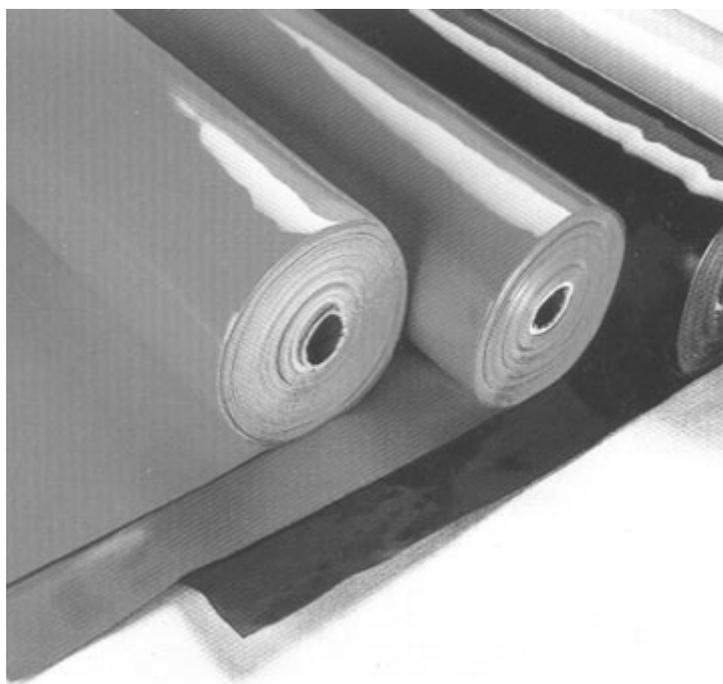


Учебное пособие

Физика и химия полимеров



**Санкт-Петербург
2010**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович

Физика и химия полимеров

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2010

Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров.
Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия», оно содержит общие указания для студентов по изучению основных разделов курса. Каждый раздел включает в себя краткое содержание курса по данной теме, основные теоретические сведения, определение основных понятия и терминов, а также примеры решения типовых задач для самоподготовки к компьютерному тестированию. В приложении дан необходимый справочный материал.

Рекомендовано к печати Учебным советом Инженерно-Физического Факультета. Протокол №9 от 18 мая 2010 года.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Санкт-Петербургский государственный
университет информационных технологий,
механики и оптики, 2010

© В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие сведения о полимерах	4
1.1	Краткая историческая справка	4
1.2	Определения.....	5
1.3	Классификация полимеров	5
1.3.1	Классификация с точки зрения пространственного положения атомов в макромолекуле	6
1.3.2	Классификация с точки зрения химического состава макромолекул.....	7
1.3.3	Классификация по источникам происхождения	8
1.4	Специфика строения и полимерного состояния вещества.....	9
1.4.1	Структурные превращения в мономерах и макромолекулах.....	9
1.4.2	Гибкость макромолекул.....	13
1.4.3	Блочные полимеры (пластмассы)	13
2	Получение полимеров.....	14
2.1	Полимеризация	15
2.1.1	Радикальная полимеризация	15
2.1.2	Ионная полимеризация	16
2.2	Поликонденсация.....	17
2.2.1	Общие закономерности. Получение линейного полиэфира	17
2.3	Взаимодействия в полимерах.....	18
2.4	Химические превращения полимеров	18
2.4.1	Внутримолекулярные превращения полимеров.....	18
2.4.2	Межмолекулярные превращения полимеров	19
2.4.3	Полимераналогичные превращения полимеров.....	20
3	Специфика полимерного состояния вещества	20
4	Механические свойства полимеров.....	22
4.1	Деформационные свойства полимеров	23
4.2	Механическая прочность и структура полимера	25
4.3	Влияние ориентации на механические свойства полимеров	25
4.4	Влияние частоты сети на прочность полимеров	26
4.5	Термофлуктуационная концепция разрушения	28
5	Растворы полимеров.....	30
5.1	Истинные растворы полимеров	31
5.1.1	Набухание.....	31
5.1.2	Изменение объема при растворении полимеров	35
5.2	Коллоидные растворы	36
5.2	Дисперсии и эмульсии	37
5.3	Студни и гели.....	38
5.4	Термодинамика растворения и строение полимеров.....	39
5.4.1	Термодинамика растворения высокоэластических полимеров.....	39
5.4.2	Термодинамика растворения и строение полимеров.....	40
5.4.3	Термодинамика растворения и строение полимеров.....	41
5.4.4	Термодинамика растворения кристаллических и высокоориентированных аморфных полимеров.....	41
	Литература	43

1 Общие сведения о полимерах

Краткая историческая справка

Человек издавна знаком с полимерами, поскольку последние составляют основу как растительного, так и животного мира. Однако в самостоятельную группу веществ полимеры были выделены лишь в конце XIX века, когда были предприняты первые попытки синтеза полимеров.

Технология производства искусственных полимеров была известна еще в древнем Китае. Из гусениц шелкопряда выдавливали секреторные выделения их желез, состоящие из смеси двух белков. Эту концентрированную полимерную жидкость заливали в сосуд, потом палочкой вытягивали струю. При растяжении вязкость струи увеличивалась настолько, что удавалось “вытянуть” из сосуда все содержимое. Для этого работнику приходилось бежать на большое расстояние, поскольку струя была достаточно тонкая — порядка нескольких десятков микрометров. Струя застывала на воздухе, и получалось волокно, неотличимое от того, которое получали при разматывании коконов шелкопряда.

В Европе о полимерах длительное время ничего не было известно. Однако еще в XVII веке Гук, а веком позже – Бюффон и Реомюр, наблюдавшие за пауками, высказали предположение, что если удастся отыскать “клеякую жидкость”, подобную той, из которой образуется паутина, то из нее можно будет изготавливать паутинообразные нити. “Клейкая жидкость” нашлась только в XIX веке: это была нитроцеллюлоза, которую тогда еще не называли полимером. Это понятие пришло позже, хотя считается, что впервые его ввел Берцелиус. Шардонне, используя оборудование, в принципе похожее на современное, впервые получил искусственные волокна, которые не существуют в природе.

Джоуль интересовался другим натуральным полимером – каучуком, завезенным испанцами в Европу в период Великих географических открытий из Южной Америки. Он тщательно исследовал фундаментальный факт: каучук при растяжении нагревается, т.е. ведет себя подобно сжимаемому газу, но с переменной знака. С этих опытов началась теория высокоэластичности полимеров, хотя ее физические и математические основы были разработаны лишь в 30-50е гг. XX века.

В первой трети XX века ассортимент материалов для получения полимеров значительно расширился эфирами целлюлозы, полиамидами, синтетическими каучуками. В последнем случае решающая роль принадлежит отечественным химикам – Ипатьеву и Лебедеву, которые не только впервые синтезировали полибутадиеновый каучук, но и предложили для “укрепления” каучука при превращении его в резину использовать в качестве наполнителя сажу.

Одновременно начинается “пластмассовый бум”. Вначале полимеры применяют в качестве заменителей фарфора или таких материалов, идущих на украшения, как янтарь, кораллы, перламутр. Затем обнаружилось, что полимеры, благодаря их низкой плотности, можно использовать для облегчения различных конструкций и сооружений. Особенно эта тенденция усилилась при переходе к композиционным материалам, т.е. наполненным и армированным полимерам.

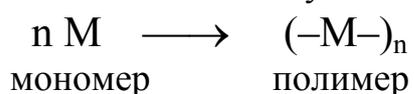
Химия и физика полимеров, объединенные в последние годы термином “наука о полимерах”, стали в настоящее время самостоятельными разделами науки и достигли высокого уровня. Это способствовало развитию технологии полимеров и росту производства полимерных материалов, которые в настоящее время используются практически во всех областях жизнедеятельности человека.

Определения

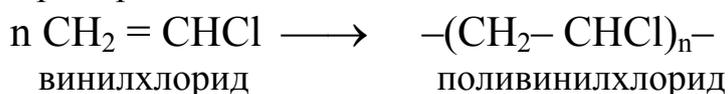
Слово *полимер* буквально означает “много частей (сегментов)”. В отличие от простых (низкомолекулярных) веществ, состоящих из молекул, полимеры и олигомеры построены из протяженных цепочек атомов – *макромолекул*. Для большинства полимеров повторяющимся элементом (мономерным звеном) – (M)– является небольшая группа атомов. *Мономеры* – вещества с неустойчивыми кратными связями, при “раскрытии” которых образуются полимеры. Молекулярная масса полимера определяется как произведение молекулярной массы повторяющегося звена на степень полимеризации: $M_n = M \cdot n$, где n – *степень полимеризации*

Макромолекула представляет собой молекулу низкомолекулярного аналога – мономера, – соединенного с другими такими же молекулами n раз простыми химическими связями.

Схематически получение полимера можно представить в виде:



Пример:



Термин *полимер* используется, если число мономерных звеньев n достаточно велико: $n > 100$. Для большинства реальных полимеров $n = 10^3 - 10^4$. Если $n = 10 - 100$, такие вещества называют *олигомерами*. Они занимают промежуточное положение по физическим и химическим свойствам между полимерами и простыми веществами.

Классификация полимеров

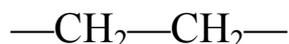
В настоящее время известно огромное количество полимеров. Их можно классифицировать с точки зрения пространственного положения атомов в

макромолекуле, химического состава макромолекул, а также по источникам происхождения.

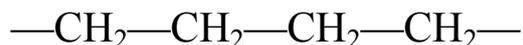
Классификация с точки зрения пространственного положения атомов в макромолекуле

Одним из наиболее простых с точки зрения химического строения полимеров является полиэтилен (ПЭ), который получают присоединением друг к другу молекул (мономеров) этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$.

На первой стадии получения ПЭ происходит “раскрытие” двойной связи в молекуле этилена с помощью химического активатора или катализатора



Затем две внешние простые связи соединяются с такими же соседними элементами, образуя цепочку метиленовых групп, в которой все атомы углерода связаны простыми химическими связями



Формулу ПЭ записывают в виде

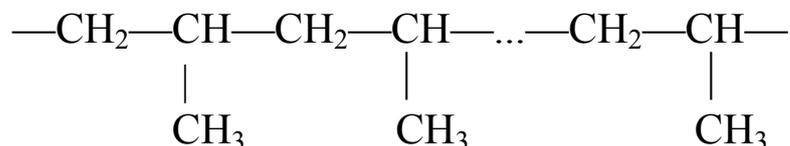


Макромолекула ПЭ имеет линейное строение (*линейный полимер*). Линейные макромолекулы обычно образуют *кристаллические структуры* (см. раздел 1.4.3).

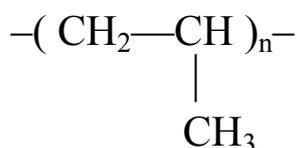
Другой широко распространенный полимер – полипропилен (ПП) – получают присоединением друг к другу молекул пропилена:



образующих цепь:

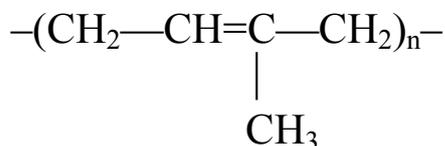


Формулу ПП записывают в виде



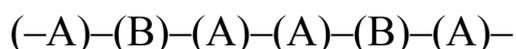
Макромолекула ПП является разветвленной (*разветвленный полимер*). Разветвленные макромолекулы обычно образуют *аморфные структуры* (см. раздел 1.4.3).

Повторяющееся звено натурального каучука – полиизопрена (ПИ) – имеет вид:



Наличие двойной связи в основной цепи мономерного звена приводит к появлению химических сшивок между соседними макромолекулами и образованию сетчатой структуры (*сшитые* или *сетчатые полимеры*).

Если в полимере содержатся мономеры только одного вида, то такой полимер называется *гомополимером*. Если полимер в основной цепи содержит молекулы двух и более разных мономеров (например, (А) и (В)), он называется *сополимером*

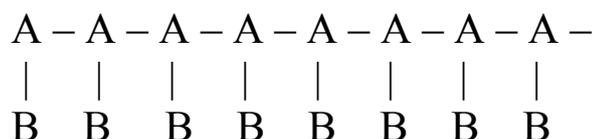


Если звенья А и В чередуются с определенной периодичностью, сополимер называется *регулярным*, если нет – то *статистическим*.

Линейные сополимеры, в которых звенья А и В образуют длинные последовательности, называются *блок-сополимерами*.



Привитыми сополимерами называются разветвленные сополимеры, у которых главная цепь и боковые ответвления состоят из разных видов звеньев, например



где А – элемент основной цепи, В – радикал боковой ветви.

Классификация с точки зрения химического состава макромолекул

Если цепь макромолекулы состоит из атомов органического происхождения (С, О, N, Н), то полимер называют *органическим*; если только из атомов углерода – то *карбоцепным* (например, ПЭ, ПП, ПИ). Если в цепь макромолекулы органического полимера включены атомы Р, F, S, Si, полимер называют *элементоорганическим*. Если в цепи макромолекулы атомы

элементов органического происхождения отсутствуют, полимер называют *неорганическим*.

Примеры неорганических полимеров:



Классификация по источникам происхождения

Полимеры могут быть природного, синтетического и искусственного происхождения.

Природные полимеры

Среди природных полимеров наибольшее значение для промышленного и бытового использования имеют *природные волокна* и *натуральный каучук*.

Различают природные волокна *растительного* (хлопок, лен, джут) и животного происхождения (шерсть, шелк). Главным образом они используются для изготовления текстильных изделий. Вытяжка, кручение, а также ткачество или вязание нитей способствуют сцеплению волокон и созданию воздушных прослоек между ними, являющихся причиной его низкой теплопроводности тканей.

В основе природных растительных волокон лежит *целлюлоза*, химическое строение которой определяется формулой $(-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-)_n$.

В основе волокон животного происхождения лежат белки общей формулы



где радикалы боковой ветви R различны в каждом звене (статистический сополимер) и соответствуют 30-ти аминокислотам. Белок шерсти называют *кератином*; шелк состоит из смеси двух белков: *фиброина* и *серицина*. В отличие от кератина, они не содержат серы.

Из кожи и костей животных в промышленности получают *желатину*, представляющую собой смесь белковых веществ.

Натуральный каучук (гуттаперча) получают из сока бразильской гевеи (*латекса*), который представляет вязкую жидкость, содержащую каучук в виде суспензии.

Мышцы человека и животных построены из связок белковых волокон. Наряду с основной функцией – перевод химической энергии пищи в механическую – мышцы, как биополимеры, являются амортизаторами и защищают внутренние органы от повреждений. *Кожа* и *сухожилия* построены из особого белка – *коллагена*. Прочность кожи как швейного материала достигается химической обработкой – дублированием – и обусловлена сеткой составляющей ее коллагеновых волокон.

Искусственные полимеры

Среди искусственных полимеров наибольшее значение для текстильной промышленности имеют искусственные волокна: *вискозные* и *ацетатные*. Их получают из природных полимеров (древесная или хлопковая целлюлоза) путем химической переработки (см. раздел 2).

Синтетические полимеры

Класс синтетических полимеров в настоящее время является наиболее многочисленным благодаря успехам химии высокомолекулярных соединений. Источником мономеров, используемых для получения синтетических полимеров, являются, главным образом, углеводороды, производимые из нефти, природного газа и каменного угля.

Синтетические волокна

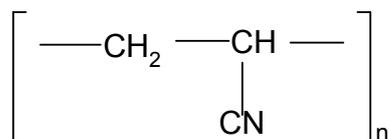
Для текстильной промышленности наибольшее значение имеют следующие классы синтетических волокон, например:

– полиамиды



поликапроамид (ПКА, найлон 6, капрон 6),

– поливиниловые полимеры



полиакрилонитрил (ПАН).

Синтетические полимеры, в отличие от натуральных, не имеют преимущественной ориентации макромолекул. Поэтому в процессе получения синтетических волокон их подвергают вытяжке.

Специфика строения и полимерного состояния вещества

Структурные превращения в мономерах и макромолекулах

Структурные превращения обусловлены внутренним вращением отдельных участков цепи макромолекул вокруг простых химических связей. Процесс имеет много общего с внутренним вращением в молекулах низкомолекулярных органических соединений.

Молекула этана $\text{CH}_3\text{---CH}_3$, схематично изображенная на рис. 1а, представляет собой тетраэдрическую структуру метильных групп CH_3 . Поворот вокруг C---C связи требует затрат внутренней энергии, т.е. вращение вокруг C---C связей заторможено. Для осуществления поворота одной части молекулы относительно другой вокруг C---C связи молекула должна обладать

потенциальной энергией U , зависящей от угла поворота ϕ вокруг оси внутреннего вращения. Образующиеся при этом различные устойчивые положения молекул называются *поворотными изомерами*. Переход из одного вида изомеризации в другой происходит в результате теплового движения очень быстро, с частотой порядка 10^{13} Гц. Поэтому о структурном составе молекул можно говорить лишь с вероятностных (статистических) позиций.

На рис. 1б и 1в представлены возможные изомеры молекулы этана (проекция рис. 1а, вид сверху), а на рис. 2 – зависимость ее потенциальной энергии от угла поворота.

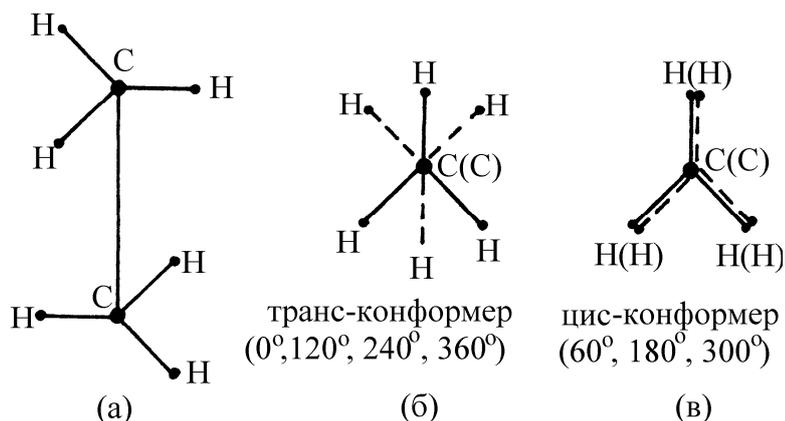
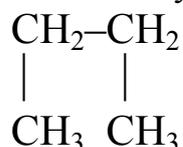


Рис. 1. Схематическое изображение молекулы этана (а) и ее возможные структуры ((б) и (в))

Минимуму потенциальной энергии, характеризующему термодинамически устойчивое состояние тела, отвечает *транс-изомер* (рис. 1б), когда атомы водорода наиболее удалены друг от друга, а максимуму – *цис-изомер* (рис. 1в). Переход из одного изомера в другой происходит за счет поворота метильных групп на угол 60° .

При замене двух атомов водорода в молекуле этана на группу CH_3 получаем молекулу бутана:



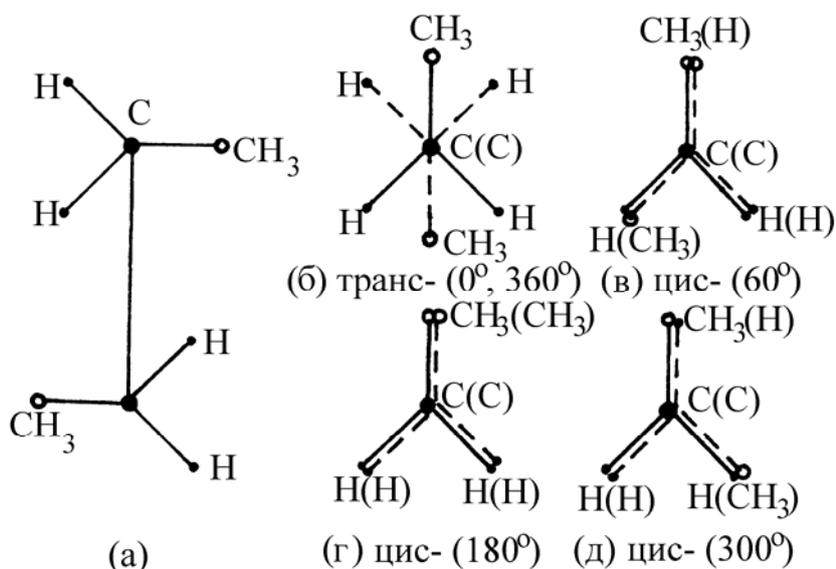
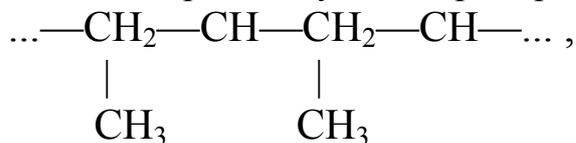


Рис. 2. Схематическое изображение молекулы бутана (а) и ее возможные цис-трансизомеры ((б)-(д))

Вращение вокруг С–С связи в молекуле бутана становится более заторможенным: метильная группа ограничивает существование определенных изомеров (рис. 2а). По-прежнему, энергетически наиболее выгоден *транс-изомер* (рис. 2б), когда метильные группы максимально удалены друг от друга, а наименее выгоден *цис-изомер* (рис. 2в, 2г и 2д).

Звенья макромолекулы, например, ПП



аналогичны молекуле бутана. Переход из одной структуры макромолекулы ПП в другую, так же как и для низкомолекулярных соединений, осуществляется за счет преодоления потенциального барьера вращения. Поэтому для макромолекулы ПП возможны те же *цис-* и *транс-изомеры* (рис. 3). Однако минимум потенциальной энергии для макромолекулы ПП достигается в структуре, которой должно соответствовать максимальное расстояние между боковыми метильными группами. Это условие выполняется, когда макромолекулы принимают *спиральную структуру*, представленную на рис. 4а. Такая *изомерия* характерна также для макромолекул биологических полимеров – белков и нуклеиновых кислот.

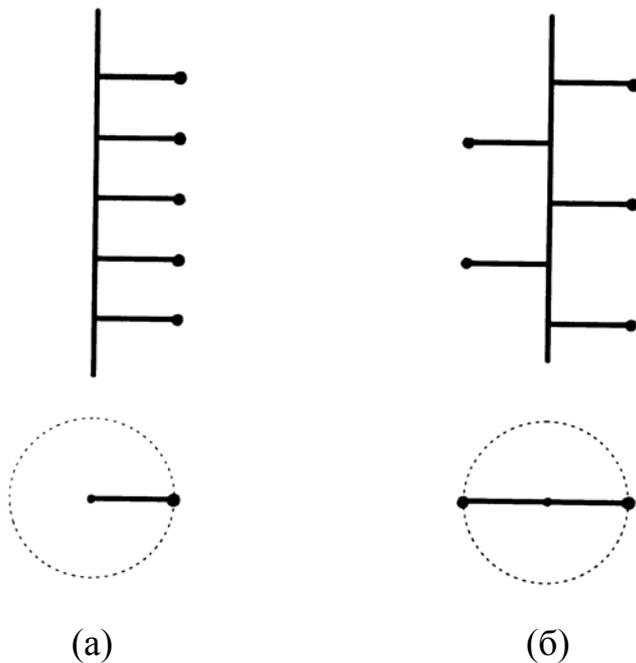


Рис. 3. Гипотетические структурные изомеры макромолекулы полипропилена: (а) *цис-изомер*, (б) *транс-изомер*.

С учетом химического строения, внутреннего теплового движения и воздействия внешних полей, макромолекулы могут принимать иные виды, помимо спиральной.

Некоторые из них представлены на рис. 4:

(а) *спираль*;

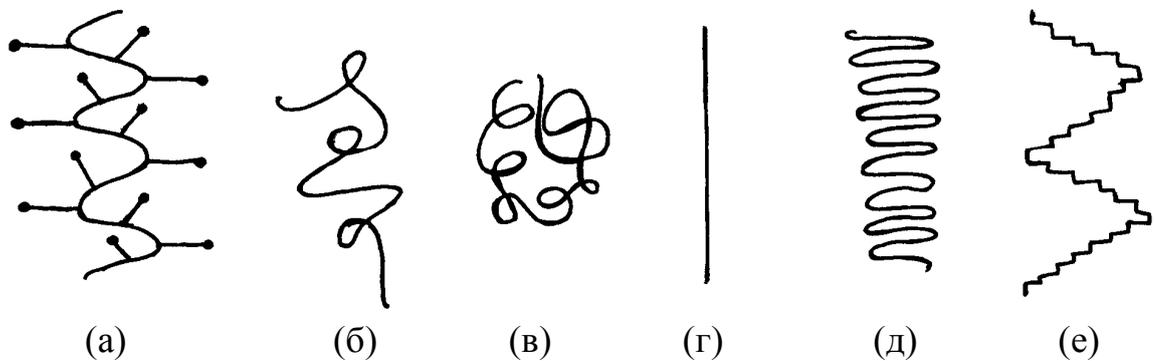


Рис. 4. Возможные изомеры макромолекул: (а) спираль, (б) статистический клубок, (в) глобула, (г) стержень, (д) складка, (е) коленчатый вал

(б) *статистический клубок*; такую структура принимают макромолекулы, для которых интенсивность внутреннего теплового движения превышает интенсивность внешнего воздействия; например, макромолекулы каучуков,

(в) *глобула*; структура характерна для полимеров с сильными внутримолекулярными взаимодействиями,

(г) *стержень*; структура характерна для очень жестких макромолекул,

(д) *складка*; структура характерна для полимеров в кристаллическом состоянии,

(е) *коленчатый вал*; структура характерна для полимеров особого строения, например, полипарабензамида.

Указанные выше изомеризации макромолекул являются основой для образования *надмолекулярной структуры* полимеров: упорядоченной (*кристаллической*) и неупорядоченной (*аморфной*).

Гибкость макромолекул

Используя понятие о переходах изомеров, можно дать определение гибкости макромолекул.

Гибкость – это способность макромолекулы менять свою структуру под действием внутримолекулярного теплового движения или внешних сил в результате заторможенного вращения звеньев вокруг С–С связей основной цепи макромолекулы.

Количественной мерой гибкости является сегмент Куна. При абсолютно свободном вращении относительное положение соседних звеньев макромолекулы может быть в принципе любым. Однако вследствие ограничения угла поворота ϕ возникают ограничения на взаимное положение звеньев. Чем жестче цепь, тем дальше по длине макромолекулы простираются эти ограничения. Мерой дальности этих ограничений (или жесткости цепи) является *статистический сегмент Куна*. Длина сегмента Куна A , содержащего s повторяющихся звеньев, обозначает размер участка цепи, на протяжении которого утрачивается всякая корреляция в положении произвольно выбранного звена (см. рис. 5). Для предельно гибкой цепи A равно длине повторяющегося звена, а для предельно жесткой (стержень) — длине макромолекулы.

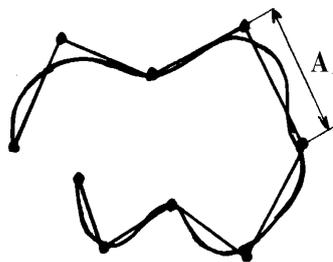
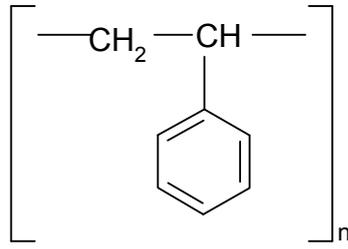


Рис. 5. Определение сегмента Куна

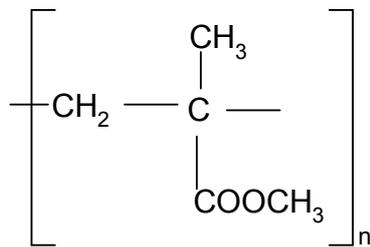
Блочные полимеры (пластмассы)

В зависимости от *надмолекулярного* строения полимеров, обусловленного пространственным расположением макромолекул, различают *аморфные* и *кристаллические* полимеры.

Аморфные (неупорядоченные) структуры полимеров обычно образуются макромолекулами с большими разветвлениями или сшивками. Такие полимеры называют стеклами или смолами. Примеры стекол:



полистирол (ПС),



полиметилметакрилат (ПММА)

Среди смол наиболее распространены эпоксидные и фенолформальдегидные.

Кристаллические (упорядоченные) структуры полимеров обычно образуются макромолекулами, имеющими линейное или слабо разветвленное строение. К ним относят, в частности, ПЭ, ПА, политетрафторэтилен $\text{—(CF}_2\text{—CF}_2\text{)}_n\text{—}$ (ПТФЭ), поливинилхлорид $\text{—(CH}_2\text{—CHCl)}_n\text{—}$ (ПВХ). Соседние макромолекулы в кристаллических полимерах обычно плотно упакованы и являются основой для формирования надмолекулярных образований — кристаллитов, существующих в кристаллических полимерах наряду с неупорядоченной (аморфной) фазой. Отличить кристаллические полимеры от аморфных можно визуально: Поскольку кристаллиты в кристаллических полимерах ориентированы в пространстве произвольно, они отражают видимый свет под разными углами. В результате кристаллические полимеры на просвет выглядят мутными в отличие от аморфных (прозрачных) полимеров.

Большое разнообразие свойств полимеров обусловлено химическим строением макромолекул, которое определяет способ их взаимной укладки или соединения с образованием конечной надмолекулярной структуры: аморфной или кристаллической.

2 Получение полимеров

Основными методами получения полимеров являются:

- полимеризация,
- поликонденсация и

- *химическая модификация* полимеров, т.е. изменение молекулярного строения полимеров в результате химической реакции.

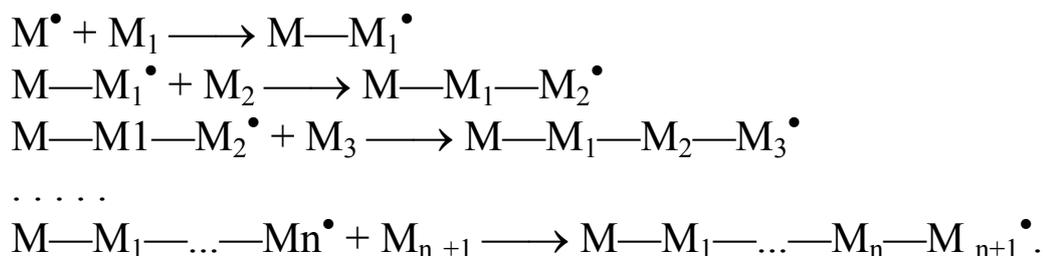
Следует подчеркнуть, что в первых двух случаях полимеры получают из мономеров, в третьем – из уже имеющегося полимера.

Процесс *полимеризации* и процесс *поликонденсации* проходят следующие стадии:

- 1) *образование активных центров* или *зарождение цепи*,
- 2) *рост цепи*,
- 3) *обрыв цепи*.

2.1 Полимеризация

Полимеризацией называется процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров М к активному центру М[•] растущей макромолекулы. При этом активный центр переходит во вновь присоединенное звено



Если промежуточные продукты присоединения, образующиеся в процессе полимеризации, стабильны и могут быть выделены на каждом этапе присоединения новых мономерных звеньев, реакция полимеризации называется *ступенчатой*. Для *цепной* полимеризации характерно образование нестабильных, существующих только в течение короткого периода времени промежуточных продуктов присоединения, которые не могут быть выделены из хода реакции.

В зависимости от природы активного центра различают:

- *радикальную* полимеризацию, в которой активным центром является свободный радикал;

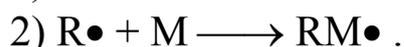
- *ионную* полимеризацию, в которой активным центром является ион. В зависимости от заряда иона различают анионную и катионную полимеризацию.

Реакция присоединения нескольких молекул одного мономера называется реакцией *гомополимеризации*. Если полимеризовать смесь двух и более мономеров, каждая макромолекула будет содержать звенья различных мономеров и такой вид синтеза называется *сополимеризацией*.

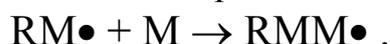
2.1.1 Радикальная полимеризация

Рассмотрим основные этапы полимеризации по радикальному механизму:

Образование активных центров (генерирование свободных радикалов) осуществляется в результате теплового, светового, радиоактивного или химического воздействий (соответственно термо-, фото-, радио- и хемоиницирование). Генерирование свободных радикалов характеризуется двумя последовательными реакциями: 1) разложение инициатора In с образованием свободных радикалов $R\bullet$ и 2) взаимодействие радикала с мономером M . В результате образуется активный центр свободнорадикального типа $RM\bullet$



Рост цепи – основная стадия радикальной полимеризации: неспаренный электрон переходит от атома углерода радикала $R\bullet$ к концевому атому молекулы мономера, превращая растущую цепь в макрорадикал, к которому последовательно присоединяются молекулы мономера



Обрыв цепи – заключительная стадия полимеризации – может происходить следующими способами:

- в результате замыкания двух растущих макрорадикалов (*рекомбинация*). Эта реакция приводит к образованию одной макромолекулы, на концах которой имеются звенья, возникшие в результате распада инициатора;

- при взаимодействии растущих макрорадикалов с низкомолекулярными соединениями – *ингибиторами*. В результате обрыва цепи образуются макромолекулы различной длины, что отрицательно сказывается на свойствах полимера;

- для регулирования длины цепи (принудительный обрыв цепи) используют реакцию передачи цепи, когда вводимое вещество – *регулятор* – обрывает растущую цепь, становясь при этом свободным радикалом, начинающим новую цепь реакции полимеризации.

2.1.2 Ионная полимеризация

Ионная полимеризация в отличие от *радикальной* характеризуется *гетеролитическим* разрывом связей в мономере. Разрыв двойной связи происходит под влиянием катализаторов, образующих ионы. Реагируя с молекулой мономера, ионы катализатора переводят ее в состояние иона, и далее полимеризация идет по механизму цепных реакций.

В зависимости от знака иона на концевом атоме растущей цепи различают анионную и катионную полимеризацию. В первом случае атом углерода растущей цепи имеет отрицательный заряд, во втором – положительный.

Подобно радикальной полимеризации, макромолекулы при ионной полимеризации формируются в результате трех последовательных этапов: образование активных (ионных) центров, рост цепи и обрыв цепи.

2.2 Поликонденсация

2.2.1 Общие закономерности. Получение линейного полиэфира

Поликонденсацией называется процесс получения полимеров путем химического взаимодействия молекул *полифункциональных мономеров* и образующихся в ходе реакции *n-меров* друг с другом, сопровождающийся выделением *побочных низкомолекулярных продуктов* (газов, воды). Вследствие выделения побочных продуктов, элементарный состав звена полимера отличается от элементарного состава исходных мономеров.

В основе реакций поликонденсации лежат реакции замещения, приводящие в каждом акте взаимодействия функциональных групп к образованию устойчивых соединений. Для поликонденсации используют мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ и др.

Реакции поликонденсации подразделяются на равновесные (обратимые) и неравновесные (необратимые).

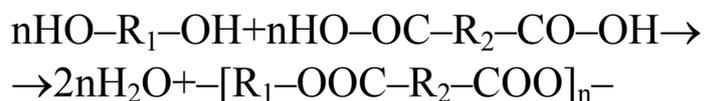
Равновесная поликонденсация – обратимый процесс получения полимера, при котором на стадии роста цепи протекают реакции деструкции и обмена, вызванные наличием низкомолекулярных продуктов реакции. Неравновесная поликонденсация – необратимый процесс получения полимера, при котором удаляются низкомолекулярные продукты, и, следовательно, отсутствуют продукты обратной реакции.

Рассмотрим процесс поликонденсации на примере получения линейного полиэфира в результате взаимодействия гликоля с дикарбоновой кислотой.

Начало *роста цепи* представляет собой химическое взаимодействие функциональных групп молекул исходных мономеров



Рост цепи представляет собой *ступенчатый процесс*, каждый акт которого приводит к образованию устойчивых соединений. Стадия характеризуется уменьшением числа реакционных центров при увеличении числа мономерных звеньев образующегося полимера



Остановка роста цепи определяется конечным количеством исходных мономеров и может быть вызвана физическими и химическими причинами. К первым относят уменьшение скорости взаимодействия мономеров вследствие увеличения вязкости образующегося полимера, снижения температуры реакции. Ко вторым – исчерпание одного или обоих мономеров, достижение динамического равновесия.

Для получения методом поликонденсации полимера с предельно большим числом повторяющихся звеньев следует использовать эквивалентное количество мономеров и удалять низкомолекулярные продукты реакции.

2.3 Взаимодействия в полимерах

Наличие у (со)полимеров большого количества атомов в молекулярной цепи свидетельствует о возможности существования не только химически взаимодействующих частей макромолекулы, но и межмолекулярных взаимодействий и гидрофобных взаимодействий, водородной связи и т.д.

Водородная связь, существующая между функциональными группами в полимерной цепи, содержащими атом водорода, химически связанный с электроотрицательным атомом, и электроотрицательным атомом, может быть двух видов: внутри- и межмолекулярной. Функциональными группами, способными образовывать водородную связь, являются, например, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и т.д.

Существование прочных внутримолекулярных водородных связей в одной макромолекуле сказывается на понижении растворимости полимера (см. п.5) и потенциальных барьерах вращения (поворотная изомеризация).

Водородная связь по значению энергии (обычно от 5 до 50 КДж/моль) занимает промежуточное положение между химическими и ван-дер-ваальсовыми (межмолекулярными) взаимодействиями, которые складываются из сил притяжения, действующих на расстоянии 3–4 Å, и отталкивания, действующих на существенно меньших расстояниях.

Наличие между звеньями в цепи полимера межмолекулярных взаимодействий обуславливает, не только определенные физико-химические свойства материала, но и наличие различных фазовых состояний и надмолекулярной структуры.

2.4 Химические превращения полимеров

С помощью *химических превращений* можно получать новые классы полимеров на основе имеющихся (природных и синтетических) и в широких пределах варьировать их свойства. Различают следующие виды химических превращений:

- внутримолекулярные,
- межмолекулярные,
- полимераналогичные.

2.4.1 Внутримолекулярные превращения полимеров

Внутримолекулярные превращения происходят под действием тепла, света, химических агентов. В результате внутримолекулярных превращений изменяется строение или химический состав макромолекулы, но не происходит

присоединения реагентов. Различают следующие виды внутримолекулярных превращений:

а) внутримолекулярные превращения в боковых группах:



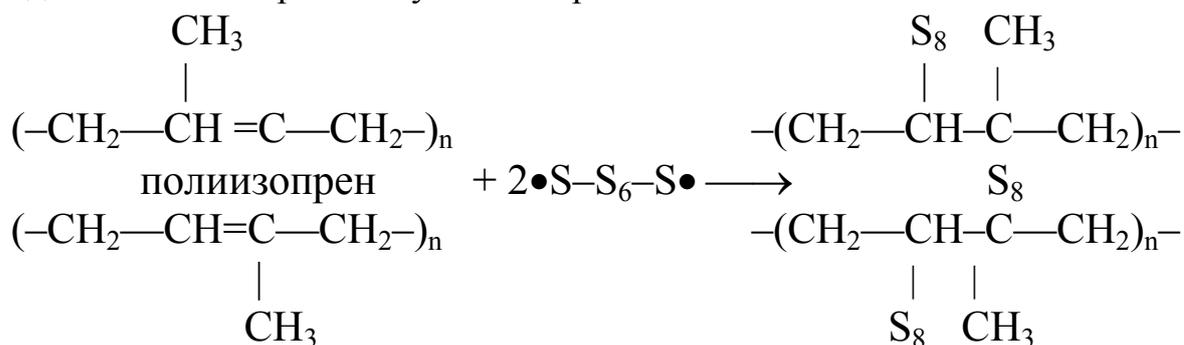
б) внутримолекулярные превращения в основной цепи, когда привитой радикал в результате превращения встраивается в главную цепь полимера

в) изомерные превращения и в привитых радикалах и в главной цепи полимера.

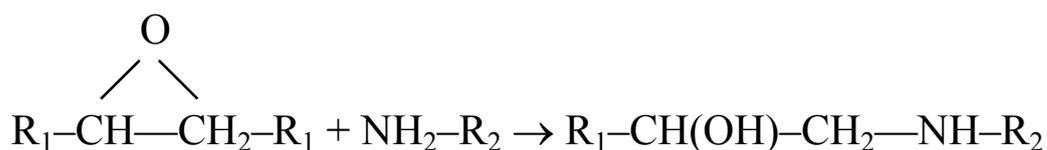
2.4.2 Межмолекулярные превращения полимеров

К *межмолекулярным превращениям* относят реакции соединения соседних макромолекул под действием *сшивающих агентов*. Образующиеся сшитые полимеры теряют способность к растворению, а также необратимым пластическим деформациям. При этом их физико-механические свойства обычно повышаются. Реакции межмолекулярного *сшивания* происходят при вулканизации каучуков, отверждении клеев и смол, высыхании лакокрасочных изделий, дублении кож. Рассмотрим две реакции межмолекулярных превращений, имеющие большое практическое значение.

а) *Вулканизация (сшивание)* каучука является технологическим процессом, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную сетку. В результате вулканизации каучук приобретает высокую эластичность и прочность. Сшивающим агентом для макромолекул каучука является сера. В обычных условиях сера состоит из 8-членных циклов (т.е. является неорганическим полимером), которые при 140°C распадаются и присоединяются к макромолекулам изопрена

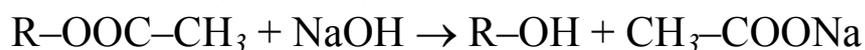


б) *Отверждение (сшивание)* эпоксидных смол, т.е. необратимое превращение жидких реакционно-способных олигомеров в твердые нерастворимые, неплавкие трехмерные полимеры, происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров с отвердителями. Для эпоксидных олигомеров функциональными группами являются эпоксидные группы, отвердителем – гексаметилендиамин.

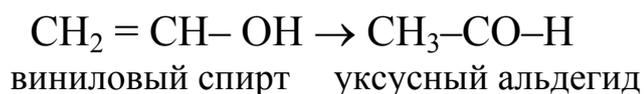


2.4.3 Полимераналогичные превращения полимеров

При *полимераналогичных* превращениях происходит взаимодействие функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными агентами, не влияющее на строение основной цепи. В результате в макромолекулах могут образовываться новые функциональные группы. Примером *полимераналогичных* превращений является получение полиспиртов обработкой полиацетатов щелочью:



Полимераналогичные превращения — единственная возможность получения ПВС: виниловый спирт в свободном виде неустойчив и самопроизвольно превращается в уксусный альдегид



Поэтому полимеризацией винилового спирта получить ПВС нельзя.

3 Специфика полимерного состояния вещества

Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров

Все вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях. Вид агрегатного состояния определяется характером теплового движения молекул и атомов. Наиболее интенсивное тепловое движение характерно для газообразного состояния, наименее интенсивное — для твердого состояния.

Структурное определение фазового состояния основано на различии в степени порядка в расположении молекул и атомов. Для кристаллической фазы типичен дальний трехмерный порядок в расположении атомов и молекул, присущий кристаллической решетке. Жидкости находятся в аморфном состоянии, для которого характерен ближний порядок в расположении молекул, простирающийся не более чем на 1 – 1,5 нм от любой выбранной молекулы.

Понятий агрегатного и фазового состояний недостаточно для описания аморфного полимера, например, полистирола (ПС), при комнатной температуре. С одной стороны, он находится в твердом агрегатном состоянии. С другой стороны, он является аморфным веществом. Следовательно, ПС, являясь по своему фазовому состоянию жидкостью, находится в твердом агрегатном состоянии. Таким образом, полимер не может быть однозначно

охарактеризован понятиями фазового и агрегатных состояний. В связи с этим, было введено представление о физических состояниях, в которых могут находиться полимеры: *вязкотекучее*, *высокоэластическое* и *стеклообразное*.

Вязкотекучее состояние полимеров характерно тем, что в нем возможно интенсивное тепловое движение отдельных звеньев и сегментов, а также перемещение макромолекул друг относительно друга как целого. Это состояние типично для жидкостей, в том числе, и низкомолекулярных. Наиболее важная особенность полимеров в этом состоянии – способность течь под действием приложенного напряжения.

При понижении температуры как полимерные, так и низкомолекулярные низкомолекулярные жидкости, находящиеся в вязкотекучем состоянии, обычно переходят в *стеклообразное* состояние. В этом состоянии могут реализовываться лишь колебательные (главным образом, крутильные) движения групп в основной цепи и боковых групп. Однако полимеры при охлаждении, как правило, из вязкотекучего состояния вначале переходят в высокоэластическое состояние, а лишь затем – в стеклообразное.

Высокоэластическое состояние характерно только для полимеров. В высокоэластическом состоянии происходит интенсивное тепловое движение отдельных звеньев, сегментов и групп атомов, однако движение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно. Полимеры в высокоэластическом состоянии обладают уникальными механическими свойствами. Они способны испытывать очень большие обратимые деформации, достигающие нескольких сотен процентов. Сущность этого явления заключается в изменении структуры (“разворачивании”) свернутых гибких цепей под влиянием приложенного напряжения и в их возвращении (“сворачивании”) к исходной структуре после снятия нагрузки под действием внутримолекулярного теплового движения.

Физическое состояние полимера в зависимости от температуры можно определить с помощью термомеханических кривых, характеризующих зависимость относительной деформации полимера $\varepsilon = \Delta L/L_0 = (L-L_0)/L_0$, где L и L_0 – соответственно текущая и начальная длина образца, от температуры T при постоянном приложенном напряжении σ . На рис. 6 приведена термомеханическая кривая для аморфного полимера.

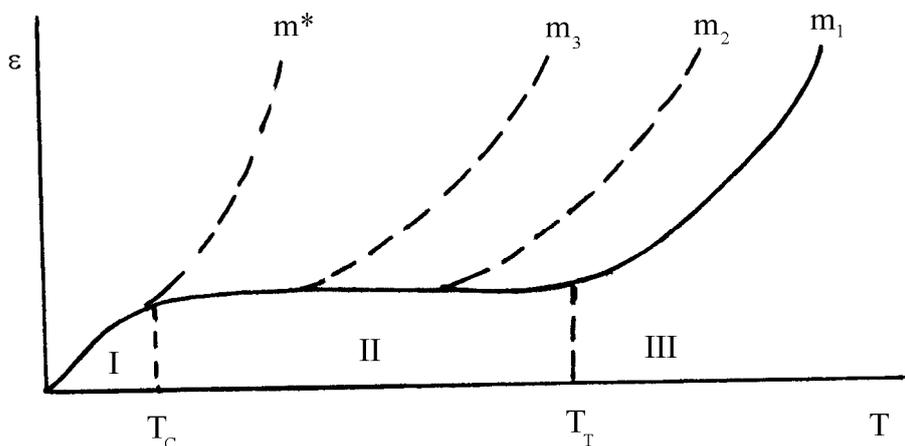


Рис. 6. Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера. Пунктиром показаны термомеханические кривые полимеров с молекулярными массами $m_1 > m_2 > m_3 > m^*$.

В области низких температур (участок I) полимер находится в *стеклообразном* состоянии. Деформация в этой области температур происходит за счет растяжения межатомных связей. По мере повышения температуры интенсивность внутримолекулярного движения увеличивается, и практически все структурные единицы способны преодолеть энергетический барьер вращения: полимер переходит в область высокоэластичности (участок II). В высокоэластическом состоянии макромолекулы легко меняют свою структуру за счет заторможенного вращения сегментов. При дальнейшем повышении температуры становится возможным перемещение макромолекул друг относительно друга как целого: начинается течение, т.е. полимер переходит в вязкотекучее состояние (участок III). Граница между стеклообразным и высокоэластическим состояниями называется температурой стеклования T_S , а между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями – температурой текучести T_T .

Сетчатые полимеры ни при каких условиях не могут перейти в вязкотекучее состояние, поскольку химические сшивки препятствуют течению. Поэтому для них отсутствует температура текучести. При нагреве свыше T_S сшитые полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, разрушаются.

Как видно из рисунка 6, термомеханическая кривая очень чувствительна к изменению молекулярной массы полимера m . При уменьшении m область высокой эластичности уменьшается и при определенном значении m^* исчезает, т.е. полимер из стеклообразного состояния сразу переходит в вязкотекучее. При этом поведение материала приближается к поведению низкомолекулярных веществ. Этот факт еще раз подчеркивает, что высокоэластическое состояние проявляется только у высокомолекулярных соединений.

4 Механические свойства полимеров

При эксплуатации полимеры подвергаются воздействию различных внешних полей: механических, тепловых, электрических, магнитных. Отклик полимеров на эти воздействия определяет их физические свойства.

Механические свойства полимеров характеризуют изменение размеров, формы и структуры полимерного тела при воздействии на него механических сил. В зависимости от величины и продолжительности воздействия механических сил полимеры подвергаются деформации или разрушению. Деформационные свойства характеризуют способность полимерных материалов деформироваться под воздействием механических напряжений, прочностные – способность сопротивляться разрушению.

4.1 Деформационные свойства полимеров

Деформационные свойства полимеров зависят от физического состояния (стеклообразное, высокоэластическое или вязкотекучее), в котором находится полимер. Обычно их оценивают по кривым напряжение – относительная деформация (σ – ϵ).

Деформация полимеров в стеклообразном состоянии

На рис. 7а приведена кривая напряжение–деформация для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии (при $T < T_C$), а на рис. 7б схематически представлен внешний вид образца полимера на различных стадиях деформирования.

Начальный участок ОА кривой σ – ϵ (первая стадия растяжения) характеризуется линейной зависимостью между напряжением и деформацией, т.е. выполняется закон Гука, который для одноосного растяжения имеет вид: $\sigma = E\epsilon$, где E – модуль Юнга. Напряжение, соответствующее точке А (пределу пропорциональности между σ и ϵ), называют пределом упругости и обозначают σ_y , а соответствующую ему деформацию ϵ_y – упругой. Упругие свойства полимера характеризуются модулем Юнга, который определяют по кривой σ – ϵ как тангенс угла наклона в области упругой деформации: $E = \operatorname{tg} \alpha = d\sigma/d\epsilon$. Упругая деформация обусловлена растяжением связей в молекуле.

При дальнейшем росте напряжения ($\sigma > \sigma_y$, участок АВ) закон Гука уже не выполняется. За точкой В напряжение несколько снижается. При этом образец в определенном, наиболее слабом, месте утоньшается: возникает так называемая шейка. Шейка распространяется (“прорастает”) по всей длине образца, причем ее толщина остается практически неизменной. Наконец, в точке С весь образец переходит в шейку. В области шейки под действием механического напряжения (а не температуры!) происходит изменение структуры макромолекул из более свернутых в вытянутые.

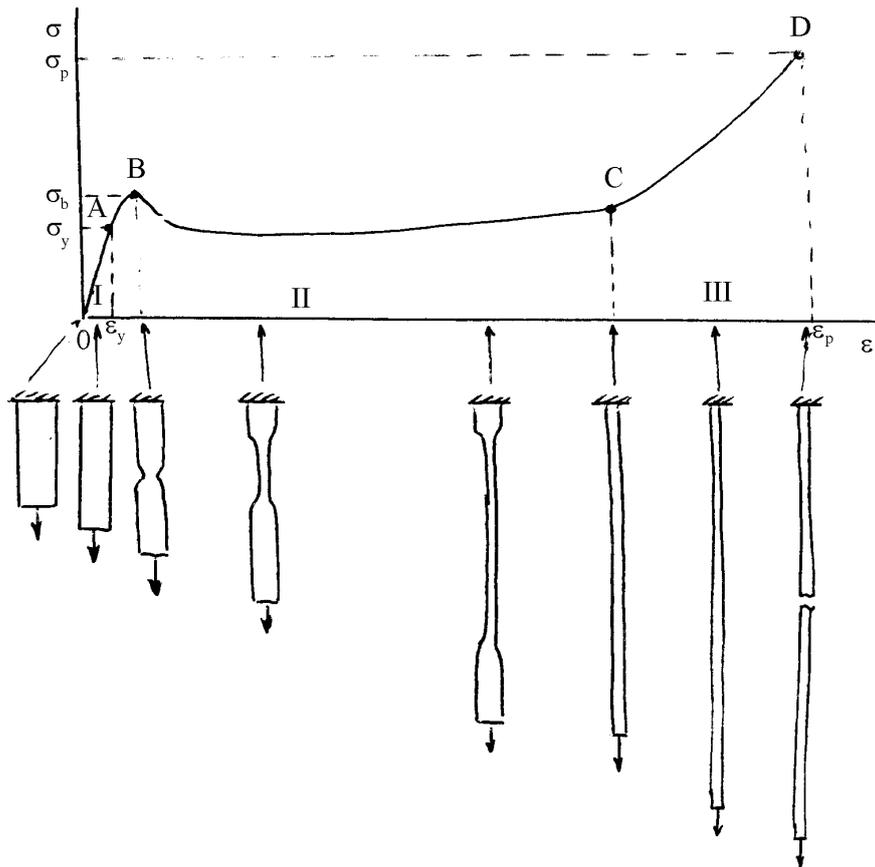


Рис. 7. Кривая напряжение–деформация полимера в стеклообразном состоянии (а) и вид образца на разных стадиях растяжения (б)

На третьей стадии образец в виде шейки равномерно растягивается по всей длине. При этом, как и на первой стадии, напряжения возрастают пропорционально удлинению. Механизм деформации здесь, как и на первой стадии, обусловлен растяжением связей уже “вытянутых” на второй стадии макромолекул. Третья стадия завершается разрушением (точка D). Напряжение σ_p , соответствующее разрушению, называется пределом прочности или разрушающим напряжением, а деформация ϵ_p – разрушающей деформацией.

Таким образом, для первой и третьей стадий деформации характерна обратимая упругая деформация. Деформация, достигнутая на второй стадии, сохраняется после снятия напряжений, однако не является истинно пластической. Если образец с шейкой нагреть в течение достаточно длительного времени, шейка исчезнет, а образец примет первоначальную форму. Это свидетельствует о том, что на второй стадии деформация носит высокоэластический характер.

4.2 Механическая прочность и структура полимера

Свойства полимера, как и любого вещества, зависят от его химического строения, определяющего гибкость и плотность упаковки макромолекулярных цепей.

Однако проблема получения полимерных материалов с заданными свойствами, например с заданными механическими свойствами, не решается только получением новых высокомолекулярных веществ, поскольку свойства материала в значительной степени зависят от структуры, которая придается полимеру в процессе переработки. Изменяя структуру материала, можно повысить его прочность в несколько раз.

Механические свойства полимеров зависят от ряда так называемых структурных модификаций – ориентации макромолекул и надмолекулярных структур, размера последних, наполнения, пластификации и др. Кроме того, механические свойства зависят от частоты сетки в полимере. Одним из наиболее распространенных способов изменения структуры полимерного материала с целью упрочнения является его вытяжка в процессе переработки. При этом происходит ориентация цепей и надмолекулярных структур. При регулярном строении молекул аморфного полимера возможна его кристаллизация.

В ориентированных полимерах энергия взаимодействия между звеньями соседних цепей суммируется по длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие ориентированного образца больше, чем неориентированного

4.3 Влияние ориентации на механические свойства полимеров

Поскольку в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей, если при разрыве нет скольжения. Следовательно, разрывное напряжение в направлении ориентации при различных температурах при деформации в направлении ориентации очень велико – значительно больше, чем для неориентированного образца и для ориентированного образца в направлении, перпендикулярном ориентации. Относительное удлинение при разрыве ориентированного образца в направлении ориентации, напротив, всегда меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это объясняется тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и, следовательно, меньшей способностью распрямляться. Таким образом, ориентированные полимеры обладают анизотропией механических свойств, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимерных материалов в процессе их переработки (например, при каландровании). При каландровании большое изменение скорости течения по глубине канала вызывает развитие высоких напряжений сдвига, что, с одной стороны, улучшает гомогенизацию, а с другой – при высокой частоте оборотов валков, напряжение сдвига обуславливает сильную ориентацию макромолекул

в направлении течения. Этот эффект усиливается еще и тем, что температура расплава на валках невысокая, и после каландра расплав быстро охлаждается на охлаждающих валках, из-за этого релаксация напряжений маловероятна. Направленное течение полимерного расплава с высокой вязкостью при прохождении по валкам каландра приводит к ориентации макромолекул в направлении протягивания. Прочность каландрованного материала всегда больше в направлении каландрования, чем в перпендикулярном направлении.

Анизотропия наблюдается также у полимерных материалов, подвергнутых холодной вытяжке.

Введение *наполнителей* в полимерный материал для улучшения свойств готовых изделий использовалось очень давно (особенно при производстве резинотехнических изделий). Наполнители, повышающие механическую прочность, называются *активными* наполнителями, не повышающие – *неактивными*. Действие активных наполнителей (сажа, силикагель) особенно сильно сказывается на каучуках и др. Прочность резин на их основе при введении наполнителя повышается в 10-20 раз. В производстве пластических масс также применяются различные наполнители. Комбинации полимерных веществ с твердыми наполнителями в виде тонких высокопрочных волокон называются армированными пластиками, или армированными полимерами. Производство армированных полимеров связано с тем, что высокие модули упругости, необходимые для создания конструкционных материалов, не могут быть получены на основе только полимерных веществ. Поэтому полимеры комбинируют с неорганическими материалами, в первую очередь с силикатным волокном. Волокно играет роль армирующего материала, а полимер – роль так называемого связующего, которое обеспечивает соединение волокон.

В качестве связующих применяют маловязкие олигомеры, которые на холоду или при нагревании) полимеризуются или конденсируются с образованием полимерных соединений сетчатого строения, обладающих достаточно высоким модулем упругости и сравнительно небольшим удлинением. Полимер служит для передачи напряжения между отдельными волокнами.

4.4 Влияние частоты сети на прочность полимеров

На практике очень часто для предотвращения процессов течения используются реакции сшивания. При этом образуются полимеры пространственного, или сетчатого строения. До последнего времени полагали, что сетчатый полимер представляет собой совокупность макромолекул, между которыми имеются поперечные химические связи. Частота сетки характеризуется величиной молекулярного веса отрезка цепи между поперечными связями-«узлами» сетки или числом молей отрезков цепи между узлами сетки в единице объема. Эти величины связаны между собой уравнением:

$$N = \frac{\nu}{V} = \frac{\rho}{M_c}$$

где N — частота сетки; ν — число молей; V — объем образца; ρ — плотность полимера; M_c — молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки.

В настоящее время взгляды на строение сетчатых полимеров пересматриваются. Их электронно-микроскопическое исследование более сложно, чем исследование линейных полимеров, но уже сейчас имеются сведения о том, что поперечные химические связи образуются не только между макромолекулами, но и между надмолекулярными структурами. Поэтому величина M_c , является сугубо эквивалентной величиной, дающей, однако, качественное представление о частоте сетки: чем меньше M_c и чем больше значение ν/V , тем чаще сетка.

Частота сетки влияет на все механические свойства полимеров. Так, обычно (во всяком случае, у аморфных полимеров) с увеличением частоты сетки эластические свойства ухудшаются. Температура стеклования при этом повышается, и полимеры с предельно частыми сетками (эбонит, резины и др.) при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Изменение прочности аморфных полимеров в зависимости от частоты сетки описывается кривой с максимумом. Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки связан с тем, что последней определяется характер протекания ориентационных и кристаллизационных процессов при деформации полимера.

Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямления цепей при деформации, что приводит к увеличению прочности. При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение частоты уже начинает препятствовать ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации, тем меньше прочность.

4.5 Термофлуктуационная концепция разрушения

В результате систематического изучения прочности С. Н. Журковым было предложено эмпирическое соотношение для описания долговечности τ тела (формула Журкова)

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}$$

где $\tau_0 \cong 10^{-11} - 10^{-13}$ с, U_0 – энергия активации разрушения, характеризующая химическую природу межатомных связей тела, γ – активационный объем разрушения, зависящий от структуры полимера (структурно-чувствительный параметр), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Уравнение Журкова может быть переписано относительно разрушающего напряжения σ

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} \left(1 - \frac{kT}{U_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)$$

предсказывающего его линейное уменьшение с ростом температуры и/или увеличением логарифма времени измерения τ .

Характерным для этих уравнений является наличие фактора $\exp(U/kT)$, указывающего на неравномерное распределение тепловой энергии U атомов, порождаемое хаотичностью теплового движения с энергией kT . Атомы с избыточной тепловой энергией называют *термоактивированными*, а обусловленные ими процессы – *термоактивационными*.

Таким образом, процессу разрушения можно приписать термоактивационную (термофлуктуационную) природу. Кинетика развития подобных процессов определяется вероятностью преодоления термоактивированными атомами энергетических барьеров высотой U . Тепловое движение атомов в теле можно представить, используя зависимость потенциальной энергии W взаимодействия атомов в твердом теле от межатомного расстояния r .

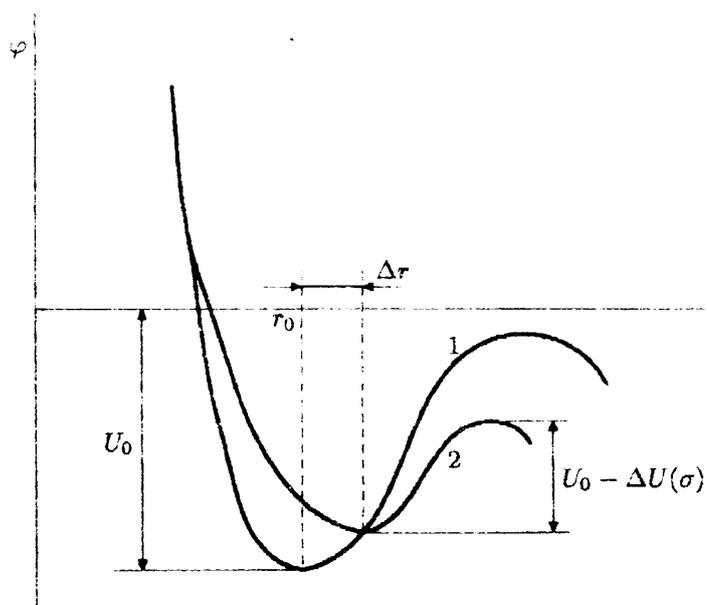


Рисунок 8. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов от расстояния между ними. 1 – ненагруженное тело, 2 – нагруженное тело

При температуре T каждый атом невозмущенного тела обладает минимумом потенциальной энергии, т.е. находится на дне «потенциальной ямы», образованной взаимодействием с соседним атомом, и совершает малоамплитудные (среднеквадратичные) колебания с частотой $\cong 10^{13}$ Гц.

Вследствие хаотичности теплового движения такие колебания атомов время от времени нарушаются. В результате энергия атома E может оказаться значительно большей, чем его средняя энергия $E_{cp} = kT$. Это событие называют термической флуктуацией. Схема возникновения флуктуации представлена на рис. 9.

Под действием термической флуктуации атом возбуждается и, если флуктуация велика, способен преодолеть потенциальный барьер U , разорвав межатомную связь (рис. 8). Последовательный распад межатомных связей приводит к образованию разрывов сплошности и разрушению тела.

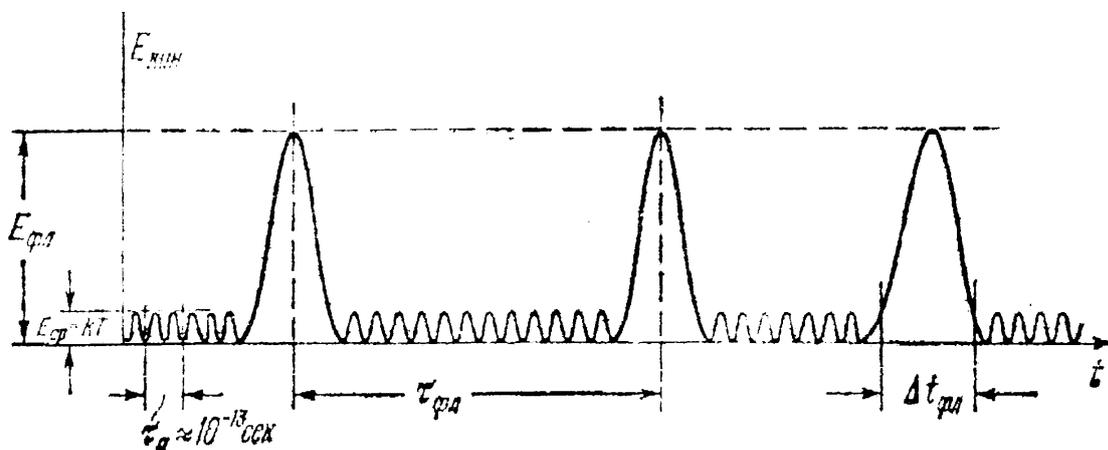


Рисунок 9. Схема возникновения энергетических флуктуаций

Нагружение тела напряжением σ приводит к увеличению равновесного межатомного расстояния r_0 на величину Δr (рис. 8) и ослаблению межатомных связей. Это означает, что потенциальный барьер, определяющий прочность связи, понизится на величину $\Delta U = \gamma\sigma$ и станет равным $U = U_0 - \gamma\sigma$, т.е. приложение механического напряжения увеличивает вероятность разрыва межатомных связей.

Полагая равномерное распределение напряжения на всех межатомных связях, т.е. снижение энергии разрыва всех межатомных связей до величины U_0 , можно ожидать, что «безопасные» для ненагруженного тела тепловые флуктуации с энергией $E = U$ при приложении напряжения начнут разрывать межатомные связи. За время $\tau_{\text{фл}}$ разрушающие флуктуации «посетят» практически все межатомные связи тела и разорвут их. Если допустить, что разорванные связи не восстанавливаются, то тело разрушится за время τ , т.е. долговечность тела приблизительно равна периоду следования разрывных флуктуации.

Таким образом, разрушение имеет термофлуктуационную природу. В основе разрушения лежит переход кинетических единиц через активационный барьер U_0 посредством тепловой флуктуации. Приложенное к телу напряжение уменьшает высоту барьера на величину $\gamma\sigma$, которая представляет ту часть работы, которую совершают внешние силы при разрушении тела. Время «ожидания» тепловых разрушающих флуктуации определяет долговечность тела.

В этом заключается смысл термофлуктуационной концепции разрушения: тело разрушают термические флуктуации, а не приложенное напряжение. Заметим, что, согласно формуле Журкова, долговечность тела имеет конечное значение и в отсутствие приложенных к телу напряжений, т.е. при $\sigma = 0$). Поскольку температура является термодинамическим параметром, характеризующим интенсивность теплового движения и его флуктуации, временной фактор разрушения связан с температурным и неотделим от него.

5 Растворы полимеров

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеют большое значение при синтезе полимеров, их переработке и эксплуатации в различных жидких средах. При взаимодействии полимера с растворителями в зависимости от степени диспергирования его могут образовываться истинные растворы и коллоидные системы. Поэтому, чаще всего, растворы полимеров рассматривают, учитывая их свойства, присущие как истинным растворам, так и коллоидным системам.

Если между компонентами системы есть сродство, то при контакте друг с другом без затраты внешней энергии они начинают самопроизвольно диспергироваться (перемешиваться и растворяться) друг в друге, что приводит к постепенному увеличению степени дисперсности до молекулярной. Самопроизвольное диспергирование, или растворение, как всякий

самопроизвольный процесс, происходящий при постоянных давлении и температуре, сопровождающийся уменьшением свободной энергии и ростом энтропии. При этом образуется однофазная система, в которой отсутствует поверхность раздела фаз. В истинном растворе (если он не бесконечно разбавлен) результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения. Это обуславливает возможность обратимых изменений свойств раствора при изменении внешних условий. Так, истинный раствор можно нагреть, охладить, разбавить, сконцентрировать, но при заданных температуре и давлении концентрация раствора, его свойства и структура будут одними и теми же независимо от способа приготовления. Равновесие, не зависящее от пути его достижения, называется истинным (отсюда и название растворов).

Свойства и структура коллоидных систем, как правило, зависят от способа их приготовления. В коллоидных системах всегда идут процессы агрегирования, они являются агрегативно неустойчивыми, в результате чего распадаются на две фазы. Из любого полимера в зависимости от его сродства к той или иной жидкости можно получить истинный раствор или коллоидную систему. Например, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах, полистирол – в бензоле, при этом образуются истинные растворы. Но эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле – в этих жидкостях они образуют коллоидные системы. При набухании, т.е. при поглощении высокомолекулярным веществом низкомолекулярной жидкости, происходит не только диффузия молекул ВМС в раствор, но и, главным образом, проникновение молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы сравнительно плотно и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя, поскольку они имеют малые размеры и большую подвижность.

5.1 Истинные растворы полимеров

Истинные растворы полимеров имеют специфические особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных веществ и обусловленные огромной разницей в размерах молекул полимера и растворителя. К этим особенностям относятся явление набухания, высокая вязкость даже разбавленных растворов, ряд отклонений от классических законов и уравнений термодинамики.

5.1.1 Набухание

При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться,

полимер набухает. Набухание – это процесс поглощения или сорбции низкомолекулярных жидкостей (или их паров) полимером. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, – внутрискруктурное набухание. Следовательно, набухание – это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества (растворителя или среды) полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

Между молекулами полимера и диффундирующего в него растворителя происходит взаимодействие, которое называется сольватацией. Проникновение растворителя в полимер быстрее всего происходит в областях с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул по механизму капиллярного всасывания. Одновременно с относительно быстрым заполнением пор, пустот, каналов идет более медленная диффузия растворителя в надмолекулярные образования. Скорость проникновения растворителя от поверхности в глубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, температуры и других условий процесса. На начальной стадии набухания распределение растворителя в объеме полимера неоднородно: поверхностные слои, непосредственно контактирующие с растворителем, содержат наибольшее его количество, в средних слоях растворителя нет. Естественно, что на этой стадии набухания образец полимера сильно деформируется, в нем возникают большие внутренние напряжения, вызывающие разрыв наиболее растянутых участков макромолекул. Однако при достижении растворителем центральных областей набухающего образца его концентрация в полимере постепенно выравнивается.

Процесс набухания можно представить как одностороннее смещение, а набухший полимер – как две сосуществующие фазы, разделенные поверхностью раздела и находящиеся в равновесии: раствор низкомолекулярного растворителя в полимере и чистый растворитель или разбавленный раствор полимера в низкомолекулярном растворителе. Сшитые полимеры, обладающие способностью поглощать большое количество воды (масса поглощенной жидкости может быть в $100 \div 5000$ раз больше массы самого материала), называются гидрогелями или супервлагоабсорбентами.

Различаются *ограниченное* и *неограниченное* набухание.

Неограниченное набухание – это набухание, *самопроизвольно* переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смещению жидкостей, например воды и этилового спирта. Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров с невысокой степенью полимеризации, сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор. Степень набухания, после которой начинается растворение, должна быть достаточной для полной сольватации макромолекул и их отделения от остальной массы набухающего полимера, т.е. растворения. Таким образом, вокруг набухающего образца полимера образуется слой раствора полимера.

В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя и в конце растворения образуют однофазную гомогенную систему. Кинетика набухания некоторых полимеров показана на рис. 10

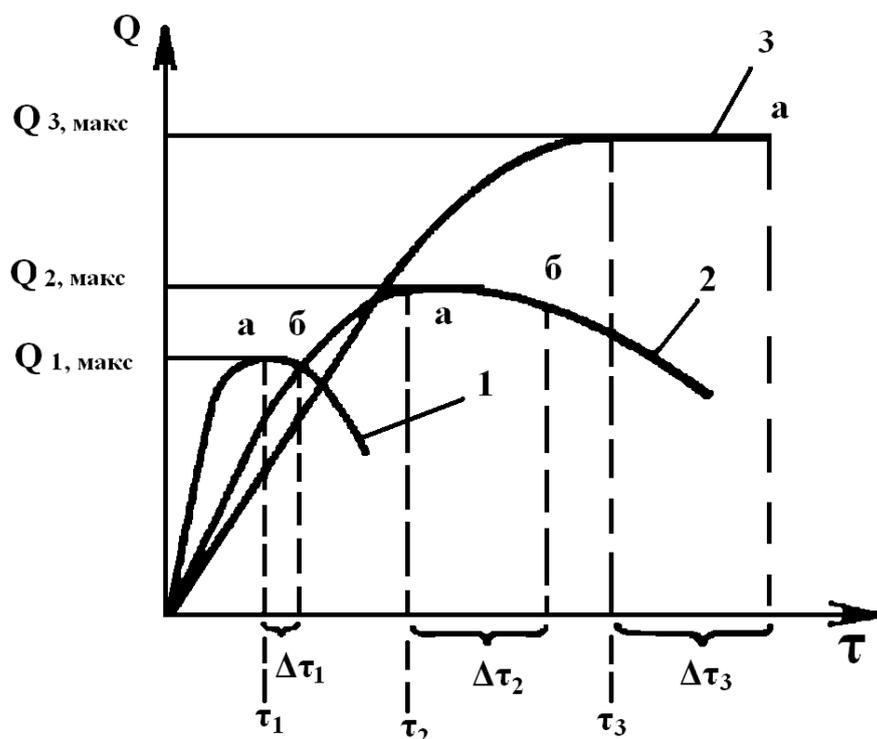


Рисунок 10. Кинетика набухания полимеров:

1 – неограниченно набухающие или с невысокой молекулярной массой; 2 – с высокой молекулярной массой или разветвленные; 3 – ограничено набухающие с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием

До точки *a* для всех полимеров наблюдается постепенно замедляющееся увеличение степени набухания (вследствие более интенсивного набухания в начале процесса). В точке *a* скорость растворения становится равной скорости набухания и некоторое время степень набухания не изменяется. В точке *б* скорость растворения начинает превышать скорость набухания, и масса образцов уменьшается. Между точками *a* и *б* образцы имеют максимальную степень набухания $Q_{\text{макс}}$ в течение времени $\Delta\tau$. Из сопоставления кривых набухания можно сделать вывод, что чем ниже молекулярная масса, меньше разветвленность макромолекул и межмолекулярное взаимодействие и выше термодинамическое сродство между полимером и растворителем – тем меньше $Q_{\text{макс}}$ и $\Delta\tau$. При очень высокой молекулярной массе или сильном межмолекулярном взаимодействии некоторые полимеры (например, белки) растворяются крайне медленно (кривая 3) и могут сохранять максимальную степень набухания в течение длительного времени, т.е. характеризуются ограниченным набуханием. Для растворения таких набухших полимеров требуется перемешивание, повышенная температура; при этом

межмолекулярное взаимодействие ослабляется и повышается подвижность макромолекул, что ускоряет их растворение.

Ограниченное набухание – процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, не сопровождающийся растворением. Это наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера и растворителя, а также характерно для полимеров, макромолекулы которых соединены прочными поперечными связями в пространственную сетку. Редкие поперечные связи между макромолекулами на первой стадии набухания полимера не затрудняют диффузию в него молекул растворителя. Поэтому в первый период набухание происходит с максимальной скоростью. Однако сольватация растворителя звеньями макромолекул, расположенными между узлами сетки, снижает их подвижность, приводит к увеличению расстояний между ними, к растяжению и распрямлению макромолекул, уменьшению энтропии системы, появлению сильных механических напряжений и разрыву некоторых перенапряженных участков; скорость набухания при этом уменьшается. При определенном давлении набухания процесс прекращается. В этот момент система приходит в равновесие, при котором увеличение энтропии вследствие перемешивания молекул растворителя и сегментов макромолекул равно уменьшению энтропии в результате растяжения сегментов.

С увеличением числа поперечных связей, т.е. густоты пространственной сетки, степень и скорость набухания снижаются. Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др. Степень набухания характеризует увеличение массы (Q_m) полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размеры образца, продолжительность, температура и др.).

Расчет ведут по формуле:

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100\%$$

где m_t и m_0 – масса стандартного образца полимера после и до набухания.

Скорость набухания зависит от скорости диффузии растворителя в полимер. Она может быть оценена по увеличению массы образца полимера за заданный отрезок времени.

$$V_m = \frac{m_2 - m_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}$$

где m_2 , m_1 – масса образца в моменты времени τ_1 и τ_2 .

Скорость набухания может также характеризоваться углом наклона кривой зависимости степени набухания от времени к оси абсцисс: чем больше α , тем выше скорость. Как видно из рис. 10, начиная с определенного времени, степень набухания для ограниченно набухающих становится постоянной.

Скорость набухания полимера подчиняется уравнению

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_m - Q)$$

где Q – количество жидкости, поглощенной одним граммом набухающего вещества за время τ ; Q_m – максимальное количество поглощенной жидкости (предельное набухание).

Константа K , характеризующая способность вещества к набуханию, получается после интегрирования уравнения скорости набухания полимера

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{Q_m}{Q_m - Q}$$

За процессом набухания можно наблюдать, либо периодически взвешивая набухающее вещество (весовой метод), либо время от времени измеряя объём жидкости, оставшейся после набухания (объемный метод). Понятно, что скорость набухания со временем не остается постоянной, уменьшаясь по мере набухания вещества.

Степень набухания (рис. 10), которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется максимальной или равновесной степенью набухания. Скорость набухания полимера в парах значительно меньше, чем в жидкости, но максимальная степень набухания не изменяется. Процесс набухания сопровождается разрушением межмолекулярных и водородных связей, разрывом наиболее напряженных макромолекул, что приводит к возникновению свободных радикалов, которые могут инициировать реакции деструкции. Интенсивная окислительная деструкция полимера наблюдается в том случае, если сам растворитель легко окисляется.

Анализ изменения степени набухания в различных условиях позволяет судить о структуре полимера и его эксплуатационных свойствах. Форма кинетических кривых набухания зависит от структуры полимера, степени термодинамического сродства его к растворителю. При изменении внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное, и наоборот.

5.1.2 Изменение объема при растворении полимеров

Изменение объема при растворении или смешении жидкостей зависит от состава раствора. При этом возможны четыре случая, аналогичные изменению энтальпий:

- 1) $\Delta V = 0$ во всей области составов;
- 2) $\Delta V > 0$ во всей области составов (расширение);
- 3) $\Delta V < 0$ во всей области составов (сжатие);
- 4) в одной области составов происходит сжатие ($\Delta V < 0$), в другой – расширение ($\Delta V > 0$).

Изменение объема связано с изменением расстояний между молекулами и может обуславливаться следующими причинами:

1) разностью энергий притяжения молекул компонентов в изолированном состоянии и в молекулярной смеси: чем больше притяжение в смеси, тем меньше объем;

2) разностью в плотностях упаковки молекул до смешения и в растворе, что связано с геометрической формой молекул;

3) разностью в плотностях упаковки, связанной с различными размерами молекул.

При растворении и набухании полимеров наблюдается явление сжатия, т.е. объем раствора меньше суммы объемов компонентов. Величина сжатия зависит от природы полимера и растворителя. О величине сжатия можно судить по отклонению объема от аддитивного значения. Например, полистирол растворяется в жидкостях с заметным сжатием, в то время как объем растворов полиизобутилена в ряде углеводородов близок к аддитивному значению. Эти данные свидетельствуют о том, что сжатие при растворении и набухании полимеров обуславливается различием в плотности упаковки, или в свободных объемах смешиваемых компонентов: чем более рыхло упакован полимер, тем больше величина сжатия.

5.2 Коллоидные растворы

Наряду с растворами полимеров широкое применение находят и различные полимерные гетерогенные коллоидные системы, характеризующиеся коллоидной степенью дисперсности. Это означает, что частицы в таких системах представляют собой не отдельные макромолекулы, как в растворах, а их агрегаты. Эти агрегаты нерастворимы в жидкой среде, называемой дисперсионной средой, и образуют в ней отдельную дисперсную фазу. Состав и свойства коллоидных систем существенно отличаются от состава и свойств истинных растворов. Специфической особенностью дисперсных систем является их агрегативная неустойчивость, т.е. способность к разрушению, разделению на отдельные фазы – дисперсионную среду и дисперсную фазу. Разрушение коллоидных систем легко происходит при введении в них электролитов, а также при изменении температуры и других факторов. При разрушении системы отдельные частицы дисперсной фазы соединяются друг с другом, что приводит к снижению степени их дисперсности, отделению дисперсной фазы от дисперсионной среды.

Процесс разрушения коллоидной системы с выделением из дисперсионной среды дисперсной фазы называют коагуляцией, а выделившуюся дисперсную фазу – коагулятом. Неустойчивость коллоидных систем объясняется большой, всегда положительной свободной поверхностной энергией, сосредоточенной на межфазной поверхности раздела. В соответствии с законами термодинамики такие системы неравновесны и стремятся перейти в состояние, соответствующее минимальной свободной энергии, т.е. разделиться на отдельные фазы с минимальной поверхностью раздела.

В реальных условиях устойчивость коллоидных систем играет громадную роль. Она зависит от сроков и условий их транспортирования, хранения,

переработки. Изменения структуры коллоидных систем, приводящие к их разрушению, в различных условиях различны и зависят от соотношения и природы сил, действующих между диспергированными частицами. Это могут быть силы сцепления и силы отталкивания. Силы сцепления обычно проявляются при наличии межмолекулярного взаимодействия. Они сильно возрастают при сближении частиц, вызывая их слияние, коагуляцию. Поэтому устойчивость коллоидных систем резко снижается при увеличении концентрации.

5.2 Дисперсии и эмульсии

По строению и степени дисперсности гетерогенные коллоидные полимерные системы подразделяют на *дисперсии* и *эмульсии*. Дисперсии и эмульсии – устойчивые коллоидные системы с размерами частиц 0,1 мкм – 1 нм; дисперсная фаза в дисперсиях – твердая, в эмульсиях – жидкая. В состав этих систем входят три компонента – дисперсная фаза, дисперсионная среда, эмульгатор. Молекулы эмульгатора имеют полярные и неполярные участки, взаимодействующие с разными фазами.

Агрегативная устойчивость эмульсий обусловлена многими факторами. В определенных условиях они могут самопроизвольно образовываться в двухкомпонентной гетерогенной системе (без эмульгатора). Например, гетерогенная система вода – фенол самопроизвольно переходит в термодинамически устойчивую эмульсию, если межфазное натяжение настолько мало, что оно полностью компенсируется энтропийным фактором. Таким же свойством обладают коллоидные системы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворы полимеров. Добавление поверхностно-активных веществ вызывает сильное снижение поверхностного натяжения в системе, что способствует образованию термодинамически устойчивых (самопроизвольно образующихся) в обычных условиях эмульсий. Такие эмульсии характеризуются очень невысокой дисперсностью.

Однако большинство эмульсий – это микрогетерогенные термодинамически неустойчивые системы, разрушающиеся при хранении, изменении температуры и т. д. Для стабилизации таких эмульсий применяют эмульгаторы. Они не только повышают агрегативную устойчивость дисперсий и эмульсий, но и изменяют их электрические свойства, уменьшают работу образования новых поверхностей, т.е. облегчают диспергирование. В случае сильного снижения межфазного натяжения дисперсная фаза может самопроизвольно диспергироваться с образованием микрочастиц размером 60-100 нм даже под действием теплового движения. Скорость и степень дробления дисперсной фазы определяются площадью поверхности раздела между фазами, свойствами эмульгаторов. Например, иногда неионогенные эмульгаторы при эмульсионной полимеризации обеспечивают более высокую степень диспергирования мономера, чем ионогенные эмульгаторы.

В отличие от растворов полимеров, коллоидные системы обладают низкой вязкостью даже при высокой концентрации, легко разрушаются при

замораживании или действии электролитов, обладают незначительным осмотическим давлением.

5.3 Студни и гели

Студнями (или *гелями*) называют двухкомпонентные системы полимер – растворитель, представляющие собой *пространственные сетчатые* структуры, образованные из сольватированных макромолекул и их агрегатов, в которых распределены молекулы растворителя. Такие сетки при достаточно высокой концентрации могут образовываться и в растворе. Переход в область ограниченной совместимости приводит к застудневанию (гелированию) раствора и образованию гетерогенной двухфазной системы с коллоидными размерами частиц одной из фаз. Основное отличие студней от концентрированных растворов заключается в том, что в растворах сетки непрерывно разрушаются и образуются под влиянием теплового движения, т.е. имеют флуктуационный характер, а в студнях сетки в данных условиях устойчивы и не разрушаются под действием теплового движения.

Однако в некоторых студнях при повышении температуры происходит разрушение поперечных связей, и студень превращается в жидкость. Этот процесс называется плавлением студня.

Существуют два типа студней. Студни первого типа – это системы, в которых пространственная сетка образована химическими связями (набухшие резины, некоторые ионообменные смолы и др.), студни второго типа — системы, в которых пространственная сетка образована связями различной природы. При нагревании студни первого типа не плавятся, второго – плавятся. Поэтому студни первого типа называют термонеобратимыми, второго – термообратимыми.

Студни первого типа образуются при самопроизвольном набухании пространственно-сшитых полимеров, при трехмерной полимеризации или поликонденсации в растворе, в процессе химических реакций сшивания в присутствии растворителей.

Момент, когда растворы начинают терять текучесть и превращаться в студень, называется точкой гелеобразования (желатинирования, желирования, гель-точкой). Свойства студней первого типа зависят от строения полимера и растворителя, концентрации поперечных связей, степени набухания. Прочность, долговечность, другие физические свойства набухающих систем достигают минимальных значений задолго до достижения предела набухания. Студни первого типа – устойчивые гомогенные системы; они не имеют критических температур растворения, их строение не зависит от температуры вплоть до термораспада.

При охлаждении студней иногда происходит выделение части растворителя вследствие снижения равновесной степени набухания. Процесс отделения растворителя от студня называется синерезисом.

Строение и устойчивость студней второго типа зависят от температуры. При изменении температуры (или во времени) происходит разделение фаз

(синерезис). В конечном итоге такие неравновесные системы должны расслоиться на две фазы – набухший полимер и растворитель или очень разбавленный раствор полимера.

Таким образом, студни второго типа являются системами с незавершенным расслаиванием.

5.4 Термодинамика растворения и строение полимеров

Механические и электрические свойства полимеров в сильной степени зависят от их строения, фазового и физического состояния. Эти же факторы влияют и на термодинамические свойства растворов полимеров. Поэтому целесообразно рассмотреть термодинамические закономерности процесса растворения высокоэластических, стеклообразных и кристаллических полимеров.

5.4.1 Термодинамика растворения высокоэластических полимеров

Наиболее простой системой для изучения является атермическая система, в которой $\Delta H = 0$ и изменение химического потенциала определяется только температурой и изменением энтропии. Атермической системой должна являться система полигидрированного мономера, так как химическое строение молекул мономера сходно со строением звена полимера, и при одинаковой плотности молекулярной упаковки обоих веществ в смеси энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{11} = E_{23} = E_{12}$, следовательно, $Q = 0$.

Действительно, растворение полиэтилена при повышенных температурах в н-гексане, поливинилацетата при 25°C в этилацетате, полиизобутилена в тетрадекане происходит атермически. Однако в низших алканах полиизобутилен растворяется экзотермически, причем тепловой эффект тем меньше, чем больше длина молекулы углеводорода. Нулевые тепловые эффекты при растворении полимеров в их низкомолекулярных аналогах свидетельствуют об одинаковой плотности упаковки молекул. Энтропия разбавления и растворения положительна и гораздо больше идеального значения, особенно в области больших концентраций полимера в растворе. Таким образом, растворение полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, характеризуется очень небольшими как положительными, так и отрицательными значениями энтальпии смешения и резким увеличением энтропии обоих компонентов ($\Delta S \gg 0$). Следовательно, $\Delta G < 0$. Поэтому полимеры, находящиеся в эластическом состоянии, самопроизвольно и в большинстве случаев неограниченно смешиваются с жидкостями, соответствующими им по полярности. Растворению полимеров способствует гибкость цепи, поскольку при этом звенья цепи могут независимо друг от друга обмениваться местами с молекулами растворителя, что и приводит к большим положительным значениям энтропии смешения ΔS .

Растворение гибких полимеров носит диффузионный характер. Термодинамика растворения стеклообразных полимеров Знак и величина

теплоты и энтропии смешения при растворении стеклообразных полимеров зависит от гибкости цепей и плотности их упаковки. При этом возможны два случая:

1. Полимер имеет жесткие цепи, которые плотно упакованы и, следовательно, не могут перемещаться по частям. Поэтому отдельные звенья цепи полимера не могут обмениваться местами с молекулами растворителя, отчего величина ΔS мала. Малые, но положительные значения энтропии смешения всегда являются следствием жесткости цепи.

2. Полимер упакован рыхло, и на начальной стадии сорбции молекул растворителя представляет собой как микропористый сорбент, в порах которого образуются ориентированные адсорбционные слои, что сопровождается уменьшением энтропии сорбирующейся жидкости. В связи с этим стеклообразные плотно упакованные полимеры (например, поливиниловый спирт) набухают в гидрированных мономерах с поглощением теплоты; в жидкостях, с которыми они энергетически взаимодействуют ($E_{12} > E_{22}$), они растворяются с выделением теплоты. Энтропия разбавления положительна ($\Delta S > 0$), но невелика и близка к идеальному значению.

Стеклообразные рыхло упакованные полимеры растворяются в гидрированных мономерах и в других жидкостях, близких к ним по полярности, с выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Проникновение низкомолекулярного компонента в фазу полимера в определенной области концентраций сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$): в более разбавленных растворах $\Delta S > 0$, но по абсолютной величине все же меньше, чем при растворении эластических полимеров.

Если $|\Delta H| > |T\Delta S|$ происходит растворение (полистирол растворяется в большом числе растворителей, полиметилметакрилат в дихлорэтане). Если $|\Delta H| < |T\Delta S|$, наблюдается ограниченное набухание (целлюлозы – в воде, агар-агара — в воде и др.). Ограниченное набухание всегда связано с большими отрицательными значениями ΔS .

5.4.2 Термодинамика растворения и строение полимеров

Для растворов сополимеров наблюдается непрерывный переход от термодинамических закономерностей, характерных для полимера, полученного полимеризацией только одного мономера, к закономерностям, характерным для полимера, полученного полимеризацией другого мономера.

Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения

Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения было изучено главным образом на примере стеклообразных полимеров, плотность упаковки которых заметно изменяется с увеличением длины цепи. Однако наблюдаемые закономерности, по-видимому, справедливы и в случае растворения высокоэластических полимеров. Чем длиннее цепи, тем

больше времени требуется полимеру для образования равновесной плотной упаковки. Если низкомолекулярные полимер гомологи за время охлаждения успевают плотно упаковаться, то с увеличением молекулярного веса это время оказывается недостаточным для образования равновесной плотной упаковки макромолекул.

Поэтому по мере увеличения молекулярного веса полимера величина уменьшается, энтальпия смешения становится более отрицательной величиной. Это отчетливо наблюдается при растворении полистирола и полиметилметакрилата разных молекулярных весов. Энтропия смешения также зависит от молекулярного веса растворяющегося полимера. По мере увеличения молекулярного веса полимера величина ΔS уменьшается и становится отрицательной. Это видно на примере растворения стеклообразных полистирола и полиметилметакрилата. Так же, растворение полиизобутилена очень высоких молекулярных весов наблюдается отрицательная энтропия смешения. Таким образом, возрастание молекулярного веса полимера приводит к уменьшению положительных или увеличению отрицательных значений как энтальпии, так и энтропии смешения. При этом величина ΔH растет быстрее, чем ΔS . Поэтому значение ΔG , как это следует из уравнения $\Delta G = |\Delta H - T\Delta S|$, с увеличением молекулярного веса полимера становится менее отрицательным, т.е. растворение более высокомолекулярных полимергомологов термодинамически менее выгодно; низкомолекулярные полимеры растворяются лучше высокомолекулярных.

Это дает возможность разделять полимеры путем их фракционирования по растворению различных полимеров и их смесей в одном растворителе.

Для растворов сополимеров наблюдается непрерывный переход от термодинамических закономерностей, характерных для полимера, полученного полимеризацией только одного мономера, к закономерностям, характерным для полимера, полученного полимеризацией другого мономера.

5.4.3 Термодинамика растворения и строение полимеров

С увеличением содержания в сополимере жестких фрагментов, цепь становится жестче, а более жесткие цепи при отсутствии сильнополярных групп менее плотно упаковываются. Поэтому с увеличением жесткости цепи наблюдается закономерное уменьшение ΔS вследствие образования рыхлой структуры и энтропия низкомолекулярного компонента в растворе становится меньше, чем в фазе самого компонента.

5.4.4 Термодинамика растворения кристаллических и высоко-ориентированных аморфных полимеров

Термодинамика растворения кристаллических полимеров изучена в настоящее время еще мало. Это объясняется плохой растворимостью кристаллических полимеров, что обусловлено очень высокой степенью ориентации их цепей и большим межмолекулярным взаимодействием. Даже

такой неполярный кристаллический полимер, как полиэтилен, при комнатных температурах только ограниченно набухает в гексане, который, по существу, является его гидрированным мономером. Растворение происходит лишь при нагревании и сопровождается нулевым тепловым эффектом.

Полярные кристаллические полимеры растворяются только в растворителях, энергия взаимодействия с которыми превышает энергию взаимодействия между цепями ($E_{12} > E_{22}$). Поэтому следует ожидать экзотермического растворения полярных кристаллических полимеров.

Большой интерес представляет исследование теплот растворения растянутых образцов полимеров, так как это позволяет установить наличие или отсутствие фазовых превращений при растяжении. Так, например, теплота растворения в одном и том же растворителе закристаллизованного при растяжении натурального каучука отличается от теплоты растворения аморфного нерастянутого образца. Разность между их теплотами растворения как раз и равна теплоте (энтальпии) кристаллизации.

Проведенные с гидратцеллюлозным волокном опыты свидетельствуют о том, что гидратцеллюлозное волокно во всем интервале ориентации от изотропного состояния до высокоориентированного не изменяет своего фазового состояния.

Литература

- 1) Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.- 432 с.
- 2) Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.- 614 с.
- 3) Стрелихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976.- 137 с.
- 4) Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.- 351 с.
- 5) Основы физики и химии полимеров. Под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Высшая школа, 1979.- 248 с.
- 6) Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.- 312 с.
- 7) Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для университетов. 3-е изд., переработанное и дополненное. Высшая школа, 1981 – 656 с.
- 8) Григоров О.Н. и другие. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. 2 изд., переработанное и дополненное. М.: Химия. 1964 – 332 с.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ФИЗИКИ И ТЕХНИКИ ОПТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ (КАФЕДРА ХИМИИ)

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 30–60 годах кафедра работала в рамках факультета точной механики, возглавлял тогда кафедру известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра вошла в его состав. В 1974–76 годы на кафедру были приглашены И.К. Мешковский, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена и реализована новая учебная программа по курсу “Химия”, которая базировалась на новейших достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра первой в стране стала осуществлять подготовку специалистов по волоконной оптике и была переименована в кафедру “Физической химии, волоконной и интегральной оптики”. В настоящее время, наряду с общеобразовательной химической подготовкой студентов всех специальностей университета, кафедра, получившая наименование “Физика и техника оптической связи”, готовит специалистов в области систем и элементов оптической связи, технологии оптического волокна, волоконных световодов и жгутов, фотонных сенсоров.

Благодаря работам заведующего кафедрой, академика Российской Академии инженерных наук профессора И.К. Мешковского, профессоров В.И. Земского и А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Созданы новые нанокпозиционные оптические материалы на основе пористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработано множество волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров. Доцентом Г.Б. Дейнекой выполнены работы высокого уровня по компьютерному моделированию физических и химических процессов. Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими зарубежными фирмами и университетами.

В настоящее время на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивается научно-техническое направление в области физики и химии сорбирующих полимерных материалов и наноккомпозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и ТЭК». За годы своего существования кафедра подготовила около 200 инженеров, многие из них стали специалистами высокого класса и руководителями научных и производственных предприятий и подразделений.

Вячеслав Викторович Зуев,
Майя Валерьевна Успенская,
Артем Олегович Олехнович

Физика и химия полимеров
Учебное пособие

В авторской редакции
Компьютерная верстка
Дизайн

М.В. Успенская
М.В. Успенская

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики
Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати:

Заказ №

Тираж 300 экз.

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий,
механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

