величинами выражается единой формулой для всего ряда рассматриваемых веществ. Приведенные величины - это безразмерные величины, получающиеся делением параметра, оценивающего какое-либо свойство, на нормирующий параметр этого свойства, или параметр приведения.

Принципиальным является выбор параметров приведения свойств, который в разных теориях осуществляется по-разному.

Для реальных газов параметрами приведения служат критические объем V^* , давление P^* и температура T^* . Закон Ван-дер-Ваальса для приведенного объема $\omega = V / V^*$, приведенного давления $\pi = P / P^*$ и приведенной температуры $\tau = T / T^*$ записывается в виде:

$$(P - \pi)(V + \omega) = R (T + \tau) \quad (9.49)$$

и удовлетворительно выполняется для всех газов в реальных условиях.

Питцер и Гугенгейм в 1939 - 1945 гг. показали применимость закона соответственных состояний к жидкостям со сферическими молекулами. В 1953 г. И. Пригожин применил закон соответственных состояний к жидкостям с цепными молекулами, а Симха и Хаваки в 1962 - 1964 гг. распространили его и на стеклообразные полимеры. Примерно в эти же годы Паттерсон применил идеи Пригожина к растворам полимеров. Так в конце 60-х гг. сформировалась теория растворов полимеров, известная как теория Паттерсона - Пригожина.

В этой теории цепная молекула рассматривается как последовательность (ансамбль) квазисферических жестких сегментов. Жидкость с цепными молекулами отличается от жидкости, состоящей из таких же сегментов, не связанных в длинные цепи. Наличие связей между сегментами изменяет свойства жидкости. Поверхность сегмента только частично свободна для межмолекулярных взаимодействий с другими молекулами, остальная часть сегмента блокирована соседними сегментами той же молекулы. Принимают, что у обычной сферической молекулы три степени свободы, у связанного сегмента число степеней свободы меньше.

Применив популярное в то время выражение для энергии межмолекулярного взаимодействия по Ленарду - Джонсу, в теории Паттерсона - Пригожина были рассчитаны, используя приведенные параметры свойств раствора и чистых компонентов, изменение объема $\Delta V_{\text{см}}$ и изменение внутренней энергии $\Delta U_{\text{см}}$ при растворении полимера. Показано, что даже в случае системы неполярный полимер - гидрированный мономер $\Delta V_{\text{см}}$ и $\Delta U_{\text{см}}$ отличны от нуля, и причиной этого является разница в размерах молекул компонентов и разница в свободных объемах компонентов, проявляющаяся в термических коэффициентах расширения.

Поскольку и изменение объема, и изменение внутренней энергии отрицательны, это обуславливает отрицательный вклад в энтропию растворения. В то же время в энтропии растворения из-за $\Delta U_{\text{см}} < 0$ некомбинаториальная составляющая положительна, это является причиной распада гомогенного раствора на две фазы при высоких температурах.

Паттерсон, развивая идеи Пригожина, показал зависимость параметра взаимодействия χ_1 от температуры, причем в соответствии с экспериментальными данными этот параметр с ростом температуры должен сначала увеличиваться, а затем уменьшаться.

Теория Паттерсона - Пригожина предсказала существование у растворов полимеров ВКТР и НКТР, наличие двух θ -температур: θ_1 - температуры Флори и θ_2 - температуры Роулинса, и все это было подтвер-

ждено экспериментально. Теория объяснила также уменьшение объема при растворении полимеров и выделение тепла при этом.

Колоссальная трудность расчетов по Пригожину - Паттерсону состоит в выборе параметров приведения, особенно числа сегментов и числа степеней свободы сегментов в растворе. Однако идеи Пригожина оказались исключительно плодотворными. Теория растворов полимеров с конца 60-х гг. и вплоть до настоящего времени активно развивается. Популярными являются подходы к описанию растворов в теории Саншеза и Лакомба, теория блобов, принцип Скейлинга, новые работы Флори с сотрудниками и многие другие. Из всех этих подходов к описанию систем полимер - растворитель наиболее законченной в количественном отношении и обоснованной, а потому и широко применяемой является Новая теория Флори.

9.8.4. Новая теория Флори

В Новой теории Флори использовал ту же ячеечную модель раствора, что и Пригожин, но для энергии взаимодействия сегментов цепи с другими молекулами взял не потенциал Ленарда - Джонса, а энергию Гиршфельдера - Эйринга для ван-дер-ваальсовой жидкости, выраженную через приведенные параметры свойств, и получил уравнение состояния жидкости:

$$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \tilde{V}^{1/3} / (\tilde{V}^{1/3} - 1) - 1/\tilde{V}\tilde{T} . \quad (9.50)$$

Для атмосферного давления, когда можно принять $P = 0$, уравнение (9.50) упрощается и принимает вид

$$\tilde{T} = (\tilde{V}^{1/3} - 1) / \tilde{V}^{1/3} . \quad (9.51)$$

Если уравнения (9.50) или (9.51) продифференцировать по температуре при постоянном давлении или по давлению при постоянной температуре, получим связь приведенных объема, давления и температуры с экспериментально определяемыми характеристиками вещества: коэффициентом термического расширения α , коэффициентом изотермической сжимаемости β и термическим коэффициентом давления γ :

$$\tilde{V}^{1/3} - 1 = \alpha T / 3(1 + \alpha T); \quad (9.52)$$

$$\tilde{P} (d\tilde{V}/dP)_T / P \cdot V = -\beta; \quad (9.53)$$

$$\tilde{T} \cdot P / T \cdot \tilde{P} (-d\tilde{P}/d\tilde{T})_V = \gamma, \quad (9.54)$$

где $\alpha = (-1/V) \cdot (dV/dT)_P$; $\beta = (-1/V) \cdot (dV/dP)_T$; $\gamma = (dP/dT)_V = \alpha \cdot \beta$.

Этих уравнений достаточно для расчета термодинамических параметров любого аморфного вещества, в том числе и полимера. Зная α из экспериментальных данных по плотности или обратной ей величине удельного объема при различных температурах и давлениях, часто опубликованных в справочной или иной литературе, сначала рассчитывают по уравнению (9.52) \tilde{V} , затем V^* , потом по уравнению (9.51) - \tilde{T} , а по (9.53) или (9.54) - \tilde{P} , из них T^* и P^* . В справочной и оригинальной литературе можно найти характеристические значения температуры, давления и объема для многих полимеров.

Впоследствии были получены выражения для нахождения характеристических объема, давления и температуры непосредственно через α , β и γ :

$$V_i^* = V_i [(3\gamma_i + 3\alpha_i \gamma_i T - 6\alpha_i P) / (3\gamma_i + 4\alpha_i \gamma_i T - 6\alpha_i P)]^3; \quad (9.55)$$

$$P_i^* = (\gamma_i T - P) \cdot (V_i / V_i^*)^2; \quad (9.56)$$

$$T_i^* = [\gamma_i T - P] / \gamma_i (V_i^{4/3} / (V_i^{1/3} - 1)). \quad (9.57)$$

Эти соотношения упрощаются при $P = 0$, т.е. при давлениях, близких к атмосферному.

В случае растворов необходимо выразить термодинамические свойства смеси через свойства чистых компонентов. Состав смеси в этом случае выражается через доли сегментов ψ_i компонентов - параметр вместо объемной или мольной доли компонентов:

$$\psi_i = w_i V_i^* / (w_1 V_1^* + w_2 V_2^*), \quad (9.58)$$

где $i = 1$ или 2 (растворитель или полимер); w_i - веса компонентов; V_i^* - удельные характеристические объемы компонентов.

Для расчета термодинамических свойств раствора вводятся значения доли мест (доли контактов) взаимодействующих сегментов полимера и растворителя в расчете на их соприкасающиеся поверхности:

$$\begin{aligned}\theta_2 &= 1 - \theta_1 = \psi_2 s_2 / (\psi_1 s_1 + \psi_2 s_2) = \\ &= \psi_2 (s_2 / s_1) / [\psi_1 + \psi_2 (s_2 / s_1)],\end{aligned}\quad (9.59)$$

где s_1 и s_2 - поверхности смешиваемых молекул. Доказано, что

$$s_2 / s_1 = V_2^* / V_1^* . \quad (9.60)$$

Отношение s_2 / s_1 можно рассчитать и теоретически, исходя из размеров молекул. При этом, например, молекулы алканов моделируются цилиндром со средним радиусом 0,249 нм и длиной L (нм) = $0,119 n + 0,132$, где n - число атомов углерода в молекуле алкана. Цепь полиизобутилена тоже рассматривают как цилиндр с длиной звена 0,2325 нм и радиусом 0,348 нм. Цепь полистирола моделируют цилиндром длиной $2,5 \cdot 10^{-8}$ см, молекулы метилэтилкетона и циклогексана - сферой. Значения s_2 и s_1 могут быть рассчитаны и по вкладам поверхностей групп, слагающих молекулу (см. рекомендуемую литературу или статью A.Bondi // J.Phys.Chem.- 1964.- том 68. - с. 441.

Для растворов полимеров в жидкостях, а также смесей аморфных полимеров, которые тоже можно рассматривать как растворы высокомолекулярных компонентов, характеристические величины вычисляются по соотношениям:

$$P_{p-ра}^* = \varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12} ; \quad (9.61)$$

$$T_{p-ра}^* = P_{p-ра}^* / (\varphi_1 P_1^* / T_1^* + \varphi_2 P_2^* / T_2^*); \quad (9.62)$$

$$V_{p-ра}^* = V_{p-ра} [1 - \tilde{T}\tilde{V}_{p-ра} / (\tilde{P}\tilde{V}_{p-ра} + 1)]^3 , \quad (9.63)$$

где X_{12} - параметр контактных взаимодействий, мера термодинамического сродства полимера и жидкости в Новой теории Флори. Его часто путают с параметром взаимодействия Флори - Хаггинса χ_1 в теории Флори - Хаггинса.

Параметр контактных взаимодействий может быть определен из экспериментальных данных по теплотам растворения (разбавления, смешения) как интегральная теплота растворения, экстраполированная на "нулевую" концентрацию раствора полимера. Его также можно оценить теоретически, как и параметры s_1 и s_2 , на основе вкладов атомных групп в молекулу. Пример оценки X_{12} можно найти в статье V.Crescenzi, G.Mansini // J.Pol.Sci. - Серия C. - 1976. - N 54. - с. 315 - 325.

Фактическое значение приведенного объема раствора не совпадает с его аддитивным значением:

$$\tilde{V}_{\text{р-ра}} \neq \tilde{V}_{\text{р-ра}}(\text{адд}) = \psi_1 \tilde{V}_1 + \psi_2 \tilde{V}_2 . \quad (9.64)$$

Разница фактического и аддитивного приведенных объемов раствора - так называемый избыточный приведенный объем раствора $V_{\text{р-ра}}^{\text{E}}$ связан с изменением объема при смешении $\Delta V_{\text{см}}$ простым соотношением:

$$V_{\text{р-ра}}^{\text{E}} = \tilde{V}_{\text{р-ра}} - \tilde{V}_{\text{р-ра}}(\text{адд}) = V_{\text{р-ра}}(\text{адд}) \cdot \Delta V_{\text{см}} / V_0 , \quad (9.65)$$

где V_0 - аддитивное значение объема раствора, т.е. сумма объемов чистых компонентов до смешения; $\Delta V_{\text{см}} = V_{\text{р-ра}} - V_0$. Значение приведенного объема раствора ($\tilde{V}_{\text{р-ра}}$ рассчитывается, таким образом, через аддитивный и избыточный приведенные объемы раствора.

Величина приведенной температуры раствора $\tilde{T}_{\text{р-ра}}$ вычисляется либо с использованием уравнения (9.62), либо по соотношению

$$\tilde{T}_{\text{р-ра}} = (\psi_1 P_1^* T_1 + \psi_2 P_2^* T_2) / (\psi_1 P_1^* + \psi_2 P_2^* - \psi_1 \theta_2 X_{12}) . \quad (9.66)$$

Изменения химических потенциалов компонентов в растворе определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = & RT [\ln \varphi_2 + (1 - r_2/r_1) \varphi_1] + P_2^* \cdot V_2^* \cdot M_2 \bullet \\ & \bullet \{3 \tilde{T}_2 \cdot \ln[\tilde{V}_2^{1/3} - 1] / (\tilde{V}_{\text{р-ра}}^{1/3} - 1)\} + 1/\tilde{V}_2 - 1/\tilde{V}_{\text{р-ра}} + \\ & + P_2 (\tilde{V}_{\text{р-ра}} - \tilde{V}_2) \} + (V_2^* \cdot M_2 \cdot \theta_1^2 / \tilde{V}_{\text{р-ра}}) \cdot (s_2 / s_1) \cdot (X_{12} - T \tilde{V}_{\text{р-ра}} Q_{12}) ; \end{aligned} \quad (9.67)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = & RT [\ln \varphi_1 + (1 - r_1/r_2) \varphi_2] + P_1^* \cdot V_1^* \cdot M_1 \bullet \\ & \bullet \{3 \tilde{T}_1 \cdot \ln[\tilde{V}_1^{1/3} - 1] / (\tilde{V}_{\text{р-ра}}^{1/3} - 1)\} + 1/\tilde{V}_1 - 1/\tilde{V}_{\text{р-ра}} + \\ & + P_1 (\tilde{V}_{\text{р-ра}} - \tilde{V}_1) \} + (V_1^* \cdot M_1 \cdot \theta_2^2 / \tilde{V}_{\text{р-ра}}) \cdot (X_{12} - T \tilde{V}_{\text{р-ра}} Q_{12}) . \end{aligned} \quad (9.68)$$

Могут быть рассчитаны также и избыточные термодинамические функции, в частности, избыточный химический потенциал $\Delta \mu_1^{\text{E}}$, кото-

рый при концентрации полимера, близкой к нулю, вычисляется по соотношению:

$$\Delta\mu_1^E = \mu_1 - \mu_1^0 = P_1^* \cdot V_2^* \{3T_1 \ln[(\tilde{V}_1^{1/3} - 1) / (\tilde{V}_{p-pa}^{1/3} - 1)] + (1/V_1 - 1/V_{p-pa})\} + V_1^* \cdot X_{12} \cdot \theta_2^2 / V_{p-pa} - V_1^* \cdot \theta_2^2 \cdot T \cdot Q_{12} . \quad (9.69)$$

В последних трех уравнениях для химических потенциалов появился новый член, содержащий параметр Q_{12} . Его ввел Флори для лучшего согласия теоретически рассчитанных значений химических потенциалов с их экспериментальными значениями. Параметр Q_{12} учитывает некомбинаториальную энтропию смешения.

Значение избыточного химического потенциала связано с параметром взаимодействия Флори - Хаггинса. Эта связь имеет вид:

$$\chi_1 = \Delta\mu_1^E / RT \phi_2^2 \quad (9.70)$$

Поскольку $\chi_1 = \chi_{1H} + \chi_{1S}$, т.е. разлагается на энтальпийную и некомбинаториальную энтропийную составляющие параметра Флори - Хаггинса, по уравнению (9.70) удастся рассчитать χ_{1H} и χ_{1S} .

Новая теория Флори позволяет теоретически рассчитать фазовые диаграммы систем полимер - растворитель, т.е. определить положение бинодали и спинодали на диаграммах температура - состав.

Как отмечалось выше, условием бинодали является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах, а условием спинодали - равенство нулю производной химического потенциала растворителя в растворе по концентрации полимера (см. уравнения 9.34 и 9.35).

Исходными данными для теоретического расчета фазовой диаграммы системы полимер - растворитель являются экспериментальные результаты по плотности компонентов в зависимости от температуры и давления. По ним вычисляют коэффициенты α , β и γ для компонентов и их значения при различных температурах и давлениях. Затем, зная удельный объем, молекулярную массу и удельную поверхность молекул компонентов и оценив каким-либо путем параметры X_{12} и Q_{12} , характеризующие взаимодействие компонентов в растворе, вычисляют характеристические и приведенные параметры сначала компонентов, а затем и раствора. Далее рассчитывают химические потенциалы компонентов в растворе и

их производные, а по ним находят положения бинодали и спинодали, т.е. температуры расслоения при различных составах раствора.

Значения термодинамических характеристик растворов полимеров позволяют глубоко и научно понимать характер взаимодействия полимера с растворителем.

9.9. Теории пластификации полимеров

Первая попытка объяснить изменение свойств полимеров при введении в них пластификатора принадлежит С.Журкову (1945 г.). Он связывал процесс пластификации с механизмом стеклования. Предполагалось, что полярные группы полимера сольватируются молекулами пластификатора и потому уже не могут взаимодействовать между собой, не могут образовывать "узлы" между макромолекулами при стекловании. Так как при этом у полимера свободных полярных групп, способных образовывать узлы при стекловании, становится меньше, то фиксация структуры полимера наступает при более низких температурах. Отсюда следует, что снижение температуры стеклования полимера при введении пластификатора будет прямо пропорционально количеству молей "n" пластификатора (правило мольных концентраций):

$$\Delta T_{ст} = \text{const} \cdot n . \quad (9.71)$$

Для пластификации неполярных и слабо полярных полимеров В.Каргин и Ю.Малинский в 1950 г. предложили правило объемных концентраций:

$$\Delta T_{ст} = \text{const} \cdot \varphi , \quad (9.72)$$

где φ - объемная доля пластификатора в полимере. Они считали, что основную роль в снижении температуры стеклования играет не межцепное взаимодействие, а конформационные превращения цепей полимера в пластификаторе, чисто геометрический эффект уменьшения пространственных затруднений при изменении конформаций макромолекул.

Приведенные выше две точки зрения на механизм пластификации справедливы лишь для предельных случаев пластификации - для неполярных или сильно полярных полимеров и пластификаторов. В основе всех новых теорий пластификации лежат представления о свободном объеме в полимерах.

Бикки и Келли в 1961 г., исходя из того, что все полимерные системы при температуре стеклования характеризуются практически одинаковыми свободными объемами, считая, что свободный объем пластифицированного полимера есть сумма свободных объемов компонентов, получили соотношение:

$$T_{ст} = [\alpha_{п} \varphi_{п} T_{стп} + \alpha_{р} (1 - \varphi_{п}) T_{стр}] / [\alpha_{п} \varphi_{п} + \alpha_{р} (1 - \varphi_{п})], \quad (9.73)$$

где $T_{стп}$ и $T_{стр}$ - температуры стеклования полимера и растворителя, соответственно; $\alpha_{п}$ и $\alpha_{р}$ - коэффициенты термического расширения полимера и пластификатора; $\varphi_{п}$ - объемная доля полимера в системе. Снижение температуры стеклования тем больше, чем ниже температура стеклования пластификатора при прочих равных условиях.

Каниг (1961 г.) учел взаимодействие полимера и пластификатора и получил уравнение:

$$T_{ст} = T_{стп} - T_{ст} = K_1 T_{ст} / V_{свр} + K_2 (A_{пп} - A_{пр}) + K_3 (A_{пп} - A_{рр}), \quad (9.74)$$

где $A_{пп}$, $A_{рр}$ и $A_{пр}$ - величины, характеризующие сродство между молекулами полимер - полимер, пластификатор - пластификатор и полимер - пластификатор, соответственно; K_1 , K_2 и K_3 - коэффициенты, зависящие от состава раствора и свободных объемов компонентов; $V_{свр}$ - свободный объем пластификатора. Эффективность пластификатора оказывается тем больше, чем меньше $A_{рр}$ пластификатора, т.е. меньше размер его молекул, и меньше сродство полимера к пластификатору. Все это хорошо подтверждается на опыте.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Какие системы могут давать полимер и растворитель? Дайте краткую и самую общую характеристику этих систем.
2. Какие вещества называют пластификаторами? Перечислите требования, предъявляемые к пластификаторам.
3. Изложите механизм взаимодействия полимера и жидкости. Что является критерием сродства полимера и жидкости?
4. Перечислите и объясните отличия свойств растворов полимеров от растворов низкомолекулярных соединений.

5. Какими параметрами характеризуют способность полимера к набуханию и пластификации? Как оценивают пластифицирующее действие пластификатора?
6. Объясните явление антипластификации.
7. Расскажите, какие факторы влияют на растворимость полимеров. Можно ли предсказать растворители для конкретного полимера и условия для реализации этого предсказания?
8. Нарисуйте и объясните основные типы фазовых диаграмм полимер – растворитель.
9. Раскройте специфику фазового равновесия в системах полимер – растворитель.
10. Объясните причины распада бинарных систем на фазы.
11. В чем состоит явление сочетания отдельных типов фазовых равновесий?
12. Объясните два принципиально важных свойства высоко концентрированных растворов полимеров.
13. В каких случаях растворы полимеров распадаются на фазы с образованием студня, а в каких - рыхлого осадка?
14. Изложите основы термодинамики растворов полимеров. С чем связано изменение объема, энтальпии и энтропии при растворении полимера?
15. Расскажите о первых теориях растворов полимеров: теории регулярных растворов, решеточных моделях растворов, теории строго регулярных растворов.
16. Изложите основные положения теории растворов Флори - Хаггинса и раскройте смысл параметра взаимодействия .
17. Дайте объяснение фазового распада раствора полимера с точки зрения теории Флори - Хаггинса.
18. Объясните, какие растворители называют θ -растворителями.
19. Основные идеи теории растворов полимеров Пригожина – Паттерсона. Что такое "соответственное состояние вещества"?
20. Напишите и объясните уравнение состояния вещества в Новой теории Флори. Как найти приведенные параметры системы согласно этой теории?
21. Дайте схему теоретического расчета фазовых диаграмм систем полимер - растворитель.
22. Изложите теории пластификации полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий С.Р. Растворы высокомолекулярных соединений. - М.: Госхимиздат, 1960. - 131 с.
2. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров, - М.: Химия, 1976. - 269 с.
3. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров: Учебное пособие. - Горький: Изд. ГГУ, 1989. - 112 с.
4. Моравец Г. Макромолекулы в растворах. - М.: Мир, 1967. - 398 с.
5. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов полимеров. - Киев: Наукова думка, 1984. 300 с.
6. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Справ. -Киев: Наукова думка, 1987. -168 с.
7. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. - М.: Химия, 1991. - 364 с.
8. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. - М.: Наука, 1978. - 328 с.
9. Тиниус К. Пластификаторы. - М.-Л.: Химия, 1964. - 915 с.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. - М.: Наука, 1965. - 719 с.

РАЗДЕЛ 3

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Глава 10. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Механические свойства - комплекс свойств материала, определяющих его поведение в поле механических сил. Под действием механических сил все тела, в том числе и полимеры, деформируются, а при достаточно сильных и длительных воздействиях - разрушаются. В связи с этим различают деформационные и прочностные свойства. Отдельную группу составляют фрикционные свойства, характеризующие поведение полимера при движении его по поверхности другого тела.

Комплекс механических характеристик полимеров и пластмасс наиболее полно представлен в "Классификаторе свойств полимерных материалов", в котором содержится также много сведений и по другим свойствам, а также по структуре полимеров, их реологическим и технологическим характеристикам, параметрам переработки и т.д. Среди зарубежных литературных источников следует отметить фундаментальную монографию Н.Нильсена "Механические свойства полимеров и полимерных композиций", переведенную на русский язык и изданную в 1978 г.

Механические характеристики полимеров считаются одними из важнейших эксплуатационных показателей в любой области их применения. Они зависят от условий внешнего воздействия и структуры полимера. К таким условиям относятся длительность, частота и скорость нагружения, температура, внешнее давление, характер и величина нагрузки, вид нагруженного состояния (сдвиг, растяжение, сжатие и др.), термообработка и термическая предыстория, природа окружающей среды.

К структурным параметрам относятся молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, степень разветвленности цепей и степень сшивания их, состав и структура сополимеров, пластификация и наполнение, степень кристалличности и степень ориентации. Если к этому добавить способность полимеров претерпевать под действием механических нагрузок химические превращения, приобретать явно выраженную анизотропию свойств и сохранять ее после прекращения воздействия, а также зависимость свойств от условий получения и переработки, резко выраженный релаксационный характер реакции полимера на механическое

действие, то становится очевидной необходимостью для специалиста иметь четкое представление о реакции полимера на механическое воздействие.

Надо иметь в виду, что к полимеру могут быть приложены самые разнообразные нагрузки: большие и не очень, постоянные и переменные, с самыми разнообразными скоростями, вплоть до ударных, в присутствии различных жидкостей или без них, в широком диапазоне температур и давлений и т.д. Поведение полимера при таких воздействиях может оказаться самым неожиданным. Кроме того, для полимеров введены специфические технологические характеристики, основанные на механических свойствах полимерного материала. Вот почему так разнообразна литература по механическим свойствам полимеров, так нелегко неспециалисту разобраться в поведении полимеров в поле механических сил.

Существует огромное число методов и приборов для механических испытаний полимерных материалов. Многие из них описаны в специальной литературе, рекомендуемой читателю. Зависимости механических свойств от различных факторов обобщены в ряде монографий, основные из них приведены в рекомендованном списке литературы.

Здесь будут рассмотрены только принципиально важные вопросы механических свойств полимеров, необходимые читателю для того, чтобы разобраться в многообразии поведения полимеров в поле механических сил, впоследствии самостоятельно ориентироваться в имеющихся сообщениях по данному вопросу и предсказывать с той или иной степенью достоверности поведение полимеров и материалов на их основе при приложении к ним разнообразных механических нагрузок.

10.1. Упругие характеристики полимеров

Простейшими являются механические характеристики однородного изотропного и чисто упругого материала. Реакция таких материалов на внешнее механическое воздействие определяется всего двумя постоянными: модулем упругости Юнга E и коэффициентом Пуассона μ . Для описания механического поведения анизотропных ориентированных аморфных полимеров, кристаллических неориентированных материалов и т.д. требуется уже больше постоянных.

10.1.1. Модули упругости

Изотропные упругие материалы характеризуются тремя взаимосвязанными модулями: модулем растяжения-сжатия (модулем Юнга) E ,

модулем упругости при сдвиге или просто модулем сдвига G и модулем упругости при всестороннем сжатии K .

Как известно, модуль упругости есть отношение приложенного к материалу напряжения к относительной деформации:

$$E = \sigma / \varepsilon = (F/S) / (\Delta l/l_0); \quad (10.1)$$

$$G = \sigma / \gamma = (F/S) / \gamma; \quad (10.2)$$

$$K = P/(\Delta V/V_0). \quad (10.3)$$

В этих соотношениях σ - приложенное к материалу напряжение; ε - относительная деформация растяжения (сжатия); F - сила растяжения, сжатия или сдвига; P - гидростатическое давление на образец; S - площадь, на которую приложена сила; l - удлинение или укорочение образца при приложении силы; l_0 - исходная, первоначальная длина образца; γ - деформация образца при сдвиге, равная углу скоса образца при приложении нагрузки; V_0 - первоначальный объем образца; ΔV - изменение объема образца при всестороннем сжатии.

Все три модуля связаны между собой соотношением Пуассона:

$$E = 2G(1 + \mu) = 3K(1 - 2\mu), \quad (10.4)$$

где μ - коэффициент Пуассона, равный отношению поперечного сжатия образца к его продольному растяжению (отношение изменения ширины образца на единицу ширины к изменению его длины на единицу длины).

Довольно часто используются величины, обратные модулю. Их называют податливостью.

Модули упругости полимеров, в отличие от модулей упругости металлов, керамики, неорганических твердых тел и других материалов изменяются в очень широких пределах - от 10^{11} дин/см² до 10^6 дин/см². Это обстоятельство - одна из причин широкого применения полимерных материалов. Другая причина следующая: хотя модули упругости полимеров примерно на порядок меньше, чем у металлов и керамики, однако в расчете на единицу объема они такие же, и из-за низкой плотности полимеры оказываются предпочтительнее традиционных материалов.

В таблице 10.1 приведены значения модулей, коэффициента Пуассона и плотности некоторых широко известных традиционных материалов и полимеров.

Таблица 10.1. Значения модулей упругости и коэффициентов Пуассона некоторых традиционных материалов в сравнении с полимерам

<i>Материал</i>	<i>Модуль упругости, гигаН/м²</i>			<i>Коэффициент Пуассона, μ</i>	<i>Плотность, ρ, г/см³</i>
	<i>E</i>	<i>G</i>	<i>K</i>		
Алюминий	70	26	70	0,33	2,7
Чугун	90	35	66	0,27	7,5
Сталь мягкая	220	86	166	0,28	7,8
Медь	120	44,5	134	0,35	8,9
Свинец	15	5,3	36	0,43	11,0
Кварц	100	47	39	0,07	2,65
Гранит	30	11,5	25	0,30	2,7
Стекло оконное	60	24,5	37	0,23	2,5
Полистирол	3,2	1,2	3,0	0,33	1,05
Полиметиметакрилат, орг.стекло	4,15	1,55	4,1	0,33	1,17
ПЭНД	1,0	0,35	3,33	0,45	0,91
Найлон-66	2,35	0,85	3,3	0,33	1,08
Резина	0,002	0,0007	0,033	0,49	0,91
Эбонит	2,7	0,97	4,1	0,39	1,15
Графит («усы»)	1000	500	33,3	-	2,25
Оксид алюминия («усы»)	2000	1000	667	-	3,96

Модуль Юнга E определяется путем измерения напряжения при растяжении образца и отнесения его к степени удлинения. Для высоко закристаллизованных полимеров модуль Юнга равен примерно 10^{12} дин/см²; для стеклообразных полимеров $(1 - 3) \cdot 10^{10}$ дин/см²; для резин $2 \cdot 10^7$ дин/см². Часто модуль Юнга определяется методом изгиба образца, а также при испытании образцов на сжатие. Величину, обратную модулю Юнга - упругую податливость определяют при испытании образцов на ползучесть.

Модуль сдвига экспериментально определяется путем измерения массы, требуемой для создания деформации кручения, или по скорости распространения поперечных волн. Во втором случае

$$G = v^2 \cdot \rho, \quad (10.5)$$

где ν - скорость распространения поперечных волн, ρ - плотность полимера. Для аморфных стеклообразных полимеров модуль сдвига равен примерно 10^{10} дин/см², для частично закристаллизованных полимеров - в 2 - 3 раза меньше.

Объемный модуль K определяется по скорости распространения продольных упругих волн и рассчитывается по формуле, аналогичной (10.5). Величина этого модуля составляет для полимеров $(1 - 5) \cdot 10^{10}$ дин/см².

Известны и теоретические методы расчета или оценки модулей упругости полимеров. Экспериментальные и теоретические методы нахождения модулей изложены в рекомендуемой литературе.

10.1.2. Влияние параметров структуры полимера на модули упругости

На рис. 10.1 показана зависимость модуля Юнга E от температуры для полимеров с различной физической структурой и некоторыми другими характеристиками. В принципе такие же зависимости наблюдаются и для других модулей.

Модуль упругости полимеров очень сильно зависит от температуры, уменьшаясь в сотни тысяч раз при переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (кривая 1). На зависимости изменения модуля от температуры наблюдается несколько участков, характеризующихся различными упругими свойствами: участок I стеклообразного состояния до температуры стеклования $T_{ст}$ с модулями порядка $10^9 - 10^{11}$ дин/см²; переходный участок II в области расстекловывания полимера с перепадом модулей примерно от 10^{10} до 10^6 дин/см²; плато высокоэластического состояния III с модулем примерно $10^6 - 10^5$ дин/см²; участок вязкоупругого течения IV от температуры пластичности $T_{пл}$ до температуры течения T_t , где модуль уменьшается с 10^6 до 10^4 дин/см² и участок течения полимерной жидкости V выше T_t с модулем меньше 10^4 дин/см².

Протяженность плато высокоэластического состояния сильно зависит от молекулярной массы M полимера (сравни кривые 1 и 2, $M_2 > M_1$), степени сшивки макромолекул (кривые 4 и 3 для более и менее сшитого полимера), степени кристалличности (кривые 5 и 6 для низко- и высококристаллического полимера) и других факторов (см. главу 5). Наклон кривой в области высокоэластического состояния определяется молекулярно-массовым распределением; наклон тем больше, чем более полидисперсен полимер.

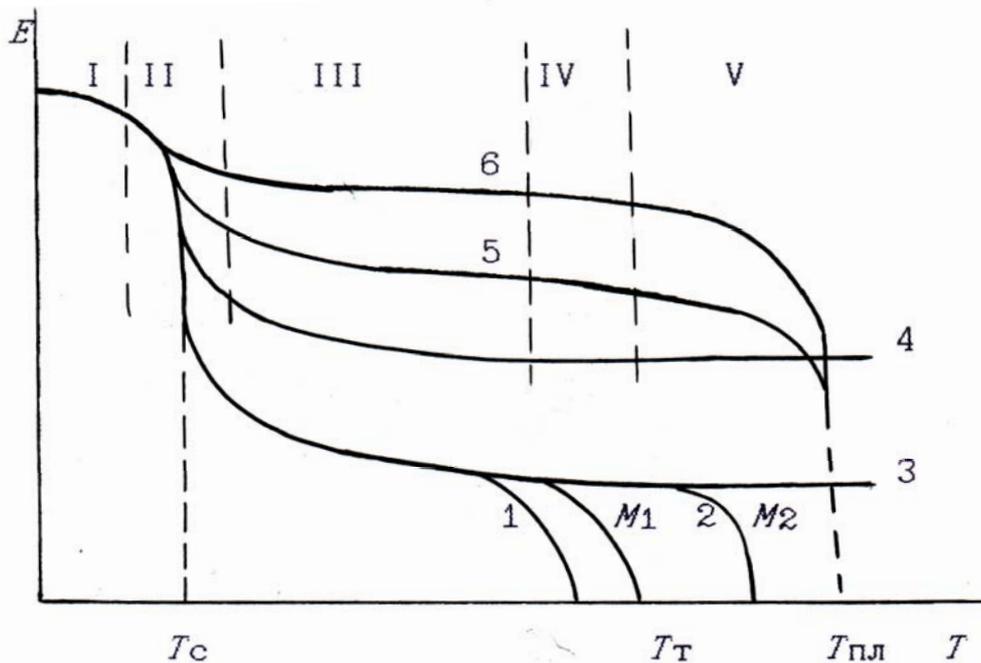


Рис. 10.1. Зависимость модуля упругости Юнга E от температуры для полимеров различного строения (пояснения в тексте)

Наличие даже небольшого количества химических сшивок между макромолекулами прекращает возможность течения полимера, а потому не наблюдается падения модуля в области температуры текучести (кривая 3): модуль остается примерно постоянным вплоть до начала термической деструкции полимера. Чем больше сшивок между макромолекулами, тем выше кривая в области высокоэластического состояния (кривая 4 по сравнению с кривой 3).

Значение модуля фактически определяет жесткость материала. Жесткость аморфных полимеров существенно уменьшается в области температуры стеклования и, естественно, зависит от нее. Для частично кристаллизованных полимеров (кривые 5 и 6) при температуре стеклования также происходит падение жесткости, однако эти полимеры остаются достаточно жесткими, с высоким модулем упругости вплоть до температуры плавления $T_{пл}$ кристаллической части. Это снижение жесткости тем меньше, чем выше степень кристалличности, и у высококристаллических полимеров почти не наблюдается, так как модули упругости стеклообразных и кристаллических полимеров различаются мало. Жесткость высоко-

кристаллических полимеров резко падает в области температуры плавления.

Кристаллиты в полимерах действуют как гигантские узлы сшивки, связывая воедино участки цепей многих макромолекул. Кроме того, модуль упругости кристаллических областей много выше, чем у эластичной аморфной компоненты. Следствием этого является возрастание модуля с увеличением степени кристалличности. Этот эффект проявляется до температуры плавления, выше которой полимер ведет себя как обычный аморфный.

Между температурами стеклования и плавления у закристаллизованных полимеров модуль имеет заметный отрицательный наклон. Это связано с частичным плавлением небольших сильно дефектных кристаллитов и, вероятно, некоторым ослаблением структуры кристаллической фазы в результате теплового движения структурных элементов полимера.

Ниже температуры стеклования степень кристалличности практически не влияет на величину модуля (см. рис. 10.1).

Введение пластификатора в полимер уменьшает жесткость полимера, за исключением тех случаев, когда имеет место антипластификация (см. главу 9), приводит к снижению температуры стеклования. Естественно поэтому в область низких температур будет смещаться участок первого резкого падения модуля - переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Подобным образом ведут себя статистические сополимеры, сильно различающиеся по гибкости цепей у гомополимеров. В таких сополимерах гибкоцепной гомополимер играет роль внутреннего пластификатора. У блок- и привитых сополимеров, а также смесей полимеров, состоящих, как правило, из плохо совместимых гомополимеров, наблюдаются двухступенчатые кривые зависимости модуля от температуры, с двумя резкими падениями модулей в областях стеклования гомополимеров. Величина плато между двумя температурами стеклования зависит от соотношения компонентов и от того, какая фаза является не прерывной (так называемая "матрица"), а какая - дисперсной, распределенной в матрице более-менее равномерно по объему.

Введение наполнителя в полимер обычно практикуют с целью повышения его жесткости, увеличения модуля упругости. Уместно заметить, что наполнители для полимеров бывают самые разнообразные. Различают минеральные и органические наполнители, порошкообразные и волокнистые, причем последние могут быть в виде одиночных коротких волокон

или даже "усов", в виде ровницы или ткани, активные или неактивные, т.е. инертные по отношению к полимеру. В первом приближении свойства наполненного полимера можно считать аддитивными, а потому наполнитель в полимере существенно повышает его модуль упругости.

По температурной зависимости модуля упругости можно предсказывать другие механические свойства, в частности, ползучесть и релаксацию напряжения, деформационно-прочностные свойства. Рассмотренное выше влияние различных факторов на модуль упругости справедливо для простейших случаев. Реальные полимеры ведут себя значительно сложнее. Не следует также забывать, что здесь было рассмотрено поведение полимеров только при относительно небольших постоянных нагрузках, при кратковременном воздействии их.

10.2. Ползучесть и релаксация напряжения. Зависимость от структурных и иных параметров

Полимеры не являются идеально упругими материалами. Наряду со свойствами упругих твердых тел они обладают также некоторыми характеристиками вязких жидкостей, о чем подробно говорилось в разделе 5.1. Так, под нагрузкой полимеры проявляют ползучесть, а напряжения в деформированных образцах релаксируют. Таким образом, полимеры представляют собой вязкоупругие среды.

Ползучесть и релаксация напряжения характеризуют поведение полимера при длительных механических воздействиях небольших по величине напряжений, и их оценка имеет большое практическое и теоретическое значение. Определение этих свойств дано в главе 5.

Для оценки ползучести измеряют деформацию ϵ , развивающуюся при заданной постоянной нагрузке $\dot{\gamma}$ во времени. Чаще всего изучают изменение длины образца под действием растягивающей силы, однако ползучесть иногда оценивают при сдвиге, кручении, сжатии, изгибе. После снятия нагрузки с образца наблюдают возврат к первоначальной длине или форме образца. Этот процесс называют упругим восстановлением. Нередко в образце сохраняются остаточные необратимые деформации (см. раздел 5.3).

Для оценки релаксации напряжения образец мгновенно деформируется на заданную величину, а затем измеряется напряжение, необходимое для поддержания этой деформации постоянной, как функция времени. Результаты испытания выражают в виде графиков зависимости

напряжения или отношения напряжения к заданной деформации (т.е. релаксационного модуля) от времени.

Методы испытания на ползучесть или релаксацию напряжения являются в некотором роде обратными друг другу, и перевод одних данных в другие в первом приближении может быть осуществлен по соотношению:

$$[\varepsilon(t)/\varepsilon_0]_{\text{ползуч}} = [\sigma_0/\sigma(t)]_{\text{рел.напр}}, \quad (10.6)$$

где ε_0 - начальная деформация при испытании на ползучесть; $\varepsilon(t)$ - деформация за время t ; σ_0 - начальное напряжение при испытании на релаксацию напряжения; $\sigma(t)$ - напряжение после релаксации за время t .

Общие принципы поведения полимеров при ползучести и релаксации напряжения изучались с применением механических моделей, простейшие из которых приведены в разделе 5.5.

Ползучесть и релаксация напряжения в полимерах весьма существенно зависят от молекулярной массы, поперечного сшивания макромолекул, степени кристалличности, ориентации макромолекул, строения и состава сополимеров, термообработки и других факторов, а также от температуры, гидростатического давления, присутствии пластификаторов и наполнителей и т.д.

10.2.1. Влияние молекулярной массы

При температурах ниже температуры стеклования и особенно ниже температуры хрупкости молекулярная масса оказывает незначительное влияние на ползучесть и релаксацию напряжения. Ее влияние заметно проявляется вблизи температуры стеклования, а при температурах выше температуры стеклования эти характеристики в решающей степени определяются длиной цепи. Это связано с тем, что механические характеристики определяются одновременно вязкостью и высокоэластичностью полимера. Ползучесть определяется главным образом вязкостью, поэтому зависимость удлинения во времени становится линейной, скорость ползучести постоянна.

Как показано в разделе 8.10.3, вязкость до некоторой критической молекулярной массы $M_{\text{кр}}$ полимера прямо пропорциональна молекулярной массе $M^{1,0}$, но пропорциональна ей в степени 3,4, если $M > M_{\text{кр}}$. Соответственно этому, также зависит от молекулярной массы и пол-

зучесть: при $M < M_{кр}$ ползучесть пропорциональна молекулярной массе в степени 1, а при $M > M_{кр}$ - уже в степени 3,4.

На рис. 10.2 приведены обобщенные кривые по релаксации напряжения для полимера с различной молекулярной массой.

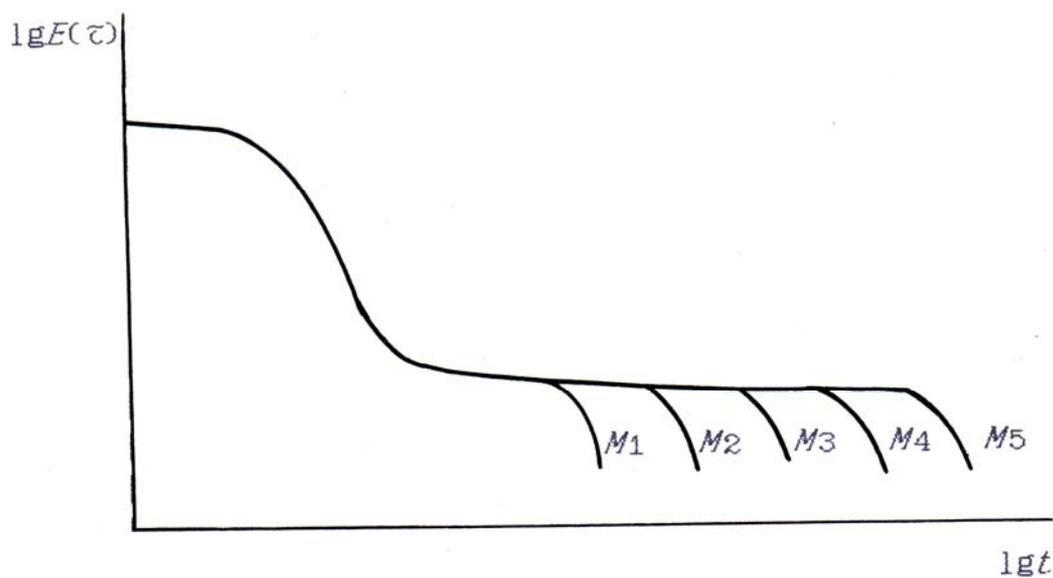


Рис. 10.2. Обобщенная кривая релаксации напряжения в полимере различной молекулярной массы ($M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$) при одной и той же температуре приведения

Плато значений релаксационного модуля, наблюдаемое на рис.10.2, связано с зацеплениями макромолекул. Чем выше молекулярная масса, тем больше требуется времени для исчезновения эффекта зацеплений. Полимеры ведут себя как вязкие жидкости только при длительностях действия нагрузок, выходящих за плато в области второго резкого падения релаксационного модуля. В области длительностей нагружения, соответствующих плато, полимер обладает каучукоподобной упругостью и ведет себя аналогично вулканизированным эластомерам.

Релаксационный модуль и податливость при ползучести зависят и от молекулярно-массового распределения, и опять определяющую роль играет здесь вязкость. Чем шире кривая молекулярно-массового распределения, тем ярче проявляется ползучесть полимера, интенсивнее релаксируют напряжения в соответствии с влиянием полидисперсности полимера по молекулярным массам на вязкость.

Вязкость полимера зависит и от разветвленности цепей, поэтому разветвление цепей также влияет на ползучесть и релаксацию напряжения. Это влияние трудно выразить количественно, поскольку длина и число разветвлений могут сильно варьироваться, однако в каждом конкретном случае можно провести параллель между вязкостью, с одной стороны, и ползучестью и релаксацией напряжения, с другой.

10.2.2. Влияние поперечного сшивания макромолекул

Выше температуры стеклования влияние химических сшивок между макромолекулами проявляется в уменьшении вклада вязкого течения в ползучесть и релаксацию напряжения и в увеличении высокоэластичности полимера. Следовательно, сшивание макромолекул приводит к выравниванию кривых ползучести до уровня постоянной деформации при длительном действии силы и выравниванию кривых релаксации напряжения до некоторого постоянного остаточного напряжения. В идеальном сетчатом эластомере напряжение остается постоянным в течение любой длительности эксперимента. Ползучесть идеального эластомера при приложении нагрузки продолжается до достижения определенной деформации, и эта деформация остается постоянной до снятия нагрузки, после чего восстанавливается исходная длина образца. Однако реальные сетчатые эластомеры могут иметь очень дефектную структуру сетки, которая содержит свободные концы цепей, петли и ответвления, только частично присоединенные к сетке, а также макромолекулы, захваченные сеткой, но не присоединенные к ней химическими связями. В этом случае показатели ползучести и релаксации напряжения могут значительно варьироваться в зависимости от степени сшивания, дефектности и топологии сетки. Химическая природа полимерных цепей играет при этом незначительную роль.

На рис. 10.3 приведены кривые ползучести при постоянной температуре высокоэластического полимера с различной степенью сшивки цепей.

Несшитый полимер, как показано на рис. 10.3, способен течь, поэтому его деформация нарастает во времени почти линейно без снижения скорости деформации даже при больших длительностях нагружения. Небольшая степень сшивки резко снижает скорость ползучести, но ползучесть при этом может продолжаться очень долго. Повышение частоты узлов сетки приводит к резкому снижению как величины развивающейся деформации, так и скорости ползучести; при этом после определенного

периода времени деформация обычно достигает некоторого предельного значения, хотя в отдельных случаях скорость ползучести может и не падать до нуля. Если степень сшивки макромолекул высока, то ползучесть практически не наблюдается (кривая 4 на рис. 10.3).

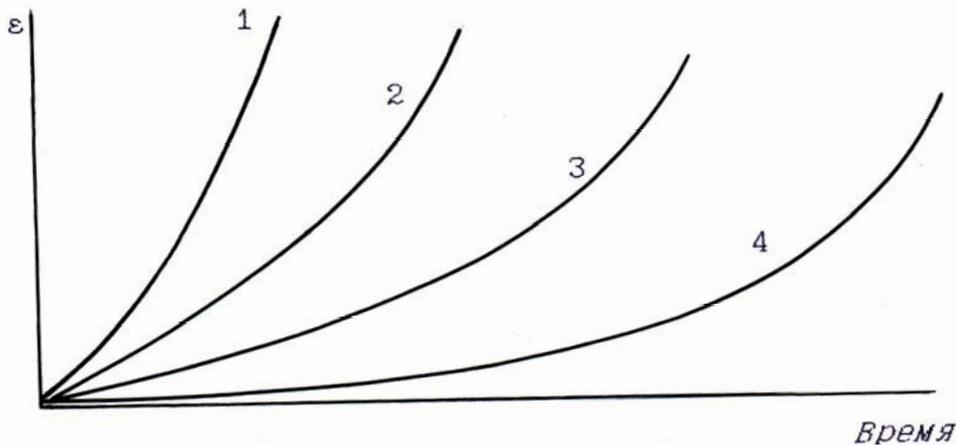


Рис. 10.3. Кривые ползучести высокоэластического полимера с различной степенью сшивки цепей:
1 - без сшивок; 2 - с низкой, 3 - со средней
и 4 - с высокой степенью сшивки макромолекул

Аналогичные результаты наблюдаются и для релаксации напряжения, если измерения выполнены при постоянной температуре.

Кривые ползучести и релаксации напряжения сшитых полимеров могут быть совмещены в единую обобщенную кривую с использованием обычного коэффициента сдвига по уравнению ВЛФ по оси времени и вертикального сдвига по степени сшивки. Вертикальный коэффициент сдвига равен $\lg E(M_c) / E(M_{co})$, где $E(M_c)$ - равновесное значение модуля высокоэластичности полимера с молекулярной массой между цепями M_c , а $E(M_{co})$ - то же для полимера с молекулярной массой цепи между сшивками M_{co} .

При температурах ниже температуры стеклования полимера частота межмолекулярных сшивок практически не влияет на ползучесть и релаксацию напряжения. Однако надо отметить, что если у сильно сшитых полимеров температура стеклования невысокая, как например у эпоксидных и полиэфирных смол, то у них все равно наблюдается заметная ползу-

честь, во всяком случае большая, чем у феноло-формальдегидных или меламино-формальдегидных смол.

10.2.3. Роль кристалличности

У закристаллизованных полимеров аморфная часть может находиться как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях. При температурах ниже температуры стеклования аморфной части степень кристалличности практически не влияет на ползучесть и релаксацию закристаллизованного полимера.

При температурах выше температуры стеклования кристаллизация уменьшает ползучесть, снижает скорость ползучести и релаксации напряжения и увеличивает релаксационный модуль. Чаще всего это объясняют так. Эффект кристаллизации подобен сшиванию полимерных цепей при вхождении их в кристаллит. Даже небольшая степень кристалличности может сильно уменьшить ползучесть или релаксацию напряжения без резкого возрастания модуля упругости.

На рис. 10.4 показано влияние степени кристалличности на ползучесть и релаксацию напряжения при температурах выше температуры стеклования. Пластифицированный поливинилхлорид является типичным примером в этом плане. Он обладает высокой стабильностью размеров без заметного течения при длительных нагрузках. При этом его степень кристалличности столь мала или кристаллиты его столь несовершенны, что во многих случаях кристалличность просто не обнаруживается при использовании обычного метода дифракции рентгеновских лучей. Другим хорошим примером являются сополимеры винилового спирта с низким и средним содержанием гидроксильных групп.

Полимеры, содержащие 15 - 20% кристаллической фазы, ведут себя аналогично вулканизированному каучуку. При степени кристалличности выше 50% кристаллиты могут образовывать жесткую непрерывную матрицу, а не быть дисперсной фазой в эластичной среде. В этом случае модуль упругости полимеров высок и очень мало зависит от длительности нагружения.

Температурная зависимость податливости и релаксационного модуля закристаллизованных полимеров при температурах выше температуры стеклования выражена сильнее, чем у аморфных сетчатых полимеров, но вблизи температуры стеклования эта зависимость становится слабее, чем для аморфных полимеров. Основной причиной такого поведения закристаллизованных полимеров является уменьшение степени кристаллично-

сти с повышением температуры. Другими причинами могут быть распад напряженных кристаллитов или перемещение кристаллитов, приводящее к релаксации напряжений, а также повышение молекулярной подвижности аморфной фазы при повышении температуры.

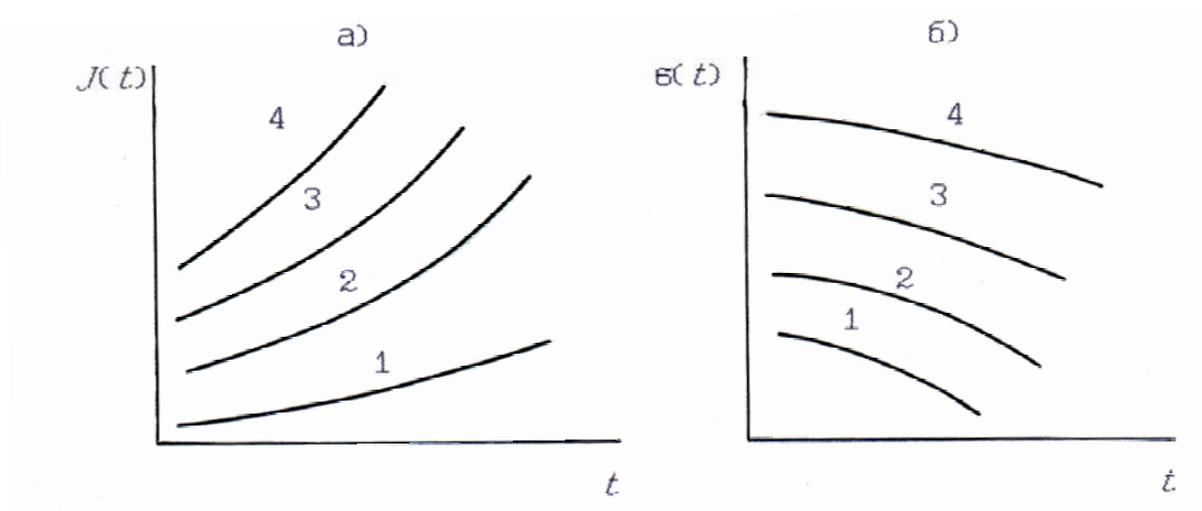


Рис.10.4. Зависимость податливости (а) и релаксационного модуля (б) от степени кристалличности полимера при $T > T_{ст}$
Степень кристалличности, %: 1 - 85, 2 - 50, 3 - 20, 4 - 0

Принцип температурно-временной суперпозиции для закристаллизованных полимеров, как правило, не соблюдается, особенно при длительных периодах времени. Причиной этого могут быть рекристаллизация или другие процессы, приводящие к изменению структуры кристаллитов. Для большинства закристаллизованных полимеров обобщенная кривая не может быть построена.

Отжиг и старение могут до некоторой степени изменять степень кристалличности, однако термообработка чаще влияет на морфологию кристаллической фазы, приводя к возрастанию длины цепей между складками в кристаллитах или образованию более резко выраженной сферолитной структуры. Отжиг и старение обычно увеличивают модуль упругости и снижают скорость ползучести и релаксации напряжения.

Вытяжка аморфных, но склонных к кристаллизации полимеров, например натурального каучука или полиэтилентерефталата, может заметно увеличить скорость кристаллизации. В образующихся кристаллитах цепи ориентированы параллельно прикладываемому напряжению. Таким

образом, рост кристаллитов сопровождается распрямлением сложенных участков цепей, что вызывает релаксацию напряжения или быстрое удлинение образца при испытании на ползучесть.

10.2.4. Роль ориентации макромолекул

Ползучесть и релаксация напряжения жестких полимеров обычно значительно меньше в направлении, параллельном оси однонаправленной ориентации, чем в перпендикулярном направлении. Модуль упругости высокоориентированных волокон примерно на порядок выше, чем у неориентированных полимеров, но в направлении, перпендикулярном ориентации, может оказаться даже ниже его.

Аналогичные результаты получены и для релаксации напряжения. Ориентация волокон увеличивает релаксационный модуль по сравнению с неориентированными материалами. Уменьшается, как правило, скорость и степень релаксации, особенно при длительных испытаниях.

Двухосноориентированные пленки, полученные вытяжкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях, обладают пониженной ползучестью и релаксацией напряжений по сравнению с неориентированными пленками. Частично это может быть связано с возрастанием модуля, однако для хрупких полимеров этот эффект может быть обусловлен и уменьшением возможности образования микротрещин. Двухосная ориентация обычно затрудняет образование микротрещин во всех направлениях, параллельных плоскости пленки. Подробно о роли микротрещин при разрушении полимеров мы будем говорить в разделе 10.5.

Другой эффект ориентации проявляется в изменении коэффициента Пуассона. У жестких неориентированных полимеров коэффициент Пуассона остается практически постоянным длительное время или немного возрастает. Ориентация может резко изменить ситуацию. Вдоль оси ориентации его величина больше, чем у неориентированных аморфных полимеров, но для закристаллизованных полимеров это может не наблюдаться. Вообще же анизотропные материалы характеризуются несколькими значениями коэффициента Пуассона. Одноосное растяжение сопровождается сжатием в перпендикулярном направлении, но при двухосном растяжении этого сжатия не происходит. Следовательно, двухосная ползучесть должна быть примерно в два раза меньше одноосной. Соответственно этому уменьшается примерно вдвое двухосная ползучесть и релаксация напряжения, изменяется коэффициент Пуассона. Для большин-

ства полимеров коэффициент Пуассона лежит в интервале 0,35 - 0,50 (см. табл. 10.1).

10.2.5. Влияние пластификаторов и сополимеризации

Введение в полимер пластификатора уменьшает его температуру стеклования. Этот же эффект достигается статистической сополимеризацией двух мономеров, дающих статистический сополимер, в котором более жесткоцепной гомополимер играет роль матрицы, а гибкоцепной - роль своеобразного наполнителя, так называемого внутреннего пластификатора.

Кривые ползучести и релаксации напряжения у пластифицированного полимера или статистического сополимера смещаются по температурной шкале на ту же величину, что и температура стеклования, в соответствии с принципом температурно-временной суперпозиции. При этом, однако, часто имеют место два вторичных эффекта, которые в определенной мере изменяют характер их ползучести и релаксации напряжений.

Во-первых, расширяется область температуры стеклования по сравнению с чистыми полимерами. Это расширение может вызвать уменьшение фактора приведения a_T в уравнении ВЛФ, а следовательно, и сдвиг кривых ползучести и релаксации напряжения. Вторым эффектом является, когда пластификатор вносится в стеклообразный полимер, имеющий вторичную температуру стеклования $T_{ст}'$. В этом случае в интервале между $T_{ст}$ и $T_{ст}'$ пластификатор может увеличить модуль упругости. Такой эффект получил название "антипластификация", о чем уже отмечалось в разделе 9.3.

Поливинилхлорид и его сополимеры являются важнейшими полимерами, используемыми в пластифицированном состоянии. Даже в присутствии небольшого количества пластификатора, снижающего температуру стеклования ниже комнатной, эти полимеры не проявляют текучести или ползучести при длительном действии нагрузки, подобно вулканизированным каучукам. В поливинилхлориде практически нет химических сшивок между макромолекулами, и их роль, по всей видимости, выполняет небольшое количество кристаллической фазы - 5 - 15%, что и определяет антипластификацию этого полимера и его очень низкую ползучесть.

Вода является естественным пластификатором многих полярных полимеров: полиамидов, полиэфиров, производных целлюлозы и др. Ясно,

что ползучесть таких полимеров сильно зависит от относительной влажности окружающей среды.

В случае закристаллизованных полимеров введение пластификаторов и статистическая сополимеризация снижают температуру плавления и уменьшают степень кристалличности. Это, естественно, увеличивает ползучесть и скорость релаксации напряжения, особенно при температурах, приближающихся к температуре плавления.

10.2.6. Влияние температуры и давления

На рис. 10.5 показаны кривые ползучести и релаксации напряжения аморфных полимеров при разных температурах вблизи температуры стеклования. Видно, что ползучесть мала у полимера в стеклообразном состоянии и очень большая у высокоэластического полимера. Ползучесть нетрудно предсказать, зная зависимость модуля упругости от температуры.

Скорость ползучести и релаксации напряжения у закристаллизованных полимеров мала не только при температурах ниже температуры стеклования аморфной фазы, но и при более высоких температурах, вплоть до температуры плавления, намного превышающей его температуру стеклования.

Имеется очень мало данных о ползучести и релаксации напряжения при внешних давлениях, отличающихся от атмосферного. Однако довольно четко установлено, что можно ожидать при повышении давления, если известно, что при этом уменьшается свободный объем в полимере, уменьшается сегментальная и молекулярная подвижность. Показано, что при давлении 3500 атм ползучесть полиэтилена уменьшается более чем в 10 раз, во столько же раз увеличивается релаксационный модуль. При давлении в 2100 атм напряжение релаксирует более длительное время, чем при давлении в 1 атм. Несомненно, давление смещает времена релаксации в сторону больших значений.

10.2.7. Влияние термообработки полимеров

Полимеры и изделия из них могут быть в закаленном или отожженном состоянии. Закалка - это быстрое охлаждение материала до температуры много ниже его температуры стеклования. Отжиг - это длительная выдержка изделия при температуре немного (на несколько градусов) ниже температуры стеклования.

Отжиг полимеров уменьшает скорость ползучести и релаксации напряжения при температурах ниже температуры стеклования аморфных полимеров и ниже температуры плавления кристаллических полимеров. У аморфного полиметилметакрилата, например, ниже температуры стеклования напряжения релаксируют быстрее в закаленных образцах, чем в отожженных, а скорость ползучести в них в 50 раз выше.

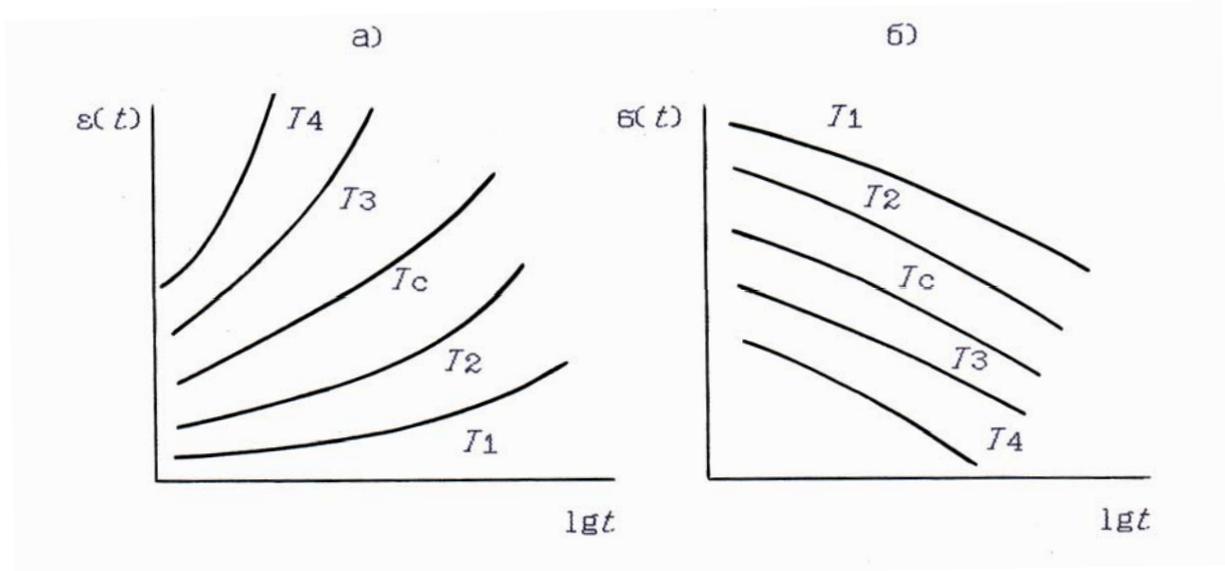


Рис. 10.5. Ползучесть (а) и релаксация напряжения (б) аморфных полимеров при различных температурах:
 $T_4 > T_3 > T_{ст} > T_2 > T_1$

Скорость ползучести сильно зависит от температуры и длительности отжига. Чем ближе температура отжига к температуре стеклования, тем за более короткий промежуток времени достигаются эффекты, связанные с отжигом. Правда, эти эффекты резче выражены при более низких температурах отжига, однако требуемая длительность отжига при этом быстро возрастает.

Отжиг сказывается на ползучести в течение длительного времени более сильно, чем на кратковременной ползучести. Например, непластифицированный поливинилхлорид отжигали 10^4 с (образец 1) и 10^7 с (образец 2) при 60°C и изучали их ползучесть в течение 1000 с и 4000 с. В первом случае оба образца имели практически одинаковую ползучесть, во втором - образец 1 имел значительно большую ползучесть по сравнению с образцом 2. Аналогичные результаты получены и для мало пластифицированного поливинилхлорида. Это связано с тем, что в закаленных образцах ниже плотность, больше свободный объем, чем в отожжен-

ных. По-видимому, свободный объем является важнейшим фактором, определяющим скорость ползучести и релаксации напряжений в аморфных полимерах, особенно при больших длительностях нагружения.

Для закристаллизованных полимеров отжиг может уменьшить ползучесть, и это обусловлено главным образом изменениями кристаллической структуры полимера, тогда как в аморфных полимерах аналогичные эффекты связаны с изменениями свободного объема.

10.2.8. Привитые и блок-сополимеры.

Полимер - полимерные смеси

Полимерные материалы, рассматриваемые в настоящем разделе, являются одним из классов полимерных композиционных материалов, к которому относят двухфазные композиции, состоящие из непрерывной фазы (матрицы) и дисперсной фазы, представляющей собой дискретные частицы. Эту дискретную фазу в привитых и блок-сополимерах образуют группирующиеся участки цепей одного из гомополимеров, а в полимерных смесях - один из гомополимеров.

Большинство привитых и блок-сополимеров и полимер-полимерных смесей представляют собой комбинацию жесткой стеклообразной и эластичной аморфных фаз. Очень часто жесткой фазой служит полистирол: ударопрочные полистиролы, АВС-пластики и др. Введение в полистирол второй фазы повышает его стойкость к ударным нагрузкам, к температуре и т.п. без заметного повышения стоимости.

Модуль упругости полимерной композиции как правило ниже, чем чистой матрицы. Следовательно, такие двухфазные композиции должны обладать повышенной ползучестью и податливостью по сравнению с чистой жесткой фазой. Однако во многих из этих материалов легко образуются микротрещины, особенно при напряжениях, приближающихся к пределу текучести. После образования микротрещин скорость ползучести и релаксации напряжения резко возрастает.

Предпринимались попытки применить к рассматриваемым двухфазным композициям принцип температурно-временной суперпозиции, однако однозначных результатов пока не получено.

Свойства двухфазных композиций могут резко изменяться при получении материалов из различных растворителей. Это объясняется изменением морфологии материала и инверсией фаз в результате перехода одного полимера из непрерывной фазы в дисперсионную. Использование хорошего растворителя для данного полимера способствует его распреде-

лению в виде непрерывной фазы, тогда как при использовании плохого растворителя полимер распределяется в нем в виде дисперсной фазы.

10.2.9. Наполненные полимерные композиции

Полимерными композиционными материалами называют материалы, полученные из двух или более компонентов и состоящие из двух или более фаз. Они являются гетерогенными системами и их делят на три типа: 1) композиции, состоящие из непрерывной фазы (матрицы) и дисперсной фазы, представляющей собой дискретные частицы (матричные дисперсии); 2) композиции с волокнистыми наполнителями; 3) композиции, имеющие скелетную или взаимопроникающую сетку двух или более непрерывных фаз.

Можно назвать много причин, обуславливающих преимущества гетерогенных полимерных композиций по сравнению с гомополимерами:

- 1) повышенная жесткость, прочность и стабильность размеров;
- 2) повышенная работа разрушения и ударная прочность;
- 3) повышенная теплостойкость;
- 4) повышенные механические потери;
- 5) пониженная газо- и паропроницаемость;
- 6) регулируемые электрические и теплофизические свойства;
- 7) пониженная стоимость.

Сочетания всех этих свойств практически нельзя достичь в одной композиции. Кроме того, достижение в композиционных материалах перечисленных преимуществ часто сопровождается появлением нежелательных свойств, в частности затруднений течения и связанных с этим трудностей при формовании изделий, а также ухудшением некоторых физических и механических свойств.

Свойства гетерогенных композиций определяются свойствами и объемным соотношением компонентов, формой и размерами дисперсных частиц, морфологией системы и характером взаимодействия фаз по границе раздела. Широкое варьирование свойств композиции может быть достигнуто только изменением морфологии и прочности сцепления между фазами.

В предыдущем разделе были рассмотрены ползучесть и релаксация напряжений в композиционных материалах первого типа. Здесь кратко рассмотрим эти характеристики для композиций второго и третьего типов.

Введение волокнистых наполнителей в полимерную матрицу резко уменьшает ее ползучесть, повышает модуль упругости, а напряжения в них релаксируют заметно медленнее. В первом приближении ползучесть такой композиции по сравнению с ненаполненным полимером уменьшается во столько раз, во сколько при наполнении возрастает модуль упругости. Однако это справедливо только в том случае, если характер и степень ориентации волокон в композиции совершенно одинаков. Даже очень небольшие отклонения в структуре образцов приводят к большим изменениям в их ползучести.

Если при нагружении в композиции наблюдаются расслоения по границе раздела полимер - волокно или образуются трещины, ползучесть резко возрастает. Обработка стекловолокон аппретами обычно снижает ползучесть в результате повышения адгезионной прочности сцепления полимер - волокно. Экспериментально установлено, что ползучесть в поперечном направлении для композиций с однонаправленными волокнистыми наполнителями больше, чем в продольном.

Интересную группу наполненных полимерных материалов составляют композиции с ленточными и чешуйчатыми наполнителями, а также взаимопроникающие сетчатые полимеры.

Ленточные композиции представляют собой пропитанные полимером изделия, полученные намоткой лент из стекловолокна или другого какого-либо материала. Ленточные композиции имеют очень высокий модуль упругости, крайне низкую ползучесть и практически полное отсутствие релаксации напряжений.

Полимеры, наполненные чешуйками, во многих отношениях подобны ленточным композициям. К наполнителям с типичными чешуйчатыми частицами относятся слюда, каолин, графит, алюминиевая пудра, стеклянные чешуйки и др. В таких композициях чешуйки ориентируются в плоскости чешуек, и композиционный материал ведет себя подобно ориентированному в плоскости материалам.

Композиции с взаимопроникающими сетками (полимер-полимерные композиции в области инверсии фаз, проволочные маты после спекания и пропитки полимерным связующим, пенопласты с открытыми порами и наполнителем и многие другие) стали широко исследоваться и применяться в последние годы, но изучены пока недостаточно.

10.2.10. Зависимость ползучести от напряжения и релаксации напряжения от деформации

При невысоких напряжениях податливость полимера не зависит от напряжения, деформация при ползучести пропорциональна напряжению в любой момент времени, принцип температурно-временной суперпозиции применим. Однако в случае больших напряжений, особенно приближающихся к разрушающим для данного полимера, принцип суперпозиции оказывается неприменим, а пропорциональность между напряжением и деформацией не наблюдается. Такое нелинейное поведение полимера хорошо описывается степенным законом - уравнением Наттинга:

$$\varepsilon = K \sigma^\beta t^n, \quad (10.7)$$

где K , β и n - константы при заданной температуре, причем $\beta > 1$.

Уравнение Наттинга достаточно точно описывает экспериментальные данные, но теоретически оно не обосновано. Имеет теоретическое обоснование другое уравнение для описания зависимости ползучести от напряжения, тоже с хорошей точностью описывающее экспериментальные данные:

$$\varepsilon = K(t) \operatorname{sh}(\sigma / \sigma_{\text{кр}}), \quad (10.8)$$

где $K(t)$ - функция, определяющая зависимость ползучести от времени; $\sigma_{\text{кр}}$ - константа для данного полимера, характеризующая критическое состояние материала. Это критическое напряжение, выше которого податливость при ползучести резко возрастает с ростом напряжения (рис. 10.6).

На рис. 10.6 приведена зависимость ползучести от напряжения при постоянной температуре, измеренной через одно и то же время. При достижении некоторого критического напряжения $\sigma_{\text{кр}}$ деформация отклоняется от линейности, а отношение J/J_0 (J_0 - податливость при ползучести и очень малой нагрузке) заметно отклоняется от 1 и довольно быстро возрастает. Зависимость такого типа характерна для всех полимеров.

На практике, когда изделие из полимерного материала выдерживает нагрузку в течение длительного времени, напряжение эксплуатации не должно превышать критического напряжения $\sigma_{\text{кр}}$. Критическое напряжение определяется экспериментально для каждого полимера, теоретически его пока предсказать невозможно. Считают, что критическое напряжение может быть связано с началом образования микротрещин, или "трещин

серебра" (см. раздел 10.5). При напряжениях выше критического принцип температурно-временной суперпозиции не применим.

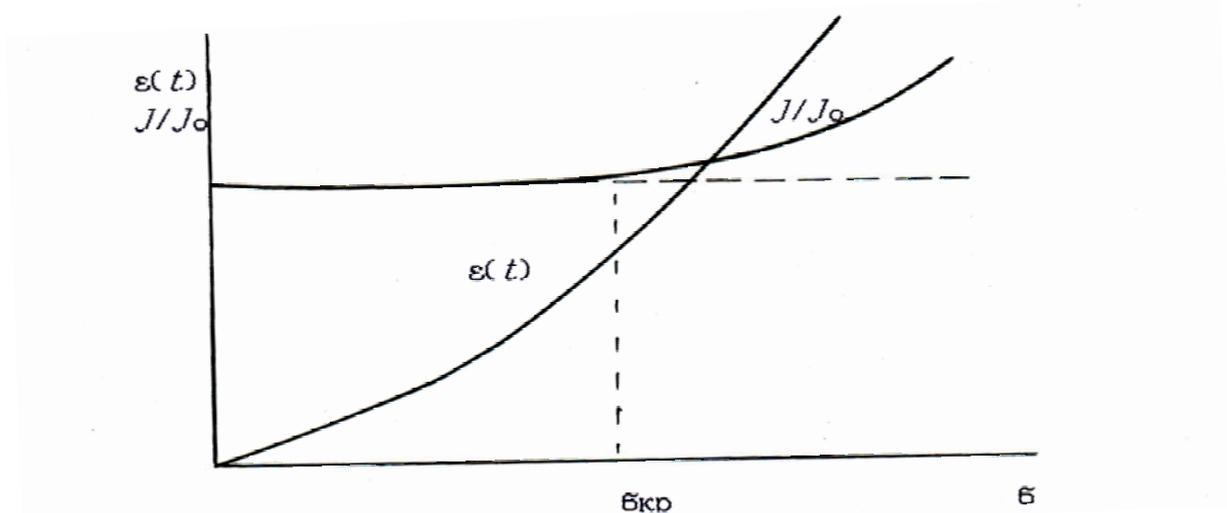


Рис. 10.6. Зависимость ползучести $\varepsilon(t)$ полимера и отношения его податливостей в начальный момент нагружения (J_0) и через 10 мин (J) от величины действующего напряжения

Данных о зависимости релаксации напряжения от деформации мало. Известно, что релаксационный модуль при небольших деформациях в определенном интервале времени может не зависеть от величины деформации. При больших начальных деформациях напряжение, как и релаксационный модуль, уменьшается быстрее, чем это следует ожидать в процессе релаксации исходя из принципа температурно-временной суперпозиции, который при этом становится не применимым.

10.3. Динамические механические свойства

Механические свойства полимеров характеризуются сочетанием показателей, типичных как для упругих тел, так и для вязких жидкостей. Реакция полимера как вязкоупругого материала на внешнее воздействие существенно зависит от соотношения между продолжительностью эксперимента и временами релаксации в полимере. В зависимости от этого соотношения наблюдаемое поведение полимера кажется совершенно различным, а на самом деле это лишь многообразие проявления комплекса

вязкоупругих свойств материала. Поэтому в эксперимент надо ввести фактор времени (временной параметр).

Введение фактора времени в эксперимент достигается изменением во времени действующих на полимер напряжений и изучением возникающих при этом деформаций, в частности, периодическим нагружением образца по некоторому закону, где роль фактора времени играет частота колебаний. Это так называемые динамические механические испытания полимеров.

Существует большое число динамических методов испытаний, большинство из которых основано на свободных, вынужденных резонансных и вынужденных нерезонансных колебаниях, а также на распространении волн и импульсов. Все методы подробно описаны в рекомендованной литературе.

Хотя каждый метод может реализовываться в ограниченном интервале частот, различные методы позволяют охватить частоты от 1 до 10^6 Гц и более. Обычно изучаются механические свойства при растяжении и сдвиге. Такие испытания дают больше информации о материале, чем другие методы механических измерений.

Определяют показатели, чувствительные к химической и физической структурам полимера: модуль упругости и механические потери, во многом определяющие такие механические характеристики, как долговечность, ударную прочность, удельную поверхностную энергию разрушения, коэффициент трения, истирание, износ и др.

Динамические механические свойства очень чувствительны ко всем типам температурных переходов, к структурной неоднородности и морфологии. Они сильно зависят от молекулярной массы полимера, его степени неоднородности, сшивания, состава сополимеров, влияния термообработки и многих других факторов.

При многократном циклическом нагружении свойства полимера изменяются. Это явление называется усталостью, утомлением полимера. Усталость приводит к падению жесткости, прочности и износостойкости полимеров, к снижению срока службы изделий из полимерных материалов.

10.3.1. Принцип метода изучения свойства

Пусть на однородный изотропный образец накладывається напряжение σ , изменяющееся по периодическому закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) = \sigma_0 \cos(\omega t) + i \sigma_0 \sin(\omega t), \quad (10.9)$$

где σ_0 - амплитуда напряжения; w - круговая частота колебаний;
 t - время; $i = \sqrt{-1}$ (мнимая единица).

Под действием напряжения σ возникает деформация ε , также изменяющаяся по периодическому закону с частотой w , но в общем случае с отставанием от напряжения по фазе на угол φ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp([i(wt - \varphi)]) = \varepsilon_0 \cos(wt - \varphi) + i \varepsilon_0 \sin(wt - \varphi), \quad (10.10)$$

где ε_0 - амплитуда деформации.

При динамических механических испытаниях можно рассматривать также и величину скорости деформации:

$$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt = iw\varepsilon_0 \exp[i(wt - \varphi)] = \varepsilon_0 \exp\{i[wt - (\varphi - \pi/2)]\}, \quad (10.11)$$

где $\dot{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0 w$ - амплитуда скорости деформации.

Основной интерес для оценки динамических механических свойств имеют величины σ/ε и $\sigma/\dot{\varepsilon}$. Первая из них называется динамическим модулем (модулем сдвига) G^* , вторая - динамической вязкостью η :

$$G^* = \sigma/\varepsilon = (\sigma_0/\varepsilon_0) \exp(i\varphi) = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \varphi + i(\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \varphi; \quad (10.12)$$

$$\eta^* = \sigma/\dot{\varepsilon} = (\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0 w) \exp(i\varphi) = (\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0 w) \sin \varphi + i(\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0 w) \cos \varphi. \quad (10.13)$$

Звездочки у динамического модуля и динамической вязкости указывают, что речь идет о комплексных числах, т.е.

$$G^* = G' + iG''; \quad \eta^* = \eta' + i\eta''. \quad (10.14)$$

Нетрудно видеть, что

$$G' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \varphi; \quad G'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \varphi; \quad (10.15)$$

$$\eta' = (\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0 w) \sin \varphi; \quad \eta'' = (\sigma_0/\dot{\varepsilon}_0 w) \cos \varphi. \quad (10.16)$$

Из приведенных выше соотношений ясно, что при динамических механических испытаниях существуют две независимо измеряемые характеристики полимера: отношение амплитуд напряжения и деформации σ_0/ε_0 и фазовый угол φ . Первая из этих величин есть абсолютное значе

ние комплексного модуля упругости, вторая получила название "угол механических потерь". Изменение во времени основных величин при динамических механических испытаниях схематично показано на рис. 10.7.

Специфичны случаи, когда $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi/2$. В первом случае деформация строго совпадает по фазе с напряжением, и это характерно для идеально упругого гукковского тела. Во втором случае скорость деформации совпадает по фазе с напряжением, что характерно для вязкой жидкости Ньютона. Во всех промежуточных случаях речь идет о деформации вязкоупругого тела.

Для характеристики свойств вязкоупругих материалов при динамических механических воздействиях используют не сам фазовый угол φ , а его тангенс, $\operatorname{tg} \varphi$, и называют эту характеристику тангенсом угла механических потерь. Нетрудно сообразить, что

$$\operatorname{tg} \varphi = \sin \varphi / \cos \varphi = G''/G' \quad (10.17)$$

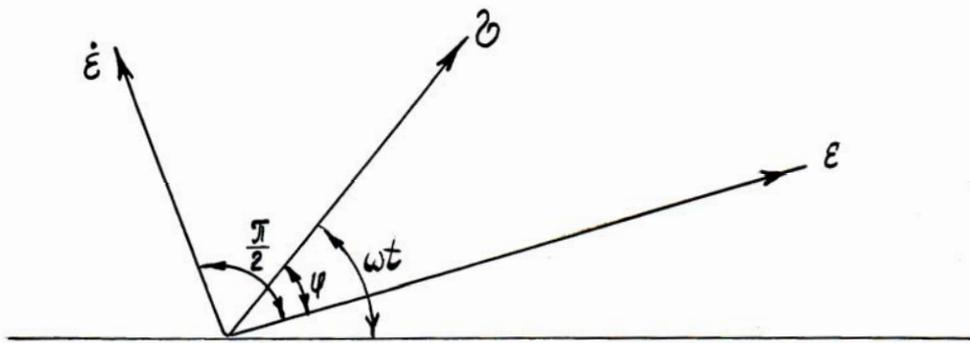


Рис. 10.7. Векторная диаграмма, иллюстрирующая изменение во времени основных величин при динамических механических измерениях (пояснения в тексте)

Тангенс угла механических потерь, $\operatorname{tg} \varphi$, характеризует интенсивность затухания колебаний в полимере и является мерой механической энергии, рассеиваемой в полимере в виде тепла за один цикл колебаний. Теплота, выделяемая при этом в единице объема полимера, рассчитывается по соотношению:

$$Q = \pi G'' \varepsilon_0^2 \quad (10.18)$$

Очевидно, что для упругого гукковского тела $\operatorname{tg} \varphi = 0$, а для вязкой ньютоновской жидкости $\operatorname{tg} \varphi \rightarrow \infty$.

Теория дает связь действительного G' и мнимого G'' значения модуля (вернее, обратных им величин - податливостей J' и J'') с круговой частотой ω :

$$J' = J_0 + J_1 / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2); \quad (10.19)$$

$$J'' = J_1 \omega / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2); \quad (10.20)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = J_1 \omega \tau / [J_1 + J_0(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)]. \quad (10.21)$$

В этих соотношениях $J_0 = 1/G_0$ - податливость гукковского тела; $J_1 = 1/G_1$ - податливость идеального высокоэластического тела; τ - время релаксации.

Как видно из уравнений (10.19 - 10.21), податливости, а следовательно, и модули упругости, а также тангенс угла механических потерь зависят от частоты деформации и времени релаксации, а косвенно - через время релаксации - и от температуры (см. уравнение 3.1 на стр. 59 - уравнение зависимости времен релаксации в полимерах от температуры).

Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры выражается кривой с максимумом (рис. 10.8), а податливости и модуля - кривыми с перегибами. Установлено, что для всех полимеров в точке максимума (в точках перегиба)

$$\omega \cdot \tau \approx 3^{0.5} = 1,73. \quad (10.22)$$

Поэтому, зная ω , J_1 и J_0 , можно рассчитать время механической релаксации в полимерах. Это будет время релаксационного процесса, ответственного за данные механические потери в полимере.

В реальных полимерах, имеющих спектр времен релаксации, на кривых зависимости $\operatorname{tg} \varphi$ от температуры наблюдается несколько максимумов, каждый из которых ответственен за какой-либо один релаксационный процесс (см. рис. 3.2,б на стр. 62).

10.3.2. Зависимость динамического модуля и механических потерь от структурных параметров полимера

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЧАСТОТЫ. Как и модуль Юнга, динамический модуль G резко уменьшается в области стеклования на кривых зависимо

сти модуля от температуры (рис. 10.9). При этом с ростом частоты приложения силы кривые сдвигаются в область высоких температур. Соответственно этому сдвигается и $\text{tg } \varphi$.

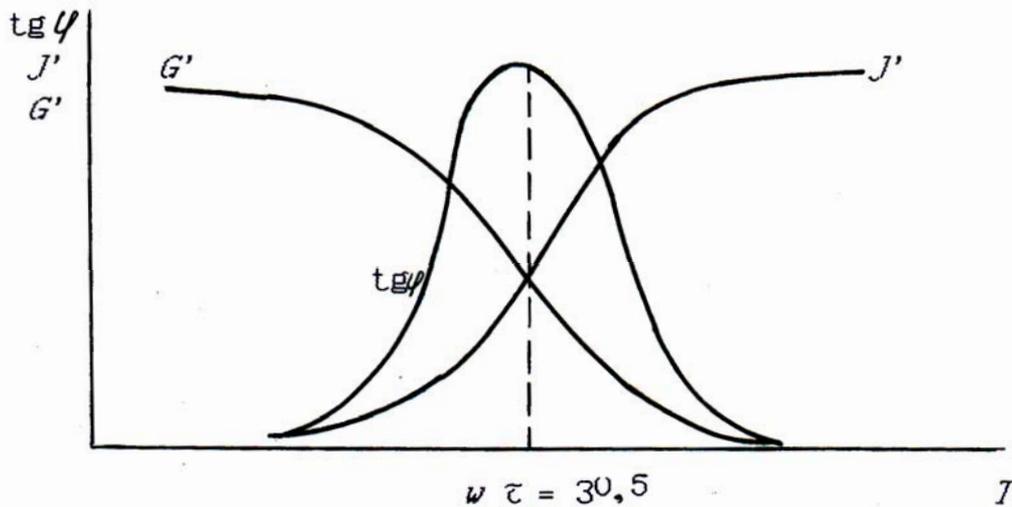


Рис. 10.8. Температурная зависимость механических потерь $\text{tg } \varphi$, податливости J' и динамического модуля G'

Механические потери характеризуют неидеальность упругого материала. В материалах с высокими механическими потерями, особенно в области максимума потерь, большая часть энергии деформирования рассеивается в виде тепла. Полимеры в области температур максимума потерь наощупь подобны натуральной коже, т.е. кажутся теплыми.

Пики механических потерь связывают с частичным разрыхлением структуры полимера, в результате чего проявляется подвижность участков цепей или групп. В аморфных полимерах важнейшая форма теплового движения - сегментальная подвижность проявляется при температуре, равной или лежащей выше температуры стеклования. Например, максимум значений $\text{tg } \varphi$ при частоте 1 Гц лежит на 5 – 15 градусов выше температуры структурного стеклования, определенной dilatометрическим методом или с помощью дифференциально-термического анализа.

При температурах значительно ниже температуры стеклования, когда заморожена сегментальная подвижность и отсутствуют многие другие формы теплового движения, механические потери обычно малы, так как практически вся энергия деформирования упруго возвращается при снятии нагрузки.

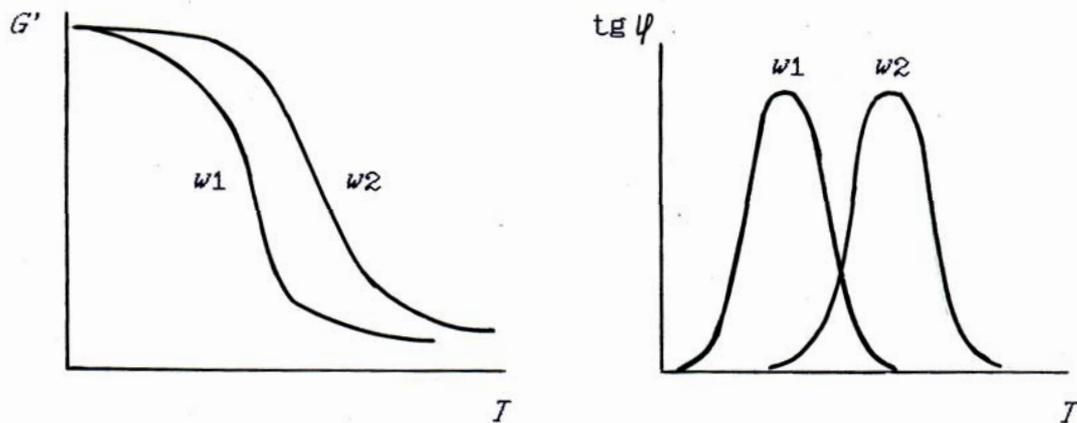


Рис. 10.9. Температурная зависимость динамического модуля G' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \varphi$ типичного аморфного полимера при двух частотах ($w_2 > w_1$)

В области температуры стеклования подвижность некоторых участков цепей остается замороженной, а в других участках проявляется сегментальная подвижность. Проявление подвижности участков цепей, находящихся под действием напряжения, сопровождается их релаксацией и уменьшением энергии, запасенной в цепях, вследствие уменьшения напряжения в них. Избыточная энергия рассеивается в виде тепла. Это вызывает отставание развития деформации от прикладываемого напряжения на фазовый угол φ , который связан с коэффициентом механических потерь соотношением (10.17).

Аналогичные зависимости получаются, если температурную шкалу на рис. 10.8 заменить шкалой обратного логарифма частоты. Следовательно, реакция вязкоупругого тела на внешнюю нагрузку при высоких температурах аналогична его реакции при низких частотах.

Кривые действительной компоненты модуля G' и модуля механических потерь $G'' = G' \cdot \text{tg } \varphi$ как функции температуры или частоты для большинства полимеров подчиняются принципу температурно-временной суперпозиции (шкала времени заменяется шкалой частот), уравнение ВЛФ применимо. Обобщенные кривые могут быть использованы для расчета распределения времен релаксации, которые, в свою очередь, позволяют описать другие механические свойства материала. В рекомендуемой литературе можно найти различные соотношения между динамическими механическими и другими свойствами полимеров.

ВЛИЯНИЕ АМПЛИТУДЫ НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ. Полимеры характеризуются довольно высокими значениями механических потерь, поэтому при увеличении амплитуды напряжения или деформации наблюдается повышение температуры образца, особенно при высоких частотах.

Из формулы (10.18) следует, что количество тепла, выделяющегося в полимере, пропорционально модулю потерь G'' , квадрату амплитуды деформации и частоте приложения силы. Повышение температуры, в свою очередь, вызывает изменение модуля и показателя механических потерь, как это описано в предыдущем разделе.

Даже если выделение тепла слишком мало, чтобы вызвать заметное повышение температуры и соответствующее изменение модуля упругости, повышение амплитуды напряжения или деформации все равно вызывает изменение динамических свойств материала. В подавляющем большинстве случаев эти изменения наступают при амплитуде выше некоторой критической. При этом модуль упругости уменьшается, а показатели механических потерь ($\operatorname{tg}\varphi$ или модуль потерь) возрастают при увеличении амплитуды. Критическое напряжение обычно равно напряжению, при котором деформационная кривая полимера (см. раздел 10.4) становится нелинейной.

Другой тип амплитудной зависимости динамических свойств полимеров наблюдается, если их испытывают при наложении небольшого циклического напряжения на действующую статическую нагрузку. У большинства стеклообразных жестких полимеров динамический модуль снижается, если статическая нагрузка очень высока, показатель механических потерь также уменьшается. У каучуков и высокоориентированных волокон чаще наблюдается обратное явление.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ. Динамические механические свойства могут быть существенно изменены термообработкой полимера, причем эффект термообработки для аморфных стеклообразных полимеров значительно меньше, чем для закристаллизованных полимеров. Различают закалку и отжиг. Закалка - это быстрое охлаждение полимера от $T \gg T_{ст}$ до $T \ll T_{ст}$, отжиг - длительная выдержка при температуре на $5 - 10^\circ$ ниже $T_{ст}$ и медленное охлаждение.

Закалка аморфных полимеров в отличие от отжига приводит к повышению механических потерь. Закалка снижает максимум механических потерь в области стеклования. Отжиг понижает механические потери и повышает модуль упругости. Это объясняют возрастанием плотности, уменьшением свободного объема полимера. Особенно четко это проявляется на пластмассовых изделиях, полученных методом литья под дав-

лением. Детали, получаемые методом литья под давлением, имеют сложную термическую предысторию, накладывающуюся на различные ориентационные эффекты. В таких деталях из аморфных стеклообразных полимеров могут проявляться дополнительные максимумы потерь, исчезающие при отжиге. Нечто подобное может наблюдаться и при отверждении каучуков, когда процесс образования сетчатых структур не завершается во время изготовления детали, а может продолжаться очень медленно и при низких температурах.

У закристаллизованных полимеров медленное охлаждение или отжиг увеличивают модуль упругости и повышают температуру стеклования аморфной части по сравнению с закалкой. Некоторые полимеры, например полиэтилентерефталат и полиуретаны, остаются полностью аморфными при закалке, но при отжиге или термостарении выше температуры стеклования они частично кристаллизуются. Их кристаллизация сопровождается резким возрастанием модуля при $T > T_{ст}$, форма температурной зависимости механических потерь при этом изменяется. У сравнительно легко кристаллизующихся полимеров, например у полипропилена, закалка повышает температуру стеклования аморфной части в большей степени, чем отжиг. По-видимому, более мелкие кристаллиты, образующиеся при закалке, накладывают большее ограничение на движение макромолекул в аморфных областях, чем более совершенные крупные кристаллиты, образующиеся при отжиге. Более подробно о влиянии кристаллизации см. ниже, в этом же разделе.

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ. При температурах ниже температуры стеклования молекулярная масса очень слабо влияет на динамические механические свойства. Выше температуры стеклования эти свойства уже в сильной степени определяются молекулярной массой. Кривая модуль - логарифм частоты ω аналогична по форме кривой зависимости модуля от обратной температуры, а протяженность плато высокоэластичности, как известно, определяется величиной молекулярной массы. Это означает, что возрастание температуры эквивалентно уменьшению частоты, как это следует из принципа температурно-временной суперпозиции. В любом случае по шкале $\lg \omega$ или T протяженность плато высокоэластичности возрастает с ростом молекулярной массы. Считают, что по шкале $\lg \omega$ протяженность плато пропорциональна $3,4 \cdot \lg(M/M_c)$, где M_c - молекулярная масса отрезков цепей между зацеплениями, определяемая по формулам кинетической теории высокоэластичности.

Механические потери при $T > T_{ст}$ также резко зависят от молекулярной массы (рис. 10.10). Величина минимума показателя механических потерь при $T > T_{ст}$ уменьшается с ростом молекулярной массы. Минимум наблюдается вблизи середины плато высокоэластичности, где на температурной зависимости модуля имеется перегиб.

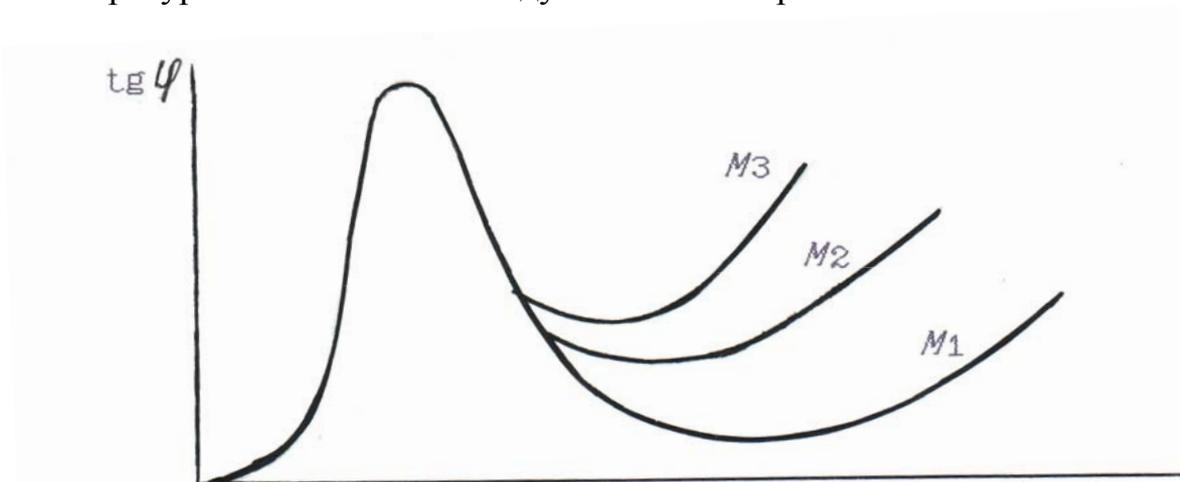


Рис. 10.10. Зависимость механических потерь фракций полимера различной молекулярной массы ($M_3 > M_2 > M_1$) от температуры

Установлено, что механические потери являются функцией среднечисловой, а не средневесовой молекулярной массы. Ширина минимума механических потерь обычно увеличивается с возрастанием полидисперсности полимера.

При температурах выше температуры стеклования показатели динамических свойств как функции частоты могут быть выражены обобщенной кривой с использованием коэффициента сдвига по уравнению ВЛФ. Такие обобщенные кривые построены для различных полимеров различной молекулярной массы. Для одного и того же полимера значения модулей G' и G'' в области плато высокоэластичности практически не зависят от молекулярной массы, поскольку молекулярная масса между зацеплениями макромолекул одинакова для данного полимера. Однако с ростом молекулярной массы плато охватывает более широкий интервал частот.

Вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 связана с модулем потерь при очень низкой частоте ($\omega \rightarrow 0$) выражением:

$$\eta_0 = G'' / \omega . \quad (10.23)$$

$$\text{Податливость при } \omega \rightarrow 0 \quad J_0 = G' / (\omega^2 \eta_0). \quad (10.24)$$

РОЛЬ ЧАСТОТЫ УЗЛОВ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ. Образование сшивок макромолекул в полимере резко изменяет динамические механические свойства выше температуры стеклования. Так, при отверждении феноло-формальдегидных или эпоксидных смол динамический модуль тем больше, а пик механических потерь ниже и шире, чем больше количество отвердителя (рис. 10.11). При этом максимум механических потерь заметно смещается в сторону более высоких температур, а модуль медленнее изменяется с температурой. При очень высокой частоте сшивок температура стеклования либо исчезает совсем, либо становится выше температуры деструкции полимера, и максимума механических потерь не наблюдается (см. кривую 3 на рис. 10.11). Считается, что расширение области релаксационного перехода с увеличением частоты узлов сетки связано с увеличением ширины распределения молекулярной массы цепей между узлами сетки или появлением каких-либо других неравномерностей структуры сетки.

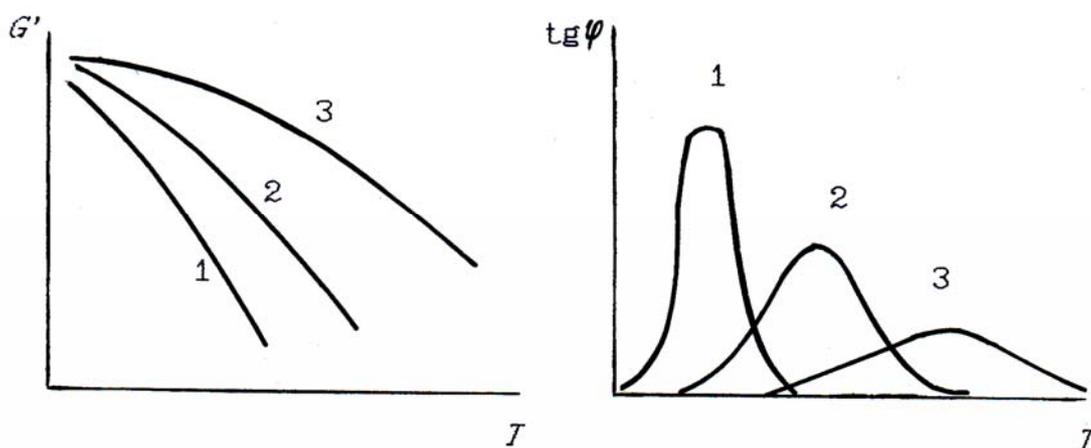


Рис. 10.11. Температурные зависимости динамических механических свойств новолачной феноло-формальдегидной смолы, отверждаемой разным количеством уротропина в %: 1 - 2,0; 2 - 4,0; 3 - 10,0

В некоторых термореактивных композициях неравномерность структуры сетки может приводить к появлению двух фаз. Двухфазная

структура представляет собой микродельевые частицы, распределенные в густосетчатой матрице и химически связанные с ней. Микродельевые частицы могут зарождаться в активных центрах, где наблюдается избыток сшивающего агента или катализатора реакции отверждения. В таких двухфазных системах проявляется раздвоение пика механических потерь.

Если процесс отверждения полимера с образованием густосетчатой структуры идет при температурах ниже температуры стеклования, то реакция протекает очень медленно и очень длительное время. Она может ускориться в процессе испытания полимера на механические потери, поэтому картина динамических механических свойств становится очень сложной и противоречивой, плохо воспроизводится.

РОЛЬ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ. Кристаллизация полимера существенным образом изменяет динамические механические свойства. Между температурами стеклования и плавления динамический модуль G и механические потери $\operatorname{tg} \varphi$ могут быть рассчитаны по соотношениям:

$$\lg G = 5,763 + 4,77 x_{\text{кр}}; \quad (10.25)$$

$$\lg G = 25,671 - 16,21 V_{\text{уд}}; \quad (10.26)$$

$$\lg G = x_{\text{кр}} \cdot \lg G_{\text{кр}} + (1 - x_{\text{кр}}) \cdot \lg G_{\text{ам}}; \quad (10.27)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = x_{\text{кр}} \cdot \operatorname{tg} \varphi_{\text{кр}} + (1 - x_{\text{кр}}) \cdot \operatorname{tg} \varphi_{\text{ам}}. \quad (10.28)$$

В этих соотношениях $x_{\text{кр}}$ - степень кристалличности полимера; $V_{\text{уд}}$ - удельный объем полимера; $G_{\text{кр}}$ и $G_{\text{ам}}$ - модули упругости соответственно кристаллической и аморфной (выше температуры стеклования) фазы.

Механические потери в закристаллизованных полимерах имеют более сложный характер, чем в аморфных. Обычно в закристаллизованных полимерах наблюдается пик механических потерь, соответствующий температуре стеклования аморфной фазы. Однако вследствие малого содержания аморфной фазы этот пик может быть небольшим. В дополнение к этому пику механических потерь в закристаллизованных полимерах могут проявляться дополнительно один или несколько пиков, обусловленных процессами, протекающими в кристаллической фазе. Один такой широкий пик лежит между температурами стеклования и плавления, дру-

гой может проявиться при очень низких температурах. Имеются различные точки зрения на причину появления таких пиков. Часто их связывают с движениями аморфной части полимера, расположенной между ламелями, а также с вращениями полимерных цепей в кристаллитах.

Модуль упругости существенно зависит от морфологии кристаллической фазы, от типа сферолитных и иных образований, образующихся, например, в изделиях, получаемых методом литья под давлением.

Сферолиты, образующиеся в процессе кристаллизации полимера в изделии, растут в трех направлениях из центров зародышеобразования до тех пор, пока не начнут соприкасаться между собой. Любая твердая поверхность, в том числе поверхность литьевых форм, может давать центры кристаллизации. Если на поверхности формы зарождается большое число центров кристаллизации, кристаллиты вынуждены расти в направлении, перпендикулярном поверхности формы, т.е. ленты сферолита оказываются ориентированными друг относительно друга. У полиамидов, полиэтилена и других кристаллизующихся полимеров модуль упругости с такой структурой в несколько раз выше, чем с обычной сферолитной структурой. Поскольку ориентированные закристаллизованные полимеры являются анизотропными материалами, модуль упругости в направлении, не лежащем в плоскости поверхности формы, ниже, чем модуль, измеренный в направлении, параллельном поверхности. Следует ожидать также, что различные поверхности литьевых форм по-разному влияют на образование надмолекулярной структуры полимера вблизи поверхности. Это обусловлено их различной способностью давать центры кристаллизации, а также разной теплопроводностью материала формы и изменением вследствие этого условий кристаллизации у поверхности.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ. Ориентированные полимеры являются анизотропными материалами и характеризуются несколькими модулями упругости, основными из которых являются продольный модуль Юнга E - модуль растяжения-сжатия в направлении ориентации макромолекул, трансверсальный (поперечный) модуль Юнга E - модуль растяжения-сжатия в направлении, перпендикулярном ориентации макромолекул и модуль Юнга E_{45} в направлении под углом 45° к направлению ориентации.

Продольный модуль Юнга обычно больше, а трансверсальный модуль меньше, чем модуль Юнга неориентированных полимеров, и разница модулей возрастает с ростом ориентации макромолекул степени вытяжки полимера. Типичная зависимость приведена на рис. 10.12.

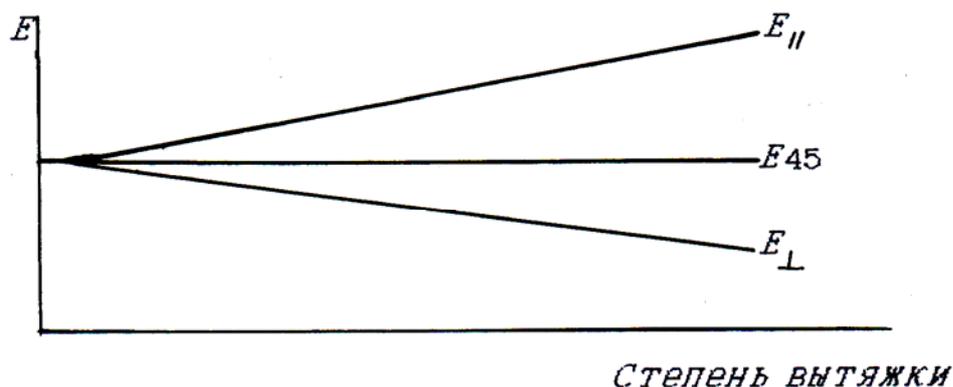


Рис. 10.12. Зависимость модулей Юнга полимера от степени ориентации макромолекул (степени вытяжки полимера)

В неориентированных полимерах модуль упругости определяется главным образом ван-дер-ваальсовыми связями. В противоположность этому в ориентированных полимерах при растяжении в направлении оси ориентации силы, действующие параллельно цепям, должны деформировать углы между ковалентными связями или даже сами связи. Поэтому в высокоориентированных волокнах (кордных волокнах) продольный модуль может в десятки раз превышать модуль упругости неориентированного полимера. Предложены уравнения, связывающие продольный модуль упругости со степенью ориентации и модулем неориентированного полимера E_0 :

$$\text{Степень ориентации} = 1 - E_0 / E_{||} , \quad (10.29)$$

$$3/E_0 = 1/E_{||} + 2/E_{\perp} . \quad (10.30)$$

Трансверсальный модуль упругости E_{\perp} ориентированного полимера обычно меньше модуля упругости неориентированного полимера, но понижение его с ростом степени ориентации значительно меньше, чем увеличение продольного модуля $E_{||}$ при этом. Этот модуль, как и модуль упругости неориентированного полимера, определяется главным образом межмолекулярными связями.

Влияние ориентации на модули упругости $E_{||}$ и E_{\perp} закристаллизованных и аморфных полимеров практически одинаково. Однако в некоторых закристаллизованных полимерах при температурах между $T_{ст}$

и $T_{пл}$, когда появляется широкий пик механических потерь, $E_{л}$ может оказаться выше E_{\parallel} по причине возможного вращения сегментов полимерных цепей вдоль оси. При этом продольный модуль упругости уменьшается более резко, чем трансверсальный.

Влияние ориентации макромолекул на механические потери изучено значительно меньше, чем влияние на модули упругости, и имеющиеся экспериментальные данные часто противоречивы. Например, с ростом ориентации макромолекул механические потери возрастают у полистирола и полиакрилонитрила, но уменьшаются у полиэтилентерефталата. Влияние ориентации на механические потери кристаллизующихся полимеров осложняется изменением степени кристалличности в процессе ориентации, так как ориентация макромолекул при вытяжке облегчает кристаллизацию. Однако обычно ориентация изменяет динамические механические свойства в большей степени, чем изменение степени кристалличности.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И СОСТАВА СТАТИСТЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ. Пластификаторы вводят в полимеры с целью снижения температуры стеклования жестких стеклообразных полимеров, повышения их пластичности и эластичности, для облегчения переработки полимера. Пластификаторы смещают перегиб на кривой модуль упругости - температура и пик механических потерь в сторону более низких температур, расширяют область максимума потерь при стекловании (рис. 10.13).

Чем более плохим является пластификатор, тем в большей степени расширяется пик. Так, у поливинилхлорида плохой растворитель дибутилфталат дает более широкий и низкий пик по сравнению с более хорошим растворителем диэтилфталатом. С увеличением содержания пластификатора плато высокоэластичности может увеличиться, модуль упругости снижается. Понижение модуля связывают с разбавлением полимера и увеличением длины отрезков цепей между физическими зацеплениями, а увеличение ширины плато объясняют тем, что пластификатор снижает температуру стеклования больше, чем температуру плавления кристаллитов поливинилхлорида.

Введение в структуру макромолекул гибких звеньев снижает температуру плавления и облегчает переработку кристаллизующихся сополимеров значительно больше, чем такое же количество пластификатора. У статистических сополимеров более широкий пик механических потерь по сравнению с гомополимерами. Это объясняют нарушением регулярности макромолекул введением нерегулярных сополимерных звеньев, что приводит к образованию кристаллитов с короткими складками и низкой тем

пературой плавления. Примерно 40% сомономера полностью нарушает кристалличность даже высококристаллического гомополимера. В то же время даже хорошие пластификаторы и растворители при высоких концентрациях не могут полностью нарушить кристалличность полимеров. Это, по-видимому, связано с недоступностью кристаллических областей для молекул пластификатора.

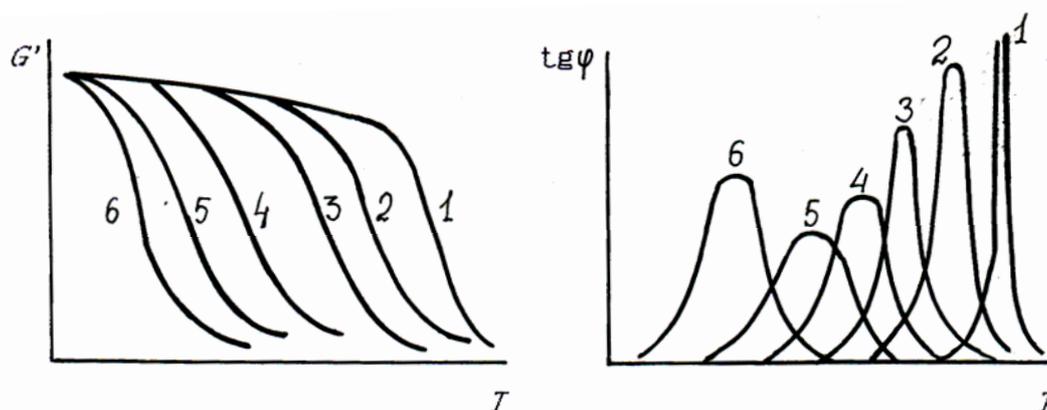


Рис. 10.13. Температурная зависимость динамического модуля G' и механических потерь $\text{tg}\varphi$ жесткоцепного полимера от количества пластификатора. Соотношение полимер/пластификатор: 1 - 100/0; 2 - 90/10; 3 - 80/20; 4 - 70/30; 5 - 60/40 и 6 - 50/50

Введение пластификаторов в полимеры часто вызывает сложные эффекты, связанные с вторичными релаксационными переходами. Вторичные переходы могут смещаться в сторону более высоких или более низких температур. Пик механических потерь может исчезнуть совсем или может появиться новый пик. Причины этого обычно неизвестны. Чаще всего причину пытаются найти в изменении свободного объема полимера при введении пластификатора.

При введении в некоторые полимеры жидкостей часто наблюдается еще один трудно объяснимый эффект - появление хорошо заметного дополнительного пика механических потерь при полной растворимости жидкости в полимере. Иногда этот пик появляется при температуре стеклования чистой жидкости, однако чаще всего - при температуре, равной $0,77 \cdot T_{\text{ст}}$ этой жидкости, предсказанной теорией стеклования полимеров-Гиббса - Ди Марцио (см. раздел 6.4). Эта температура равна температуре вымораживания свободного объема стекол.

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ, ПРИВИТЫЕ И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ. Большинство смесей полимеров, привитые и блок-сополимеры являются двухфазными композициями. Это отражается в появлении двух ступеней на кривых модуль упругости - температура, соответствующих двум температурам стеклования каждой фазы.

На кривых зависимости показателя механических потерь таких двухфазных систем должно проявиться два максимума, соответствующих температурам стеклования каждой фазы. Высота пика механических потерь некоторым образом коррелирует с концентрацией фаз и зависит от того, является ли фаза дисперсной или непрерывной. При данной концентрации компонентов коэффициент механических потерь обычно выше в более высокотемпературном пике, если фаза с более высокой температурой стеклования является непрерывной.

ВТОРИЧНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ. У большинства полимеров наряду с пиком механических потерь, соответствующему температуре стеклования, наблюдаются один или несколько дополнительных максимумов потерь. Некоторые из них обусловлены превращениями в кристаллической фазе и рассматривались ранее. Однако большая часть таких пиков связана с движениями в аморфной фазе и наблюдается при температурах ниже температуры стеклования. Они обычно называются вторичными переходами в стеклообразном состоянии и обозначаются как α -, β - и т.д. переходы.

В большинстве случаев вторичные переходы связаны с такими формами теплового движения, которые должны проявляться при температуре стеклования и более высокой, однако по каким-либо причинам продолжают сохраняться и при более низких температурах. Это движение боковых и концевых атомных групп, движение коротких участков или групп главной цепи полимера. Не исключено, что эти движения являются следствием дефектов упаковки или конфигурации цепей в аморфной или кристаллической части, связаны с агрегированием или фазовым выделением примесей или растворителей.

Вторичные переходы известны у поликарбонатов, полиамидов, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата, производных целлюлозы, полисульфонов, отвержденных эпоксидных смол. Все это полимеры с высокой энергией разрушения, высокой ударной прочностью, устойчивостью к надрезам.

10.4. Деформационно-прочностные свойства и разрушение полимеров

Деформационно-прочностные свойства характеризуют поведение материала при приложении к нему возрастающего с постоянной скоростью напряжения при деформировании его вплоть до разрушения. Получаемая при этом диаграмма напряжение - деформация ($\sigma - \epsilon$) называется деформационной кривой. Кривая изучается при постоянной температуре полимера. Это наиболее распространенный вид механических испытаний, очень важный с практической точки зрения и привычный для инженеров.

Деформационные кривые изучаются на специальном оборудовании, так называемых разрывных машинах. Известно очень много конструкций разрывных машин, от маленьких до очень больших, позволяющих работать с различными скоростями приложения напряжения, в очень широком диапазоне напряжений, от очень низких температур до температур деструкции полимеров и т.д. Различные исследования стандартизованы. Установки обычно позволяют проводить исследования не только в режиме растяжения и сжатия, но и для других видов деформации.

Связь результатов деформационно-прочностных испытаний с реальным поведением материала в изделиях не так проста, как иногда кажется. Так как вязкоупругость полимеров обуславливает высокую чувствительность их механических свойств к различным факторам, диаграммы напряжение - деформация только приближенно предсказывают поведение материала в изделии. Для набора информации, необходимой инженеру или исследователю, требуется проведение испытаний при нескольких температурах и скоростях деформации.

Диаграммы напряжение - деформация дают представление не только о прочности материала, но и о работе разрушения, которая может быть оценена по площади под деформационной кривой. Хрупкие материалы характеризуются малой работой разрушения, а пластичные, способные к холодной вытяжке, - большой работой разрушения и значительным удлинением при разрыве.

10.4.1. Деформационные кривые полимеров

На рис. 10.14 схематично показаны виды диаграмм напряжение - деформация аморфных полимеров, получаемых при постоянной скорости нагружения и при постоянной температуре испытания. Цифры на осях

приблизительно дают представление о величине напряжения и деформации, которые наблюдаются при испытании полимеров.

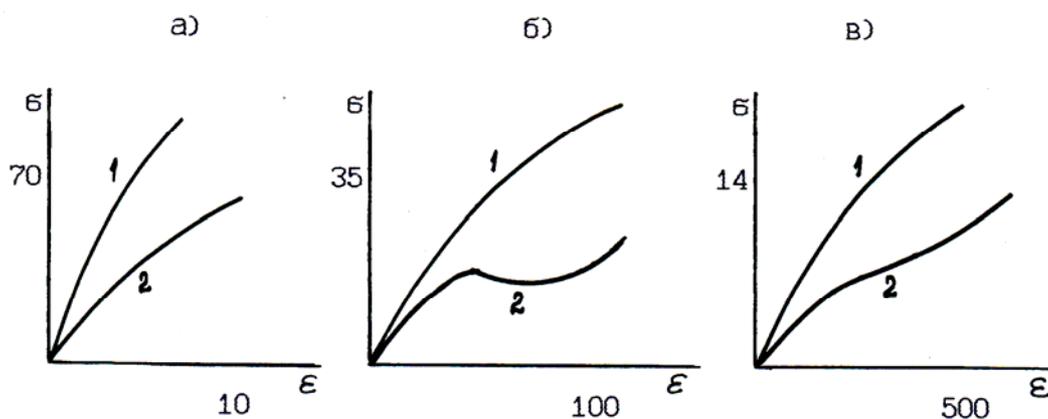


Рис. 10.14. Основные типы диаграмм напряжение - деформация аморфных полимеров: *а* - жестких и хрупких ниже температуры хрупкости; *б* - жестких и пластичных между температурой хрупкости и температурой стеклования; *в* - эластичных выше температуры стеклования. Растягивающихся: 1 - однородно; 2 - с пределом текучести. Цифры на оси ординат - напряжения, МПа; на оси абсцисс - относительная деформация, %

На рис. 10.14,а показан тип кривых, типичных для жестких и хрупких полимеров. Такими они бывают ниже температуры хрупкости полимера. На рис. 10.14,б приведена деформационная кривая обычного стеклообразного полимера, жесткого, но пластичного; она получается между температурой хрупкости и температурой стеклования. На рис. 10.14,в изображена кривая полимера в высокоэластическом состоянии. Верхние кривые (кривые 1) относятся к полимерам, растягиваемым однородно, нижние (кривые 2) - с пределом текучести.

Рис. 10.15 поясняет основные показатели деформационно-прочностных свойств, определяемые при обработке деформационных кривых аморфных и высококристаллических полимеров. Как видно, деформационная кривая закристаллизованного полимера несколько отличается от кривой стеклообразного полимера, но характерна для жестких и пластичных полимеров. Такие полимеры при растяжении претерпевают холодную вытяжку, растягиваясь на сотни процентов, при напряжении $\sigma_{\text{ввэ}}$ - напряжении вынужденной высокоэластичности.

На участке ОА полимер растягивается, практически подчиняясь закону Гука, как однородное твердое изотропное вещество. Наклон этого прямолинейного участка кривой характеризует модуль упругости материала

ла. У стеклообразного полимера далее начинается отклонение от прямолинейности, и максимум на кривой соответствует пределу текучести материала (точка В на рис. 10.15,а). У закристаллизованного полимера предел текучести $\sigma_{\text{ВВЭ}}$ достигается мгновенно (точка А на рис.10.15,б).

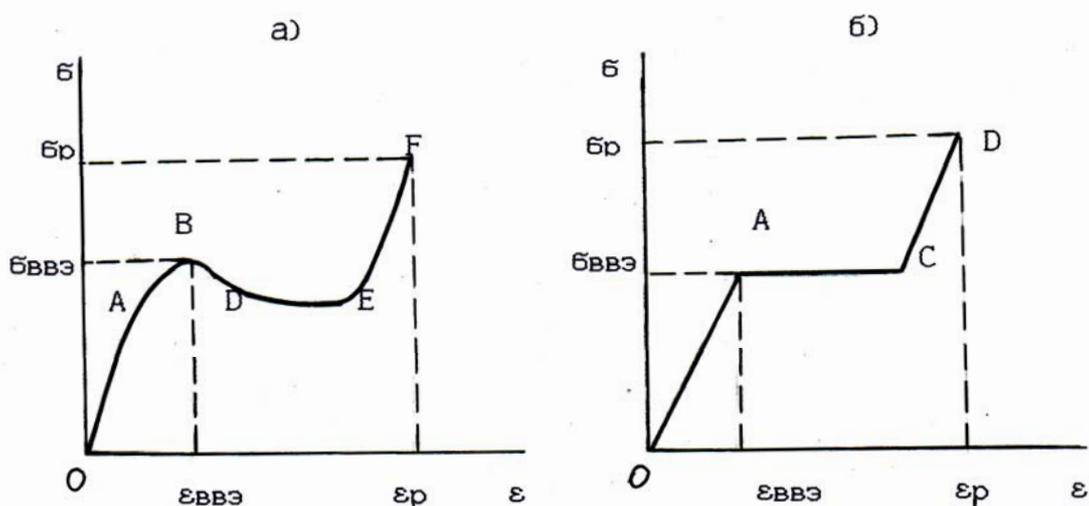


Рис. 10.15. Определение показателей деформационно-прочностных свойств стеклообразных (а) и закристаллизованных (б) полимеров при растяжении по диаграмме напряжение – деформация (пояснения в тексте)

При достижении предела текучести $\sigma_{\text{ВВЭ}}$ в образце возникает локальное сужение - шейка. При дальнейшем растяжении образца сечения исходной и суженной зон остаются неизменными, а длина образца увеличивается в результате перехода изотропного материала в шейку. Формирование шейки похоже на течение полимера, и именно по этой причине это явление долгое время называли холодным течением. Впоследствии сначала для стеклообразных, а потом и для закристаллизованных полимеров было установлено экспериментально, что деформация полимера при $\sigma_{\text{ВВЭ}}$ есть обычная высокоэластическая обратимая деформация. Эту деформацию стали называть вынужденной высокоэластической деформацией, а напряжение, при котором она развивается, - напряжением вынужденной высокоэластичности $\sigma_{\text{ВВЭ}}$.

Значение $\sigma_{\text{ВВЭ}}$ на деформационной кривой стеклообразного полимера соответствует началу образования шейки, формирование шейки заканчивается к концу спада напряжения. У закристаллизованных полимеров шейка образуется практически мгновенно. Области DE на рис. 10.15,а и BC на рис. 10.15,б соответствуют удлинению шейки. В точках E и C рост

шейки прекращается, весь образец переходит в шейку. Области EF и CD на рис. 10.15 соответствуют дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения - шейки. В точке F для стеклообразного полимера и точке D закристаллизованного полимера образец разрушается (разрывается).

Деформацию, начиная с которой развивается вынужденная эластичность, называют деформацией при пределе текучести $\varepsilon_{\text{ввз}}$. Конец кривой отвечает разрушению материала. Разрушение материала характеризуется разрушающим напряжением при растяжении σ_p (которое называют еще пределом прочности при разрыве или просто прочностью при разрыве, или прочностью при растяжении), а также относительным удлинением при разрыве ε_p .

При изучении деформационно-прочностных свойств в условиях растяжения определяется еще одна характеристика - коэффициент Пуассона (см. раздел 10.1). Его оценивают при малых удлинениях как относительное уменьшение поперечного размера ε_t , деленное на относительное увеличение длины образца ε при приложении растягивающего усилия:

$$\mu = - \varepsilon_t / \varepsilon . \quad (10.31)$$

Можно показать, что при $\mu = 0,5$ объем растягиваемого образца остается постоянным. Это условие соблюдается у идеальных эластомеров и жидкостей. В общем случае при растяжении наблюдается возрастание начального объема образца V_0 на величину ΔV , равное

$$\Delta V = V_0 (1 - 2\mu) \varepsilon . \quad (10.32)$$

Вынужденная эластичность объясняется релаксационной теорией. Время релаксации τ , характеризующее скорость перегруппировки элементов структуры - сегментов макромолекул, а следовательно, и скорость деформации зависят от напряжения σ_0 и температуры T по соотношению:

$$\tau = \tau_0 \exp[(E_0 - \alpha\sigma_0) / kT], \quad (10.33)$$

где τ_0 - постоянная; E_0 - энергия активации процесса релаксации ненагруженного образца; α - постоянная, зависящая от величины сегмента цепи; k - постоянная Больцмана.

Величина напряжения вынужденной высокоэластической деформации $\sigma_{\text{ввз}}$ зависит от скорости деформации $U_{\text{деф}}$:

$$\sigma_{\text{ввз}} = B + C \lg U_{\text{деф}} . \quad (10.34)$$

Время релаксации τ должно быть сравнимо с временем наблюдения или скоростью деформации, чтобы вынужденная эластичность проявилась при данном напряжении. Такое время релаксации может быть достигнуто либо изменением температуры, либо повышением напряжения. Отсюда следует, что напряжение вынужденной высокоэластичности - условная величина, и вынужденная деформация может медленно развиваться при меньших напряжениях, чем, кстати сказать, и объясняется ползучесть твердых полимеров в процессе эксплуатации изделий из них.

Для кристаллизующихся полимеров развитие вынужденной эластичности сопровождается ярко выраженным структурным переходом от исходной кристаллической фазы к высокоориентированной вдоль оси растяжения. Процесс ориентации или переориентации кристаллитов начинается в точке А (рис. 10.15,б) и заканчивается в точке В, при этом весь образец переходит в шейку, представляющую собой тонкую нить, в сотни раз более длинную, чем исходный образец. На фотографиях в микроскопе хорошо видно, как сферолиты переходят в фибриллярные кристаллы. Происходит как бы перекристаллизация полимера, поэтому долгое время напряжение вынужденной высокоэластичности у кристаллизующихся полимеров называли напряжением рекристаллизации. Ориентация макромолекул и кристаллитов в шейке приводит к упрочнению полимера, за счет чего шейка стабилизируется. На этом, в частности, основано формование волокон и пленок из полимерных материалов.

10.4.2. Зависимость деформационно-прочностных свойств от структурных и иных факторов

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ. Температура оказывает решающее влияние на все показатели деформационной кривой. Изменением температуры могут быть получены все деформационные кривые аморфного полимера, приведенные на рис. 10.14.

При температурах много ниже температуры стеклования, ниже температуры хрупкости полимера относительное удлинение при разрыве мало, а вынужденная деформация не проявляется совсем. С ростом температуры после перехода через температуру хрупкости начинает проявляться вынужденная эластичность, и при температурах выше температуры стеклования полимер становится мягким, высокоэластичным. С ростом температуры напряжение вынужденной эластичности как правило уменьшается,

деформация при вынужденной эластичности тоже уменьшается. Прочность при разрыве при этом изменяется по кривой с максимумом, как это показано на рис. 10.17, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. На рис. 10.16 приведены типичные кривые напряжение - деформация, полученные при разных температурах.

На рис. 10.18 приведена зависимость предела вынужденной эластичности и хрупкой прочности полимера от температуры при различных скоростях нагружения полимеров с разной молекулярной массой. Из рисунка видно, что кривые зависимости этих характеристик полимера от температуры пересекаются при температуре, при которой перестает проявляться вынужденная высокоэластичность и полимер становится хрупким. Это и есть температура хрупкости полимера, а рис. 10.18 иллюстрирует ее определение.

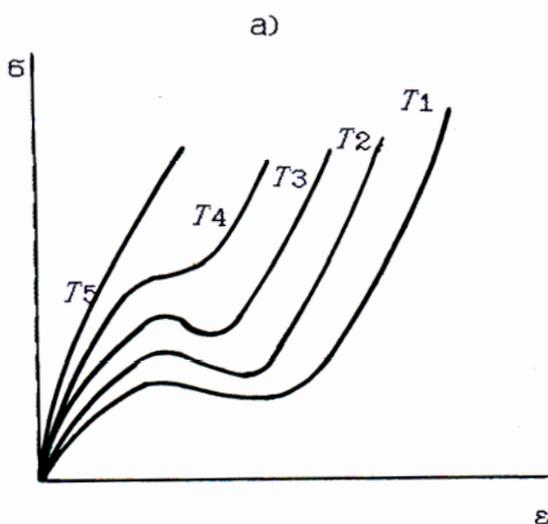


Рис. 10.16. Деформационные кривые стеклообразного полимера при разных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$)

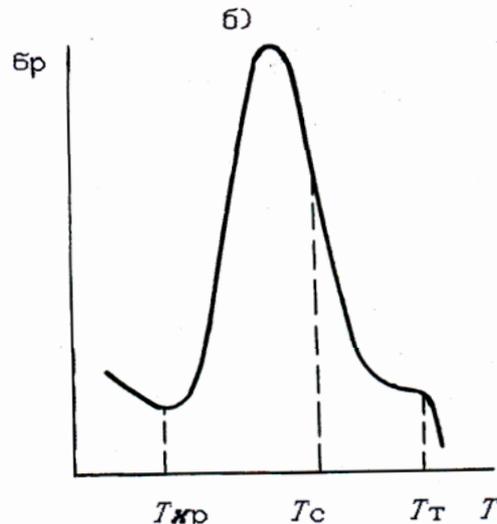


Рис. 10.17. Зависимость прочности аморфного полимера от температуры

Температура хрупкости является важной характеристикой полимера. Она - нижний предел эксплуатации полимерного материала как конструкционного, так что стеклообразные полимеры могут надежно использоваться в интервале температур от температуры хрупкости до температуры стеклования. Ширина этой области - области эксплуатации полимера ко-

леблется от 10° для полистирола до 170° у поливинилхлорида и даже больше у некоторых других полимеров.

Область эксплуатации стеклообразных полимеров может быть расширена в основном только за счет снижения температуры хрупкости. Из рис. 10.18 видно, что температура хрупкости и интервал между $T_{\text{хр}}$ и $T_{\text{ст}}$ определяются значениями хрупкой прочности и характером изменения напряжения вынужденной эластичности от температуры - наклоном прямой к оси абсцисс. Хрупкая прочность определяется в основном значением молекулярной массы полимера: она растет при увеличении молекулярной массы, снижая тем самым температуру хрупкости. С ростом молекулярной массы растет до некоторого предела и температура стеклования (см. раздел 6.1), увеличивая интервал эксплуатации полимера. Однако определяющим фактором является наклон прямой $\sigma_{\text{ввэ}} = f(T)$. Характер этой температурной зависимости определяется природой полимера, а конкретнее - его энергией межцепного взаимодействия, плотностью упаковки макромолекул и молекулярной массой.

Усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к возрастанию хрупкой прочности, однако межцепные связи лабильны в основном за счет полярных групп, и при приложении больших напряжений возможны перегруппировки участков цепей, приводящие к более равномерному нагружению молекулярной сетки. Это означает, что вынужденная эластичность может иметь место при более низких температурах, а следовательно, кривые $\sigma_{\text{ввэ}} = f(T)$ имеют небольшой наклон. В этом случае наблюдается низкая температура хрупкости.

Рыхлая упаковка цепей облегчает изменение их конформаций, т.е. способствует вынужденной эластичности при приложении больших напряжений; при этом прямая $\sigma_{\text{ввэ}} = f(T)$ пологая и $T_{\text{хр}}$ низкая.

Влияние молекулярной массы ясно из рис. 10.18. В области высоких молекулярных масс наклон прямой $\sigma_{\text{ввэ}} = f(T)$ практически не зависит от молекулярной массы. Но молекулярная масса влияет на температуру стеклования и хрупкую прочность: $T_{\text{ст}}$ увеличивается до степени полимеризации примерно 200, а хрупкая прочность - до 600. Следовательно, при увеличении степени полимеризации до 200 (от M_1 до M_2) возрастает и $T_{\text{ст}}$, и хрупкая прочность, в результате чего температура хрупкости повышается, а интервал между $T_{\text{хр}}$ и $T_{\text{ст}}$ сокращается. При дальнейшем повышении молекулярной массы от M_2 до M_3 температура стеклования остается постоянной, а хрупкая прочность продолжает возрастать, поэтому температура хрупкости уже снижается, интервал эксплуатации стеклообразного полимера расширяется.

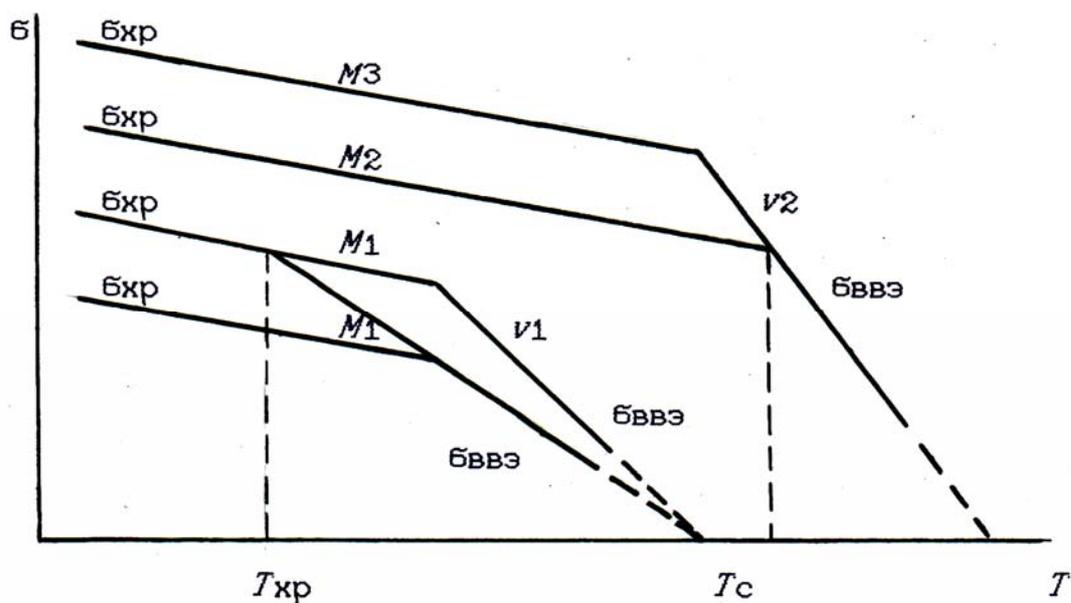


Рис. 10.18. Зависимость напряжения вынужденной эластичности ($\sigma_{\text{ввэ}}$) и хрупкой прочности ($\sigma_{\text{р}}$) от температуры для полимера разной молекулярной массы ($M_3 > M_2 > M_1$) при различных скоростях нагружения ($V_2 > V_1$)

Таким образом, наиболее низкой температурой хрупкости, или, как говорят, высокой морозостойкостью будут обладать очень жесткоцепные полимеры с сильным межмолекулярным взаимодействием высокой молекулярной массы, например, ацетобутираты целлюлозы.

Из рис. 10.18 не трудно видеть релаксационный характер вынужденной эластичности: чем выше скорость нагружения, тем при больших напряжениях начинает проявляться высокоэластичность.

Для закристаллизованных полимеров вид деформационных кривых тоже сильно зависит от температуры (рис. 10.19). По мере снижения температуры испытания горизонтальная площадка деформационной кривой располагается выше, участок растяжения шейки - короче. При этом разрыв происходит при меньших удлинениях, т.е. образец разрушается при незаконченной переориентации. При некоторой температуре горизонтальная площадка полностью исчезает и остается только первый участок. Иногда при низких температурах на деформационных кривых закристаллизованных полимеров наблюдается небольшой максимум, как у стеклообразных полимеров.

С повышением температуры напряжение вынужденной эластичности и прочность закристаллизованных полимеров снижаются, но протяженность отдельных участков деформационной кривой может сохраняться. При температурах близких к температуре плавления полимера на-

блюдается изменение характера деформации. Деформационная кривая приобретает вид, характерный для аморфных полимеров. Такие кривые наблюдаются у полиамидов, полиэтилена, полиизопрена, политетрафторэтилена, изотактического полистирола, поливинилиденхлорида и др. Следует всегда помнить, что в полимере большая часть находится в аморфном состоянии, которое, в свою очередь, может быть стеклообразным или высокоэластическим.

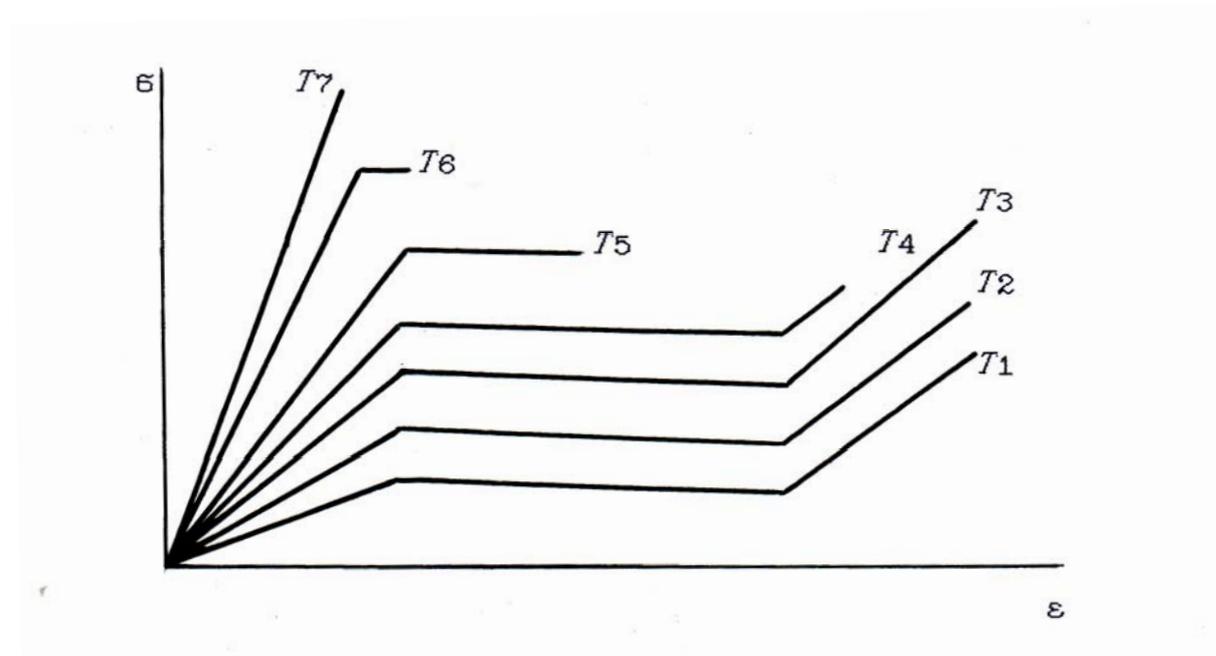


Рис. 10.19. Кривые растяжения изотропного высококристаллического полимера при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7$)

Очень своеобразный вид зависимости прочности стеклообразного полимера от температуры (см. рис. 10.17): кривая с максимумом, причем максимум прочности находится на $10 - 20^\circ$ ниже температуры стеклования. Большое повышение прочности стеклообразного полимера по сравнению с высокоэластическим и хрупким связано с тем, что разрушению полимерных материалов предшествуют большие вынужденные деформации. Именно способность стеклообразного или закристаллизованного полимера проявлять вынужденные деформации используется для формования прочных и высокопрочных волокон и пленок путем растяжения (вытяжки) свежесформованной пленки. Вытяжка осуществляется при температурах немного ниже температуры стеклования полимера.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ. Модуль упругости и напряжение вынужденной эластичности возрастают с увеличением давления. Удлинение при этом напряжении часто, хотя и не всегда, возрастает с повышением давления. Прочность и относительное удлинение при разрыве увеличиваются у пластичных полимеров и уменьшаются у хрупких полимеров. На рис. 10.20 приведены типичные данные о влиянии гидростатического давления на деформационно-прочностные характеристики полимера.

Влияние давления на деформационно-прочностные характеристики связано с представлениями о свободном объеме в полимерах. При повышении внешнего давления свободный объем уменьшается, так как увеличивается плотность упаковки макромолекул. Следовательно, уменьшается способность макромолекул к конформационным превращениям, к проявлению вынужденной высокоэластической деформации. Кроме того, давление способствует "залечиванию" трещин, ответственных за разрушение, что увеличивает прочность полимера.

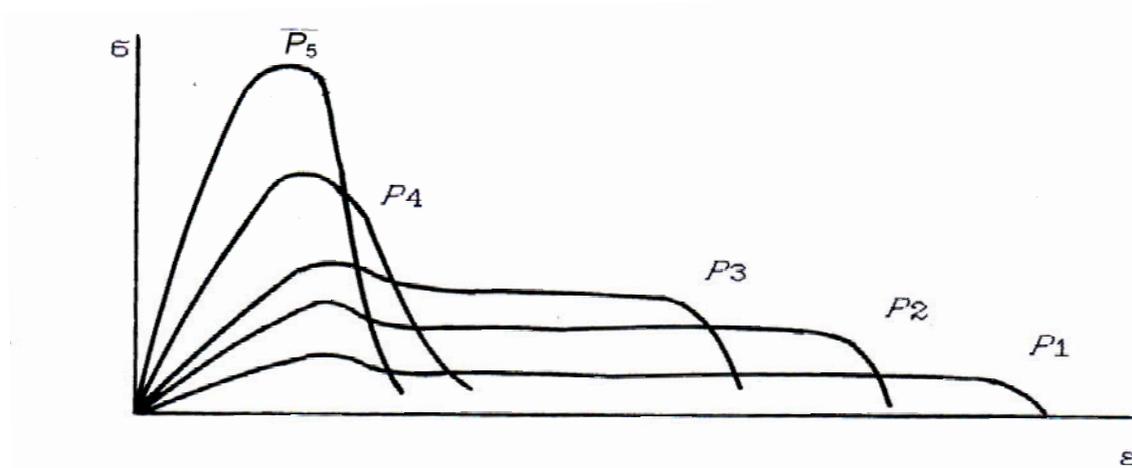


Рис. 10.20. Деформационные кривые полимера при различных давлениях: $P_5 > P_4 > P_3 > P_2 > P_1$ (атм)

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ. С повышением скорости приложения нагрузки к полимеру увеличиваются напряжение вынужденной эластичности, деформация при этом напряжении и прочность на разрыв, но уменьшается относительное удлинение при разрыве. Такое влияние скорости деформации на характер деформационных кривых и следует ожидать, исходя из принципа температурно-временной суперпозиции.

Влияние скорости деформации на прочность хрупких полимеров мало, однако для жестких пластичных материалов, проявляющих вынужденную эластичность, и эластомеров изменение скорости деформации на несколько десятичных порядков может давать значительные эффекты. Напряжение вынужденной высокоэластичности и прочность полимера возрастают прямо пропорционально логарифму скорости деформирования.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И РАЗВЕТВЛЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ.
Влияние молекулярной массы на деформационно-прочностные характеристики полимеров не вызывает сомнения и исследовалось многими учеными. Достоверно установлено, что с ростом молекулярной массы прочность полимеров возрастает по *S*-образной кривой, стремясь к некоторому постоянному значению (рис. 10.22).

Низкомолекулярные стеклообразные полимеры хрупки и непрочны. С ростом молекулярной массы они упрочняются. При одинаковой достаточно большой молекулярной массе прочность полимера может изменяться в широких пределах: от невысокой для неориентированных материалов до очень высокой в кордных волокнах. Это значит, что на прочность полимера влияют многие другие факторы: ориентация макромолекул, степень кристалличности, морфология кристаллической фазы и другие, о чем будет сказано ниже.

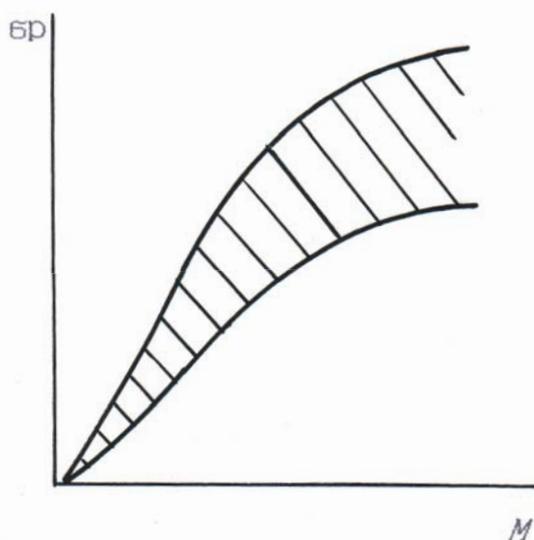


Рис. 10.21. Зависимость прочности полимера от молекулярной массы

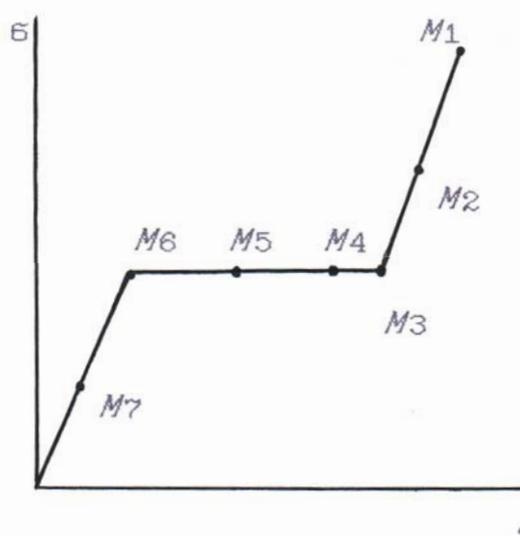


Рис. 10.22. Деформационные кривые линейных полимергомологов кристаллического строения ($M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5 > M_6 > M_7$)

У разветвленных полимеров прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве меньше, чем у линейных, вследствие меньшей гибкости цепей и меньшего их переплетения.

Для закристаллизованных полимеров закономерности те же, что и для аморфных, однако менее резкие, так как кристаллические области действуют аналогично зацеплениям макромолекул друг за друга. Кроме того, от молекулярной массы зависит и степень кристалличности, отсюда и усложнение всей картины. В частности, на рис. 10.22 приведены деформационные кривые линейных полимергомологов кристаллического строения. Эти кривые различаются лишь величинами деформации при разрыве. Чем меньше молекулярная масса, тем при более низком значении деформации происходит разрыв. У низкомолекулярных образцов шейка вообще может не проявиться, и они хрупко разрушаются при малых деформациях.

ВЛИЯНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО СШИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ. Химические сшивки между макромолекулами оказывают очень малое влияние на деформационно-прочностные свойства стеклообразных полимеров с высокой молекулярной массой.

Для высокоэластических полимеров зависимость прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве от степени сшивки макромолекул приведена на рис. 10.23. Разрушающее напряжение проходит через резко выраженный максимум при сравнительно низкой степени сшивки, заметно уменьшаясь и стремясь к некоторому пределу с ее увеличением. Такой ход прочности связан с различной длиной участков цепей между узлами пространственной сетки поперечных связей, что и обуславливает неравномерное распределение напряжения по цепям сетки. При этом более напряженные короткие цепи разрываются раньше, и нагрузка распределяется по другим цепям, вызывая их разрыв или проскальзывание. Относительное удлинение при разрыве с ростом степени сшивки непрерывно уменьшается.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ. Аморфная часть в закристаллизованных полимерах может быть как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях, и это по-разному отражается на влиянии степени кристалличности на деформационно-прочностные свойства.

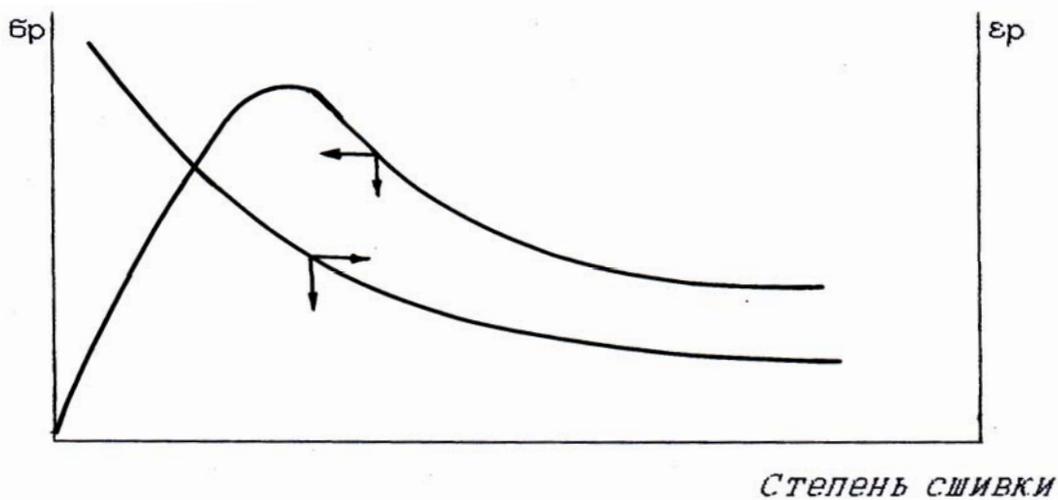


Рис. 10.23. Зависимость прочности на разрыв (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) высокоэластического полимера от степени сшивки макромолекул

При температурах ниже температуры стеклования аморфной части неориентированные кристаллиты способствуют повышению хрупкости полимеров и понижению их прочности. Хрупкость полимера при этом может быть обусловлена напряжениями в аморфных областях, вызванными образованием кристаллитов, дефектами типа пустот, возникшими в процессе кристаллизации, или же тем, что кристаллиты могут являться концентраторами напряжений.

Возможны и другие причины хрупкости закристаллизованных полимеров. Как известно, полимеры кристаллизуются чаще всего в виде ламелей, образуемых цепями в складчатой конформации. Ламели связаны между собой проходными цепями. Концы цепей и нерегулярности в макромолекулах образуют аморфные области между ламелями, поэтому проходных цепей, соединяющих кристаллические слои, обычно немного, что и обуславливает понижение прочности закристаллизованных полимеров при температурах ниже температуры стеклования аморфной части.

Если аморфная составляющая находится в высокоэластическом состоянии, то присутствие кристаллической фазы влияет на деформационную кривую совсем по-другому. При увеличении степени кристалличности от нуля до высоких значений диаграммы напряжение - деформация изменяются от кривых, характерных для невулканизированных каучуков (фактически - идеальных высокоэластических полимеров) до

кривых, характерных для резин и, наконец, до кривых, характерных для жестких материалов с резко выраженным пределом текучести. При очень высокой степени кристалличности такие полимеры, особенно при наличии крупных сферолитов, часто разрушаются как хрупкие тела.

На рис. 10.24 приведены диаграммы напряжение - деформация образцов полимера с небольшими различиями в степени кристалличности, полученных закалкой или отжигом полимера в течение разного времени, что и обеспечило различие степени кристалличности в пределах 10%.

При возрастании степени кристалличности возрастает модуль упругости полимера, вынужденная эластичность начинает развиваться при возрастающих напряжениях, уменьшается удлинение при разрыве и при напряжении вынужденной эластичности.

Учет морфологии кристаллической фазы сложнее. Часто трудно разделить влияние степени кристалличности и морфологии кристаллической фазы, поскольку получение более резко выраженной сферолитной структуры при медленном охлаждении или отжиге сопровождается также возрастанием степени кристалличности.

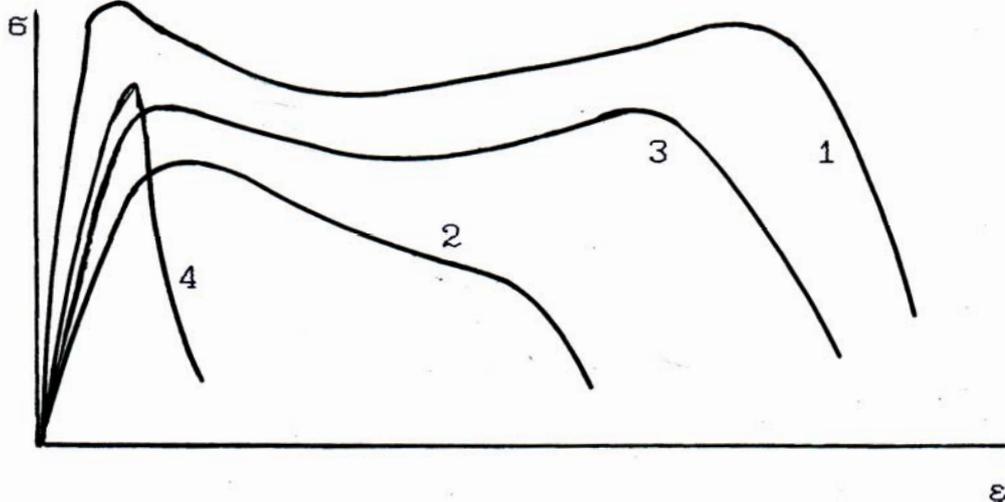


Рис. 10.24. Деформационные кривые закристаллизованного полимера с различной термической предысторией и небольшими различиями в степени кристалличности: 1 - исходный образец - пленка; 2 - закаленная пленка (сферолиты отсутствуют); 3 - отожженная пленка с малым количеством сферолитов; 4 - отожженная пленка с большим количеством сферолитов

Тем не менее надежно установлено следующее. Большие сферолиты обычно разрушаются по радиусу. В некоторых случаях разрушение про-

исходит по границе между сферолитами, где мало проходных цепей, но велика концентрация загрязнений и низкомолекулярных фракций. Если сферолиты имеют небольшие размеры или являются несовершенными, а температура стеклования аморфной части лежит ниже температуры испытания, то резко возрастает пластичность и вероятность холодной вытяжки полимера. Холодная вытяжка превращает ламелярную структуру в фибриллярную с ориентацией цепей в направлении вытяжки. Наибольшую прочность полимера обеспечивают сферолиты среднего размера и однородные по размеру.

Степень кристалличности и морфология кристаллической фазы полимеров непосредственно связаны с их термической предысторией. Медленное охлаждение расплава или отжиг при температуре немного ниже температуры плавления приводит к увеличению размеров сферолитов и росту хрупкости полимера. Большую роль играет начальная температура расплава - она определяет количество зародышей кристаллизации. Длительность выдержки расплава при этой температуре способствует равномерности распределения зародышей кристаллизации по объему, а тем самым равномерности размеров сферолитов при их росте.

Морфология и свойства закристаллизованных полимеров сильно зависят от начальной скорости охлаждения расплава. При быстром охлаждении сферолиты не успевают достичь больших размеров и остаются мелкими и малоразличающимися по размеру. Сферолитная структура чувствительна к введению зародышеобразователей, например тонкодиспергированных частиц. Однако при комнатной температуре и даже при более низких температурах могут протекать процессы старения - медленного отжига. Эти медленные изменения могут продолжаться длительное время и, вероятно, связаны с процессами вторичной кристаллизации - перестройкой части кристаллитов.

РОЛЬ ПЛАСТИФИКАЦИИ И ВВЕДЕНИЯ В СОСТАВ СОПОЛИМЕРА ГИБКИХ ЗВЕНЬЕВ. Влияние этих факторов на деформационно-прочностные свойства аморфных полимеров обусловлено главным образом изменением их температуры стеклования. Разность между температурой испытания и температурой стеклования является важнейшим фактором, определяющим свойства этих полимеров, так как только приведение исходных кривых к одинаковому значению этой разности дает возможность применить к таким свойствам принцип температурно-временной суперпозиции.

Как правило, пластификаторы и гибкие звенья в статистических сополимерах (внутренние пластификаторы) снижают прочность полимера и

напряжение вынужденной высокоэластичности, увеличивают относительное удлинение при разрыве и деформацию при холодной текучести.

Пластификаторы могут увеличить хрупкость полимера, если полимер имеет вторичный переход в стеклообразном состоянии, интенсивность которого уменьшается при введении пластификатора. Типичными примерами являются поливинилхлорид и поликарбонат, введение в которые небольших количеств пластификатора превращает их из пластичных материалов в хрупкие (антипластификация). При введении в них достаточно большого количества пластификатора они ведут себя уже как обычные стеклообразные полимеры.

Влияние пластификатора и введение в гомополимерные цепи гибких звеньев в кристаллизующихся полимерах носит более сложный характер, чем в аморфных. Пластификаторы понижают температуру стеклования и плотность аморфной фазы и незначительно понижают степень кристалличности. В результате этого модуль упругости пластифицированного полимера, напряжение вынужденной эластичности и разрушающее напряжение уменьшаются, а удлинение при разрыве увеличивается. Гибкие звенья в сополимерах резко уменьшают степень кристалличности, сокращают размер сферолитов и повышают или понижают температуру стеклования. Влияние каждого из этих факторов в отдельности обсуждалось выше, а обобщенный эффект влияния их иллюстрируется данными табл. 10.2 на примере сополимеров этилена с винилацетатом.

При увеличении содержания винилацетата в сополимере уменьшается степень кристалличности и нарушается сферолитная структура, поэтому предел текучести (напряжение вынужденной эластичности) уменьшается, а деформация при этом растет, пока полимер не станет полностью аморфным и не перейдет в высокоэластическое состояние, в котором предел текучести вообще отсутствует. Разрушающее напряжение изменяется сравнительно мало при сохранении хотя бы небольшой степени кристалличности, а затем резко уменьшается. Относительное удлинение при разрыве достаточно быстро увеличивается. При содержании винилацетата 45% и более образуется полностью аморфный полимер с низкой прочностью и малым удлинением при разрыве.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ. Прочность полимеров и их пластичность можно резко изменять ориентацией полимерных цепей. Ориентацию можно проводить вытяжкой расплава с быстрым охлаждением, холодной вытяжкой при температуре немного ниже температуры

стеклования или прокаткой. На рис. 10.25 показаны диаграммы напряжение – деформация аморфного стеклообразного полимера и закристаллизованного полимера с высокоэластической аморфной частью.

Разрушающее напряжение стеклообразных полимеров возрастает (часто очень резко) в направлении, параллельном оси ориентации, но уменьшается в перпендикулярном направлении. Предел текучести и модуль упругости изменяются аналогично, но в несколько меньшей степени. Параллельно направлению ориентации хрупкие аморфные полимеры становятся пластичными, проявляя вынужденную эластичность, а в перпендикулярном направлении - еще более хрупкими и с низкой прочностью.

Закристаллизованные полимеры в направлении, параллельном ориентации, обладают более высоким пределом текучести и низким удлинением при разрыве, чем в перпендикулярном направлении. Причиной является то, что при растяжении в направлении ориентации макромолекулы вначале дезориентируются, а затем уже ориентируются в направлении приложения силы. Хрупкие полимеры обычно разрушаются до начала процесса переориентации.

Таблица 10.2. Деформационно-прочностные свойства сополимеров этилена и винилацетата

<i>Свойства</i>	<i>Содержание винилацетата в сополимере, %</i>				
	9,0	15,4	26,3	30,9	45,0
1. Предел текучести, МПа	6,0	4,6	2,9	2,0	-
2. Прочность при растяжении, МПа	18,6	20,5	18,2	13,1	4,6
3. Относительное удлинение при пределе текучести, %	27	28	46	37	-
4. Относительное удлинение при разрыве, %	800	970	1200	1390	196

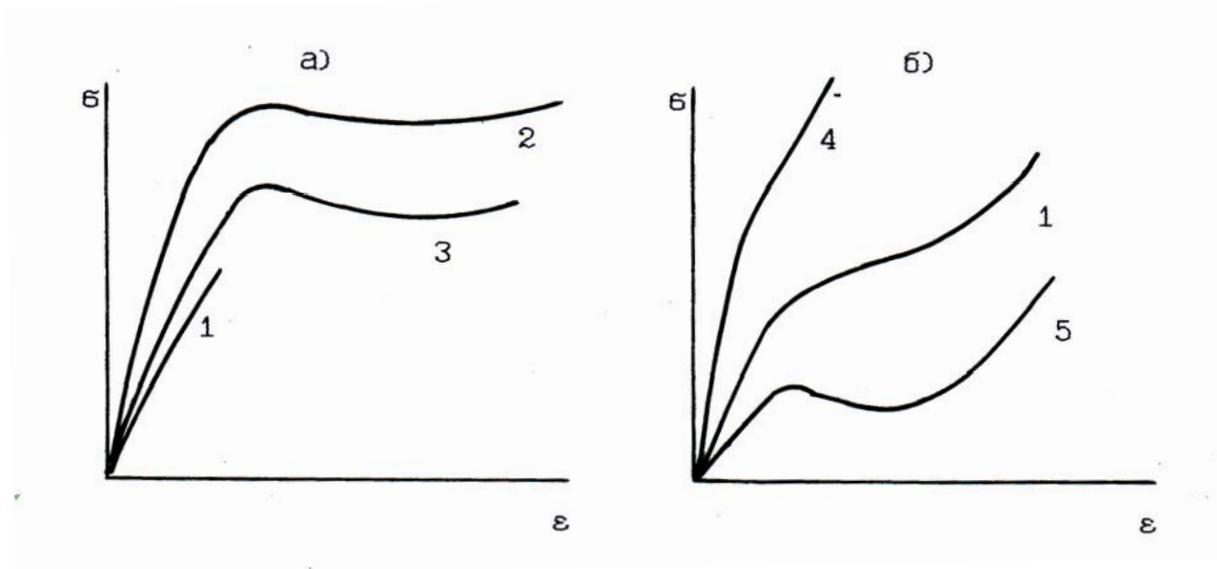


Рис. 10.25. Деформационные кривые аморфного стеклообразного (а) и закристаллизованного с высокоэластической аморфной частью (б) полимеров: 1 - неориентированный; 2 - ориентированный одноосно; 3 - ориентированный двухосно; 4 - параллельно направлению ориентации; 5 - перпендикулярно направлению ориентации

Двухосноориентированные полимеры имеют одинаковую прочность в любом направлении в плоскости ориентации, причем более высокую, чем у неориентированных полимеров. Поэтому двухосная ориентация особенно важна в тех случаях, когда нагрузка на материал при эксплуатации возможна во всех направлениях. Кроме того, двухосная ориентация облегчает операции холодной штамповки. Она увеличивает модуль упругости и прочность на разрыв. Относительное удлинение при разрыве также возрастает до средних степеней растяжения, однако при очень высоких степенях ориентации может уменьшиться. Двухосная ориентация предотвращает или резко уменьшает образование микротрещин у хрупких полимеров, ответственных за разрушение.

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ, БЛОК- И ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ. Двухфазные композиции используют с целью повышения энергии разрушения и увеличения относительного удлинения при разрыве хрупких стеклообразных полимеров, например полистирола, а также с целью повышения прочности эластомеров и уменьшения их текучести или ползучести под нагрузкой.

На рис. 10.26 показаны типичные изменения диаграмм напряжение - деформация хрупкого стеклообразного полимера, такого как полистирол, при введении в него различных количеств тонкодиспергированных частиц высокоэластического полимера. Такого же типа диаграммы наблюдаются для гетерогенных смесей полимеров, блок- и привитых сополимеров в температурном интервале между температурами стеклования обеих фаз.

Небольшое количество эластомера придает хрупкому полимеру пластичность, способность к образованию шейки или к холодной вытяжке. Пластичность при этом обуславливается образованием большого количества микротрещин при разрушении жесткой фазы. Увеличение содержания эластичной фазы приводит к исчезновению предела текучести и равномерному удлинению при разрыве. При этом высокое удлинение обеспечивается эластичной фазой, образующей непрерывную среду. Возможно также образование микротрещин, однако более вероятно образование пустот в результате расслоения на границе раздела эластичной и жесткой фаз.

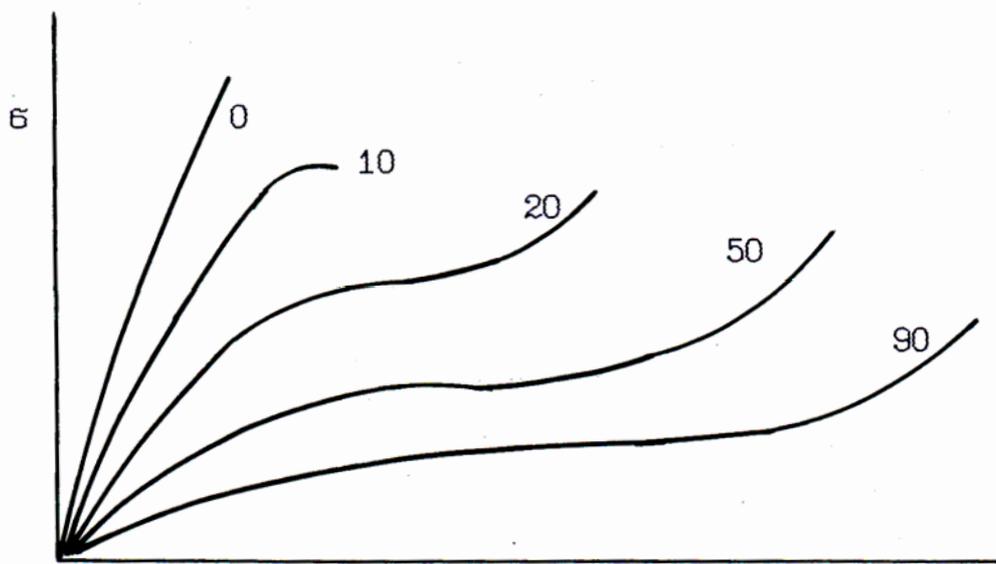


Рис. 10.26. Деформационные кривые композиций аморфных стеклообразных полимеров с различным количеством эластомера (цифры у кривых - содержание эластомеров в %)

Применяются также и другие типы полимерных смесей, например, сплавы эластомеров с закристаллизованными полимерами, температура стеклования аморфной фазы которых лежит ниже комнатной темпе-

ратуры. Такие смеси ведут себя или как эластомеры, или как закристаллизованные полимеры с пониженной степенью кристалличности. Подавляющее большинство технически важных ударопрочных термопластов, включая АБС-пластики, представляют собой смеси аморфных стеклообразных полимеров с привитыми эластомерами. Цепи, привитые к эластомерам, содержат звенья, аналогичные звеньям макромолекул стеклообразной матрицы, что обеспечивает адгезионную прочность сцепления между фазами. Хорошая адгезия является необходимым условием получения двухфазных полимерных композиций с высокими прочностными свойствами.

10.5. Прочность, долговечность и разрушение полимеров

Прочность является одной из важнейших характеристик полимеров, определяющей их эксплуатационные возможности. Под механической прочностью понимают способность тел противостоять разрушению под действием приложенных сил. Количественными характеристиками прочности являются разрушающее напряжение σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p . Их определение было дано в предыдущем разделе (см. рис. 10.15). Они зависят от химической и физической структур полимера и физических свойств самого материала, от температуры, скорости и вида деформирования и ряда других параметров, что было рассмотрено выше.

10.5.1. Долговечность полимеров

Долгое время считалось, что разрушение материала может происходить лишь в том случае, если напряжение в образце превышает некоторое критическое напряжение. Затем, однако, было выяснено, что многие материалы могут разрушаться под действием напряжений, значительно меньших критического, измеренного стандартными способами. Решающим в этом случае оказывается время, в течение которого образец находится под нагрузкой. Если оно достаточно велико, то разрушение может произойти при напряжениях, значительно меньших критического.

Время от момента нагружения образца до его разрушения называют долговечностью и обозначают индексом τ .

Обычно долговечность изучают при постоянном напряжении. Если это условие не соблюдается, то зависимость прочности от времени нагружения при статической нагрузке характеризует статическую усталость,

при динамической нагрузке (чаще всего периодической) - динамическую усталость полимера.

Усталость полимерных материалов существенно зависит от температуры. При понижении температуры, вплоть до очень низкой, явление усталости исчезает. В связи с этим возникло представление о двух механизмах разрушения. При очень низких температурах, вблизи абсолютного нуля разрушение происходит только под действием приложенной механической нагрузки. Это так называемое атермическое разрушение, атермический разрыв. При более высоких температурах разрушение происходит как в результате механических напряжений, так и под действием тепловых колебаний атомов и молекул. Здесь имеет место термический механизм разрушения, говорят о кинетической концепции (теории) прочности.

Систематические исследования временной зависимости прочности, обусловленной влиянием тепловых флуктуаций атомов на процесс разрушения, проведены С.Журковым и его школой. Прежде всего было установлено, что временная зависимость прочности (долговечность τ) при одноосном растяжении при условии постоянства напряжения для различных полимерных материалов описывается формулой:

$$\tau = A \exp(-\alpha\sigma), \quad (10.35)$$

где σ - растягивающее напряжение, A и α - постоянные, зависящие от природы материала и температуры.

Если построить зависимость $\lg\tau = f(\sigma)$ для одного и того же полимера при разных температурах, то получится семейство кривых, исходящих из одной точки (рис. 10.27,б), соответствующей прочности на разрыв. Ясно, что при уменьшении температуры увеличивается по абсолютной величине угловой коэффициент прямой $\lg\tau = f(\sigma)$, прямые идут все более круто. Для пластмасс при температурах ниже -200°C эта прямая становится практически параллельной оси ординат. Это означает, что при очень низких температурах разрушающее напряжение не зависит от времени нагружения, и при напряжениях, меньших критического $\sigma_{\text{кр}}$ разрушения не произойдет, временная зависимость прочности практически отсутствует. Очевидно, что при достаточно низких температурах $\sigma_{\text{кр}}$ является вполне определенной и однозначной характеристикой твердого полимера. При других температурах, когда наблюдается временная зависимость прочности, понятия "прочность полимера", "предел прочности при разрыве" и

т.п. становятся неопределенными, если не указано время, в течение которого образец находился в нагруженном состоянии.

Зависимость долговечности от температуры описывается уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - v\sigma) / kT], \quad (10.34)$$

где τ_0 , U_0 и v - постоянные, k - константа Больцмана. В координатах $\lg \tau = f(1/T)$ это прямая линия. Если такой график построить для одного и того же полимера при разных, но постоянных напряжениях, то будем иметь семейство прямых, сходящихся в одной точке и имеющих разный угол наклона к оси абсцисс (рис. 10.27,а).

Прямые $\lg \tau = f(1/T)$ отсекают на оси ординат значение $\lg \tau_0$, и для всех полимеров τ_0 одинакова и близка по значению к периоду тепловых колебаний атомов и молекул: $10^{-12} - 10^{-13}$ с.

Наклон прямой $\lg \tau = f(1/T)$ определяет энергию активации процесса разрушения полимера:

$$U_0 - v\sigma = E_{\text{акт}}. \quad (10.37)$$

В координатах $E_{\text{акт}} = f(\sigma)$ это прямая линия, экстраполяция которой к $\sigma = 0$ дает значение U_0 - начального активационного барьера разрушения полимера, энергии активации разрушения полимера в отсутствие нагрузки. Наклон этой прямой к оси абсцисс дает значение постоянной уравнений (10.37) и (10.36).

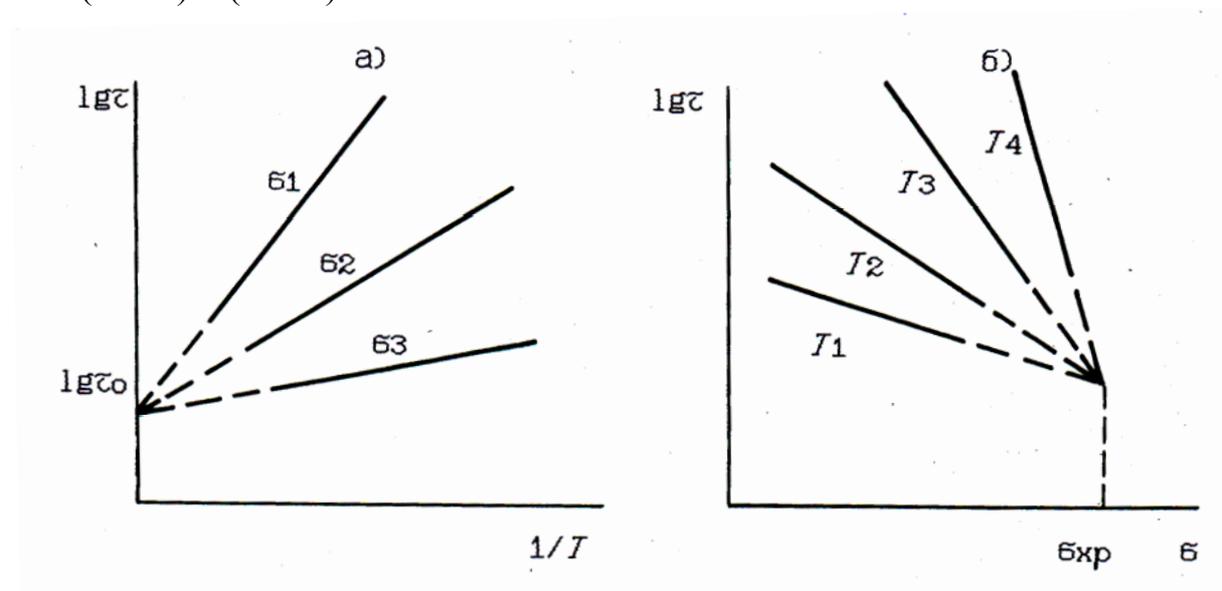


Рис.10.27. Зависимость долговечности полимера от температуры (а) при разных напряжениях ($\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$) и от напряжения (б) при разных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$)

Оказалось, что для всех полимеров значение U_0 примерно постоянно и близко к энергии активации термической деструкции полимеров, к энергии разрыва химических связей. Постоянная v оказалась весьма чувствительной к надмолекулярной структуре полимера и получила название "структурно-чувствительный параметр".

Сравнивая уравнения (10.35) и (10.36), нетрудно видеть, что $\alpha = v / kT$, а $A = \tau_0 \exp(-U_0 / kT)$.

Уравнения (10.35, 10.36) справедливы лишь для определенного интервала напряжений и времени нагружения, так как они теряют смысл в предельных случаях. Например, при $\sigma = 0$ долговечность оказывается конечной величиной, а при $U_0 = \sigma_p$ долговечность $\tau = 10^{-19}$ с, что в обоих случаях лишено смысла.

Все изложенное выше показывает, что разрушение полимеров связано не только с приложенным извне напряжением, но и с тепловым движением атомов и молекул, интенсивность которого возрастает с повышением температуры. Внешняя нагрузка приводит к уменьшению энергии активации разрушения полимера, снижению высоты потенциального барьера разрушения: $E_{\text{акт}} = U_0 - v\sigma$. Здесь σ по сути дела представляет ту часть работы, которую совершают внешние силы при разрушении полимера. Остальная часть работы по разрушению химической связи совершается за счет энергии флуктуаций теплового движения атомов и атомных групп.

Физический смысл структурно-чувствительного параметра ясен из следующих рассуждений. Если предположить, что разрыв связи между атомами наступает при удвоении расстояния между их центрами (при их раздвижении на диаметр атома L), то работа внешней силы F , затраченная на разрыв, равна $v\sigma = FL$. Если бы нагрузка распределялась на атомы, находящиеся в поперечном сечении по месту разрыва, равномерно, то сила, приходящаяся на каждый атом, была бы приблизительно равна σL^2 . Тогда $v = L^3 \approx V_{\text{атом}}$, т.е. приблизительно равна объему атома. Величина v действительно имеет размерность объема, но она в десятки и сотни раз больше объема атома. Это значит, что нагрузка на атомы распределяется в материале неравномерно. По-видимому, в тех местах, где происходит разрыв, действующая нагрузка значительно больше среднего напряжения в теле, т.е. в этих местах значительны перенапряжения. Такие перенапряжения могут возникать из-за неоднородностей, всегда существующих в реальных твердых телах, причем их размеры значительно больше, чем атомы и межатомные расстояния. Параметр v , таким образом, отражает физическую структуру тела, и его значение меняется в широких пре-

делах с изменением структуры материала, например, при отжиге, закалке, ориентации, пластификации и т.д. Вот почему ν и называют структурно-чувствительным параметром.

В заключение отметим, что уравнения (10.35, 10.36), предложенные С.Журковым, применимы для стеклообразных и закристаллизованных полимеров. Для высокоэластических полимеров зависимость долговечности от напряжения и температуры лучше описываются уравнениями, выведенными Г.Бартеневым:

$$\tau = B \sigma^{-b}; \quad \tau = C \sigma^{-b} \exp(U_0 / RT), \quad (10.38)$$

где B , b и C - постоянные величины, а значение U_0 - активационного барьера разрушения высокоэластического полимера одинаково для всех полимеров и составляет примерно 10 - 12 ккал/моль, что по порядку величины соизмеримо с энергией межцепного взаимодействия. У высокоэластических полимеров, таким образом, напряжение фактически не влияет на энергию активации разрушения и слабо влияет на долговечность.

10.5.2. Природа разрывающихся связей при разрушении полимера

Разрушение - процесс, протекающий во времени, идущий с определенной скоростью, а долговечность - величина, обратная средней скорости процесса разрушения. Зависимость долговечности от напряжения и температуры заставляет предположить, что в процессе разрушения большую роль играет тепловая энергия, а точнее - ее флуктуации. Там, где тепловые флуктуации становятся больше энергии химической связи, эта связь разрывается. Приложенное напряжение создает возможность накопления этих флуктуаций в определенном направлении и снижает энергию активации разрыва связи.

Разрываться могут как межмолекулярные, так и химические связи. Близость начальной энергии активации разрушения полимера U_0 у полимеров к энергии активации их термической деструкции и независимость ее от структурных изменений в полимере заставляет предположить, что при разрушении стеклообразных и закристаллизованных полимеров происходит разрыв химических связей в основной цепи, которые напрягаются под влиянием приложенного напряжения, и напряженные связи рвутся под влиянием тепловых флуктуаций.

Эта гипотеза была подтверждена различными методами физико-химического анализа: электронным парамагнитным резонансом – по нали-

чию свободных радикалов в нагруженных образцах, инфракрасной спектроскопии - по смещению частот колебаний связей С - С, масс-спектрометрией - по анализу продуктов деструкции и др.

Прочностные связи определяются не только химическими связями (параметр U_0), но и межцепным взаимодействием (параметр ν), которое сильно зависит от плотности упаковки макромолекул. Именно за счет последнего фактора высокоориентированные полимеры очень прочны.

При разрушении высокоэластических полимеров наряду с разрывом химических связей большое значение имеет выкальзывание одной части образца из другой, сопровождающееся разрывом межмолекулярных связей. Для высокоэластических полимеров U_0 много меньше энергии активации процесса термодеструкции.

10.5.3. Механизм разрушения полимеров

Для реальных твердых тел теоретическая прочность примерно на два порядка выше экспериментально найденной, технической прочности. Для объяснения такого расхождения Гриффитс выдвинул гипотезу о влиянии поверхностных трещин на прочность реальных тел. Правильность этих представлений была доказано А.Иоффе с сотрудниками, а применительно к полимерам - А.Александровым, С.Журковым, Г.Бартеневым и др. Было показано, что разрушение полимеров связано с образованием и ростом микротрещин.

Процесс разрушения полимеров состоит из двух стадий. На первой стадии возникают и растут первичные трещины, на второй - эти трещины быстро развиваются и прорастают через все поперечное сечение образца, приводя к его разрушению.

Причиной возникновения первичных трещин в полимере являются тепловые флуктуации, в результате которых происходит резкое возрастание кинетической энергии отдельных атомов или атомных групп. Это приводит иногда к разрыву химической связи в основной цепи полимера. Вероятность разрыва определяется множителем $\exp[(U_0 - \nu\sigma) / kT]$. Повышенная температура и приложенное напряжение увеличивают вероятность разрыва, особенно тех связей, которые перенапряжены по той или иной причине. Перенапряженные связи, например, в закристаллизованных полимерах возникают в местах перехода аморфной части в кристаллит, на так называемых проходных молекулах. Именно на этих участках возникают зародышевые трещины, или как их называют субмикротрещины размером от 10 до 10 тысяч ангстрем. Эти субмикротрещины имеют диско-

подобную форму и расположены перпендикулярно направлению нагружения. Они возникают только под нагрузкой и не залечиваются после снятия нагрузки. Эти субмикротрещины могут сливаться с образованием более крупных микротрещин. Субмикротрещины обнаружены методом рентгеновской дифракции под малыми углами, микротрещины - методом световой микроскопии.

Субмикротрещины и микротрещины возникают не мгновенно после приложения нагрузки, а через некоторое время. Постепенно образуются новые трещины, а появившиеся ранее разрастаются. Поэтому в полимере имеются одновременно трещины самых разных размеров. После достижения некоторого предела число трещин больше не растет, однако их размеры продолжают увеличиваться. В результате в образце образуются значительные по размерам магистральные, наиболее крупные трещины, скорость роста которых резко возрастает с увеличением напряжения. В вершинах этих трещин напряжение значительно больше, чем среднее значение напряжения. Из-за этого трещины прорастают через сечение образца, который и разрывается.

Растрескивание происходит под влиянием внешних и внутренних напряжений. Внутренние напряжения возникают уже в процессе изготовления образца или изделия, особенно в условиях растягивающих напряжений, например при растекании расплава полимера в пресс-форме при литье под давлением или при прессовании. Внешние напряжения - это прежде всего места крепления деталей из полимера, отверстия и т.п. Множество мельчайших трещин у прозрачного полимера выглядит как серебрение поверхности, у непрозрачных - как побеление.

Все изложенное относится не только к простым видам деформации (растяжению, сжатию и т.п.), но и к деформации кручения, истиранию и другим более сложным случаям разрушения.

10.6. Технические свойства полимеров и пластмасс

К техническим свойствам полимеров и пластмасс на их основе мы относим механические свойства, важные в эксплуатации, но не являющиеся константами, характеризующими материал. Сюда относятся теплоустойчивость, прочность на удар и устойчивость к раздиру, твердость и усталостные характеристики, трение, истирание, износ и некоторые другие. Результаты даже стандартных испытаний зависят от типа измерительной аппаратуры и условий испытания и характеризуют сложную комбинацию

различных явлений, протекающих в материале. Практическая ценность изучения этих свойств заключается в нахождении корреляции стандартных показателей с реальным поведением или областью использования материала. В существующих методах испытания обычно пытаются имитировать реальные условия эксплуатации материалов, однако часто чрезвычайно трудно определить, какие же факторы являются важнейшими в реальных условиях эксплуатации.

10.6.1. Теплостойкость

Теплостойкость как одно из очень важных технических свойств определяет предельную температуру эксплуатации жестких полимерных материалов, стеклообразных или закристаллизованных. Это температура, при которой материал выдерживает определенную нагрузку в течение заданного времени, а деформация при этом не превышает допустимого предела. Для аморфных полимеров теплостойкость близка к температуре стеклования, для закристаллизованных - к температуре плавления.

Существует несколько методов определения теплостойкости. Все они основаны на изучении деформации образца под определенной нагрузкой при повышении температуры с постоянной скоростью. Значение теплостойкости зависит от приложенного напряжения и тем ниже, чем выше прилагаемое напряжение. Наиболее распространены методы определения теплостойкости по Вика, по Мартенсу, а также по термомеханическим кривым полимеров. Все испытания гостированы.

В методе Вика цилиндрическая игла с плоским основанием площадью 1 мм^2 внедряется в толстый образец полимера под нагрузкой 0,1 или 0,5 МПа, образец нагревается со скоростью 50 или 120 градусов в час. Теплостойкость характеризуется температурой, при которой игла внедряется в образец на глубину 1 мм.

В методе Мартенса брусок полимера размерами 120x10x4 мм располагается горизонтально на двух опорах и подвергается непрерывному действию нагрузки, приложенной в центре образца. Скорость нагрева равна 2 градуса в минуту. Теплостойкость оценивается как температура, при которой прогиб образца в центре составляет 0,33 мм при напряжениях 0,45, 1,8 или 5,0 МПа.

По термомеханическим кривым теплостойкость определяется как температура стеклования. Лучше всего температуру стеклования определять при различных нагрузках и значения температуры стеклования

экстраполировать к напряжению, равному нулю. Эту температуру стеклования и считают теплостойкостью материала.

Теплостойкость удобна как метод определения замороженных напряжений, при отжиге теплостойкость повышается.

Теплостойкость может быть повышена усилением меж- и внутримолекулярного взаимодействия за счет введения в цепь полярных групп, ароматических ядер, конденсированных циклов, а также упорядочением надмолекулярной структуры, повышением степени кристалличности, использованием исходных мономеров симметричной структуры (например, терефталевой кислоты вместо изофталевой), образованием поперечных химических связей и увеличением степени сшивки макромолекул, введением активных наполнителей и другими способами.

10.6.2. Ударная прочность и устойчивость к раздиру

Испытания полимеров на удар относятся к высокоскоростным разрушающим испытаниям, в которых определяется энергия, затрачиваемая на разрушение образца. В методах ударных испытаний по Изоду и по Шарпи молотообразный груз маятника ударяет по образцу с надрезом или без надреза соответственно, и энергия, затрачиваемая на разрушение, определяется по потере кинетической энергии груза.

Прочность на удар $\sigma_{\text{удар}}$ (ударная прочность, удельная ударная вязкость - последний термин используется очень часто) может быть определена также методом падающего шара или наконечника, а также методом высокоскоростного разрыва. Все методы подробно изложены в рекомендуемой литературе.

Результаты разных методов плохо коррелируют между собой, сильно зависят от размеров образца (у тонких образцов ударная прочность обычно больше, чем у толстых).

Ударная прочность образцов с надрезом всегда меньше, чем без надреза. Причина в том, что надрез является концентратором напряжений, причем радиус кривизны у вершины надреза играет определяющую роль на величину прочности (рис. 10.28). Поливинилхлорид, полиамиды очень чувствительны к надрезу, АБС-пластики и полиметилметакрилат - нет. Влияние надрезов сказывается и на зависимости ударной прочности от температуры: у образцов без надреза прочность выше и более чувствительна к температуре. Вблизи температуры стеклования прочность на удар быстро возрастает. Полимеры, имеющие β -переход, всегда прочнее,

чем без него. Надрезы, порезы и другие поверхностные дефекты могут оказывать решающее влияние на работу разрушения и прочность на удар.

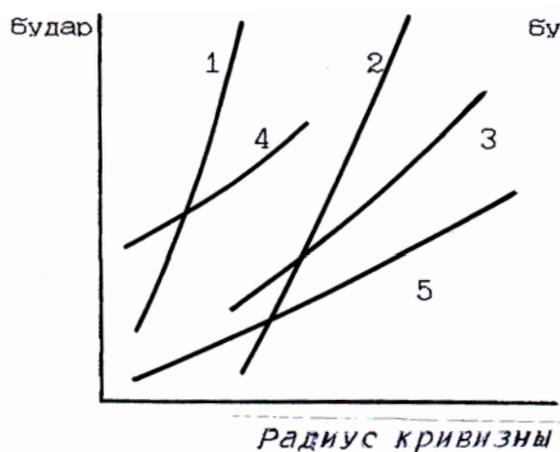


Рис. 10.28. Зависимость ударной прочности от радиуса закругления в вершине надреза для: 1 - поливинилхлорида; 2 - полиамида; 3 - полиформальдегида; 4 - АБС-пластика; 5 - полиметилметакрилата

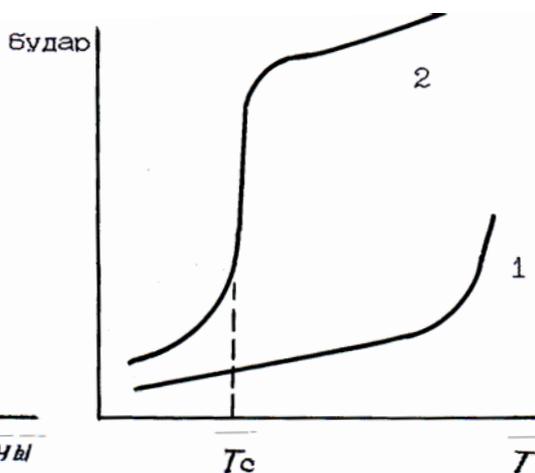


Рис. 10.29. Зависимость ударной прочности от температуры для полистирола (1) и ударопрочного полистирола (2)

С ростом температуры прочность на удар увеличивается, особенно быстро вблизи температуры стеклования (рис.10.29). Закристаллизованные полимеры обладают более высокой ударной прочностью, если их аморфная часть находится в высокоэластическом состоянии, по сравнению с застеклованными полимерами. При повышении степени кристалличности и особенно с ростом размера сферолитов прочность на удар уменьшается, однако она остается достаточно высокой по сравнению с хрупкими стеклообразными полимерами. Способность полимера к вынужденной эластичности и большим удлинениям при разрыве определяют высокую ударную прочность.

Для многих полимеров прочность на удар четко коррелирует с динамическими механическими свойствами.

Ориентация резко увеличивает прочность на удар, если сила удара направлена параллельно ориентации, и уменьшает ее, если нагрузка прикладывается перпендикулярно ориентации. Особенно четко это проявляется на изделиях, полученных литьем под давлением: прочность на удар зависит от температуры материального цилиндра литьевой машины.

Прочность на удар несколько возрастает с увеличением молекулярной массы, особенно для закристаллизованных полимеров, асимптотически приближаясь к предельным значениям.

Пластификаторы, снижая температуру стеклования, могут сильно увеличить прочность на удар, если температура стеклования композиции приблизится к температуре испытания. Для некоторых полимеров (поликарбонаты, полисульфоны, поливинилхлорид) небольшое количество пластификатора делает их более хрупкими (эффект антипластификации) - подавляется резко выраженная β -релаксация. Хрупкость полимера снижают введением тонкодиспергированной эластичной фазы - ударопрочные полистиролы по сравнению с обычным полистиролом.

10.6.3. Твердость

Твердость материалов характеризуют способностью сопротивляться внедрению других тел и оценивают отношением силы, под действием которой внедряется индектор, к размеру отпечатка, образовавшегося при внедрении.

Существует много методов определения твердости, все они различаются по значениям нагрузок и глубин внедрения, временами приложения нагрузки и формой индектора (шарик, алмазная пирамидка и др.).

В большинстве стран твердость определяют по Бринелю:

$$H_B = F / \pi D h, \quad (10.39)$$

где F - сила, приложенная к шарик; D - диаметр шарика; h - глубина внедрения шарика в поверхность полимера. Нагрузку берут 0,49, 1,27, 3,58 или 9.61 МПа, глубина внедрения составляет от 0,13 до 0,35 мм, чаще 0,3 мм.

Иногда твердость определяют по Роквеллу - непосредственно по глубине отпечатка после снятия нагрузки прямо по шкале прибора, а также по Шору с помощью внедрения усеченного конуса.

Теория метода испытания материалов на твердость хорошо разработана. Установлена линейная связь твердости с модулем Юнга.

10.6.4. Трение

Трение - это сопротивление относительно тангенциальному перемещению двух тел, соприкасающихся под действием нормальной на-

грузки. Поведение полимера при трении определяет их истирание, износ и царапание поверхности. Это свойство имеет важное практическое значение. Шины, подошвы, плитки для пола, покрытия оснований для лыж, подшипники, перемещение гранул в экструдере или литьевой машине - все это примеры, где трение играет далеко не последнюю, а возможно и решающую роль.

Трение может быть поделено на 3 типа: статическое ψ , динамическое μ и трение качения k . Коэффициент трения зависит от многих факторов: температуры, скорости скольжения, нормальной силы, природы поверхности - гладкая или шероховатая, площади контакта, наличия или отсутствия смазки, типа измерительного прибора и др. Приборов для изучения трения много, от простых до очень сложных, результаты методов часто не согласуются между собой.

Мерой трения служат коэффициенты: трения (скольжения) μ , качения k и сцепления ψ :

$$\mu = F/N; \quad k = FR/N; \quad \psi = F'/N, \quad (10.40)$$

где F - касательная сила, необходимая для движения тел по границе раздела между ними; N - нормальная сила, прижимающая эти тела друг к другу; R - радиус катящегося тела; F' - неполная сила трения ($F' < F$).

Зависимость трения от нагрузки, шероховатости и природы контактирующих тел объясняется тем, что суммарная площадь фрикционных контактов всегда меньше фактической, определяемой геометрическими размерами соприкасающихся поверхностей. Работа сил трения складывается из работы на преодоление межмолекулярного взаимодействия (мостиков сварки) и работы на деформирование неровностей на поверхности трущихся тел.

Важнейшую роль при трении играет молекулярная адгезия. Поэтому коэффициенты трения неполярных полимеров в паре с металлом ниже, чем у полярных полимеров. Другой важнейший фактор для трения - относительная твердость контактирующих материалов. Общая сила трения определяется следующими процессами, протекающими при скольжении одного тела по другому:

1) сдвигом в точках, в которых поверхности непосредственно контактируют друг с другом; работа при этом расходуется на преодоление адгезионных сил и взаимодействия выступов на поверхности;

2) процессами царапания и среза слоя более мягкого материала более твердым;

3) механическими потерями, обусловленными внутренним трением.

При качении колесо или шар вдавливаются в материал поверхности и сжимают его впереди себя, однако позади материал расширяется и как бы подталкивает шар (колесо) вперед. Возникающие при этом механические потери проявляются в виде тепла. Отсюда прямая связь между динамическими механическими свойствами и коэффициентом трения, и факторы, влияющие на динамические механические свойства, влияют и на коэффициент трения μ . В частности, на μ влияет скорость скольжения и температура, причем их влияние подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции и может быть обобщено с помощью уравнения ВЛФ.

Для закристаллизованных полимеров трение возрастает с увеличением размера сферолитов, и оно больше в центре сферолитов, чем по их границам. Коэффициент трения часто возрастает при увеличении податливости полимеров. У поливинилхлорида, например, коэффициент трения возрастает с увеличением содержания пластификатора. Предсказать значение коэффициентов трения полимеров пока не удастся. У политетрафторэтилена и полиамидов он мал; у резин, поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата значительно выше.

Продолжительность неподвижного контакта двух материалов влияет на силу трения экспоненциально. В зоне трения наблюдается градиент сдвигового сопротивления: чем ближе к поверхности, тем меньше сопротивление сдвига за счет термической, механической и термоокислительной деструкции полимера. Прочность металла в паре с полимером при этом может уменьшиться, возможно образование металлополимера, намазывание полимера на металл и т.п. Поверхностный слой, разделяющий два трущихся тела, можно рассматривать как некое "третье тело", "фрикционное тело".

Присутствие смазки у полимеров большого эффекта не дает. Для полиэтилена хорошей смазкой являются амиды олеиновой и стеариновой кислот, для капрона и фторопластов - вода, для резин - мыла, особенно в присутствии воды. Часто в узлах трения полимеры оказывают самосмазывающее действие за счет снижения напряжения сдвига. Также на эффекте самосмазывания работает слой полимера между двумя трущимися металлами.

10.6.5. Истирание и износ

Эти свойства тесно связаны с трением. Они характеризуют интенсивность разрушения поверхностного слоя полимеров и пластмасс при

трении. Истирание J выражают убылью линейных размеров Δh или объема ΔV образца на единице длины пути трения ΔL или за счет единицы работы трения A :

$$J_h = \Delta h / \Delta L; J_v = \Delta V / \Delta L; J_A = \Delta V / \Delta A. \quad (10.41)$$

Сопротивление истиранию называют износостойкостью и оценивают ее по истиранию на поверхностях с острыми (абразивные зерна) или тупыми (металлическая сетка) выступами. Многие методы стандартизованы.

Истирание полимерных материалов определяет долговечность эксплуатации изделий из пластмасс: тормозов, шин, подшипников, фрикционных и зубчатых передач, транспортерных лент, уплотнений, полов и линолиума, деталей насосов и грохотов, различных элементов обуви и одежды и т.д.

Износ - сложный вид разрушения материала, связанный со спецификой поверхностных слоев и химических процессов в местах контакта трущихся тел. Играет роль специфика поведения полимера при механическом нагружении, физическое состояние полимера и его связь с режимом нагружения, механизм деформирования, процессы деструкции и т.д. Материал изнашивается вследствие неровностей, всегда имеющих на поверхности трения. В местах контакта неровностей возникают местные напряжения и деформации. При скольжении происходит многократное нагружение зон контакта и их усталостное разрушение. Износ идет как фрикционно-контактный усталостный процесс. Если контактные разрушения достигают прочности материала, наблюдаются интенсивные виды износа, различающиеся способом отделения частиц:

1) абразивный износ, когда велико внедрение выступов контртела (микрорезание);

2) когезионный износ, когда силы трения достигают прочности ("схватывание" для твердых тел и "скатывание" для резин). Картина поверхности истираемого материала, естественно, получается различной.

Износ - кинетический, временной процесс. Поэтому износостойкость $1/J$ - величина, обратная истиранию - пропорциональна механической долговечности. При износе полимер подвергается механохимической деструкции и в тем большей степени, чем больше актов деформации (утомления) необходимо для разрушения.

Износ зависит от нагрузки - давления, прижимающего трущиеся тела, от скорости скольжения, от температуры, от коэффициента трения, от

геометрии контртела, от газовой среды. Например, износ пропорционален давлению в степени α , где α - постоянная, изменяющаяся от 1 до 4 и более. Износ прямо пропорционален температуре ниже температуры хрупкости и обратно пропорционален температуре между температурой хрупкости и температурой стеклования.

Обычно износостойкость тем больше, чем выше прочность при прочих равных условиях. Весьма износостойки полимеры, способные к истинным и вынужденным деформациям: полиамиды, полиэтилен, полиформальдегид, поликарбонаты и др. Твердость благоприятна для износостойкости, однако повышенная твердость приводит к хрупкости.

10.6.6. Устойчивость к процарапыванию

Это свойство связано с истиранием. Оно особенно важно для прозрачных материалов. В общем случае устойчивость к процарапыванию изменяется параллельно модулю упругости. Она низка, если коэффициент трения велик. Устойчивы к процарапыванию мочевино-формальдегидные и некоторые феноло-формальдегидные смолы. Полиэтилен и полиметилметакрилат легко царапаются, хотя их абразивный износ мал. Для резин характерна высокая устойчивость к процарапыванию, она обусловлена легкостью деформирования материала и совершенной упругостью.

10.6.7. Усталостная прочность

Усталостное разрушение материалов оценивают циклическими изменениями деформаций или напряжений при растяжении и изгибе или при кручении. Они важны для конструкционных пластмасс и композиционных материалов, работающих в нагруженных конструкциях при переменных напряжениях.

На рис. 10.30 показана типичная кривая выносливости полимера. Выносливость уменьшается с ростом частоты нагружения и температуры.

Усталостное разрушение полимеров наступает в результате прорастания трещин. Рост трещин облегчается с увеличением температуры, а у полимеров температура может возрасти за счет тепловыделения при механических потерях. Влияние химической и физической структуры полимеров на их усталостную прочность точно не установлено. Есть корреляция выносливости с прочностью полимера. Надрезы и царапины на поверхности полимера резко уменьшают его выносливость.

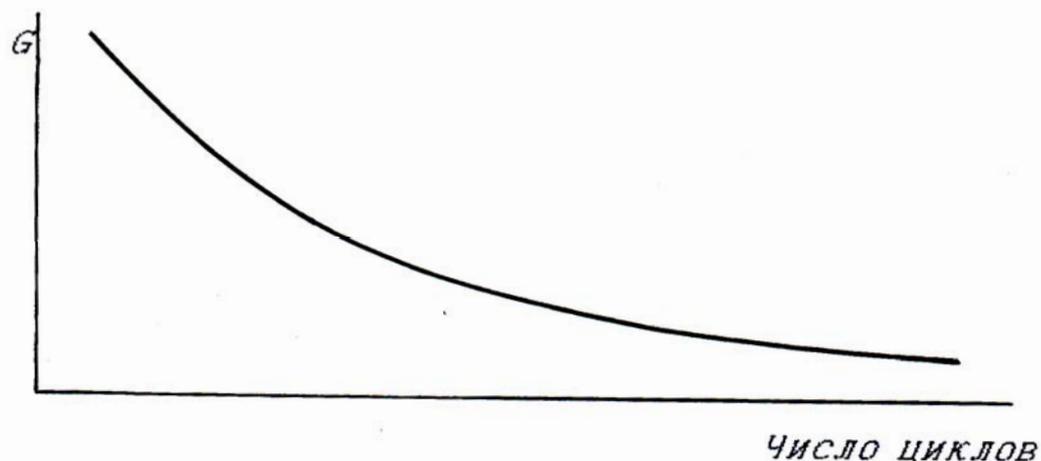


Рис. 10.30. Зависимость выносливости полимера от длительности нагружения при периодических воздействиях

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение механических свойств полимеров. Какими характеристиками описывается поведение изотропных, однородных и идеально упругих материалов?
2. Перечислите основные структурные параметры и внешние факторы, определяющие специфику механического поведения полимеров. Объясните с применением графиков, рисунков и других приемов влияние некоторых из этих факторов (каких - укажет преподаватель) на величину модуля упругости.
3. Дайте определение модулей упругости полимеров и расскажите принципы их экспериментального определения.
4. Что характеризует коэффициент Пуассона и для чего он применяется?
5. Дайте определения ползучести и релаксации напряжения в полимерах. С помощью каких механических моделей можно имитировать реальное поведение полимеров?
6. Объясните влияние структурных и иных параметров (каких – укажет преподаватель) на ползучесть и релаксацию напряжения.
7. Изложите принцип метода динамических механических исследований полимеров. Какие характеристики полимера изучают при этом?
8. Объясните зависимость механических потерь в полимерах от структурных и иных параметров полимера (каких - укажет преподаватель).

9. Расскажите, как получить деформационную кривую полимера. Какие механические характеристики изучают при деформационно-прочностных испытаниях полимеров?
10. Изобразите на рисунке и охарактеризуйте деформационные кривые стеклообразного и высококристаллического полимеров, их сходство и различие.
11. Изложите зависимость деформационно-прочностных свойств полимера от температуры и давления и объясните ее. Что дает изучение этой зависимости?
12. Влияет ли и как молекулярное строение полимера на его прочность?
13. Объясните влияние пластификаторов и наполнителей на прочность полимера.
14. Что называют долговечностью полимера и от чего она зависит?
15. Изложите механизм разрушения жестких (твердых стеклообразных и закристаллизованных) и высокоэластических полимеров.
16. Перечислите и кратко охарактеризуйте технические свойства полимеров и пластмасс на их основе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М.: Издательство, 1952. 619 с.
2. Аскадский А.А. Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
3. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983. 391 с.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 279 с.
5. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. шк., 1979. 351 с.
6. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978. 350 с.
7. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.
8. Классификатор свойств полимерных материалов. М.: ВНИКИ Госстандарта СССР, 1974. 43 с.
9. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1965. 260 с.

10. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 330 с.
11. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
12. "Переходы и релаксационные явления в полимерах". Под ред. Р.Боер. М.: Мир, 1968. 384 с.
13. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. М.: Химия, 1986. 238 с.
14. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
15. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
16. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975. 357 с.
17. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Издательство, 1963. 536 с.

Глава 11. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Электрические свойства характеризуют поведение материала в поле электрических сил. Различают электрические поля постоянные и переменные, слабые и сильные. В зависимости от характера электрического поля, в котором находится полимерный материал, основными электрическими свойствами полимеров являются удельное объемное и удельное поверхностное электрическое сопротивление и обратная им величина - проводимость, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, электрическая прочность, дугостойкость и трекинговая стойкость, статическая электризация и так называемое электретное состояние полимера.

Помещенный в электрическое поле полимер, как и любой другой материал, проводит электрический ток. По способности пропускать электрический ток, точнее - по величине удельного электрического сопротивления, полимеры делят на диэлектрики и полупроводники. В особую группу выделяют полимеры, хорошо проводящие электрический ток только в водных растворах за счет диссоциации ионных групп. Это так называемые полиэлектролиты, основа ионообменных смол - ионитов. В настоящей главе иониты не рассматриваются.

Абсолютное большинство полимеров, с которыми приходится иметь дело в инженерной практике и в повседневной жизни являются диэлектриками, изоляторами. У полимерных диэлектриков электрическая проводимость очень мала: от $10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Полупроводниками могут быть полимеры с системой сопряженных связей в основной цепи, полимерные комплексы с переносом заряда, координационные и подобные им полимеры. У полимерных полупроводников электрическая проводимость составляет от $10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В настоящей главе полимерные полупроводники также не обсуждаются. Мы сосредоточим все внимание на электрических свойствах полимерных диэлектриков.

11.1. Свойства полимерных диэлектриков

11.1.1. Поляризация. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери

При помещении полимера в постоянное или переменное электрическое поле нарушается статистическое равновесие распределения электрически заряженных частиц в нем. Заряженными частицами являются

полярные группы полимера (-ОН, -СN, -СООН, -СОНН₂ и др.). Вследствие статистически равновесного распределения этих групп полимер в отсутствие электрического поля электронейтрален, хотя и является полярным веществом. Полярность полимера, как и любого другого вещества, характеризуется дипольным моментом. У неполярных полимеров, в которых нет полярных атомных групп, дипольный момент равен нулю, у полярных - отличен от нуля. Чем полярнее полимер, тем больше его дипольный момент. Дипольный момент веществ обозначается μ , измеряется в дебаях и равен:

$$\mu = e \cdot l, \quad (11.1)$$

где e - суммарный эффективный положительный (или отрицательный) заряд молекулы, а l - расстояние между центрами этих зарядов. Поскольку l всегда меньше радиуса молекулы, сама молекула остается электронейтральной.

Дипольный момент является векторной величиной, и в электрически нейтральном веществе в отсутствие поля имеет место хаотичное распределение направлений этих векторов. Когда вещество помещено в электрическое поле, хаотичное распределение направлений векторов нарушается, они занимают преимущественно одно направление, параллельное внешнему электрическому полю. Возникает электрический момент, происходит электрическая поляризация P .

Общая электрическая поляризация вещества складывается из деформационной поляризации $P_{\text{деф}}$ и ориентационной поляризации $P_{\text{ор}}$:

$$P = P_{\text{деф}} + P_{\text{ор}}. \quad (11.2)$$

Деформационная поляризация обусловлена деформацией электронных оболочек молекул и смещением атомных ядер, т.е. раздвижением центров положительного и отрицательного электричества в молекуле, увеличением дипольного момента. Происходит она практически мгновенно, также мгновенно исчезает после снятия электрического поля.

Ориентационная поляризация обусловлена разворотом диполей по направлению поля, их ориентацией. Естественно, эта поляризация не может происходить мгновенно, для ее осуществления требуется определенное время.

Величина поляризации прямо пропорциональна напряженности электрического поля.

У неполярных полимеров основным видом поляризации является деформационная поляризация. Она небольшая по величине, устанавли-

вается за время 10^{-12} - 10^{-14} с и не зависит от температуры. Наблюдается она и у полярных полимеров в той же мере, что и у неполярных, однако для полярных полимеров преобладающей является ориентационная поляризация. Эта поляризация по величине во много раз превосходит деформационную поляризацию, протекает во времени и зависит от температуры и частоты электрического поля. Общая поляризация полярного полимера, таким образом, существенно больше, чем неполярного.

Явление поляризации диэлектрика в электрическом поле приводит к изменению напряженности поля, точнее – к его уменьшению за счет компенсации электрических зарядов ориентированными диполями. Если вещество находится между пластинами конденсатора, имеет место изменение разности потенциалов между пластинами конденсатора, изменение зарядов на пластинах, происходит увеличение емкости конденсатора по сравнению с емкостью того же конденсатора в вакууме.

Отношение емкости C конденсатора, между пластинами которого помещен полимер, к емкости C_0 того же конденсатора в вакууме называется диэлектрической проницаемостью полимера:

$$\varepsilon = C / C_0. \quad (11.3)$$

Для описания поведения полимера в переменном электрическом поле и удобства математической обработки и физической интерпретации явления введено понятие комплексной, или обобщенной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (11.4)$$

где ε' - действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости, определяемая по уравнению (11.3), а ε'' - мнимая диэлектрическая проницаемость, или коэффициент диэлектрических потерь, или фактор диэлектрических потерь; $i = \sqrt{-1}$, мнимая единица.

Диэлектрические потери характеризуют рассеяние энергии электрического поля в виде тепла за единицу времени. Для неполярного полимера эта энергия

$$Q = \omega E^2 / 8\pi, \quad (11.5)$$

где ω - удельная электропроводность (электрическая проводимость) диэлектрика. Для полярного полимера

$$Q = \omega E^2 \varepsilon' \varepsilon'' / 8\pi. \quad (11.6)$$

Хорошо известно, что в идеальном конденсаторе вектор тока отстает на угол, равный 90° , от вектора напряжения, и рассеяния электрической энергии не происходит. В случае неидеального диэлектрика между пластинами конденсатора часть энергии электрического поля теряется - рассеивается в виде тепла, и угол между током и напряжением становится меньше 90° на величину δ . Мерой диэлектрических потерь служит $\operatorname{tg}\delta$:

$$\operatorname{tg}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (11.7)$$

Нетрудно видеть, что диэлектрические потери непосредственно связаны с поляризацией диэлектрика в переменном электрическом поле. Поскольку количество рассеянной электрической энергии быстро увеличивается с повышением частоты поля, ясно, какое важное значение имеет величина $\operatorname{tg}\delta$ и ее изменение с температурой и частотой поля, особенно при выборе диэлектриков для работы при высоких частотах.

11.1.2. Релаксационный характер дипольной поляризации

Дебай вывел соотношения между действительной ε' , мнимой ε'' диэлектрическими проницаемостями и круговой частотой ω электрического поля:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2); \quad (11.8)$$

$$\varepsilon'' = [(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau] / (1 + \omega^2 \cdot \tau^2), \quad (11.9)$$

где ε_0 - статическая диэлектрическая проницаемость, т.е. диэлектрическая проницаемость в постоянном электрическом поле; ε_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, т.е. диэлектрическая проницаемость при бесконечно большой частоте поля; τ - время релаксации, необходимое для перехода системы из неравновесного состояния (состояние поляризации полимера в электрическом поле) в равновесное состояние, когда все диполи разупорядочены по направлению в отсутствие электрического поля.

Из уравнений (11.8) и (11.9) следует, что при $\omega = 0$ $\varepsilon' = \varepsilon_0$, а при $\omega \rightarrow \infty$ $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$. В промежуточной области частот ε' и ε'' зависят от частоты поля (рис. 11.1), а также в неявном виде зависят от температуры, так как время релаксации экспоненциально зависит от температуры по соотношению (3.1), приведенному на стр. 59. Кривые зависимости диэлектрических потерь от температуры и частоты поля проходят через максимум, положение которого определяется из условия $d\varepsilon'' / dt = 0$ и соответ

ствует частоте $\omega_{\max} = 1/\tau$. При частоте ω_{\max} на кривых зависимости диэлектрической проницаемости от температуры или частоты поля наблюдается перегиб.

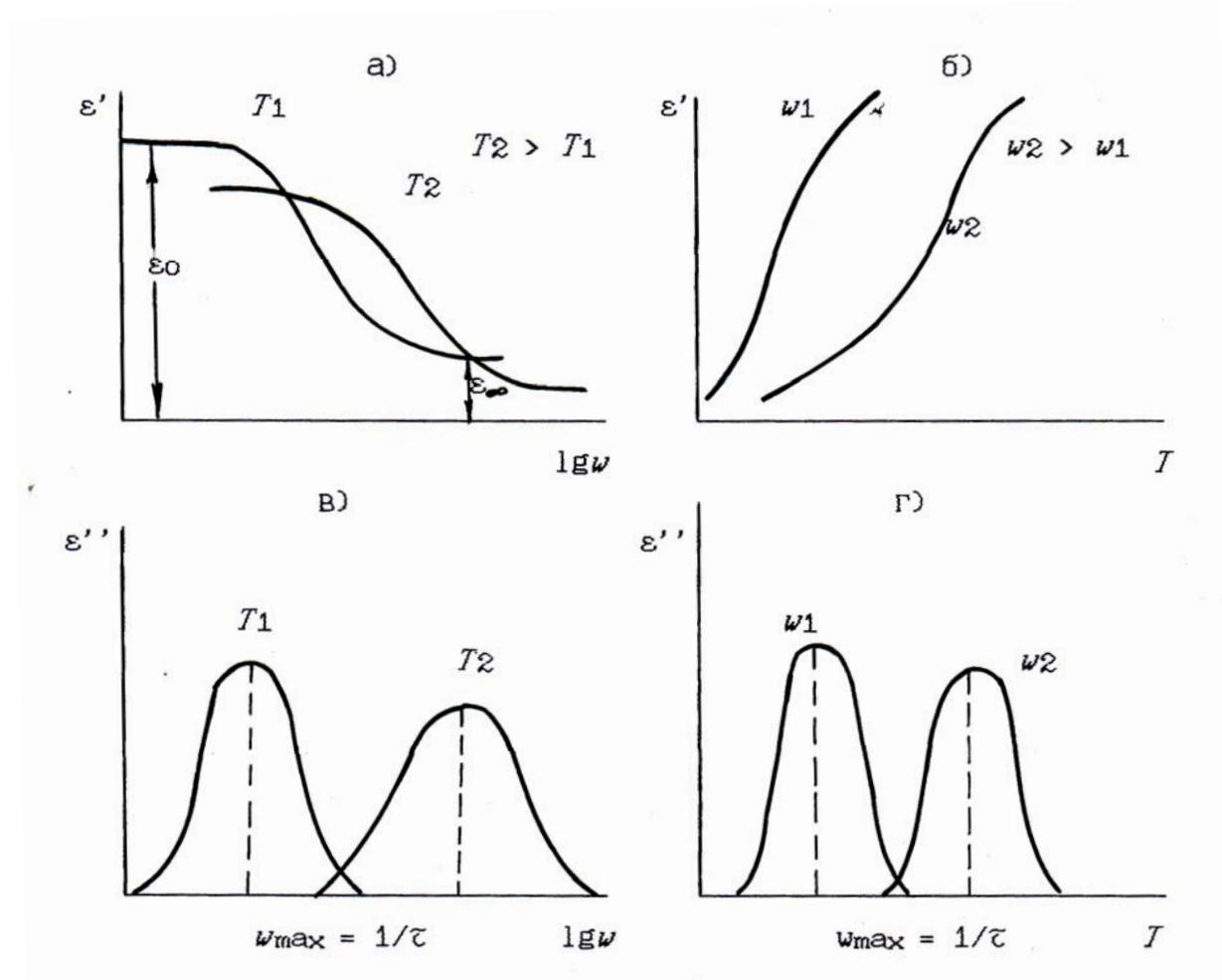


Рис. 11.1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' от частоты электрического поля (а, в) и от температуры (б, г)

Статическая диэлектрическая проницаемость неполярных и слабо полярных полимеров обычно составляет от 2,0 до примерно 4; для полярных полимеров изменяется в широких пределах от 4 до 30 и выше, в зависимости от строения полимера. В табл. 11.1 приведены диэлектрические проницаемости и тангенсы угла диэлектрических потерь наиболее распространенных полимеров.

Приведенные на рис. 11.1 зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь от частоты электрического поля и температуры соответствуют системам с одним временем релаксации. Реальные полимеры имеют спектр времен релаксации, что должно учитываться в формулах (11.8) и (11.9), а на рис. 11.1 должно быть несколько пиков, каждый из которых соответствует различным релаксационным процессам в полимере.

11.1.3. Механизм диэлектрической релаксации полимеров

Впервые механизм диэлектрической релаксации в твердых телах рассмотрел Дебай. Он предположил, что в электрическом поле диполи могут быть параллельны или антипараллельны полю. В отсутствие поля ориентации диполей нет. В переменном электрическом поле диполи будут совершать колебания с некоторой частотой около своего положения равновесия, находясь параллельно или антипараллельно полю. Переход из одного положения в другое будет связан с возможностью их поворота. Такой поворот связан с переходом через потенциальный барьер E_3 . Величина этого барьера будет определять вероятность перехода диполя из одного положения в другое - поворот на 180° . После снятия поля диполи будут разориентировываться, релаксировать, и время диэлектрической релаксации τ_3 будет зависеть от температуры по уравнению

$$\tau_3 = \tau_0 \exp(E_3/RT). \quad (10.10)$$

Механизм диэлектрической релаксации в полимерах подробно изучен Г.Михайловым с сотрудниками. В полимерах они выделили два вида процессов диэлектрической релаксации: дипольно-сегментальный и дипольно-групповой. Они проявляются в виде максимумов на температурной или частотной зависимостях диэлектрических потерь ε'' или тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Чаще всего измерения проводят в широком интервале температур на нескольких частотах.

В аморфных полимерах наиболее интенсивный максимум ε'' или $\text{tg}\delta$ проявляется в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Он соответствует дипольно-сегментальному процессу релаксации и обусловлен микроброуновским движением сегментов полимерных цепей. Это дипольно-сегментальные потери.

Таблица 11.1. Диэлектрическая проницаемость ϵ_0 и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ некоторых полимеров и пластмасс на их основе

<i>Полимер, пластмасса</i>	ϵ_0	$\text{tg}\delta$
Полиэтилен	2,3	0,0003
Полипропилен	2,1	0,0003
Полиизобутилен	2,2	0,0003
Полидиметилсилоксан	3,6	0,002
Полистирол атактический	2,6	0,0003
Полиметилакрилат	5,5	-
Полиметилметакрилат	3,6	-
Полиакрилонитрил	6,5	-
Поливинилхлорид	3,3	0,017
Поливинилиденхлорид	3,5	-
Поливинилфторид	7,5	-
Поливинилиденфторид	6,6	-
Политетрафторэтилен	2,1	0,0002
Поливинилацетат	3,1	-
Поливинилкарбазол	3,0	-
Поливинилформаль	3,6	-
Поливинилбутираль	3,4	-
Полиформальдегид	3,9	0,005
Полиэтиленоксид	3,7	0,005
Полиэтилентерефталат	3,2	0,002
Поликарбонаты	3,17	0,01
Пролиарилаты	-	0,004
Полиамид-6	4,2	0,03
Полиимиды	3,5	0,003
Этрол (триацетат целлюлозы)	3 - 5	-
Этилцеллюлоза	3 - 4	-
Эпоксидная смола отвержденная	3,6 - 3,7	0,015 - 0,19
Аминопласты	5 - 7	0,01 - 0,03
Фенопласт резольный	6 - 8	0,08
Фенопласт новолачный	6 - 9	0,1 - 0,7
Пентон	3,1	0,011
Полиуретан литьевой	4,5 - 4,8	0,014 - 0,02

Примечание: прочерк означает отсутствие данных

Дипольно-групповые потери обусловлены молекулярной подвижностью локального типа - заторможенным вращением боковых атомных групп в мономерных звеньях, движениями самих мономерных звеньев, движением небольших участков полимерных цепей и т.п. Им соответствуют максимумы пиков диэлектрических потерь значительно меньших по интенсивности, чем пики дипольно-сегментальных потерь.

В зарубежной литературе дипольно-сегментальные потери называют α -процессом, а если их несколько, то α' -, α'' - и т.д. процессами. Дипольно-групповые потери обозначают как β -, γ -, δ -процессы. В отечественной литературе эта классификация используется редко.

На температурной или частотной зависимости диэлектрических потерь всегда проявляется несколько максимумов, наибольший из которых относится к стеклованию - релаксации сегментов, остальные - к процессам релаксации, как правило, более мелких кинетических элементов. Дипольно-групповые потери проявляются при температурах, чаще всего ниже температуры стеклования полимера. Например, у поливинилхлорида обнаружены лишь α - и β -процессы, проявляющиеся соответственно при высокой и низкой температурах. Первый относится к процессу стеклования, второй - к движению атомов хлора. У полиэтилена и политетрафторэтилена отчетливо проявляются диэлектрические потери при температуре около -120 °С на частоте 1 Гц, связанные с движением одновременно нескольких групп CH_2 или CF_2 типа "коленчатого вала" (γ -релаксация).

Энергия активации диэлектрической релаксации для α -процесса составляет обычно 150 - 600 кДж/моль, β -процесса - 40 - 50 кДж/моль, γ -процесса - 50 - 60 кДж/моль. Соответствующие им наивероятнейшие времена релаксации, рассчитанные по уравнениям (10.8 - 10.10), для дипольно-групповых потерь составляют 10^{-12} - 10^{-13} секунд, т.е. имеют порядок времени тепловых колебаний атомов и атомных групп. Для дипольно-сегментальных потерь также получают разумные результаты, однако они часто искажены экстраполяцией данных, полученных в узком интервале температур, далеко за пределами этого интервала.

11.1.4. Влияние химического строения полимера на диэлектрические потери

Значения диэлектрических потерь и времен релаксации у полимеров зависят от строения мономерного звена, природы и числа полярных групп, размеров боковых заместителей, изомерии бокового заместителя, стери-

ческих факторов и т.д., в целом - от внутри- и межмолекулярного взаимодействия.

Для большинства полимеров величина диэлектрических дипольно-сегментальных потерь больше, чем дипольно-групповых, хотя найдены и исключения из этой закономерности: у полиметилметакрилата, триацетата целлюлозы и некоторых других полимеров наблюдается обратная картина.

Увеличение длины боковых заместителей в ряду поливинилацеталей, полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов, полиалкил- α -хлоракрилатов однозначно сказывается на смещении максимума дипольно-сегментальных потерь в область низких температур. Это связано с уменьшением времени релаксации и увеличением энергии активации этого процесса с ростом длины бокового заместителя.

При одинаковом размере боковых заместителей важное значение имеет их полярность. Замена неполярной группы полярной приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия, уменьшению подвижности звеньев. Следствием этого является увеличение времени релаксации дипольно-сегментальных процессов и смещение максимума потерь в область более высоких температур.

Изомерия боковых заместителей (сравни полиметилакрилат и поливинилацетат) приводит к заметному различию $\text{tg}\delta$ и времени релаксации. Значение $\text{tg}\delta$ дипольно-сегментальных потерь больше у поливинилацетата, а дипольно-групповых - у полиметилакрилата. Естественно, различны и температуры соответствующих релаксационных переходов.

Введение пластификаторов в полимер уменьшает времена релаксации, а потому максимумы диэлектрических потерь смещаются в область более низких температур. На диэлектрические потери влияют ориентация цепей, их сшивание, присутствие низкомолекулярных примесей и наполнителей и т.д. Подробно эти вопросы освещены в рекомендованной литературе.

У сополимеров диэлектрические свойства зависят от порядка чередования мономерных звеньев, их количества в цепи и строения. Например, у сополимера стирола с метилметакрилатом на частоте 400 Гц тангенс угла диэлектрических потерь почти линейно возрастает с увеличением содержания метилметакрилата, тогда как на частоте 20 Гц проходит через максимум при содержании этого мономера 60%.

Все изложенное выше справедливо и для закристаллизованных полимеров, в которых, однако, картина несколько усложняется в связи с затрудненностью ориентации диполей в кристаллических областях. На ди-

электрические потери влияют не только степень кристалличности, но и тип, размер и дефектность кристаллических образований. По мере кристаллизации полимера дипольно-сегментальные потери уменьшаются и могут даже совсем исчезнуть (например в полиэтилене). Могут появиться потери, обусловленные движением цепей внутри кристаллических образований, например в ламелях.

11.2. Электреты и термодеполяризация полимеров

Практически всем диэлектрикам, в том числе и полимерам, присуще электретное состояние, характеризующееся наличием поверхностных зарядов, сохраняющихся длительное время - до 3 - 5 лет. Электреты - электрические аналоги постоянных магнитов, и в пространстве, их окружающем, создают постоянное электрическое поле. Они являются постоянно поляризованными диэлектриками, имеющими на противоположных поверхностях заряды разных знаков, причем заряды могут быть и связанными, и свободными.

Электреты образуются при нагревании в постоянном электрическом поле термопластичного полимерного диэлектрика, например полиметилметакрилата, выше его температуры стеклования, выдержке при этой температуре и последующем охлаждении ниже температуры стеклования. Под действием поля в полимере происходит диэлектрическая поляризация, обусловленная ориентацией диполей и смещением ионов, возникающих при диссоциации ионогенных примесей или групп самих макромолекул. При охлаждении в постоянном электрическом поле ниже температуры стеклования эта поляризация "замораживается", и в полимере сохраняются поверхностные заряды, противоположные по знаку потенциалу на прилегающих электродах (гетерозаряды). Если напряженность внешнего электрического поля велика, а между поверхностями электрода и полимера имеется воздушный зазор, то в этом зазоре может происходить электрический разряд, при котором носители зарядов инжектируются в диэлектрик. При этом на поверхности полимера возникают заряды того же знака, что и потенциал прилегающего электрода (гомозаряды). Поверхностный заряд такого электрета (его называют электроэлектретом) равен разности гетеро- и гомозарядов.

Электреты могут быть получены и другими путями. При проведении в электрическом поле полимеризации, отверждения, вулканизации или при формовании пленки из растворов получают хемозлектреты. При обработке полимера коронным разрядом получают короноэлектреты. Электре-

ты можно получить при механической деформации полимеров - механоэлектреты, при воздействии на полимер статического электричества или радиоактивного излучения, при извлечении изделий из пресс-формы и другими путями.

Электреты применяются как источники постоянного электрического поля в датчиках механических напряжений и деформаций, в электрометрах, в высоковольтных генераторах. В виде пленок электреты используют в микрофонах, громкоговорителях, звукоснимателях. Известны и другие области применения электретов.

11.3. Электрическая проводимость (электропроводность), удельное электрическое сопротивление

Электропроводность или обратная ей величина - удельное электрическое сопротивление полимера определяется наличием свободных зарядов (электронов и ионов) в нем и их подвижностью. Собственно полимерные цепи в переносе электрических зарядов не участвуют. Источником свободных зарядов, не связанных химически с макромолекулами, являются, вероятно, низкомолекулярные ионные примеси, подвижность которых к тому же ограничена высокой вязкостью среды. Поэтому электрическая проводимость полимеров крайне мала, а электрическое сопротивление огромно. Так, у полиэтилена и полипропилена удельная электрическая проводимость при 20 °С равна $10^{-14} - 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, у фторопласта $10^{-15} - 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

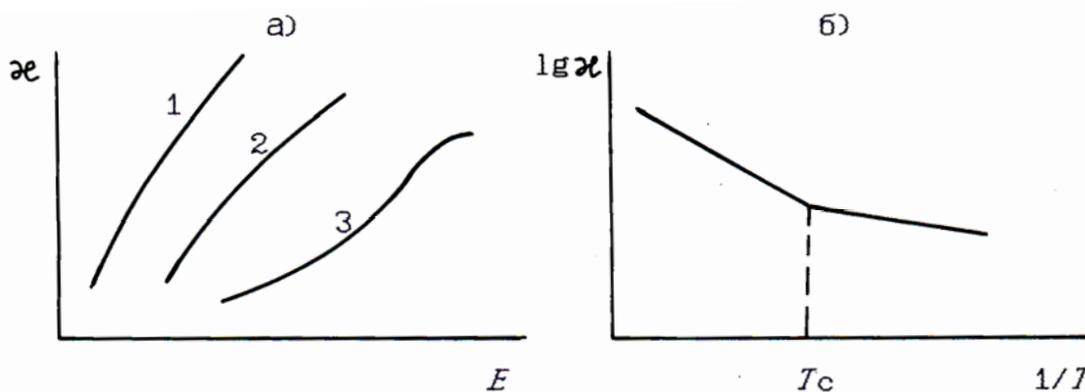


Рис. 11.2. Зависимость электрической проводимости от напряженности электрического поля E (а) и температуры (б) (кривые 1, 2, 3 относятся к разным полимерам)

Электрическая проводимость полимеров существенно зависит от напряженности электрического поля (рис. 11.2,а). С ростом температуры

проводимость возрастает (рис.11.2,б), причем в области температуры стеклования на кривых наблюдается излом. Это объясняется тем, что у высокоэластических полимеров подвижность носителей заряда возрастает с температурой более резко, чем у стеклообразных. Проводимость существенно уменьшается с ростом давления.

11.4. Статическая электризация

Если полимер сильно прижать к электрически нейтральной поверхности, а еще лучше потереть о нее, то полимер после отделения от поверхности окажется заряженным положительно или отрицательно. То же наблюдается и при контакте двух полимеров.

Расположение полимеров по порядку, соответствующему их способности принимать или отдавать электроны, дает так называемый трибоэлектрический ряд (рис. 11.3). Есть правило: если два вещества заряжаются вследствие тесного контакта друг с другом, то вещества с большей диэлектрической проницаемостью получают положительный заряд. Отсюда и показанный на рис.11.3 характер кривых.



Рис. 11.3. Трибоэлектрический ряд полимеров:

1 - сухие; 2 - влажные полимеры

Как известно, полимеры электризуются очень легко, на них накапливаются значительные заряды статического электричества. Однако наблюдаемая обычно в обыденной жизни и на производстве электризация обусловлена скорее скоростью исчезновения зарядов с поверхности, чем с их появлением. Именно на ускорении снятия зарядов статического электричества с предметов и вещей основано действие антистатиков.

В качестве антистатиков применяют электропроводящие материалы - порошки металлов или их хлориды и оксиды, графит, сажу в качестве наполнителей, а также поверхностно-активные вещества в виде растворов и эмульсий. Хорошими антистатиками являются эфиры жирных кислот, амины и амиды, производные этиленоксидов, алкилфосфаты и другие подобные вещества.

11.5. Прочность на пробой

Эту характеристику полимера называют часто электрической прочностью или напряжением пробоя. При повышении напряженности электрического поля при постоянной температуре наблюдается увеличение электропроводности полимера - диэлектрика. При достижении разности потенциалов между электродами порядка $10^7 - 10^9$ В/м происходит резкое увеличение силы тока через полимер, и полимер разрушается. Происходит пробой диэлектрика. Акт пробоя, разрушение полимера совершается в доли секунды.

Напряжение, при котором наступает пробой полимера и его разрушение, называют электрической прочностью полимера, или прочностью на пробой. Полимер становится проводником электрического тока, что сопровождается его разрушением. Электрический пробой наступает тогда, когда напряженность поля превосходит некоторое критическое значение и диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства:

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}} / h, \quad (11.11)$$

где $U_{\text{пр}}$ - напряжение пробоя, h - толщина диэлектрика в месте пробоя. Диэлектрики из полимеров имеют довольно высокую электрическую прочность - примерно 300 кВ/мм.

Различают электрическую прочность в однородном и неоднородном электрических полях, в переменных и постоянных полях, при импульсном воздействии. Электрическая прочность в сильной степени зависит от формы образца полимера, от содержания влаги в нем или включений воздуха, ионизирующихся в сильном электрическом поле и заметно снижающих электрическую прочность. Более высокая прочность наблюдается у полимеров, содержащих полярные группы.

Процесс пробоя диэлектрика в своем развитии проходит стадию потери электрической прочности (подготовительная стадия) и стадию собственно разрушения (завершающая стадия). Различают три формы пробоя: тепловую, электрохимическую и электрическую.

11.6. Дугостойкость и трекингостойкость

Эти свойства характеризуют способность полимера сохранять на определенном уровне свои электроизоляционные свойства при воздействии на него электрической дуги. Дугостойкость - оценивается продолжительностью горения дуги высокого напряжения частотой 50 Гц при низких значениях силы тока в атмосфере сухого воздуха, требуемого для образования на поверхности образца токопроводящего мостика. Трекингостойкость - устойчивость к частичным дуговым разрядам, возникающим при увлажнении загрязненных поверхностей, находящихся под напряжением. Ухудшение электроизоляционных свойств в поверхностных слоях связано с термоокислительной или термической деструкцией полимера и возгонкой продуктов деструкции.

Наихудшая дугостойкость наблюдается у полимеров, содержащих бензольные кольца в основной цепи, хорошая - у полимеров, в основной цепи которых чередуются атомы углерода и атомы, образующие легколетучие продукты деструкции, а наилучшая - у полимеров, в основной цепи которых совсем отсутствуют атомы углерода. Поэтому высокой дуго- и трекингостойкостью обладают полиорганосилоксаны, полиалюмофосфаты, политетрафторэтилен, мочевино-формальдегидные смолы и другие полимеры подобного строения. Такие полимеры находят широкое применение, в частности, в новых системах зажигания двигателей внутреннего сгорания.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте классификацию полимерных материалов по способности проводить электрический ток.
2. Объясните явление поляризации полярного и неполярного диэлектрика -полимера, покажите роль дипольного момента молекулы.
3. Введите понятия диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в полимерах.
4. Дайте зависимость диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля и температуры. Что такое время релаксации полимера в электрическом поле и как оно определяется?
5. Объясните механизм диэлектрической релаксации в полимерах.
6. Какие факторы влияют на диэлектрические потери в полимерах? Раскройте их влияние.

7. Что такое фактор диэлектрических потерь, для каких целей он используется в технологии переработки пластмасс?
8. Изложите принципы получения и применения электретов.
9. Что такое статическое электричество и как с ним бороться?
10. Дайте понятия прочности на пробой, дугостойкости и трекингостойкости полимеров.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ван Кревелен. Свойства и химическое строение полимеров. - М.: Химия, 1976. - 416 с.
2. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1955. - 638 с.
3. Высокочастотная электротермия: Справ. / Под ред. А.В.Донского. - М.-Л.: Машиностроение, 1965. - 264 с.
4. Готлиб Ю.Я. В кн."Релаксационные явления в полимерах "/ Под ред. Г.М.Бартенева, Ю.В.Зеленева. - Л.: Химия, 1972. С. 7 - 24
5. Губкин А.Н. Электреты. - М.: Изд. АН СССР, 1961. - 140 с.
6. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные материалы. - М.: Химия, 1984. - 240 с.
7. Каверинский В.С. Смехов Ф.М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. - М.: Химия, 1990. - 160 с.
8. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. - М.: Химия, 1988. - 160 с.
9. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
10. Сажин Б.И. Электропроводность полимеров. М.: Химия, 1965. 160 с.
- 11 Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И.Сажина. Л.: Химия, 1970. 376 с.; 1977.192 с.; 1986. 224 с.

Глава 12. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Теплофизические свойства - комплекс свойств, определяющих реакцию полимера на тепловое воздействие. Эта реакция может быть внутренней и внешней. Внутренняя реакция - теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность, а также производные от них характеристики. Внешняя реакция - тепловое расширение полимеров.

Теплофизические свойства имеют важное теоретическое и практическое значение. Реакция полимера на тепловое воздействие связана с внутренними структурно-молекулярными перестройками и позволяет судить об особенностях молекулярной и надмолекулярной организации полимера, о влиянии пластификаторов, гетерогенности системы и т.п. Измерения теплоемкости позволяют найти фактически все термодинамические свойства полимера: энтропию и свободную энергию, энтальпию и прочие свойства. Тепловое расширение дает основу составления уравнений состояния полимеров.

Для определения практической ценности полимеров в качестве конструкционных материалов - вкладышей подшипников скольжения, фрикционных звеньев тормозных систем, теплоизоляционных и уплотнительных конструкций, зубчатых передач и т.п, знание теплофизических характеристик несомненно.

12.1. Теплофизические характеристики

Количество тепла dQ , перенесенное за время dt через площадку ds в направлении нормали x к этой площадке в сторону убывания температуры T при градиенте температуры dT/dx равно:

$$dQ = \lambda (dT/dx) ds dt. \quad (12.1)$$

Здесь λ - коэффициент теплопроводности, или просто теплопроводность материала, характеризующая теплопроводящие свойства среды. Размерность теплопроводности - кДж/м·с·градус, кКал/м·час·градус или Вт/м·градус.

Уравнение теплопроводности для однородного изотропного тела при отсутствии внешних источников тепла для одномерного направления (вдоль оси x) имеет вид:

$$d^2T/dx^2 = a (dT/dt), \quad (12.2)$$

где a - коэффициент температуропроводности, или просто температуропроводность, характеризующая быстроту выравнивания температуры в неравномерно нагретом теле. Ее размерность m^2/c .

Теплопроводность и температуропроводность вещества связаны соотношением

$$a = \lambda / c_p \rho, \quad (12.3)$$

где c_p - теплоемкость при постоянном давлении, ρ - плотность.

Теплоемкость является фундаментальной термодинамической характеристикой вещества и определяется как количество тепла, затрачиваемое на изменение температуры единицы массы этого вещества на 1° . Размерность теплоемкости - кДж/моль·градус или производные от нее величины.

Экспериментальное определение теплофизических характеристик может осуществляться различными методами, основанными как на стационарном, так и на нестационарном тепловых режимах. Последние применяются чаще, так как проще по аппаратурному оформлению и требуют значительно меньше времени для эксперимента. Нестационарные методы чаще всего комплексные, и по данным одного опыта позволяют определить все теплофизические характеристики. В рекомендованной литературе можно найти описание многих установок для измерения теплофизических характеристик и особенностей их применения.

В таблице 12.1 приведены основные теплофизические характеристики некоторых наиболее распространенных полимеров и полимерных материалов.

12.1.1. Теплопроводность

Не существует теории, которая могла бы достаточно точно предсказать теплопроводность полимеров в различных физических состояниях, хотя попытки создать такие теории предпринимались неоднократно.

Явление теплопроводности большинство теорий объясняют на основе так называемой "фононной" модели. Считают, что процесс теплопроводности связан с переносом энергии от слоя к слою квантовыми

Таблица 12.1 Теплоемкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения α некоторых наиболее употребительных полимеров

Полимер	Теплоемкость, Дж/г·К	Теплопроводность, Вт/м·К	Коэффициент $\alpha \cdot 10^4$, град. ⁻¹
Полиэтилен (ПЭНД)	1,835	0,405	14,5
Полиэтилен (ПЭВД)	2,157	0,305	11,8
Полипропилен	1,834	0,177	5,6
Полиизобутилен	1,958	0,121	6 – 7
Полидиметилсилоксан	1,501	0,168	9 – 12
Полистирол атактический	1,220	0,093	3,6
Полиметилакрилат	1,380	0,201	3,0
Полиметилметакрилат	1,450	0,190	-
Полиэтилметакрилат	1,875	0,180	6,4
Полибутилметакрилат	1,289	-	-
Полиакрилонитрил	0,959	0,170	2,9
Поливинилхлорид	0,854	-	-
Поливинилиденхлорид	1,289	-	-
Поливинилфторид	1,26 – 1,38	0,126	-
Поливинилиденфторид	0,975	0,241	4,8
Политетрафторэтилен	1,63	0,16	6,4
Поливинилацетат	1,3	-	2,2
Поливинилкарбазол	1,67	-	-
Поливинилбутираль	1,425	0,402	15,6
Полиформальдегид	1,410	0,314	9 – 11
Полиэтиленоксид	1,111	0,216	1,9 (5,8)
Полиэтилентерефталат	1,17	0,241	3,5
Поликарбонат	1,140	0,355	9,4
Полиамид-6	1,040	0,308	2,1 (4,5)
Полиамид-11	1,140	0,240	10,4
Полиамид-12	-	-	-
Триацетат целлюлозы (этрол)	- 1,3 – 3,14	0,230 0,215	- -
Этилцеллюлоза	-	-	-

Примечание: прочерк означает отсутствие данных

порциями - "фононами" - со скоростью звука, при этом количество перенесенной энергии пропорционально плотности и теплоемкости, а переноса

вещества в виде ионов, атомов или молекул не происходит. "Фонон", таким образом, - гипотетическая, несуществующая частица тепла, введенная по аналогии с фотоном – реальной частицей электромагнитного поля, частицей света.

Измерения теплопроводности проводят чаще всего методами, основанными на нестационарных режимах. Хотя установки обычно несложные по конструкции, обработка экспериментальных данных трудоемка и точность относительно невысока, что связано с трудностями точного решения основного уравнения теплопроводности (12.2).

В первом приближении теплопроводность полимера несколько выше (примерно на 10%) теплопроводности соответствующего мономера в том же физическом или агрегатном состоянии.

Теплопроводность полимеров зависит от температуры, химической структуры полимера, его физического состояния, кристалличности, ориентации макромолекул и других факторов.

Для температурной зависимости теплопроводности аморфных полимеров характерно наличие пологого максимума при температуре стеклования: до температуры стеклования теплопроводность постепенно увеличивается, затем, выше температуры стеклования, медленно понижается в сторону, соответствующую жидкому состоянию. Причина изменения температурного коэффициента теплопроводности $d\lambda/dT$ - скачкообразное изменение температурного коэффициента объемного расширения α . Для полимеров можно построить обобщенную температурную зависимость теплопроводности в координатах $\lambda_T / \lambda_{T_{ст}} = f(T/T_{ст})$ (рис.12.1). На эту кривую ложатся экспериментальные данные многих полимеров различной химической природы.

Теплопроводность кристаллических полимеров больше, чем аморфных. В интервале от -180 до +150 °С у полиэтилена, полиоксимтилена, капрона и некоторых других закристаллизованных полимеров теплопроводность уменьшается с ростом температуры, тогда как у полипропилена, полиэтилентерефталата, политетрафторэтилена она растет. У первой группы полимеров к тому же теплопроводность выше по абсолютному значению, чем у второй. Для всех полимеров с ростом степени кристалличности теплопроводность увеличивается, при плавлении - заметно уменьшается. На рис. 12.2 приведена температурная зависимость теплопроводности для полимера разной степени кристалличности.

Теплопроводность ориентированных полимеров в направлении ориентации макромолекул выше, чем у того же полимера в изотропном состоянии. Для аморфных ориентированных полимеров хорошо выполняется соотношение

$$3/\lambda_0 = 1/\lambda_{\parallel} + 2/\lambda_{\perp}, \quad (12.4)$$

где λ_0 , λ_{\parallel} и λ_{\perp} - теплопроводности полимеров изотропного, ориентированного в направлении ориентации макромолекул и в перпендикулярном направлении, соответственно. Анизотропия теплопроводности хорошо коррелирует с анизотропией теплового расширения.

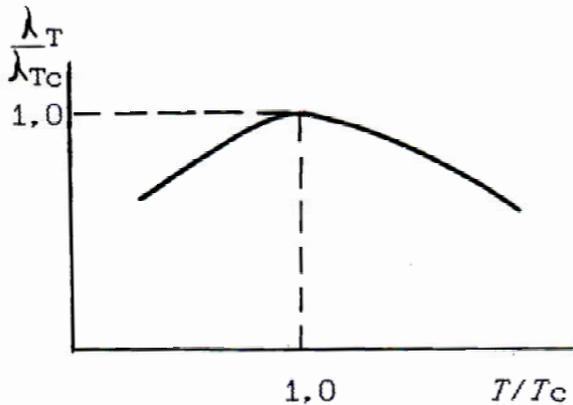


Рис.12.1. Обобщенная кривая зависимости теплопроводности полимера от температуры

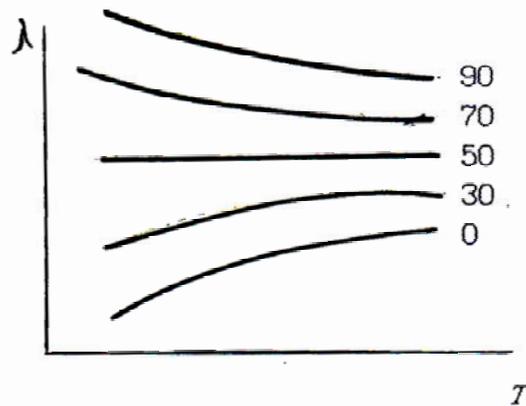


Рис.12.2. Температурная зависимость теплопроводности полимера разной степени кристалличности (цифры на кривых, %)

Для ориентированных частично закристаллизованных полимеров анизотропия теплопроводности проявляется в большей степени, чем у аморфных, так как наряду с ориентацией цепей имеет место и ориентация кристаллитов, обладающих более высокой теплопроводностью.

Увеличение числа объемистых боковых групп в макромолекулах полимера приводит к снижению теплопроводности. Рост молекулярной массы полимера приводит к ее увеличению.

Теплопроводность увеличивается с ростом давления. Так, для расплавов полиолефинов, полистирола, полиметилметакрилата, полиамидов относительное повышение теплопроводности составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ (кДж/м·с·градус) / кгс.

12.1.2. Теплоемкость

Различают теплоемкость при постоянном давлении $C_p = (dH/dT)_p$ и при постоянном объеме $C_v = (dU/dT)_v$. Эти две теплоемкости связаны соотношением

$$C_p - C_v = \alpha^2 V T / \beta, \quad (12.5)$$

где α и β - температурный коэффициент объемного расширения и сжатия, соответственно; V - объем полимера на моль мономерных звеньев.

Теоретический расчет теплоемкости любого вещества, в том числе и полимера, основан на анализе их полных колебательных спектров во всем интервале частот, включая все валентные и деформационные колебания, вращение молекул и т.д. Основы такого расчета для простых молекул были заложены А.Эйнштейном, а применительно к полимерам развиты русским ученым В.Тарасовым.

Макромолекула полимера моделируется тонкой струной или гибким стержнем, при этом боковые заместители мономерных звеньев считаются жестко связанными. Выделяют скелетные колебания основной цепи, отдельные звенья в которой рассматриваются в виде точечных масс, и колебания боковых групп. Скелетные колебания являются акустическими, с низкой частотой, они вносят основной вклад в теплоемкость примерно до 120 °К. Колебания боковых групп, самих мономерных звеньев, а также все валентные и деформационные колебания считаются оптическими, их вклад в теплоемкость рассчитывается с использованием данных ИК-спектроскопии. Некоторые вклады вносят переходы между изомерами, а также дефекты структуры.

В интервале 0 - 10 °К теплоемкость пропорциональна T^3 , в интервале 50 - 150 °К - $T^{1,0}$ или $T^{0,5}$ (в зависимости от модели макромолекулы - струны или гибкого стержня). Экспериментально лучше выполняется прямолинейная зависимость, т.е. модель тонкой струны для макромолекулы более предпочтительна. Так как большая часть частот колебаний в молекулах мономеров и полимеров различаются незначительно, различие в колебаниях связано лишь с соединением отдельных молекул мономеров в полимерную цепь, и в связи с этим исчезновением некоторых колебаний в мономерных звеньях и появлением колебаний полимерной цепи как единого целого, теплоемкости мономеров и соответствующих им полимеров различаются незначительно, не более 5 - 15%, и у полимеров теплоемкость обычно выше.

Теплоемкость полимеров измеряется в специальных установках - калориметрах разной конструкции. Это как правило сложные приборы, позволяющие измерять теплоемкость от температуры жидкого гелия до температуры разложения полимера. Каждый калориметр позволяет определять теплоемкость в нешироком интервале температур, обычно не больше 50 - 100°. В рекомендованной литературе можно найти описание на более распространенных конструкций калориметров.

В широком интервале температур теплоемкость измерена для ограниченного числа полимеров, в отдельных температурных интервалах - примерно для сотни полимеров. В табл. 12.2 приведены средние значения теплоемкости наиболее распространенных полимеров при комнатной температуре. Теплоемкость зависит от температуры, химической структуры полимера, его физического состояния, степени кристалличности и некоторых других факторов.

О зависимости теплоемкости от температуры частично говорилось выше. Здесь дополнительно отметим следующее. В интервале от -150 до $+200$ °С для многих полимеров теплоемкость линейно растет с увеличением температуры. Для твердых полимеров в этом интервале с достаточной степенью приближения (не ниже 5%), пригодной для практических расчетов, можно принять $dC_p/dT = 3 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·градус, для расплавов полимеров с точностью до 30% - $1,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·градус.

Для расчета теплоемкости полимеров при любой другой температуре по ее значению при 298 K можно использовать соотношения:

$$C_p^{TB}(T) / C_p^{TB}(298) = 0,106 + 0,003 \cdot T; \quad (12.6)$$

$$C_p^{Ж}(T) / C_p^{Ж}(298) = 0,6400 + 0,0012 \cdot T. \quad (12.7)$$

Ниже температуры стеклования теплоемкость аморфного полимера такая же, как у кристаллического, различие имеет место лишь при температурах ниже 50 °К. Выше температуры стеклования у аморфного полимера теплоемкость существенно выше, чем у кристаллического. Это связано с тем, что переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое сопровождается скачком теплоемкости, ее увеличением. Величина скачка зависит от химического строения полимера, однако в расчете на наименьшую кинетическую единицу, способную к самостоятельному перемещению, этот скачок практически одинаков для всех полимеров и равен $11,3 \pm 2,1$ Дж/моль·градус. Скачок теплоемкости наблюдается и у кристаллических полимеров, его величина зависит от степени кристалличности полимера и может быть использована для ее оценки.

По теплоемкости рассчитывают термодинамические функции полимера - энтропию, энтальпию, свободную энергию. Используют измерения теплоемкости для изучения плавления и кристаллизации полимеров, стеклования, различных структурных переходов.

12.1.3. Температуропроводность

Температуропроводность характеризует скорость выравнивания температуры в веществе и может быть рассчитана по соотношению (12.3) через теплоемкость и теплопроводность. Она, таким образом, может рассматриваться как производная этих теплофизических характеристик полимера.

С ростом температуры температуропроводность изменяется незначительно, немного уменьшаясь у аморфных стеклообразных и закристаллизованных полимеров. Это определяется температурной зависимостью теплопроводности и теплоемкости.

В области температуры стеклования температуропроводность заметно падает. У закристаллизованных полимеров наблюдается максимум температуропроводности при температуре плавления.

Для расплавов полимеров температуропроводность практически не зависит от температуры. Она возрастает при повышении молекулярной массы полимера, степени кристалличности и внешнего давления. С увеличением длины боковых заместителей в мономерных звеньях установлено уменьшение температуропроводности для расплавов виниловых полимеров. Отмечено влияние пластификаторов и степени сшивания макромолекул на температуропроводность. В целом, температуропроводность изучалась мало, и ее связь с другими свойствами и структурой полимеров еще ждет своего решения.

12.2. Тепловое расширение полимеров.

Уравнения состояния полимеров

Тепловое расширение представляет собой изменение размеров и формы тела, обусловленное изменением температуры. Однако размеры тела могут меняться и при изменении внешнего давления. Связь объема вещества с его температурой и внешним давлением дается уравнением состояния. Для идеальных газов уравнение состояния хорошо известно - это уравнение Менделеева - Клапейрона. Для реальных газов это уравнение Ван-дер-Ваальса в обычной или приведенной форме (см. уравнение 9.49 на стр. 220). Известны различные формы уравнений состояния полимеров, рассмотренные в гл. 9.

Обычно изучают удельный объем или обратную ему величину - плотность полимера чаще всего методом дилатометрии при различных температурах и давлениях. Эти свойства для многих полимеров можно

найти в рекомендованной литературе. По ним рассчитывают основные характеристики теплового расширения:

1) коэффициент термического расширения α :

$$\alpha = - (1/V) (dV/dT)_p; \quad (12.8)$$

2) коэффициент сжимаемости β :

$$\beta = - (1/V) (dV/dP)_T; \quad (12.9)$$

3) коэффициент давления γ :

$$\gamma = (dV/dP)_T = \alpha/\beta . \quad (12.10)$$

Коэффициент α называют коэффициентом объемного расширения. Используют иногда и коэффициент линейного расширения, который в 3 раза меньше объемного и характеризует изменение линейных размеров полимера. Коэффициент α связан с другими термодинамическими характеристиками полимера - теплоемкостью C_v и сжимаемостью β :

$$\alpha = A C_v \beta T / V, \quad (12.11)$$

где A - постоянная величина, а V - объем полимера.

У полимеров коэффициент расширения α примерно в 10 раз выше, чем у низкомолекулярных веществ, и составляет величину от $1 \cdot 10^{-4}$ до $12 \cdot 10^{-4}$ град.⁻¹. Столь большой коэффициент расширения полимеров объясняется наличием у них свободного объема.

Ниже температуры стеклования коэффициенты расширения и сжатия аморфных и закристаллизованных полимеров практически не различаются. У высокоэластических полимеров они всегда больше, чем у стеклообразных или закристаллизованных. Установлена связь между температурой стеклования полимера $T_{ст}$ и его коэффициентом термического расширения α :

$$(\alpha_{ж} - \alpha_{ст}) T_{ст} = 0,11; \quad \alpha_{ж} - \alpha_{ст} = 5 \cdot 10^{-4}; \quad \alpha_{ж} \cdot T_{ст} = 0,16. \quad (12.12)$$

В этих соотношениях $\alpha_{ж}$ и $\alpha_{ст}$ - коэффициенты расширения жидкого (высокоэластического или вязкотекучего) и стеклообразного полимера.

У кристаллитов полимеров наблюдается резкая анизотропия теплового расширения как следствие анизотропии свойств ориентированных полимеров. В направлении ориентации макромолекул коэффициент линейного расширения меньше нуля при температурах выше температуры стеклования как у аморфных, так и у закристаллизованных полимеров - полиэтилена, полипропилена, полиамидов, триацетата целлюлозы и др. Аналогичная картина наблюдается и у аморфных полимеров ниже температуры стеклования, а особенно вблизи нее. Отрицательное значение коэффициента расширения ориентированных полимеров обусловлено стремлением растянутых макромолекул свернуться в исходное состояние под действием теплового движения. Реально это наблюдается как усадка полимера. Усадка имеет большое практическое значение при производстве изделий из полимеров и учитывается при проектировании пресс-форм, при производстве пленок, волокон, различных изделий и при эксплуатации их.

Задания и вопросы для самоконтроля

1. Дайте общую характеристику теплофизических свойств полимера, общепринятые обозначения этих свойств и размерность.
2. Расскажите о теоретическом расчете и экспериментальном определении теплоемкости полимеров, зависимости ее от температуры и других факторов. Можно ли предсказать значение теплоемкости полимера?
3. Как объясняется явление проводимости тепла веществом и выравнивание температуры в нем? Разъясните зависимости теплопроводности и температуропроводности от различных факторов.
4. Какими путями можно изучить теплопроводность полимера? Как соотносятся теплопроводности полимера и соответствующего мономера?
5. Раскройте взаимосвязь теплофизических характеристик полимера.
6. Что называют уравнением состояния полимера? Какие экспериментальные данные необходимы для вывода уравнения состояния вещества?
7. Дайте определения коэффициентов объемного и линейного расширения вещества, его адиабатической сжимаемости и коэффициента давления.
8. Доложите о практическом применении теплофизических характеристик полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. - М.: Химия, 1976. - 216 с.
2. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. - М.: Химия, 1982. - 280 с.
3. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. - М.: Мир, 1972. - 238 с.
4. Волькенштейн В.С. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. - Л.: Энергия, 1971. - 186 с.
5. Кан К.Н. Вопросы теории теплового расширения полимеров. - Л. Изд. ЛГУ, 1975. - 78 с.
6. Карякин Н.В. Термодинамика ароматических гетероцепных и гетероциклоцепных полимеров. - Н.Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1998. - 267 с.
7. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Сост.Р.Бойер. - М.: Мир, 1968. - 384 с.
8. Привалко В.П. Свойства полимеров в блочном состоянии: Справ. по физ. химии полимеров. - Киев: Наукова думка, 1984. - Т.2. - 332 с.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. - М.: Мир, 1983. - Ч.1. - 384 с.; Ч.2. - 480 с.
10. Теплофизические и реологические характеристики полимеров. Справ. /Под ред. Ю.С.Липатова. - Киев: Наукова думка, 1977. - 244 с.