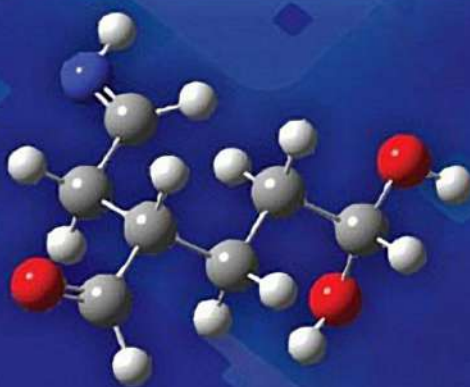




ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**А.Г. Филимошкин**

**МАКРОМОЛЕКУЛА.  
ОСНОВЫ ФИЗИКИ  
ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА  
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**А.Г. Филимошкин**

**МАКРОМОЛЕКУЛА.  
ОСНОВЫ ФИЗИКИ  
ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА  
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

*Учебное пособие*

Томск  
2011

**УДК 541.64+54-145**

**ББК 24.7**

**Ф53**

**Филимошкин А.Г.**  
**Макромолекула. Основы физики полимерного тела и физической химии растворов полимеров. – Томск: Томский государственный университет, 2011. – 200 с.**

В учебном пособии рассматриваются основы физики полимерного тела и физической химии растворов полимеров.

Учебное пособие предназначено для студентов химического факультета Томского государственного университета, обучающихся по направлению 020100 – «Химия», а также для бакалавров, магистрантов, аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в области науки о полимерах и материаловедении.

**УДК 541.64+54-145**

**ББК 24.7**

*Рецензент* – доктор химических наук, профессор Е.Е. Сироткина

*Работа выполнена в рамках Госконтракта № 02.740.11.0645  
от 29.03.2010 г. (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры  
инновационной России» на 2009–2013 гг., мероприятие 1.1)*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Для усвоения в полном объеме курса «Высокомолекулярные соединения» необходимо предварительное изучение университетских курсов для химиков «Органическая химия», «Физическая химия», «Физика» и «Основы математического анализа».

Основное содержание учебного пособия составляют базовые знания о макромолекулах как структурных физических единицах, участвующих в формировании макроскопических полимерных тел – твердых и жидких, аморфных и кристаллических. В разделах «Полимерные тела. Фазовые, агрегатные и физические состояния» и «Растворы полимеров» даны основы этих наук как разделов общей учебной дисциплины «Высокомолекулярные соединения». Ранее вышедшие пособия преподавателей кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии ТГУ посвящены двум другим разделам общего курса (синтез полимеров и химия полимеров). Вышедшие большими тиражами в последние годы учебники Ю.Д. Семчикова «Высокомолекулярные соединения», В.В. Киреева под тем же названием, а также более ранние классические учебники А.М. Шура «Высокомолекулярные соединения» и А.А. Тагер «Физико-химия полимеров» и другие доступные в электронных копиях ранние учебники и пособия помогут углубленному изучению науки о полимере.

Термины и понятия из физики, общих химических и других дисциплин, помеченные звездочкой, можно найти в глоссарии. Для углубленного изучения курса в конце пособия приведен список литературы.

Для многих обучающихся полезным может оказаться размещенный на сайте химического факультета ТГУ электронный вариант настоящего пособия, который содержит цветные выделения для лучшего понимания сложных вопросов. Пособие завершается разделом «Вопросы и упражнения для самоподготовки» и «Тесты повышенной сложности», которые также доступны в Интернете; список Интернет-ресурсов также приведен в конце пособия.

В заключение следует заметить, что ясное и наиболее полное представление об изучаемой дисциплине можно получить, если использовать разные учебники и пособия, каждое из которых имеет свои сильные стороны.

# 1. МАКРОМОЛЕКУЛА

## 1.1. Конформационная изомерия\* и гибкость макромолекул

*Макромолекула* – гигантская молекула или химический ансамбль, содержащий большое число атомов и атомных групп. А какое это число – 100, 1 000, 10 000 или  $10^n$ ? Вот первый и один из главных вопросов, на который можно будет ответить, познакомившись с понятиями гибкости\* макромолекул, средних молекулярных масс (ММ) полимеров, молекулярно-массового распределения (ММР), изучив три физических состояния аморфных\* полимерных тел и их физико-механические свойства, например высокоэластичность\* как свойство, присущее только аморфным полимерным телам. Полимеры делят на природные, синтетические, искусственные, неорганические\* и элементоорганические\*. Ярким и простейшим примером превращения низкомолекулярного вещества в высокомолекулярное\* является переход (реструктуризация) ромбической или моноклинной серы при нагревании.

**Переход серы ромбическая  $\rightleftharpoons$  сера пластическая.** При 113°C сера плавится, превращаясь сначала в желтую легкоподвижную, затем в красновато-бурую жидкость. При 250°C расплавленная сера становится настолько вязкой, что не выливается из опрокинутого стакана. Выше 300°C эта масса снова становится подвижной. На одной из стадий нагревания происходит превращение низкомолекулярного вещества в высокомолекулярное, структурными единицами которого уже являются не кольцевые молекулы серы S<sub>8</sub>, а очень длинные линейные макромолекулы  $-[S]_n$ -. Дело в том, что при 150°C и выше молекулы-циклы S<sub>8</sub> разрываются с образованием гигантского числа коротких цепочек бирадикальной серы, например ·S-S-S· или ·S-S·, которые рекомбинируют с образованием длинных линейных макромолекул

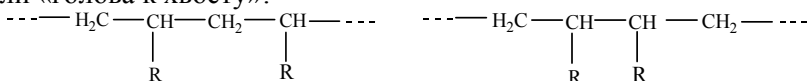


Следствием перехода низкомолекулярного вещества в высокомолекулярное (полимерное) является сильное возрастание вязкости\* и появление нового свойства – высокоэластичности\* физического тела, состоящего из этого простого вещества, но уже находящегося в полимерном состоянии. Высокая вязкость присуща растворам и расплавам высокомолекулярных соединений. Если расплавленную серу, нагретую до 440°C, вылить тонкой струей в холодную воду (реструктуризация в другое фазовое состояние при резком охлаждении), то образуются высокоэластичные коричневые нити, растяжение (деформация) которых может достигать сотни процентов. Эта высокоэластическая модификация серы называется пластической, она термодинамически не устойчива и по истечении нескольких часов самопроизвольно переходит в ромбическую кристаллическую фазу, а тело снова становится хрупким.

Таким образом, мы познакомились с простейшей макромолекулой, каркас (хребет) которой состоит из конечного множества *элементарных\** (*повторяющихся*) атомов серы, соединенных ковалентными связями. Тело, построенное из этих макромолекул, проявляет высокоэластические свойства такие же, как каучук или резина. Это вещество (пластическая сера) находится в полимерном (высокомолекулярном) состоянии. Ромбическая сера как вещество находится в низкомолекулярном состоянии.

**От гомологов метана к полиэтилену.** Другим примером простой макромолекулы, содержащей в хребте цепи два разных по природе атома, является макромолекула полиэтилена, представленная формулой повторяющегося\*  $n$  раз звена (оно же – мономерное звено)  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ , которое состоит из двух метиленовых групп, образовавшихся при разрыве  $\pi$ -связи в молекуле этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (мономер). Макромолекула получила название путем подстановки префикса *поли-* к названию мономера – полиэтилен. Так сформировалась большая группа винильных полимеров как представителей гомологического ряда этана (полиолефины, если R-алкильные заместители), так и различных его производных, содержащих функциональные группы Hal, OH, COOH, OCOR, OR, CN, CONH<sub>2</sub> и т.д. Следует заметить, что названия винильных по-

лимеров получены в большинстве своем на основе тривиальных или рациональных названий исходных мономеров с префиксом *поли-*, например: полиакриловая кислота  $-\text{[CH}_2\text{-CHCOOH]}_n-$ , полиакрилонитрил  $-\text{[CH}_2\text{-CHCN]}_n-$ , поливиниловый спирт  $-\text{[CH}_2\text{-CHOH]}_n-$  и т.д. Все они идентифицируются в соответствии с номенклатурой и классификацией органической химии – галоидпроизводные, спирты, карбоновые кислоты и их производные (сложные и простые эфиры, нитрилы, амиды), амины и их соли и т.д. Так, в общем виде охарактеризована первичная структура макромолекул\*. Следует добавить, что присоединение мономерных звеньев друг к другу может проходить по типу «голова к голове» или «голова к хвосту»:



Вернемся к макромолекуле полиэтилена. Очевидно, что полиэтилен завершает гомологический ряд предельных углеводородов, начавшийся с моноуглеродной молекулы метана, а теоретически не имеющий конца (табл. 1). Анализ температур плавления и кипения представителей этого ряда как термодинамических характеристик фазовых переходов уже может дать некоторое представление о постепенном переходе вещества, находящегося в низкомолекулярном состоянии, в «более или менее» высокомолекулярное (до полиэтилена). По мере роста молекулярной массы растет как температура плавления от  $-183$  ( $n = 1$ , этан) до  $66^\circ\text{C}$  ( $n = 14$ , триаконтан), так и температура кипения: от  $-89$  до  $446^\circ\text{C}$  соответственно. Все эти вещества еще не являются высокомолекулярными. Члены гомологического ряда, завершающие табл. 1, например гектан, могут быть условно отнесены к олигомерам\*, являющимся промежуточными соединениями между низко- и высокомолекулярными веществами. Из сопоставления температур плавления и кипения видно, что с ростом коэффициента  $n$  растут межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия (ММВ), которые и играют главную роль при переходе вещества из одного агрегатного состояния\* в другое, а затем – в полимерное.

Т а б л и ц а 1

**Зависимость температур плавления и кипения линейных  
низкомолекулярных гомологов полиэтилена от длины цепи**

Название и агрегатное состояние		Формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Метан	газ	$\text{CH}_4$	-162	-182,5
Этан	газ	$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	-89	-183
Пропан	газ	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	-42	-188
<i>n</i> -Бутан	газ	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	-0,5	-138
<i>n</i> -Пентан	жидк	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	36	-130
<i>n</i> -Гексан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_2\text{--CH}_3$	69	-95
<i>n</i> -Гептан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	98	-91
<i>n</i> -Октан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_3\text{--CH}_3$	126	-57
Нонан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	151	-53,5
Декан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_4\text{--CH}_3$	174	-30
Ундекан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_4\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	196	-26
Додекан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_5\text{--CH}_3$	216	-10
Тридекан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_5\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	235	-5
Тетрадекан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_6\text{--CH}_3$	254	6
Пентадекан	жидк	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_6\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	271	10
Гексадекан (Цетан)	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_7\text{--CH}_3$	287	18
Гептадекан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_7\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	302	22
Октадекан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_8\text{--CH}_3$	316	28
Нонадекан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_8\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	330	32
Эйкозан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_9\text{--CH}_3$	343	37
Тетракозан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_{11}\text{--CH}_3$	389	51
Триаконтан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_{14}\text{--CH}_3$	446	66
Гектан	тверд	$\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2)_{49}\text{--CH}_3$	<i>Разлаг.</i>	115
Полиэтилен, $n \sim 650$	тверд	$\text{--[CH}_2\text{--CH}_2\text{]}_n\text{--}$	—	$105\text{--}110^1$
Полиэтилен, $n \sim 18000$	тверд	$\text{--[CH}_2\text{--CH}_2\text{]}_n\text{--}$	—	$130^1$
Полипропилен, $n \sim 360\text{--}5900$	тверд	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$	—	$170^1$
Полиизобутилен, $n \sim 1500$	тверд	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--CH}_2\text{--C--} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$	—	$\sim 100^1$

Примечание. <sup>1</sup> Температура размягчения\*.



Сила ММВ растет с появлением в макромолекулах полярных групп и с образованием межмолекулярных водородных связей, что отражается на температурах кипения и плавления как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных веществ (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Зависимость величин  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  от полярности заместителей

Название	Формула	$T_{пл}$	$T_{кип}$
Этан	$H_3C-CH_3$	-183	-89
Полиэтилен	$-[CH_2-CH_2]_n-$	105-130 <sup>1</sup>	-
Хлористый этил	$H_3C-CH_2Cl$	-141	12
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \text{---}CH_2-CH\text{---} \\   \\ Cl \end{array}_n$	180-220 <sup>2</sup>	-
Этиловый спирт	$H_3C-CH_2OH$	-114	78
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} \text{---}CH_2-CH\text{---} \\   \\ OH \end{array}_n$	200 <sup>2</sup>	-

Примечание. <sup>1</sup> Температура текучести. <sup>2</sup> Температура размягчения с разложением.

Итак, макромолекулы вступают в интенсивную ассоциацию за счет работы межмолекулярных сил, образуя сначала некие микроскопические образования (надмолекулярные структуры\*), а затем макроскопические тела, которые могут находиться в двух агрегатных состояниях\*: твердом и жидком (то же относится и к двум фазовым состояниям). *Высокомолекулярные соединения не могут образовать газовую фазу* (см. колонку  $T_{кип}$ ). Попытка перевода в газовую фазу путем нагревания олигомеров (тем более полимеров) приводит к их разложению: протекают реакции крекинга или пиролиза. Следует отметить, что такое объяснение агрегатных превращений в полной мере справедливо только для низкомолекулярных веществ и олигомеров.

**Гибкость макромолекул.** При анализе фазовых и агрегатных переходов высокомолекулярных веществ необходимо учитывать особое свойство макромолекул – их гибкость\*. Вытянутая линейная макромолекула\* полиэтилена в зигзагообразной форме (конформации), в которой все повторяющиеся звенья находятся в *транс*-конформации, теоретически соответствует *абсолютному*

минимуму энергии. Эта гипотетическая конформация макромолекулы как материальной частицы при температуре абсолютного нуля умозрительно образует вытянутую палочку или стержень. В реальных условиях при  $T \neq 0$  в результате неизбежного теплового внутрицепного (микробоунова) движения только *транс*-конформация не может реализоваться, и на отдельных участках макромолекулы появляются поворотные изомеры с большей энергией, например *син*- и *гойш*-конформеры (места «изломов», или места «шарнирного соединения»). В соответствии с законом Больцмана вероятность  $P_E$  появления конформеров с избыточной энергией  $E$  пропорциональна величине  $e^{-E/kT}$ . С ростом температуры стержень становится деформированным, затем он может перейти в молекулярный статистический клубок\* (рис. 1).

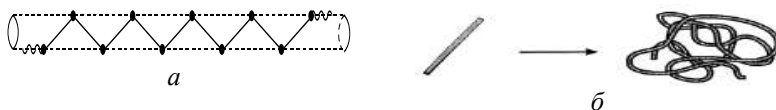


Рис. 1. Проекция на плоскость (а) хребта макромолекулы полиолефина, образованного атомами углерода (точки) и  $sp^3$  связями (жирные линии). Пунктиром показаны стороны цилиндра, окружающего объем, занимаемый отрезком макромолекулы полиолефина (палочка, или стержень). Макромолекулы полиолефинов гибкие, поэтому полимерные цепи принимают форму клубка, а не жесткого стержня (б)

Наличие в цепной макромолекуле участков с повышенной энергией приводит к геометрическим изменениям ее зигзагообразной формы, причем эти изменения геометрии макромолекул происходят в полном соответствии с закономерностями поворотной изомерии, а тип и уровень заселенности конформеров определяются изменениями их энтальпии и энтропии (см. соответствующий раздел в курсе «Органической химии»).

Полная энергия молекулы зависит в том числе от ее геометрии. Молекула, обладая кинетической энергией  $3/2kT$ , стремится сформировать свою геометрию с минимальной потенциальной энергией посредством вращательных колебаний групп атомов вокруг

простых связей, преодолевающих барьеры вращения. Картину изменения потенциальной энергии ( $E$ ) молекулы легко проследить с помощью формул Ньюмена: сравним диаграммы изменения  $E$  конформеров молекул этана и  $n$ -бутана как низкомолекулярных аналогов полиолефинов (рис. 2). Обе диаграммы схожи по профилю в том смысле, что имеют по три энергетических максимума и по три минимума. Диаграмма изменения  $E$   $n$ -бутана отличается тем, что один из минимумов имеет меньшую энергию, чем два других, и один максимум имеет более высокую энергию, чем два других. Минимумы соответствуют заторможенным конформациям, из которых трансoidная имеет меньшую энергию, чем две скошенные в  $n$ -бутане, причем разница  $\Delta E = 0,88$  ккал/моль. Наибольшую энергию имеет конформация с заслоненным расположением двух  $\text{CH}_3$  групп. Ее энергия на 2,6 ккал/моль выше, чем  $E$  конформации с заслоненными  $\text{CH}_3$  и  $\text{H}$  и на 6 ккал/моль выше, чем  $E$  заторможенной трансoidной конформации. Столь подробное знакомство с конформационной изомерией низкомолекулярных соединений необходимо для понимания гибкости макромолекул и их форм.

Возникает вопрос: за счет каких сил (точнее их работы) происходит изменение потенциальной энергии молекул в процессе конформационных превращений? Ответ достаточно прост, если совместить диаграммы изменения  $E$   $n$ -бутана и этана. Различия в величинах потенциальных барьеров вращения соответствующих конформеров этана и бутана заключаются в различных величинах вандер-ваальсовых сил отталкивания в заслоненных конформациях. В частности, цисoidная конформация бутана ( $\varphi = 0^\circ$ ) имеет самую большую потенциальную энергию из-за необходимости совершения работы отталкивания друг от друга объемных  $\text{CH}_3$  групп.

Популяции конформеров (уровни заселенности) связаны с энергетическими различиями ( $\Delta G^\circ$ ) между ними уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

В молекуле  $n$ -бутана  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , являющегося низкомолекулярной моделью повторяющегося звена полиэтилена, для равновесия вращения вокруг связи  ${}^2\text{C}-{}^3\text{C}$



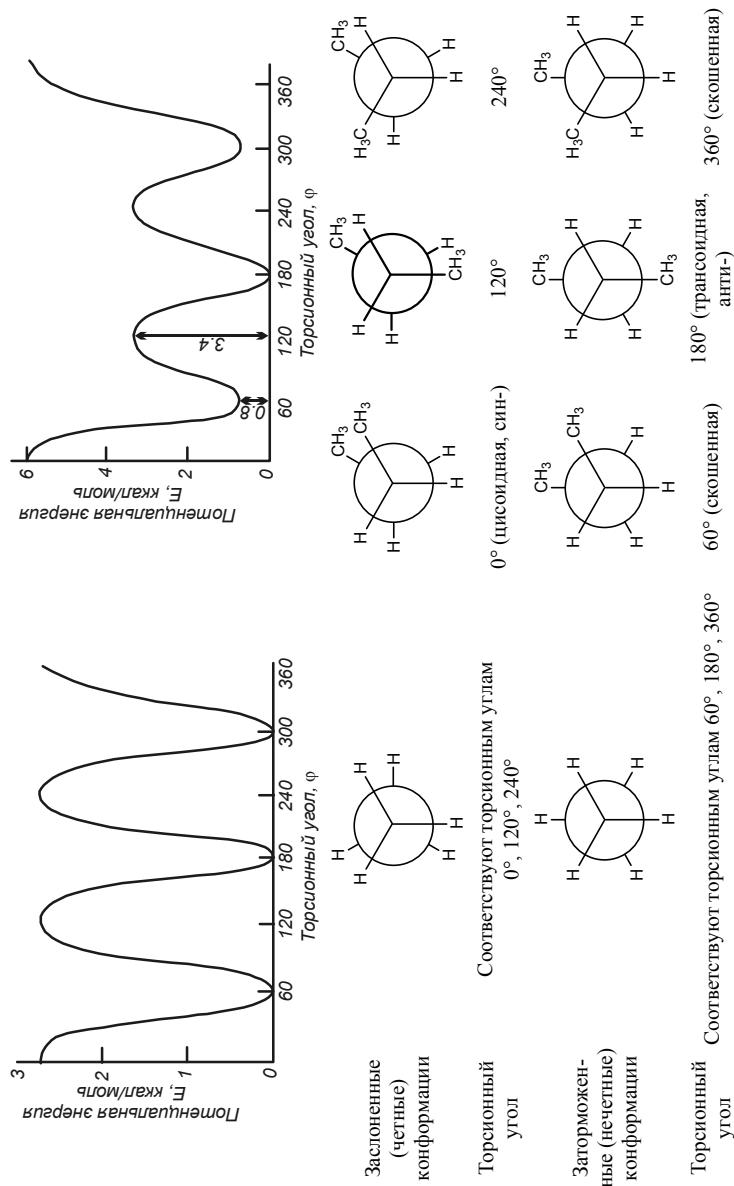
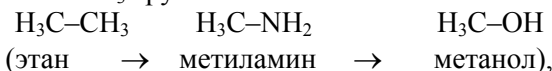


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии этана и *n*-бутана от угла поворота φ

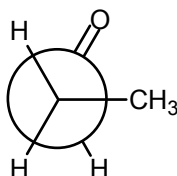
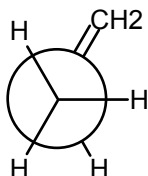
изменение энтальпии  $\Delta H$  равно  $-0,80$  ккал/моль. Легко посчитать, что с учетом изменения энтропии  $\Delta S$  при 298 К свободная энергия Гиббса  $\Delta G^0 = -0,80 + 0,32 = -0,48$  ккал/моль, а константа равновесия  $K = (\text{Трансоидная/Скошенная}) = 1,90$ , что соответствует равновесному содержанию 66% трансоидной и 34% скошенной конформаций при комнатной температуре.

Интересно отметить, что изменение химической природы атомов, связанных с  $\text{CH}_3$  группами



приводит к уменьшению барьера вращения от 2,88 до 1,98 и 1,07 ккал/моль соответственно. Эта информация полезна при оценке гибкости макромолекул гетероцепных полимеров\*, например полиамидов и полиэфиров, имеющих в хребте цепи

$-\text{C}-\text{N}-$  и  $-\text{C}-\text{O}-$  группы соответственно.



Для оценки гибкости макромолекул каучуков необходимо рассмотреть конформационные превращения при вращении вокруг связи  $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ . Предпочтительность заселенности заслоненных кон-

формаций при вращении вокруг связи  $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^3}$  в алкенах является общей закономерностью, причины которой не ясны. Барьеры вращения относительно малы, например в пропилене около 2 ккал/моль. Предпочтительными конформациями карбонилсодержащих соединений, как и только что упомянутых алкенов-1, являются также заслоненные, а не скошенные: *карбонильный кислород заслоняется алкильной группой*, а не атомом водорода. Так, в молекуле пропионового альдегида заслоненная  $\text{CH}_3$  группой конформация на 0,9 ккал/моль устойчивее той конформации, когда карбонильная группа заслонена водородом метиленовой группы. Карбонильные группы встроены в каждое повторяющееся звено поливинилкетонов, поликарбоновых кислот (полиакриловая, полиметакриловая), их сложных эфиров и амидов.

*A priori* можно утверждать, что флуктуации заселенности уровней тех или иных конформеров нарушают зигзаг в макромолекулах и образуют места «изломов», т.е. палочкообразная форма цепной макромолекулы деформируется (см. рис. 1). Отрезок цепи от одного излома до другого называется сегментом\* макромолекулы, который является кинетически независимым ее участком в смысле микроброунова (внутримакромолекулярного) движения. Длина этого участка определяет размер сегмента. Места деформации – это те самые места в хребте макромолекулы, после которых существуют другие, нежели трансoidные, конформеры (см. рис. 2) со своими популяциями конформационных состояний внутри каждого сегмента. Макромолекула очень подвижна\* в результате присущей ей кинетической гибкости\*, и она превращается в большей или меньшей степени деформированный стержень или клубок.

Как можно оценить качественную и количественную заселенности конформационных уровней (популяции конформеров) в макромолекуле при  $T \neq 0$  и вместе с ними гибкость? К чему приводит это особое свойство макромолекулы (гибкость) как материальной частицы? Способность макромолекулы к постоянному изменению заселенностей конформационных уровней позволяет ей самопроизвольно изменять в трехмерном пространстве свои форму и размеры, которые в каждый момент времени можно описать такими среднестатистическими величинами, как среднеквадратичное расстояние между концами цепи\*  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  и среднеквадратичный радиус инерции\*  $R^2$  (см. *Растворы*).

Для феноменологического описания линейной макромолекулы как физической материальной частицы, имеющей некоторые геометрические очертания и занимающей в пространстве какой-то объем, ее можно представить как закономерную или случайную последовательность атомов или групп атомов, соединенных химическими (чаще всего  $\sigma$ - и  $\pi$ -) связями. Способ заполнения этого микроскопического объема за счет реализации макромолекулой гибкости ведет к появлению различных ее форм, а именно: стержня, деформированного стержня, спирали, рыхлого клубка, плотного клубка и, наконец, глобулы\*. Гипотетическую макромолекулу

полиолефина можно представить в виде стержня или палочки (см. рис. 1), когда гибкость как свойство макромолекулы вообще не реализовано, а расстояние между концами макромолекулы легко рассчитать как сумму длин оснований (пунктир на рис. 1) равнобедренных треугольников.

Размер реальных сегментов является мерой гибкости макромолекул. Для того чтобы провести оценку их размеров, прежде вспомним о природе так называемого «свободного» вращения вокруг  $\sigma$ -связей в молекулах насыщенных органических соединений. В соответствии с принципом «свободного» вращения в молекуле происходит вращение одних молекулярных ансамблей относительно других. Энергетические барьеры вращения ( $E$ ) для соединений типа  $\text{CH}_3\text{--X}$  ( $\text{X}$  – гетероатом или другой атом  $\text{C}$ ) обычно иллюстрируют на примерах алканов, галогенэтанов и гетерозамещенных, которые являются низкомолекулярными аналогами соответствующих классов полимеров – полиолефинов, галогенпроизводных (например, ПВХ), поликонденсационных полиамидов и полиэфиров соответственно:

Алканы	$E$ , ккал/моль	Галоген- этаны	$E$ , ккал/моль	Гетеро- замещен.	$E$ , ккал/моль
$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	2,88	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{F}$	3,3	$\text{CH}_3\text{--NH}_2$	1,98
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{CH}_3$	3,4	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Cl}$	3,7	$\text{CH}_3\text{--NHCH}_3$	3,62
$\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)_2$	3,9	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Br}$	3,7	$\text{CH}_3\text{--OH}$	1,07
$\text{CH}_3\text{--C}(\text{CH}_3)_3$	4,7	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{I}$	3,2	$\text{CH}_3\text{--OCH}_3$	2,7

Природа конформационных превращений в молекулах органических соединений проливает свет на механизм гибкости макромолекулы как ее особое свойство. Гибкость макромолекул реализуется в результате способности отдельных участков полимерных цепей (сегментов) самопроизвольно и независимо друг от друга изменять свои конформации в результате внутримолекулярного теплового (микроброунова) движения.

Таким образом, *механизм гибкости является по своей природе поворотнo-изомерным.*

На рис. 3, *а* макромолекула представлена в виде искривленной линии, сегменты которой постоянно изменяют в пространстве свои векторы. А теперь представим в том же пространстве реальные движения сегментов макромолекулы, в которых входящие в состав сегментов группы атомов совершают вращательные колебания по поверхностям конусов, ограниченных длинами связей и размерами этих атомов. В любой реальной цепи можно определить такую последовательность  $n$  звеньев, где угловая ориентация следующего  $(n + 1)$ -го звена не зависит от любого предыдущего  $i$ -того звена. В таком случае говорят, что отсутствует взаимозависимость при колебаниях или отсутствует взаимная корреляция\*. Эта последовательность звеньев ( $1 \div 5$  на рис. 3, *б*) и представляет собой сегмент макромолекулы, кинетически независимый ее участок в смысле внутрицепного вращательно-колебательного движения.

Интенсивное внутреннее движение в макромолекуле приводит к тому, что она непрерывно изменяет свою форму или, как еще говорят, свою конформацию, если теперь под конформацией всей макромолекулы понимать конкретное взаимное расположение всех ее частей в пространстве в каждый момент времени (рис. 3).

Поясним механизм внутреннего движения с помощью рис. 3. На рис. 3, *б* представлен произвольно выбранный отрезок карбоцепной макромолекулы винильного полимера из пяти атомов углерода: 1, 2, 3, 4 и 5. Положение в пространстве связи 2–3 не может быть произвольным: третий атом цепи займет одно из положений, согласующихся с соседними 1–2 (корреляция имеет место). То же самое относится к направлениям связей 3–4 и 4–5. Понятно, что валентные углы между тетраэдрическими атомами углерода  $C_{sp^3}$  не изменяются в процессе внутрицепного движения. Ограниченные повороты (т.е. вращательные колебания) вокруг простых связей вынуждены осуществляться только в пределах поверхности конуса (рис. 3, *б*). Взаимная зависимость направлений звеньев этого отрезка в пространстве очевидна, и она проявляется тем меньше, чем дальше звенья отстоят друг от друга в цепи. Все это выглядит так, что якобы связи 2–3, 3–4 и 4–5 еще «помнят» о направлении связи 1–2. Более далекие от нее, скажем, связи 5–6 и 6–7 будут практически не зависимыми.



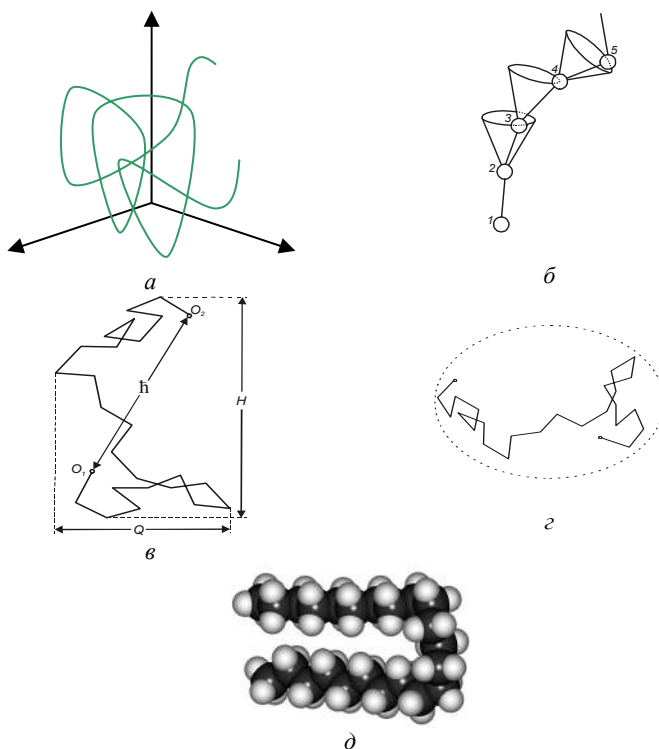


Рис. 3. Схематическое изображение свернутой макромолекулы в виде линии, воспроизводящей хребет макромолекулы (*a*), произвольно выбранного сегмента ее цепи (*б*) и проекции на плоскость макромолекулы, состоящей из 25 сегментов (*в*).  $O_1-O_2$  – расстояние между концами в каждое мгновение;  $h$  – усредненное расстояние между концами за время наблюдения;  $H$  – большая,  $Q$  – малая оси эллипсоида вращения (*г*). Вращательные колебания групп атомов происходят по поверхностям конусов внутри сегментов (*б*). Макромолекула располагается в трехмерном пространстве эллипсоида вращения и ограничена воображаемой координационной сферой – пунктир (*г*). Реальная модель: три сегмента макромолекулы полиэтилена в результате поворотной изомерии образуют складки (*д*)

Таким образом, корреляция (взаимозависимость) вдоль цепи ослабевает. И там, где эта корреляция заканчивается, начинается новый сегмент. И так вдоль всей макромолекулы. Если степень

полимеризации 10 000, а длина сегмента составляет  $l = 10$  повторяющихся звеньев, то вся макромолекула состоит из  $N = 1\,000$  сегментов, каждый из которых занимает положение в пространстве как «хочет», а вся макромолекула сворачивается на себя тоже как «хочет» (см. рис. 3). Такие «желания» макромолекул, заключенные в определенный математический аппарат в рамках энергетического и энтропийного подходов, вписываются в так называемую модель «свободно-сочлененной цепи» (ССЦ, см. § 1.2).

Результатом таких внутрицепных движений является превращение палочкообразной макромолекулы либо в деформированный стержень, либо в рыхлый или в плотный клубок. Таким образом, форма макромолекулы определяется гибкостью цепи.

Итак, *гибкость макромолекул есть свойство структурных единиц вещества, находящегося в полимерном состоянии.*

**Термодинамический сегмент Куна.** Модель идеальной ССЦ в определенных условиях может быть применена к реальным макромолекулам. Хотя в последних полная свобода вращения вокруг одной связи в большинстве случаев отсутствует, последовательность нескольких связей обеспечивает полную свободу ориентации, т.е. кинетическую независимость связываемых ими отрезков цепи – сегментов. В качестве примера можно указать на цепь из канцелярских скрепок. Две скрепки можно повернуть друг относительно друга на угол, примерно равный  $180^\circ$ , однако последовательность нескольких скрепок обеспечивает полную свободу вращения и независимость ориентации связываемых ими отрезков цепи. Из сказанного следует, что любую реальную цепь гибкоцепного полимера условно можно представить в виде последовательности кинетически независимых отрезков цепи – сегментов. Очевидно, что чем гибче цепь, тем меньше длина сегмента, и наоборот. Следовательно, длина сегмента характеризует термодинамическую гибкость цепи. Поэтому он называется термодинамическим, или сегментом Куна, по имени ученого, впервые предложившего изложенный подход.

Длина термодинамического сегмента Куна  $l^\sim$  или связанная с ней величина числа звеньев в сегменте  $n^\sim$  определяются исходя из двух простых соотношений

$$L = l \sqrt{n/n'},$$

$$\langle \hbar^2 \rangle^{1/2} = l \sqrt{(n/n')^{1/2}},$$

где  $L$  – контурная длина;  $\langle \hbar^2 \rangle^{1/2}$  – расстояние между концами;  $n$  – число звеньев в макромолекуле. Величина  $\langle \hbar^2 \rangle^{1/2}$  определяется методами вискозиметрии, седиментации и светорассеяния. Контурная длина цепи для полимеров виниловых мономеров определяется исходя из простого соотношения

$$L = 2nd \sin(\pi - \delta)/2,$$

где  $\delta$  – угол, дополнительный к валентному;  $d$  – длина связи С–С;  $n$  – число мономерных звеньев в цепи. Физический смысл формулы становится понятным из рис. 4.

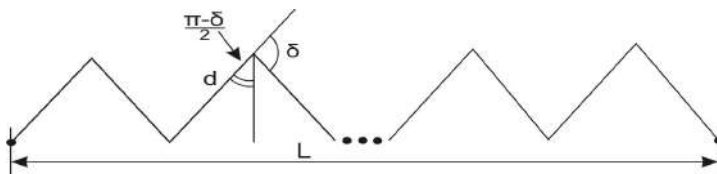


Рис. 4. К расчету контурной длины цепи

**Персистентная гибкость.** Другой механизм реализуется в случае цепей равномерной гибкости жесткоцепных полимеров. К ним относятся макромолекулы двухтяжеских полимеров, в частности двойная спираль ДНК. Общей причиной равномерной гибкости является незначительная, в пределах нескольких градусов, деформация валентных углов, а также малые (до 3%) колебания длин связей. Эта гибкость невелика, тем не менее благодаря ей достаточно удаленные отрезки цепи могут ориентироваться независимо. В качестве примера рассмотрим стальную проволоку. Короткий отрезок проволоки не только не имеет изломов, но и его кривизна незначительна, практически не заметна на глаз. Тем не менее длинный отрезок проволоки самопроизвольно принимает форму неупорядоченной спирали. Изложенный механизм гибкости называется персистентным. Количественной характеристикой персистентной гибкости является так называемая персистентная дли-

на  $\bar{l}$ , определяемая соотношением  $\cos\theta = e^{-S/l}$ , которое, в свою очередь, иллюстрируется рис. 5. Здесь  $S$  – контурная длина отрезка цепи постоянной гибкости;  $\theta$  – угол между касательными, проведенными к концам отрезка, характеризующий его изгибание;  $\cos\theta$  – средний косинус угла изгибания (закручивания в случае цепи):

$$\cos\theta = e^{-S/l}.$$

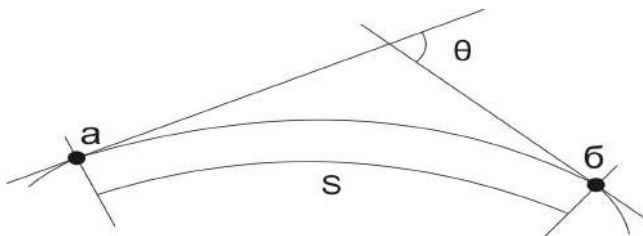


Рис. 5. К определению персистентной длины цепи

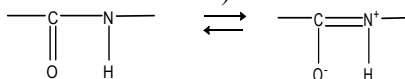
Анализ формулы приводит к следующим выводам. При  $l > S$   $\cos\theta \rightarrow 1$ ; это означает, что данный отрезок близок к форме стержня. При  $l < S$   $\cos\theta \rightarrow 0$ , что соответствует неупорядоченному искривлению  $S$  и потере корреляции между концами. В данном случае  $\cos\theta$  может принимать любые значения – положительные и отрицательные. Поскольку ни одна из конформаций не имеет преимуществ, то среднее значение  $\cos\theta$  равно нулю. Строго доказано, что длина термодинамического сегмента Куна связана с персистентной длиной соотношением

$$l^* = 2l.$$

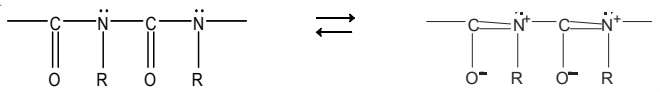
В табл. 3 приведены значения стерического фактора (фактора гибкости  $\sigma$ ) и длины сегмента Куна, характеризующие термодинамическую гибкость цепи некоторых классов полимеров и отдельных представителей. Напомним, что увеличение значений обоих параметров свидетельствует об ухудшении гибкости цепи. Из табл. 3 следует, что наибольшей гибкостью обладают гетероцепи, содержащие атомы серы и кислорода. Ясно, что причина аномально большой гибкости таких цепей связана со свободой вращения вокруг связей атомов, не имеющих заместителей. Причина

достаточно большой гибкости цепей полимеров диенов связана с большей, по сравнению с полимерами виниловых мономеров, свободой вращения вокруг связей, примыкающих к двойным. К снижению гибкости цепи приводит как наличие в ней циклов, так и сопряжение атомов, входящих в состав основной цепи. Первое видно на примере целлюлозы и ее производных, а также поли-*n*-бензамидов. Значения параметров гибкости обоих классов намного превышают те, что характерны для виниловых полимеров.

Однако само по себе наличие циклов цепи не всегда приводит к существенному ужесточению цепи. Этому может помешать наличие гибких мостиков между циклами или отсутствие сопряжения между ними. Так, из табл. 3 видно, что поли-*n*-фенилентерефталамид имеет существенно более жесткую цепь по сравнению с соответствующим *мета*-полимером. Это объясняется большей энергией сопряжения в цепи в первом случае, из-за чего вращение вокруг связей цепи, нарушающее это сопряжение, является энергетически невыгодным. Еще более ярко эффекты сопряжения проявляются в полиалкил(арил)изоцианатах. Это обусловлено затрудненностью вращения вокруг связи C–N в амидной группе, что хорошо видно из мезомерной структуры, указывающей на увеличение двоевязанности в результате *p*- $\pi$ -сопряжения (напомним, что вращение вокруг кратных связей невозможно):



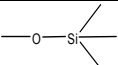
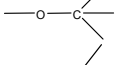
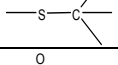
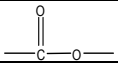
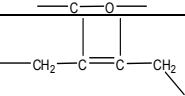
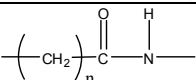
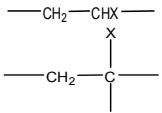
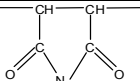
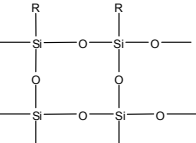
Поли-*n*-бутилизоцианат имеет одну из наиболее жестких цепей, поскольку последняя образована амидными связями, сопряженными между собой. В случае *p*- $\pi$ -сопряжения этот эффект наиболее наглядно может быть выражен мезомерными, т.е. резонансными структурами



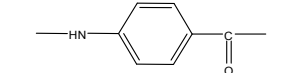
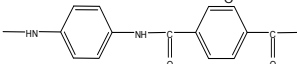
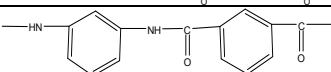
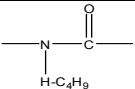
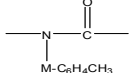
где R – *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Наличие сопряжения и двоевязанности между атомами цепи препятствует вращению вокруг любой ее связи.

Т а б л и ц а 3

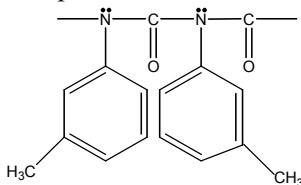
**Количественные характеристики  
гибкости цепи различных классов полимеров**

Полимеры	Строение цепи	$\sigma$	Сегмент Куна, нм
1	2	3	4
Полисилоксаны		1,4–1,6	1,4–1,5
Поликарбоксиды			
Поликарбусульфиды			
Сложные полиэфиры		1,3-1,8	
Полимеры диенов		1,5–1,7	
Алифатические полиамиды		1,6–2,1	1,7–2,0
Полимеры виниловых и винилиденовых мономеров		1,8–2,6	1,5–4,0
Полималеинимиды			4,0
Целлюлоза и ее производные		4	10,0–20,0
Лестничные полисилоксаны			20,0–30,0

Окончание табл. 3

1	2	3	4
Ароматические полиамиды: поли- <i>n</i> -бензамид поли- <i>n</i> -фенилен- терефталамид			62,0
			50,0
поли- <i>m</i> -фениле- низофталамид			5,0
Полиалкилизотиоцианаты (поли- <i>n</i> - бутилизотиоцианат)			100,0
Полиариллизотиоцианаты (поли- <i>m</i> - толизотиоцианат)			2,0

Иная ситуация характерна для поли-*m*-толизотиоцианата:



Сопряжение в основной цепи этого полимера отсутствует, поскольку энергетически более выгодным оказывается *p*- $\pi$ -сопряжение неподеленной пары азота с ароматическим заместителем. Поэтому вращение вокруг связей основной цепи достаточно свободно, так как оно не изменяет столь существенно внутреннюю энергию системы, как в предыдущем случае, и цепь является существенно менее жесткой.

Заместители оказывают меньшее влияние на гибкость основной цепи по сравнению с ее строением и химическим составом. Из рис. 6 видно, что увеличение молярного объема заместителя приводит к закономерному возрастанию жесткости цепи в ряду полиметакрилатов. При переходе от полиметил- (I) к полиэтил- (II) и полиоктил- (III) акрилатам длина сегмента Куна возрастает от 2 до 5–6 нм, при этом объем заместителя возрастает на порядок:

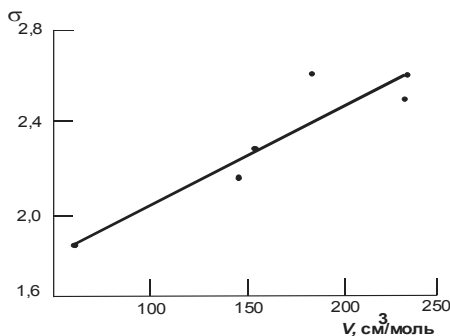
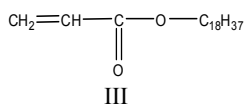
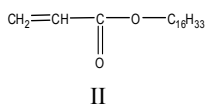
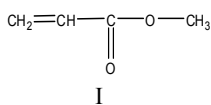


Рис. 6. Зависимость фактора гибкости полиметакрилатов от молярного объема заместителей

При сравнении полимеров разнотипных мономеров значение этого фактора проявляется менее определенно, но все же упомянутая выше тенденция прослеживается (табл. 4). Более существенно на гибкость цепи влияет полярность заместителя, о чем можно судить, сравнив параметры гибкости полипропилена и полиакрилонитрила. Оба полимера имеют близкие объемы заместителя, но полярность заместителя выше у полиакрилонитрила. Группа  $-\text{C}\equiv\text{N}$  является одной из наиболее полярных, ее дипольный момент близок к 4 D.

Гибкость цепи оказывает влияние на многие свойства полимера, в частности на температуру стеклования (см. гл. 3).

**Кинетическая гибкость цепи.** Кинетическая гибкость цепи определяется, в первую очередь, величиной потенциальных барьеров вращения, а также внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Последнее особенно существенно для конденсированного состояния полимеров. Потенциальные барьеры вращения простых молекул определяются спектральными методами по температурной зависимости интенсивности поглощения.



Таблица 4

## Количественные характеристики гибкости некоторых полимеров

Полимер	Строение звена	Молярный объем заместителя, см <sup>3</sup> /моль	$\sigma$
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	89	2,2
Поли-3,4-дихлорстирол	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	115	2,7
Поли- <i>n</i> -третбутилфенил метакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \quad   \\ \text{---CH}_2\text{---C---C(=O)O---C}_6\text{H}_4\text{---C---CH}_3 \\   \qquad \qquad \quad    \qquad \qquad   \\ \qquad \qquad \quad \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	200	2,7
Поли-2-винилнафталин	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	131	3

В табл. 5 приведены потенциальные барьеры вращения для некоторых соединений. В случае *n*-бутана приведенное значение относится ко второму, меньшему максимуму (см. рис. 2). Из табл. 5 следует, что наиболее низки потенциальные барьеры вращения вокруг связей C–O, C–S, C–Si, C–C = C. Известно, что еще более низкими являются потенциальные барьеры вращения вокруг связей Si–O, P–O, P–N.

Таблица 5

## Высоты барьеров для типичных потенциалов внутреннего вращения

Соединение и связь	Высота барьера, кДж/моль	Соединение и связь	Высота барьера, кДж/моль
CH <sub>3</sub> –CH <sub>3</sub>	11,7	CH <sub>3</sub> –SH	4,45
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	16,4	CH <sub>3</sub> –NH <sub>2</sub>	8,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18,5	CH <sub>3</sub> –SH <sub>3</sub>	7,1
H <sub>3</sub> C–CH=CH <sub>2</sub>	8,2	F <sub>3</sub> C–CF <sub>3</sub>	18,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	14,6	H <sub>3</sub> C–HC=O	4,9
CH <sub>3</sub> –CF <sub>3</sub>	15,5	H <sub>3</sub> C–O–CH <sub>3</sub>	11,4
CH <sub>3</sub> –OH	4,5	H <sub>3</sub> C–PH <sub>2</sub>	8,2

Полимеры, содержащие в основной цепи упомянутые связи, имеют большую кинетическую гибкость. Для реализации кинетической гибкости необходимо, чтобы величина потенциального барьера вращения была соизмерима с кинетической энергией теплового движения сегментов.

Кинетическая или динамическая гибкость цепи зависит от высоты потенциального барьера  $\Delta E$ , разделяющего *транс*- и *транс-гош* состояния. Если  $\Delta E \sim kT$ , то переход между двумя локальными конформациями, или *транс-гош*-изомеризация, может происходить за время  $\tau_p$  порядка  $10^{-11}$  с, что отвечает кинетической гибкости цепи. В общем случае

$$\tau_p = \tau_0 \exp\{\Delta E/kT\},$$

где  $\tau_p$  – время, необходимое для изменения локальной конформации;  $\tau_0$  – величина, близкая  $10^{-14}$  с.

Макромолекулы могут обладать значительной термодинамической и малой кинетической гибкостью, например таковыми являются макромолекулы с гибкой основной цепью и объемными или полярными заместителями. В этом случае клубок «заторможен» в одном из конформационных состояний. Кинетическая гибкость, т.е. скорость изменения конформации, может быть увеличена в результате воздействия на макромолекулу внешних сил.

Помимо химического состава и строения основной цепи и строения заместителей кинетическая гибкость зависит от следующих факторов:

а) межцепного физического взаимодействия, т.е. в полимерных телах кинетическая гибкость всегда меньше по сравнению с растворами;

б) сшивки макромолекул, т.е. с увеличением плотности сшивки кинетическая гибкость падает;

в) молекулярной массы полимера, т.е. макромолекулы большей длины имеют более высокую гибкость по сравнению с менее длинными.

Кинетическая гибкость может проявляться как в растворе, так и в конденсированных полимерных телах. В первом случае она проявляется наиболее ярко в гидродинамическом поле. При действии

больших напряжений сдвига макромолекулы разворачиваются. Кинетическая гибкость макромолекул в растворе характеризуется величиной кинетического сегмента, т.е. минимальным отрезком цепи, который может изменять форму под действием внешней силы. Длина кинетического сегмента зависит от скорости воздействия, с ее уменьшением длина кинетического сегмента уменьшается и стремится к длине термодинамического сегмента.

В конденсированном состоянии кинетическая гибкость цепи полимеров начинает проявляться при температурах, превышающих температуру стеклования. Кинетическую гибкость макромолекул в полимерных телах характеризуют длиной механического сегмента, равной длине цепи, при которой исчезает зависимость температуры стеклования полимера от молекулярной массы.

Гибкость цепи оказывает большое влияние на свойства полимеров и определяет области их использования. Например, кинетическая гибкость приводит к возникновению у полимеров такого уникального и технически важного свойства, как высокоэластичность, кроме того, она обуславливает способность макромолекул к ориентации, что имеет огромное значение при формировании волокон. Термодинамическая гибкость проявляется в процессах кристаллизации, плавления и растворения полимеров.

## **1.2. Форма макромолекулы. Модель свободно-сочлененной цепи**

Для качественного и количественного описания цепной молекулы предложена модель свободно-сочлененной цепи (ССЦ), каковой является материальная цепочка как бы шарнирно связанных друг с другом коротких отрезков – сегментов длиной  $l$  и числом  $N$ , составленных из повторяющихся звеньев.

Сегменты винильных макромолекул состоят из нескольких вполне поддающихся измерению отрезков, состоящих из последовательно присоединенных  $\text{CH}_2$  и  $\text{CHR}$  групп. Сегменты ССЦ занимают некое *динамичное* (активно беспокойное) положение в

трехмерном пространстве. Все  $N$  сегментов по энергетическим и энтропийным соображениям имеют одинаковую длину  $l$ . Реальная макромолекула определенной степени полимеризации представляет собой цепь из  $N$  сегментов длиной  $l$  (см. рис. 3). Тогда средне-квадратичное расстояние в свернутом состоянии между ее концами  $\langle \hbar^2 \rangle^{1/2} = l \cdot N^{1/2}$ , а длина вытянутой цепи с недеформированными валентными углами  $L = l \cdot N$ .

Таким образом, в процессе реализации внутримолекулярного движения свободно-сочлененная макромолекулярная цепь в местах «шарнирного» соединения сворачивается на себя, образуя множество зигзагообразных участков (сегментов). Наглядно результат такого процесса в двух местах модели цепи полиэтилена представлен на рис. 3, *д*, а схематично – на рис. 7. Макромолекула сворачивается также под влиянием внешних, например гидродинамических или механических, сил. В объемно топографическом представлении сегменты динамичны и «плавают» в пространстве, занятом макромолекулой в процессе внутримолекулярного микроброуновского движения.

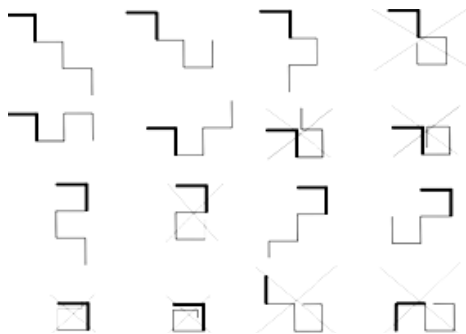


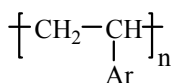
Рис. 7. Двумерное изображение эффекта исключенного объема для цепей, расположенных в квадратной решетке. Всего 16 цепей, каждая из которых состоит из 6 сегментов с фиксированным положением первых двух сегментов и прямым углом между последовательными сегментами

Есть ли предел сворачивания цепи? Для наглядности отдельный участок цепи поместим в соответствующие кубические решетки, при-

чем разрешенными в соответствии с представлением о физически исключенном объеме\* будем считать такие положения цепей, в которых каждая ячейка решетки занята только одним сегментом (см. рис. 7).

Другими словами, любой  $i$ -сегмент, будучи микроскопическим телом, физически не «пускает» на свое место  $j$ -сегмент. Затем проведем анализ функции распределения по среднеквадратичным расстояниям между концами  $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$  и сравним с распределением, которое получилось бы при допущении пересечения цепей, допустив, что принцип исключенного объема не работает. На рис. 7 изображены проекции на плоскость 16 цепей, каждая из которых состоит из 6 сегментов. Они помещены на плоскую квадратную решетку с фиксированным положением первых двух сегментов. На рис. 7 видно, что из 16 цепей не пересекаются только 8 ( $8:16 = 0,5$ ) – не перечеркнуты. При добавлении еще одного сегмента доля непересекающихся цепей снижается до  $13:32 = 0,4$ . Примем длину одного шага за единицу и рассчитаем среднее расстояние между концами цепи из шести сегментов – оно составит 2,05. После устранения пересекающихся цепей эта величина возрастает до 3,1. Таким образом, расстояние между концами значительно возрастает за счет исключенного объема, т.е. *макромолекула принимает возмущенные\* размеры и форму за счет исключенного объема*. Возмущение формы ССЦ зависит не только от физически исключенного объема, но и от относительной энергии разрешенных популяций конформационных состояний. Более обоснованные с точки зрения теории результаты можно получить, размещая реальную длинную цепь из тысяч повторяющихся звеньев не в кубической, а в тетраэдрической решетке, которая больше подходит для компьютерного моделирования макромолекул с углеводородной цепью главных валентностей тетраэдрических углеродов  $C_{sp}^3$ .

Теперь проведем оценку геометрии макромолекулы и ее гибкости на конкретном примере. Пусть имеем макромолекулу полистирола с  $MM = 2 \cdot 10^6$ :



Степень полимеризации  $n$  равна частному от деления ММ полистирола на массу повторяющегося звена  $m = 104$ :

$$n = 2 \cdot 10^6 : 104 \approx 2 \cdot 10^4.$$

Рассчитаем гипотетическую длину этой реальной зигзагообразной макромолекулы полистирола как сумму оснований равнобедренных треугольников (см. рис. 1, 4). Хребет цепи построен из соединенных тетраэдрических атомов углерода ( $C_{sp}^3$ )  $\sigma$ -связями длиной  $2,5 \cdot 10^{-8}$  см, расположенных под углом  $109^\circ$ . Образуется зигзаг, длина которого составляет  $L \approx 2 \cdot 10^4 \times 2,5 \cdot 10^{-8}$  см  $= 5 \cdot 10^{-4}$  см или  $5 \cdot 10^{-6}$  м, или 5 000 нм (размеры, доступные для обычного микроскопа).

Длина гипотетически вытянутой макромолекулы полистирола с ММ  $= 2 \cdot 10^6$  оказалась достаточно большой – 0,0005 см. Экспериментально измеренные расстояния между концами цепных макромолекул ( $O_1-O_2$  на рис. 3) значительно меньше расчетных. Например, размеры только что рассмотренных нами макромолекул полистирола, содержащих 20 000 повторяющихся звеньев ( $n = 2 \cdot 10^4$ ), оказались в 50 раз меньше их расчетной длины (5 000 нм), т.е. всего около 100 нм. *Объяснение этому несоответствию только одно: макромолекулярная цепь старается сблизить (стянуть, как пружина) свои концы в пространстве, складываясь или «сворачиваясь на себя», при этом сохраняя длины связей и величины углов между связями в хребте цепи постоянными.* В этом и проявляется поворотнo-изомерный характер гибкости макромолекул (см. рис. 1, 3).

Для объяснения этого феномена привлечем представление о внутримолекулярном тепловом движении в рамках и терминах конформационных превращений макромолекулы, представленных на рис. 2.  $\sigma$ -связи в молекулах органических веществ одновременно являются осями «свободного» вращения, которое вырождается во вращательные колебания атомных групп в хребте макромолекулярной цепи (см. рис. 3, б), амплитуда которых главным образом зависит от температуры тела. Так, угловая скорость вращения вокруг связи  $C_2-C_3$  в молекуле *n*-бутана с ростом температуры на десятки градусов возрастает на 7–10(!) порядков:

25°C (298,16 К)	–23°C (250,16 К)	–72°C (201,16 К)	–273,16°C (нуль Кельвина)
10 <sup>10</sup> об/с	10 <sup>3</sup> об/с	2 об/с	Нет вращения

Работа сил притяжения и отталкивания в молекулах и макромолекулах приводит к постоянному внутримолекулярному движению. Создается впечатление, что атомам в макромолекуле «тесно», и она, пребывая в постоянном возмущении по изложенным выше причинам, изменяет свои геометрические очертания в трехмерном пространстве (см. рис. 3, *а*), как бы «дышит», то тихо, как во сне, то энергично, как спортсмен на финише. Именно поэтому среднестатистические размеры такой «дышащей» макромолекулы можно оценить параметром набухания\*  $\alpha$ :

$$\alpha = \sqrt{\langle \bar{h}^2 \rangle / \langle h_{\theta}^2 \rangle},$$

где  $\sqrt{\langle \bar{h}^2 \rangle}$  – среднестатистическое расстояние между концами в некоем растворителе, а  $\sqrt{\langle h_{\theta}^2 \rangle}$  – в  $\theta$ -растворителе (см. гл. 3). Строгое же описание ее формы можно провести в терминах набора среднестатистических конформаций. Отметим, что в углеводородах с боковыми ответвлениями появляются свои конформационные особенности, которых мы не касаемся.

Теперь можно перейти к рассмотрению в рамках модели ССЦ конформационных состояний цепных макромолекул наиболее распространенного класса винильных полимеров общей формулы  $-\text{[CH}_2\text{—CHR]}_n-$ .

Допустим, что мы имеем длинную цепочку из  $N$  сегментов, каждый из которых совершает свои «собственные» вращательные колебания (рис. 3, *б*). Фиксируем положение первого из них в пространстве. Направление (от 1 до 360°) каждого из оставшихся  $(N-1)$  сегментов определяется законом случая, точно так, как и блуждание броуновской частицы. Для простоты расчета ограничимся конформацией ССЦ из 25 сегментов, проецированных на плоскость (см. рис. 3, *в*). Бесспорное сходство проекции ССЦ с изображением пути броуновской частицы имеет глубокий смысл, который заключается в случайном характере двух процессов – броуновского движения и внутрицепных конформационных превраще-

ний, так называемого микроброунова движения. Именно *такая конформация ССЦ и называется беспорядочным, или статистически свернутым (гауссовым), клубком\**.

Допустим, мы построили модель ССЦ в рамках *теории случайных чисел* множество раз и получили большое число конформаций. Размер каждой отдельно взятой макромолекулы в трехмерном пространстве определяется расстоянием между ее концами в *каждый момент времени*, которое равно  $\bar{h}_i$ . Теперь необходимо усреднить среднеквадратичное расстояние между концами «дышащей» макромолекулы за время наблюдений, и это расстояние будет усредненным, обозначим как  $\bar{h}_i$ . Далее в реальном макроскопическом объеме содержится астрономическое число макромолекул, каждая из которых имеет свои среднестатистические размеры  $\bar{h}_i$ . Размеры каждой макромолекулы в системе несколько различаются, поскольку конформации каждой из них случайные и характеризуются величиной  $\bar{h}_i$ . Следовательно, в исследуемых системах оценивают или измеряют *средние векторные величины*  $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$ , которые входят в различные уравнения гидродинамики растворов полимеров.

Как уже отмечалось, в среднестатистическом наборе конформаций ССЦ и наборе путей движения броуновской частицы проявляется один и тот же механизм «случайных блужданий», вызванный сходными закономерностями. Теория броуновского движения предсказывает, что величина среднего пути  $x$ , преодолеваемого частицей, пропорциональна корню квадратному из времени ее движения:  $\tau^{1/2}$ . Расстояние между концами «дышащей» цепи  $\bar{h}$  пропорционально квадратному корню из числа «блуждающих» сегментов  $N^{1/2}$ . Необходимо еще раз подчеркнуть, что как путь, пройденный броуновской частицей, так и расстояние между концами макромолекулы являются следствием случайного характера движения. Направления каждого очередного шага, будь то движение броуновской частицы или внутримолекулярные вращательные колебания групп атомов в сегментах макромолекул, беспорядочны (см. рис. 3, б, в). Существенное различие между ними состоит в том, что группы атомов в сегментах связаны химическими связями



и потому имеют гораздо меньшую свободу в реализации случайного характера движения, в то время как число степеней свободы броуновской частицы в десятки и сотни раз больше. Результатом постоянного «блуждания» сегментов макромолекул являются в большей или меньшей степени свернутые макромолекулы, образующие клубки того или иного размера, которые характеризуются величиной  $\langle \hbar^2 \rangle^{1/2}$ .

**Размер клубка.** Длина гипотетической вытянутой ССЦ ( $L$ ), состоящей из  $N$  сегментов, каждый из которых длиной  $l$ , записывается как

$$L = l \cdot N,$$

а среднее расстояние между концами свернутой ССЦ (размер клубка, который она образует) определяется в рамках модели ССЦ простым соотношением

$$\hbar = l \cdot N^{1/2}.$$

Длина вытянутой цепи  $L$  больше расстояния между концами в  $\sqrt{N}$  раз

$$L/\hbar = N^{1/2}.$$

Отношение  $L/\hbar$  пропорционально  $\sqrt{N}$  и показывает уровень рыхлости клубка или степень свернутости ССЦ, которая увеличивается по мере роста числа сегментов  $N$ . Другими словами, это простое выражение показывает, что чем длиннее цепь, тем она сильнее свернута в клубок определенного уровня рыхлости.

Вспомним пример, который иллюстрировал несовпадение расчетного расстояния между концами макромолекулы полистирола ( $MM = 2 \cdot 10^6$ ) в 50 раз с экспериментально измеренным. Число сегментов в такой макромолекуле равно

$$N = 50^2 = 2\,500.$$

Теперь легко рассчитать и величину самого сегмента в единицах повторяющихся  $[-CH_2-CHAr-]_n$  звеньев:  $n/N = 2 \cdot 10^4 : 2500 = 8$ . Действительно, через 8 повторяющихся звеньев, в которых 16 связей С-С, взаимозависимость направлений движений звеньев (т.е. корреляция) утрачивается. Другими словами, количественной мерой гибкости макромолекул служат отношения

$$n/N \text{ или } \langle \hbar^2 \rangle^{1/2}.$$

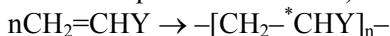
Чем меньше это число, тем более гибка макромолекула. Таким образом, макромолекулы полистирола с  $MM = 2 \cdot 10^6$  состоят из 2500 сегментов, каждый из которых содержит 8 повторяющихся звеньев, что свидетельствует о достаточной гибкости макромолекул этого образца полистирола. Существуют макромолекулы с жесткими цепями – число повторяющихся звеньев в сегменте ССЦ достигает десятков и сотен (ПВХ – *менее сотни*; ПВХ – *несколько сотен*).

Итак, если бы макромолекула имела палочкообразную форму (см. рис. 1), то *расстояние между ее концами*  $\bar{h}$  было бы прямо пропорционально числу повторяющихся звеньев  $n$ :  $\bar{h} \sim n$ . Мы же выяснили важное обстоятельство: средние размеры ССЦ (расстояние между концами макромолекулы  $\bar{h}$ ) пропорциональны не числу повторяющихся звеньев  $n$ , а корню квадратному из числа сегментов  $\bar{h} \sim N^{1/2}$ . Число сегментов  $N$ , в свою очередь, пропорционально контурной длине макромолекулы  $L$ , а она – степени полимеризации  $n$ . Отсюда следует присущая макромолекулам принципиально новая количественная взаимосвязь  $\bar{h} \sim \sqrt{n}$ .

Модель ССЦ подтверждена многочисленными исследованиями, в том числе измерениями размеров клубков полимергомологов\* различными физическими методами. Так, при возрастании  $MM$  образца одного и того же полимера в 25 раз  $\bar{h}$  увеличивается лишь в 5 раз.

### 1.3. Конфигурация\* макромолекулярной цепи

Макромолекулы полиолефинов образуются путем полимеризации олефинов, причем один из атомов углерода повторяющегося звена в результате перегибридизации по типу  $C_{sp^2} \rightarrow C_{sp^3}$  становится хиральным (S- или R-хиральный атом \*C):



В макромолекуле появляется возможность нескольких вариантов расположения хиральных атомов углерода ( $-^*CHY-$ ), а именно:



и *R*-диад (пример 4), *S*- и *R*-триад (пример 5) и *S*- и *R*-пентад (пример 6).

Макромолекулы, построенные из повторяющихся звеньев с *S*- или *R*- атомами  $^*C$ , называются изотактическими\*. Если в хребте цепи имеет место строгое чередование *S*- и *R*- атомов  $^*C$ , то такие макромолекулы относят к синдиотактическим\*.

Фишеровская проекция

Гипотетическая вытянутая зигзагообразная цепь

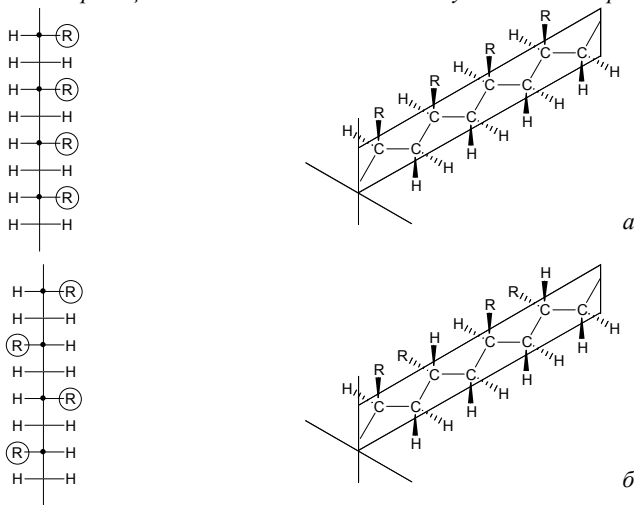
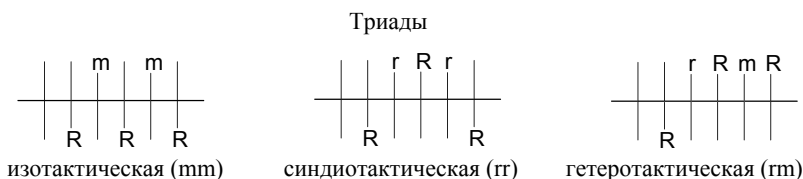


Рис. 8. Различные конфигурации полимерных цепей:  
а – изотактическая; б – синдиотактическая

Полимеры, состоящие из изотактических и синдиотактических макромолекул, составляют группу стереорегулярных полимеров. На рис. 8 приведены стереоформулы изотактических и синдиотактических макромолекул, а также их проекции Фишера. Последние используются для наглядности и удобства написания формул. Центральная метиленовая группа с изотактическим окружением называется мезометиленовой, или *m*-единицей. Аналогичная  $CH_2$  группа в синдиотактическом отрезке называется рацемической, или *r*-единицей:



Эта номенклатура часто используется при анализе спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиолефинов.

Макромолекулы в примере 7 называются гетеротактическими, или атактическими. Другими словами, они являются макромолекулами с различным набором и последовательностями микротактичности как по типу *изо*- или *синдиотактических* диад, триад, тетрад, пентад, *n*-ад – в общем случае, так и по степени тактичности\* ( $\xi$ ). Для оценки степени тактичности образца полимера сначала определяют по каким *n*-адам можно оценивать  $\xi$ , которая является простым отношением числа *изо*- (или *синдиотактических*) *n*-ад к общему числу *n*-ад в макромолекуле:

$$\xi = \frac{\text{число изотактических } n\text{-ад}}{\text{общее число } n\text{-ад}} \cdot 100\%,$$

где  $\xi$  – степень изотактичности в процентах.

*Пример.* Оценим степень изотактичности образца полистирола, стереохимия макромолекул которого представлена усредненной проекцией Фишера



Общее число диад 10, число изотактических диад, в которых группы  $-\text{CH}_2\text{R}-$  выделены жирным шрифтом, – 6, значит  $\xi = 60\%$ .

Таким образом, для описания линейной макромолекулы как физической материальной частицы, имеющей вполне определенные геометрические очертания и занимающей в пространстве вполне определенный объем, следует исследовать, во-первых, ее конфигурационное состояние и, во-вторых, способность ее к конформационным превращениям (см. рис. 2, 3, 7). Эти пространственные характеристики чрезвычайно важны, поскольку они определяют фазовые и агрегатные состояния полимерных тел, состоящих из

этих макромолекул, а также влияют на их физико-механические и многие другие свойства.

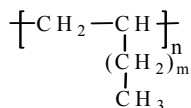
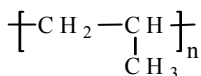
Очевидно, что поэтапное образование из макромолекул упорядоченных микроскопических структур (надмолекулярных\*; см. гл. 3), затем заполнение макроскопических объемов происходит по законам физической и физико-химической термодинамики, сопровождающееся формированием ближнего или дальнего порядков в расположении структурных единиц данной термодинамической фазы. *Структурными единицами в полимерных телах можно считать как макромолекулы, так и сегменты.* Другими словами, сегмент – это отрезок макромолекулярной цепи, как единое целое совершающий тепловые колебания или поступательные движения в единице микроскопического объема, в результате которых силы Ван-дер-Ваальса реализуют себя в образовании ближнего или дальнего порядков в расположении макромолекул. Образуются зародыши, надмолекулярные структуры\* кристаллиты, монокристаллы и т.п. (гл. 3).

#### 1.4. Виды макромолекул по типу хребта

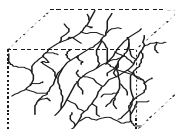
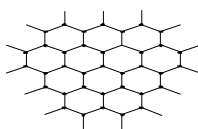
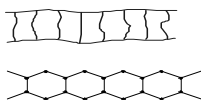
При определенных условиях синтеза макромолекул происходит образование линейных или разветвленных макромолекул\*, причем ветвления могут быть короткоцепными или длинноцепными:



Примерами высокомолекулярных соединений с короткими ответвлениями могут служить молекулы полипропилена, а с длинными – поли- $\alpha$ -олефинов:



Макромолекулы по своему контуру могут быть гребневидными или напоминать лестницу (лестничные полимеры), паркет – смежно-сочлененные геометрические фигуры (паркетные полимеры). Наконец, макромолекулы могут быть пространственно сшитыми.

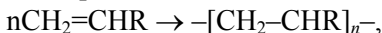


Сшитые макромолекулы образуются при протекании побочных реакций или при участии специально введенных веществ (сшивающих агентов), ионизирующего излучения и других факторов. По мере развития процесса сшивания на определенном этапе исчезает грань между макромолекулой как микроскопическим образованием и полимерным макроскопическим телом (крайний правый).

Для синтеза макромолекул с различными хребтами цепей, в том числе сополимеров\* и терполимеров\*, гомоцепных\* карбоцепных\*, гетероцепных\* полимеров, графт-сополимеров\*, блок-сополимеров\*, изомерных\* полимеров и регулярно-чередующихся\*, разработаны специальные методы.

## 1.5. Молекулярная масса полимеров. Полидисперсность

Типичная реакция образования макромолекул из мономеров, например реакция полимеризации



протекает в условиях, когда «господствуют» статистические законы, а это значит, что длины нескольких макромолекул (т.е. вели-

чины их ММ или степень полимеризации  $n$ ) в любом образце редко совпадают. Это значит, что ММ почти каждой макромолекулы по определению должна отличаться, тогда ММ любого набора макромолекул является среднестатистической (среднеарифметической) величиной.

Важнейшей характеристикой макромолекул является их длина, определяемая степенью полимеризации  $n$ . Поэтому под степенью полимеризации  $n$  всегда подразумевают усредненную величину  $\bar{n} = \bar{M} / m$ , где  $\bar{M}$  – средняя ММ полимера, а  $m$  – вполне определенная молекулярная масса повторяющегося звена ( $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ).

Строго определенную длину (т.е. величину ММ или значение  $n$ ) имеют только макромолекулы таких природных высокомолекулярных соединений, как белки, нуклеиновые кислоты и другие, синтез которых протекает в живых организмах на матрицах ДНК без вмешательства законов статистики. Распределение по длинам (по ММ) макромолекул, полученных в условиях вмешательства статистических законов, определяется с помощью аналитических функций, таких как распределение Шульца, распределение Танга и распределение Гаусса\*. Каждый образец синтетического полимера характеризуется своим распределением по ММ, выражаемым функцией распределения или кривой распределения по ММ. В зависимости от методов усреднения различают среднемассовые ( $\bar{M}_m$ ), среднечисловые ( $\bar{M}_n$ , иногда говорят среднечисленные), средневязкостные ( $\bar{M}_\eta$ ) и др. Применяют два основных параметра, характеризующих молекулярную массу полимеров:

– молярная масса ( $M$ ) – масса вещества, деленная на его количество (*массу одного моля вещества*), имеет размерность в г/моль или кг/моль;

– относительная молекулярная масса, или молекулярный вес, безразмерная величина ( $M_r$ ) – отношение средней массы вещества, соответствующей его формуле, к 1/12 массы ядра атома углерода  $^{12}\text{C}$ . Индекс  $r$  обычно опускают. Удобнее пользоваться величинами молярной массы в г/моль, поскольку при этом численные значения этих двух видов масс  $M$  и  $M_r$  совпадают.



Численное совпадение параметров  $M$  (г/моль) и  $M_r$  может привести к появлению двусмысленных терминов, таких как *средне-свая молярная масса* или *среднемассовый молекулярный вес*. Этого следует избегать и придерживаться самого распространенного термина «*молекулярная масса*», который подразумевает безразмерную «*относительную молекулярную массу*». В настоящем пособии использован традиционный подход, т.е. под термином «*молекулярная масса*», ее сокращенными обозначениями ММ и  $M$ , принятыми в журнале АН РАН «Высокомолекулярные соединения», подразумевается безразмерная величина – относительная молекулярная масса  $M_r$ .

Что касается растворов полимеров, то выражение их концентраций (размерность) зависит от области науки о полимерах, где исследуется тот или иной полимер в соответствии с теми законами, которые использует исследователь. В гидродинамике обычно используют концентрации в г/дл (г/100 мл) или в г/мл, а при исследовании кинетики и термодинамики химических реакций в макромолекулах следует использовать концентрации в единицах «осново-моль/л»\*. (Слово «моль» не склоняется.)

Итак, образец любого синтетического полимера представляет собой смесь макромолекул разной длины, другими словами, он является смесью полимергомологов, которую можно разделить на фракции, содержащие макромолекулы с близкими ММ  $M \pm \Delta M$  (сравните с образцом парафина, состоящего из смеси различных алканов). Чем меньше  $\Delta M$ , тем уже фракция, и если фракция состоит из макромолекул одинаковой длины, то среднемассовая и среднечисленная ММ совпадают:

$$\overline{M}_m = \overline{M}_n .$$

Пусть имеем  $x$  фракций (от 1 до  $X$ ), каждая из которых содержит определенное число макромолекул  $N_1, N_2, N_3$  и т.д. с молекулярной массой  $M_1, M_2, M_3 \dots$  и  $M_x$ :

$1$	$2$	$3$	$\dots$	$i$	$\dots$	$X$
$N_1$	$N_2$	$N_3$	$\dots$	$N_i$	$\dots$	$N_X$
$M_1$	$M_2$	$M_3$	$\dots$	$M_i$	$\dots$	$M_X$

Усредненная по массе доля последней (*иксовой*) фракции  $f_m$ , как и любой другой, определяется отношением

$$f_m = \frac{M_x N_x}{\sum_{i=1}^{i=x} M_i N_i} = \frac{\text{масса всех макромолекул с } M_x}{\text{масса всех макромолекул, т.е. масса образца}}.$$

Усредненная по числу молекул доля той же фракции  $f_n$  запишется как

$$f_n = \frac{N_x}{\sum_{i=1}^{i=x} N_i} = \frac{\text{число всех макромолекул с } M_x}{\text{число всех макромолекул в образце}}.$$

Все синтетические полимеры за редким исключением содержат макромолекулы разной ММ. Это специфическое свойство полимеров называется *полидисперсностью\**, а макромолекулы одного химического состава, но разной ММ называются полимергомологами\*. Полидисперсность смеси линейных полимергомологов можно количественно описать с помощью функции распределения по ММ, которая представляет собой зависимость массовой или численной долей макромолекул с массой  $M_i$  от общего числа или массы макромолекул полимера, т.е.  $\sum_i f(M_i) = 1$ . Наиболее распространен-

ными молекулярно-массовыми характеристиками полимеров являются среднемассовая и среднечисленная ММ, которые, как уже упоминалось, обозначаются соответственно  $\overline{M}_m$  и  $\overline{M}_n$ .

Среднемассовая ММ рассчитывается как среднеарифметическое, в котором  $f_i$  – это доля *среднемассовая*:

$$\begin{aligned} \overline{M}_m = M_1 f_1 + M_2 f_2 + M_3 f_3 + \dots + M_x f_x = M_1 \frac{M_1 N_1}{\sum M_i N_i} + M_2 \frac{M_2 N_2}{\sum M_i N_i} + \\ + M_3 \frac{M_3 N_3}{\sum M_i N_i} + \dots + M_x \frac{M_x N_x}{\sum M_i N_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}. \end{aligned}$$

Среднечисленная ММ  $\overline{M}_n$  тоже является среднеарифметической величиной, отличающейся от  $\overline{M}_m$  тем, что усреднение про-

ведено не по массе, а по числу одинаковых макромолекул

$$f_n = \frac{N_x}{\sum_{i=1}^{i=x} N_i} :$$

$$\overline{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum N_i} + M_3 \frac{N_3}{\sum N_i} + \dots + M_x \frac{N_x}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}.$$

Преобразуем этот ряд, перевернув дробь:

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= 1 / \frac{\sum N_i}{\sum N_i M_i} = 1 / [(M_1/M_1) \cdot (N_1 / \sum M_i N_i) + (M_2/M_2) \times \\ &\quad \times N_2 / \sum M_i N_i) + (M_3/M_3) \cdot (N_3 / \sum M_i N_i) + \dots + \\ &+ (M_x/M_x) \cdot (N_x / \sum M_i N_i)] = 1 / (f_1/M_1 + f_2/M_2 + f_3/M_3 + \dots + f_x/M_x) = \\ &= 1 / (\sum \hat{f}_i / M_i). \end{aligned}$$

Средневязкостную ММ  $\overline{M}_\eta$  можно выразить как

$$\overline{M}_\eta = [\sum_i f_i M_i^a]^{1/a},$$

где  $a$  – показатель степени при ММ в уравнении Марка – Куна – Хауинка  $[\eta] = KM^a$ .

Рассмотрим два гипотетических образца полимера с дискретным распределением по ММ.

*Пример 1.* Образец состоит из десяти равных по массе фракций с ММ (в тысячах): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100. Рассчитаем среднемассовую и среднечисленную молекулярные массы:

$$\begin{aligned} \overline{M}_m &= M_1 f_1 + M_2 f_2 + M_3 f_3 + \dots + M_x f_x = 0,1 \times (10\,000 + 20\,000 + \\ &+ 30\,000 + \dots + 100\,000) = 55\,000 \text{ и } \overline{M}_n = 1 / (\sum \hat{f}_i / M_i) = \\ &= 1 / [0,1 \times (\frac{1}{10\,000} + \frac{1}{20\,000} + \frac{1}{30\,000} + \dots + \frac{1}{100\,000})] = 34\,000. \end{aligned}$$

Несовпадение молекулярных масс, усреднение которых проведено разными способами (по массе и по числу), составляет вели-

чину 1,62. Именно эта величина количественно характеризует полидисперсность образца сополимера:

$$\overline{M}_m / \overline{M}_n = 55\,000:34\,000 = 1,62.$$

*Пример 2.* Имеем смесь макромолекул, образующих полимерное тело, причем 90% макромолекул имеют ММ 100 000, а 10% – 100 (олигомеры, *n*-меры). Рассчитаем  $\overline{M}_m$  и  $\overline{M}_n$ :

$$\overline{M}_m = 0,9 \cdot 100\,000 + 0,1 \cdot 100 = 90\,010.$$

$$\overline{M}_n = 1 / (0,9:100\,000 + 0,1:100) = 991.$$

$$\overline{M}_m / \overline{M}_n = 90010:991 = 90,83(!).$$

Оба примера показывают, что  $\overline{M}_m$  и  $\overline{M}_n$  не дают однозначного представления о таком привычном параметре, как молекулярная масса химического вещества. В примерах 1 и 2 рассмотрены гипотетические образцы полимера с дискретной функцией распределения по ММ. Реальные образцы состоят из бесконечно большого числа макромолекул, которые можно выделить в виде фракций с  $M \pm \Delta M$  и описать непрерывной функцией распределения по ММ. Такой параметр называется молекулярно-массовым распределением (ММР)\*. Для аналитического расчета и графического построения ММР сначала познакомимся с фракционированием полимеров\* по молекулярным массам.

## 1.6. Фракционирование полимеров по молекулярным массам

Разделение полимерного образца на фракции, каждая из которых является более однородной по молекулярным массам ( $\overline{M}_m / \overline{M}_n \rightarrow 1$ ), называется фракционированием, которое может быть *аналитическим* и *препаративным*. В результате препаративного фракционирования исследователь получает фракцию в виде пригодного для взвешивания образца полимера, свойства которого

могут быть исследованы различными инструментальными методами – спектроскопическими, химическими, термическими и т.д. При аналитическом фракционировании кривая ММР строится без выделения и взвешивания отдельных фракций. Обычные методы фракционирования полимеров основаны на различном распределении макромолекул разной длины между двумя фазами.

Прежде всего, рассмотрим термодинамическое равновесие в двухфазной жидкой системе, содержащей полидисперсный полимер и два растворителя, один из них термодинамически хороший, а второй – плохой\*. Однофазный раствор полимера в начале опыта может разделяться на две фазы при понижении температуры или при добавлении *плохого растворителя*. В условиях термодинамического равновесия распределение макромолекул разной ММ в этих двух фазах будет различным. Это различие в распределении заключается в следующем: одна из фаз содержит большее количество макромолекул с большей ММ по сравнению с другой, что и служит основой всех процессов фракционирования при образовании двух фаз.

Достижение термодинамического равновесия при фракционировании является не простой задачей. Поэтому мы рассмотрим фракционирование на специальной колонке в условиях истинного равновесия. Термодинамическое состояние раствора полимера можно описать с помощью свободной энергии смешения  $\Delta G$ . В качестве одного из многочисленных методов фракционирования выберем *метод осадительной хроматографии*, который заключается в разделении полимера на фракции по ММ в ходе большого числа последовательных равновесных растворов и осадений макромолекул, происходящих в колонке 1 (рис. 9), заполненной инертной насадкой (стеклярус, шарики из разных материалов, короткие кусочки проволоки, спиральки, крупный песок и т.д.).

Часть насадки обрабатывают раствором полимера так, что все ее частицы равномерно покрываются полимерной пленкой. Полимер, нанесенный на верхнюю часть насадки, непрерывно обрабатывают смесью растворителя и осадителя с постепенно возрастающей долей растворителя. Из полимерных пленок, обволакивающих насадку, в процессе опыта экстрагируются макромолекулы с постепенно уве-

личивающейся молекулярной массой. Для улучшения разделения на фракции одновременно задают градиент температуры, нагревая верхнюю и охлаждая нижнюю части колонки (рис. 9).

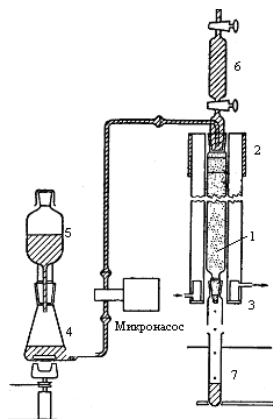


Рис. 9. Прибор для фракционирования полимеров с температурным градиентом

Температура колонки понижается сверху вниз. Во-первых, на более холодной поверхности насадки в первую очередь высаживаются макромолекулы с большой ММ. Во-вторых, при непрерывном увеличении содержания растворителя в смеси осажденные фракции снова растворяются, переносятся в нижние слои колонки. Там снова осаждаются, причем на фоне очередного разделения (фракционирования) по ММ. Выходящий из колонки раствор собирают в разные емкости (7) с определенной периодичностью, как правило, с помощью автоматического коллектора фракций. Этот процесс напоминает колоночную хроматографию, и сам метод фракционирования получил название *осадительной хроматографии*.

Фракционирование методом осадительной хроматографии очень эффективно: за время от 1 до 80 ч можно получить до 50 очень узких фракций. Кривые ММР (см. ниже) при таком фракционировании хорошо разрешены. Главный недостаток метода заключается в невозможности выделить фракцию с максимальной

ММ: эти макромолекулы остаются в колонке адсорбированными на насадке. При фракционировании методом осаждения из раствора этот недостаток можно исправить.

Рассмотрим подробнее собственно процесс фракционирования (см. рис. 9). Он состоит из следующих основных частей: колонки (1), нагревающего (2) и охлаждающего (3) блоков, смесителя (4), резервуаров для растворителя (5) и осадителя (6), коллектора для сбора фракций (7). Стекло́нная колонка плотно прилегает к стенкам задающих температуру блоков (2 и 3), предназначенных для поддержания в колонке постоянного градиента температуры ( $\Delta T$ ). Верхняя часть колонки подогревается, а нижняя охлаждается водопроводной водой, проходящей через стеклянную рубашку. Скорость прохождения раствора ( $V$ ) по колонке регулируется краном внизу колонки и зависит от  $\overline{M}$  образца полимера. Для примера приведем найденные экспериментально оптимальные скорости элюирования  $V$  образцов полистирола с различной  $\overline{M}$ :

$V$ , мл/ч	5–7	10–12	20–30
ММ	$> 8 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$	$> 3 \cdot 10^5$

Градиент температуры с помощью блоков (2 и 3) задается следующим образом. Пусть температура в зоне подогрева (40 мм длиной) составляет  $60^\circ\text{C}$ , а нижняя часть колонки (70 мм) охлаждается водой до  $15^\circ\text{C}$ . Тогда в части колонки, находящейся между зонами нагрева и охлаждения (здесь 23 см), градиент температуры на 1 см длины составит  $(60 - 15):23 \text{ см} \approx 2^\circ\text{C}$ .

Правильный подбор растворителя и осадителя, которые смешиваются между собой во всех отношениях, обеспечивает хорошее разделение макромолекул по их ММ. Их температуры кипения должны быть близкими и выше температуры верхней части колонки на  $\sim 20^\circ\text{C}$ . В противном случае в колонке образуются микропузырьки пара, препятствующие смачиванию насадки смесью *растворитель – осадитель*, что приведет к закупориванию колонки и прекращению фракционирования.

Менее трудоемкими являются методы аналитического\* фракционирования с автоматической записью дифференциальной кри-

вой ММР\*, например гель-хроматография (гель-фильтрация)\* или метод турбидиметрического титрования\*.

## 1.7. Математическая обработка экспериментальных результатов фракционирования

Математическую обработку результатов фракционирования проводят следующим образом. Массовую долю любой фракции ( $f_m$ ) находят путем деления ее массы ( $p_i$ ) на сумму масс всех полученных в результате фракционирования фракций  $f_m = p_i / \sum p_i$ . Если, например,  $p_i = 0,495$  г, а  $\sum p_i = 3,724$  г, то  $f_{m(i)} = 0,495 : 3,724 = 0,133$ . Процессы выделения фракций неизбежно связаны с потерями части навески полимера, которые зависят как от особенностей системы *полимер – растворитель – осадитель* и собственно условий фракционирования, так и от опыта экспериментатора. Фракционирование считается удовлетворительным, если потери не превышают 5–8% от массы исходного образца  $(\sum p_i / p_{\text{исх}}) \cdot 100\%$ .

Этот метод фракционирования позволяет получить ряд фракций в виде навесок высушенных образцов полимера разных масс ( $p_i$ ) с различными средними  $\overline{M}$ . Если фракции узкие, то полидисперсность каждой фракции будет мало отличаться от единицы:  $\overline{M}_m / \overline{M}_n \approx 1$ . В таком случае использование метода измерения ММ (светорассеяние, осмометрический и др.) не имеет большого значения. Подойдет и наиболее простой – вискозиметрический\*:

$$\overline{M}_\eta = \left[ \sum_i M_i^\alpha f(M_i) \right]^{1/\alpha}.$$

Только в этом единственном случае метод определения ММ не влияет на форму кривой ММР. Если  $\overline{M}_m \neq \overline{M}_n$ , то форма кривой ММР всегда зависит от использованного метода измерения ММ.

Таким образом, интегральная кривая ММР представляет собой зависимость  $\sum_{i=1}^x f_i$  от  $M_i$ , причем если  $f_i$  является массовой долей ( $f_m$ ), то форма интегральной кривой имеет один профиль. Если же  $f_i$



является численной долей ( $f_n$ ), то форма интегральной кривой будет отличаться. Для многих практических целей для построения кривой зависимости  $\sum_{i=1}^x f_i$  от ММ в качестве ММ используют  $\overline{M}_\eta$ .

Ниже в качестве примера приведены результаты фракционирования низкомолекулярного полистирола, взятого в количестве 5,0000 г. Общая масса выделенных 25 фракций составила 4,5800 г. Считаем, что потеря обусловлена неполным осаждением низкомолекулярной фракции. Проверим наше предположение, рассчитав величину  $\sum_{i=1}^{i=25} [\eta]_i f_i$ , где  $[\eta]_i$  и  $f_i$  – характеристическая вязкость

(см. 2.6.3) и массовая доля  $i$ -фракции соответственно.  $\sum_{i=1}^{i=25} [\eta]_i f_i$

= 0,70. Характеристическая вязкость исходного образца полимера  $[\eta] = 0,64$  дл/г, следовательно, расхождение между интегральными  $(\sum_{i=1}^{i=25})$  характеристиками двадцати пяти фракций и характеристикой

исходного образца обусловлено отсутствием самых низкомолекулярных фракций, которые остались в системе *растворитель – осадок*. Обработка результатов фракционирования включает: 1) взвешивание фракций; 2) определение  $[\eta]_i$ ; 3) измерение и расчет  $\overline{M}_\eta$  фракций, а также их массовых ( $f_i$ ) и кумулятивных ( $F_i$ ) долей (см. ниже). После обработки результатов фракционирования заполняют табл. 6, рассчитав  $f_i$  и  $F_i$ .

**Построение интегральной и дифференциальной кривых ММР.** Рассчитывают кумулятивные массовые доли фракций  $F_i$ , расположенных в порядке возрастания ММ, и строят график зависимости  $F_i$  от  $\overline{M}_\eta$  (рис. 10). В координатах  $F = f(M)$  наносят очередную точку с координатами  $M_i$  (ММ текущей фракции) и  $F_i = (1/2 f_i + \Sigma_{i-1})$  – суммарная доля предыдущих фракций плюс 1/2 доли текущей. При применении этого метода сделаны допущения, что каждая фракция имеет симметричное ММР и не содержит макромолекулы с массой большей или меньшей, чем средние ММ

последующей и предыдущей фракций, а также принимается, что лишь очень незначительное перекрывание фракций имеет место. На рис. 10 высота каждой ступеньки представляет собой массовую или численную доли фракций, а ширина ступенек – интервал молекулярных масс  $M_i \pm \Delta M$ , соответствующих каждой фракции.

Т а б л и ц а 6

**Характеристика фракций образца полистирола с  $[\eta] = 0,64$  дл/г**

Номер фракции	Масса фракции $P_i$ , г	$[\eta]_i$ , дл/г	$\overline{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	$f_i$	$F_i$
1	0,0617	0,067	8	0,01347	0,007
2	0,1353	0,125	19	0,0295	0,028
3	0,2476	0,202	39	0,0540	0,070
4	0,2213	0,250	53	0,0483	0,121
5	0,2863	0,279	62	0,0625	0,176
6	0,1452	0,317	74	0,0317	0,224
7	0,1371	0,346	84	0,0299	0,254
8	0,3360	0,365	92	0,0734	0,306
9	0,2051	0,442	121	0,0448	0,365
10	0,3154	0,462	131	0,0689	0,422
11	0,2091	0,548	168	0,0456	0,479
12	0,2076	0,568	175	0,0453	0,525
13	0,2481	0,615	192	0,0542	0,575
14	0,2231	0,673	219	0,0487	0,626
15	0,2809	0,760	260	0,0613	0,681
16	0,1905	0,875	315	0,0416	0,732
17	0,1415	0,923	345	0,0309	0,768
18	0,3000	1,060	420	0,0655	0,817
19	0,0627	1,200	500	0,01369	0,857
20	0,1482	1,380	610	0,0323	0,879
21	0,1044	1,480	680	0,0228	0,907
22	0,1000	1,620	780	0,0218	0,929
23	0,0918	1,770	860	0,0200	0,9505
24	0,1367	2,290	1300	0,0298	0,9754
25	0,0443	2,820	1750	0,00967	0,9952

Проводя плавную кривую через центры вертикальных частей ступенек, получают интегральную кривую ММР. Можно рассчитывать, а не вычерчивать положение центров ступенек, затем

строить интегральную кривую ММР. Средние ММ каждой фракции легко рассчитать с помощью уже известных уравнений

$$\overline{M}_m = \sum f_i M_i \quad \text{и} \quad \overline{M}_n = 1/(\sum f_i/M_i).$$

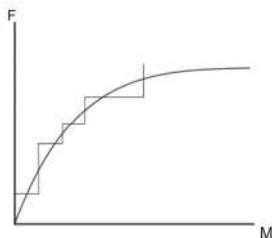


Рис. 10. Графическое дифференцирование интегральной кривой ММР

Ось ординат интегральной кривой обычно делят на десять равных интервалов, так называемые «теоретические» фракции, массовые доли которых  $f_1 = f_2 = f_3 = \dots = 0,1$ . Затем из графика находят соответствующие этим фракциям ММ. Эти значения ММ используют для вычисления  $\overline{M}_m$  и  $\overline{M}_n$  по уравнениям (см. выше), которые в данном случае принимают простой вид

$$\overline{M}_m = 0,1 \sum M_i \quad \text{и} \quad \overline{M}_n = 10 / \sum 1/M_i.$$

Таким образом, координаты функции 1 (рис. 11) находят графическим дифференцированием интегральной кривой 2, если нет под руками специальной компьютерной программы (см. рис. 10). Из выбранных для дифференцирования точек опускают перпендикуляры на ось абсцисс  $M$  и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с ординатой предыдущей точки. Отношение величины отрезка ординаты к величине отрезка абсциссы, образующих стороны каждого треугольника (с учетом размерности масштаба), дает значение  $\Delta F/\Delta M$  в соответствующей точке интегральной кривой (рис. 10, 11).

На рис. 12 в качестве иллюстрации изображены различные типы кривых ММР. Кривые 1, 3, 4 характеризуют образцы полимеров,

полученных методами цепной полимеризации, а кривая 2 – образец полимера, полученного по механизму ступенчатого полиприсоединения мономеров (поликонденсация, очень широкое ММР).

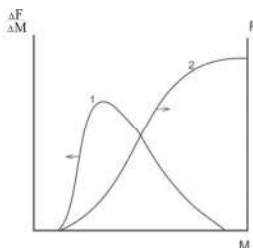


Рис. 11. Кривые дифференциального (1) и интегрального (2) молекулярно-массовых распределений одного и того же образца полимера



Рис. 12. Типичные кривые ММР: 1 – узкого; 2 – очень широкого; 3 – широкого; 4 – бимодального молекулярно-массового распределения

В настоящее время препаративное фракционирование проводят лишь в тех случаях, когда есть необходимость исследовать узкие фракции, например на предмет оценки микроструктуры методами спектроскопии, химическими или другими методами. Средние молекулярные массы  $\overline{M}_m$  и  $\overline{M}_n$  измеряют экспериментальными методами. Так,  $\overline{M}_n$  определяют методами осмометрии, эбуллиоскопии, криоскопии, гель-хроматографии\*, а также химическими методами по концевым группам. Величины  $\overline{M}_m$  определяют методами светорассеяния, седиментации, а также гель-хроматографии\*.

## 2. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

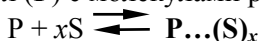
Растворы полимеров – однофазные гомогенные системы переменного состава, образованные двумя и более компонентами. Важнейшей характеристикой раствора являются его качественный и количественный составы. Поскольку макромолекулы нельзя перевести в газовую фазу, изучение поведения равновесных с точки зрения термодинамики систем с молекулярной дисперсностью компонентов (т.е. диспергированных макромолекул в среде низкомолекулярных жидкостей) имеет неоценимое значение для характеристики макромолекул как материальных частиц. Всю информацию об индивидуальных макромолекулах можно получить только при изучении растворов как в термодинамических системах нулевого (статическое состояние), так и первого порядков, например при течении (вискозиметрия, реология). По свойствам растворы полимеров существенно отличаются от растворов низкомолекулярных соединений из-за цепного строения огромных макромолекул. Отметим два главных отличия: растворению (полному молекулярному диспергированию) полимеров всегда предшествует набухание и растворы полимеров отличаются высокой вязкостью\*.

Растворение полимеров в низкомолекулярных жидкостях обычно включает *четыре стадии* этого процесса, причем физико-химические системы на трех первых стадиях являются двухфазными гетерогенными, а четвертая является гомогенной однофазной системой, представляющей собой истинный (или псевдоидеальный) раствор.

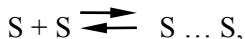
Мы будем рассматривать истинные или псевдоидеальные двухкомпонентные растворы полимеров с: 1) *молекулярной* дисперсностью макромолекул и растворы с долгоживущими; 2) надмолекулярными структурами, образование которых неизбежно из-за специфики полимерного состояния одного из компонентов раствора. Коллоидные растворы полимеров рассматриваются в курсе «Коллоидная химия».

## 2.1. Общие сведения

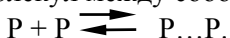
Самопроизвольное образование термодинамически устойчивого раствора полимера происходит тогда, когда интегральная энергия ММВ макромолекул (P) с молекулами растворителя (S):



превышает как энергию взаимодействия молекул растворителя друг с другом



так и сегментов макромолекул между собой



Размеры макромолекул с высокой ММ соизмеримы с размерами коллоидных частиц, поэтому истинные растворы полимеров проявляют некоторые свойства коллоидных растворов (медленная диффузия, эффект Тиндаля, тиксотропия и др.). Коллоидные полимерные системы – это гетерогенные системы с очень высокой степенью дисперсности, занимающие промежуточное положение между истинными растворами и взвесями.

Между макромолекулами и молекулами растворителя устанавливаются ММВ с участием разных по природе и энергии сил, объединенных общим понятием «сольватация»\* (термин введен в 1891 г. И.А. Каблуковым). Различают две группы межмолекулярных сил:

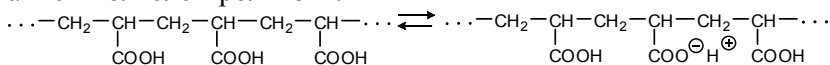
1) силы, обусловленные неспецифическим взаимодействием ориентационной, индукционной и дисперсионной природы (ван-дер-ваальсовы) с энергией 1–2 ккал/моль;

2) силы специфической природы, обусловленные псевдоковалентным взаимодействием, в результате которого образуются комплексы (ассоциаты) различной прочности – донорно-акцепторные (с переносом заряда, протона или без таковых) или с образованием водородной связи. Такого типа взаимодействия растворителя с веществом с энергией до 10 ккал/моль относятся к специфической сольватации\*.

Сольватация сопровождается созданием вокруг сегментов каждой макромолекулы оболочек («шубы») из более или менее «локально» и прочно связанных молекул растворителя. Различают понятия первичной и вторичной сольватационной оболочек, причем первичная настолько прочно связана с атомными ансамблями повторяющихся звеньев («прилипших» к ним), что они совместно могут совершать перемещение в растворе как в процессе простой диффузии, так и при течении под действием внешней силы. Вторичная сольватная оболочка построена за счет электростатических взаимодействий молекул растворителя с первично сольватированным ансамблем. Вторичная оболочка в движении первичной не участвует.

Сольватация сопровождается также изменением энергетического состояния внешних электронных слоев как макромолекулы, так и молекул растворителя, равно как и изменением энтальпии и энтропии всей системы. Чем больше теплота (энтальпия) взаимодействия макромолекул **Р** с молекулами растворителя **С**, тем больше при прочих равных условиях растворимость полимера в данном растворителе. Например, сольваты некоторых низкомолекулярных веществ (гидратов, алкоголятов, эфиратов, аммиакатов) отличаются высокой прочностью, они даже способны образовывать новую фазу. Их энтальпии сольватации приближаются к величинам энергий связей 100–400 кДж/моль (24–96 ккал/моль).

В определенных случаях ММВ между макромолекулами и растворителем способствуют гетеролитическому распаду функциональных групп повторяющихся звеньев на макроионы\* с образованием полиэлектролитов\*:



## 2.2. Набухание как первая стадия растворения полимеров. Скорость набухания

При смешении образца аморфного\* полимера с низкомолекулярной жидкостью начинается процесс диффузии молекул раство-

рителя ( $S$ ) в *меж*макромолекулярные пустоты аморфного тела. На рис. 13 схематически изображены области порядка и беспорядка в упаковке (расположении друг относительно друга) макромолекул. Области беспорядка состоят из пустот.

Скорость диффузии макромолекул во много раз меньше, поэтому маленькие молекулы растворителя достаточно быстро заполняют «свободное» пространство (пустоты) в полимерной аморфной фазе. Процесс сольватации звеньев макромолекул молекулами растворителя ( $P...S$ ) одновременно разрушает межмакромолекулярные связи  $P...P$ , сначала сегменты отделяются друг от друга, а затем и целые макромолекулярные цепи, в результате объем полимерного образца увеличивается, он набухает с выделением тепла (теплота набухания).

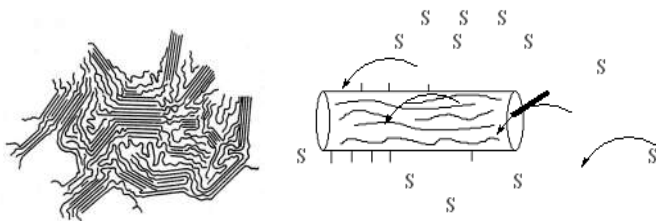


Рис. 13. Схематическое изображение чередующихся надмолекулярных структур и рыхлых областей в аморфном полимерном теле (слева). Справа показана диффузия молекул растворителя  $S$  в межмакромолекулярное пространство внутри тела

Таким образом, набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости  $S$  в высокомолекулярном веществе  $P$ , находящемся в твердом агрегатном состоянии, но в жидкой термодинамической фазе.

Феноменологическая картина набухания может быть дополнена некоторыми термодинамическими понятиями. Контакт молекул растворителя  $S$  с поверхностью аморфного полимерного тела приводит к их быстрой диффузии внутрь этого образца. *В результате резко возрастает число конформационных популяций макромолекул*



кул и изменяется расположение последних в окружающем пространстве. Энтродия системы увеличивается, причем общее изменение энтропии растворения  $\Delta S_{\text{раст}}$  значительно выше, чем в низкомолекулярных системах. Как уже отмечалось, набухший образец полимерного тела фактически представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости **S** в полимере. Если процесс растворения самопроизвольно прекращается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании, а состояние набухания характеризуют степенью набухания\*  $q$ , которую экспериментально определяют как количество поглощенного образцом полимера растворителя, отнесенное к массе или объему исходного образца:

$$q = (m - m_0)/m_0 \quad \text{или} \quad q = (V - V_0)/V_0,$$

где  $m_0$ ,  $V_0$  – масса и объем исходного;  $m$ ,  $V$  – масса и объем набухшего образца полимера.

Полимеры пространственно-сетчатого строения не растворяются вообще, а только набухают. Типичные временные зависимости степени набухания  $q$  для ограниченно и неограниченно набухающих полимеров различаются (рис. 14).

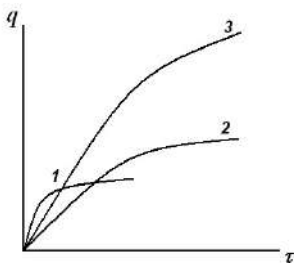


Рис. 14. Кинетика набухания: быстро набухающий (1), медленно набухающий (2) образцы с ограниченным набуханием; (3) – неограниченно набухающий полимер

Равновесная (максимальная) степень набухания зависит от природы как полимера, так и растворителя (т.е. сродства между ними), равно как и от частоты межмакромолекулярной сетки полимерного образца. Следует помнить, что в случае и линейных полимеров

процесс растворения может остановиться на стадии ограниченного набухания (1) и (2) на рис. 14, если состав системы и температура на фазовой диаграмме соответствуют точке, лежащей в области расслаивания (см. рис. 15).

Скорость набухания ( $dq/dt$ ) определяется взаимной диффузией компонентов системы, причем скорость набухания полимерных образцов, находящихся в *высокоэластическом* состоянии, удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$dq/dt = k(q_{\infty} - q),$$

где  $k$  – постоянная набухания;  $q_{\infty}$  – максимальная;  $q$  – текущая степень набухания. Постоянная набухания  $k$  легко определяется по тангенсу угла наклона прямой, полученной после интегрирования этого уравнения.

### 2.3. Фазовые диаграммы двух жидкостей

Процесс растворения аморфных полимеров напоминает смешение низкомолекулярных растворимых и ограниченно растворимых жидкостей. Такое совпадение не является неожиданным, поскольку аморфные полимеры находятся в жидкой термодинамической фазе, несмотря на то что они находятся в твердом агрегатном состоянии. Аморфное полимерное тело как из стеклообразного, так и из высокоэластического состояний можно перевести в раствор, смешивая его с растворителем. Критерием термодинамической устойчивости системы служит, в том числе, подчинение системы *правилу фаз Гиббса*. Для конденсированных систем, в которых парциальное давление одного из компонентов равно нулю, оно имеет вид

$$\Phi + C = K + 1,$$

где  $\Phi$  – число фаз;  $K$  – число компонентов;  $C$  – число степеней свободы, т.е. число переменных, полностью определяющих состояние системы, которые произвольно можно изменять без изменения числа фаз. Графическим отражением подчинения системы

правилу фаз является диаграмма состояния (фазовая диаграмма), которая для двухкомпонентной системы является кривой растворимости в координатах *температура – состав системы*, причем в любой точке диаграммы свойства системы не зависят от пути достижения равновесия, которое достигается посредством разбавления или концентрирования, нагревания или охлаждения.

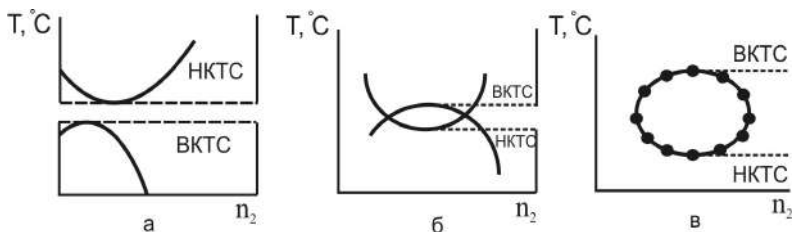


Рис. 15. Диаграммы состояния различных систем полимер – растворитель:  
 а – наличие области полного смешения; б – отсутствие области полного смешения; в – система полиэтиленоксид – вода

На рис. 15 приведены типичные фазовые диаграммы растворов полимеров в координатах *температура – состав* (в об. или масс. долях). Кривая, называемая бинодалью\* (граничная кривая равновесия фаз), разделяет каждое поле диаграммы на две области, причем область вне бинодали отвечает однофазной системе, а внутри – двухфазной. При определенных температурах, называемых критическими ( $T_{\text{крит}}$ ), левая и правая ветви бинодали сходятся: в этих точках составы сосуществовавших фаз становятся идентичными, другими словами, двухфазная система становится при  $T_{\text{крит}}$  однофазной, т.е. выше этой температуры ни при какой концентрации полимера расслоения в системе не наблюдается (рис. 15, а, б). Максимум бинодали отвечает верхней критической температуре растворения (ВКТР\*, или ВКТС\*), а минимум – нижней (НКТР\*, или НКТС\*), равно как и критической концентрации.

Большинство полимеров неограниченно растворяется в низкомолекулярных жидкостях лишь в определенном интервале температур (полное смешение компонентов). Вне этой области взаимная

растворимость компонентов ограничена, раствор расслаивается на две сосуществующие в равновесии жидкие фазы, каждая из которых представляет собой насыщенный раствор одного компонента в другом. Следующая форма бинодали – овал (см. рис. 15, в, замкнутая кривая), внутри которого координаты точек определяют температуры и составы разделения системы на две фазы. В подавляющем большинстве случаев наблюдается лишь верхняя или нижняя части овала либо незамкнутые та и другая, направленные друг к другу своими ВКТС и НКТС. Дело в том, что низкотемпературная ветвь овала не реализуется из-за кристаллизации или стеклования раствора, а высокотемпературная – из-за приближения к температуре кипения низкомолекулярной жидкости. Поэтому реальные растворы часто описываются в первом случае бинодалью, имеющей форму незамкнутой кривой с максимумом, а во втором – с минимумом. Если наложены оба ограничения, то реализуется только средняя часть овала и бинодаль представляет собой картину из двух независимых кривых без экстремумов, между которыми находится область расслоения раствора на две фазы. Фазовое разделение в растворах полимеров начинается образованием набухшего осадка (гелеобразование\*), в котором может быть больше растворителя, чем полимера. Фазовые диаграммы полимеров асимметричны, а критическим точкам соответствуют относительно низкие концентрации.

## 2.4. Термодинамика растворения

Состоящий из линейных макромолекул образец полимера при выбранных условиях набухания (температура, концентрация) может из набухшего состояния (гель) перейти в раствор (неограниченное набухание или полное растворение). Другими словами, сольватированные макромолекулы диффундируют в объем растворителя с образованием гомогенного термодинамически устойчивого раствора. В силу условия самопроизвольного растворения

$$\Delta G_{\text{раст}} < 0$$

следует, что оно теоретически может протекать с отклонениями от нуля в ту и другую сторону как энтальпии, так и энтропии, а именно:

$$\Delta H_{\text{раст}} < 0 \text{ или } \Delta H_{\text{раст}} > 0;$$

$$\Delta S_{\text{раст}} < 0 \text{ или } \Delta S_{\text{раст}} > 0.$$

Строго говоря, раствор называется идеальным при условии  $\Delta G_{\text{раст}} = 0$ ;  $\Delta H_{\text{раст}} = 0$  и  $\Delta S_{\text{раст}} = 0$ . Это условие для растворов полимеров никогда не соблюдается. Тем не менее поведение реального раствора описывается уравнением для идеальных систем, если условие  $\Delta G_{\text{раст}} = 0$  выполняется за счет взаимной компенсации энтальпийного и энтропийного слагаемых свободной энергии, т.е.  $\Delta H_{\text{раст}} = \Theta \cdot \Delta S_{\text{раст}}$ .

Таким образом, для растворов полимеров, равно как и для других растворов, существует некоторая температура (она называется тэта-температура\* и обозначается греческой « $\Theta$ »):

$$\Theta = \Delta H_{\text{раст}} / \Delta S_{\text{раст}},$$

при которой система ведет себя как идеальная, а положительная энтальпия растворения компенсируется возрастанием энтропии.

Самопроизвольное образование растворов полимеров сопровождается уменьшением свободной энергии

$$\Delta G_{\text{раст}} = (G_{\text{р-ра}} - \Sigma G_{\text{комп}}) < 0,$$

где  $\Delta G_{\text{раст}}$  – изменение энергии Гиббса системы при растворении;  $G_{\text{р-ра}}$  – энергия Гиббса раствора;  $\Sigma G_{\text{комп}}$  – сумма энергий Гиббса компонентов до их смешения. Энергия Гиббса связана с изменением энтальпии и энтропии растворения уравнением

$$\Delta G_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{раст}} - T \Delta S_{\text{раст}},$$

где  $\Delta H_{\text{раст}} = H_{\text{р-ра}} - \Sigma H_{\text{комп}}$  и  $\Delta S_{\text{раст}} = S_{\text{р-ра}} - \Sigma S_{\text{комп}}$  – изменения соответственно энтальпии и энтропии системы при растворении. Изменение энтальпии можно рассчитать, суммируя энергии всех разрывающихся межмолекулярных связей и вычитая из этой суммы энергии всех образующихся. Увеличение энтропии связано с неизбежным разупорядочиванием компонентов системы при их смешении и образованием в итоге гомогенной системы. Чем менее упорядочена система, тем больше ее энтропия. В силу условия са-

мопроизвольного растворения  $\Delta G_{\text{раст}} < 0$  следует, что оно теоретически может протекать в четырех случаях.

**Случай 1.**  $\Delta H_{\text{раст}} < 0$  и  $\Delta S_{\text{раст}} > 0$ . Процесс растворения протекает экзотермически и сопровождается *увеличением энтропии*. Очевидно, что энергия взаимодействия между молекулами растворителя и полимера больше, чем между «своими» молекулами (в расчете на осново-моль\* полимера и моль растворителя).

**Случай 2.**  $\Delta H_{\text{раст}} < 0$  и  $\Delta S_{\text{раст}} < 0$ , причем  $|\Delta H_{\text{раст}}| > |T \cdot \Delta S_{\text{раст}}|$ . Растворение происходит с выделением тепла и сопровождается *уменьшением энтропии*. Этот случай включает растворение полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет образования прочных сольватных оболочек вокруг звеньев макромолекул. При нагревании такие системы расслаиваются, т.е. эти системы имеют НКТС (см. рис. 15).

**Случай 3.**  $\Delta H_{\text{раст}} > 0$  и  $\Delta S_{\text{раст}} > 0$ , причем  $|\Delta H_{\text{раст}}| < T \cdot \Delta S_{\text{раст}}$ . Эндотермическое растворение сопровождается *ростом энтропии*, что характерно для неполярных растворителей. Расслаивание таких растворов происходит при охлаждении, т.е. это системы с ВКТС (см. рис. 15).

**Случай 4.**  $\Delta H_{\text{раст}} = 0$  и  $\Delta S_{\text{раст}} > 0$ . Случай, описывающий такие системы, в которых как энергия ММВ, так и средняя плотность упаковки структурных единиц системы (макромолекул и молекул растворителя) в процессе диспергирования в низкомолекулярной жидкости не изменяются по сравнению с исходными компонентами до их смешения. *Энтропия возрастает в результате появления новых степеней свободы*. Примерами таких систем являются поливинилацетат в этилацетате, полиизобутилен в изооктане (обратите внимание на природу попарных компонентов) и др.

## **2.5. Реология полимеров. Кривые течения растворов и расплавов полимеров. Механизм течения полимеров**

Реология изучает деформационные свойства полимерных материалов и рассматривает все типы полимерных систем – от стекло-

образных полимеров до разбавленных растворов\*, хотя в узком смысле термин «реология» относится только к текучим системам (от греч. ρεο – течь). Основной задачей этой науки является определение зависимостей между *напряжениями, деформациями и их изменениями* во времени (релаксационные процессы).

По своему деформационному поведению двумя крайними типами реологических сред являются:

- 1) идеально-упругое полимерное тело;
- 2) ньютоновский раствор полимера.

При деформации первого не происходит рассеивания (диссипации) энергии, а второй не может запастись энергией деформирования. Реологическими уравнениями состояния двух названных полимерных тел являются соответственно закон Гука и закон Ньютона

$$\sigma = E\varepsilon \text{ и } \tau = \eta\dot{\gamma},$$

где  $\sigma$  – растягивающее одноосное напряжение;  $\varepsilon$  – относительная деформация;  $E$  – модуль упругости (модуль Юнга);  $\tau$  – касательное напряжение;  $\dot{\gamma}$  – скорость деформации;  $\eta$  – вязкость. Все полимерные материалы в той или иной мере обладают как упругими, так и вязкими свойствами, наличие которых у этих материалов позволяет отнести их к вязкоупругим телам, т.е. к упругим телам, при деформации которых возможны диссипативные эффекты. При движении сплошной деформируемой среды (вязкого раствора полимера) часть энергии упорядоченного процесса течения переходит в энергию неупорядоченного, например в тепловую. Этот переход и есть диссипация энергии, которая в таких телах является результатом действия сил трения. Другими словами, в процессе диссипации кинетическая энергия структурных единиц раствора полимера переходит во внутреннюю энергию среды (в теплоту), которая в свою очередь может привести к изменению ее вязкости и плотности. Диссипация механической энергии в вязкой жидкости является необратимым процессом и происходит до тех пор, пока жидкое тело не пришло в состояние покоя, а его структурные элементы не достигли термодинамического равновесия.

С другой стороны полимерные материалы можно отнести к упруговязким, т.е. к вязким средам, способным к проявлению эффек-

тов, обусловленных их упругостью. Реология полимеров в значительной степени основывается на представлениях линейной теории вязкоупругости, описывающей деформационное поведение полимерных материалов обоих типов.

Сравнительный анализ закономерностей деформации аморфного полимерного тела в каждом из трех физических состояний и концентрированных растворов\* полимеров.

Стеклообразное физическое состояние. Кристаллическое полимерное тело (твердое агрегатное состояние)	Высокоэластическое физическое состояние. Аморфное полимерное тело (твердое агрегатное состояние)	Вязкотекучее физическое состояние. Концентрированные растворы полимеров (жидкое агрегатное состояние)
$\varepsilon = 1/E \cdot \sigma$ Пропорциональность между $\sigma$ и $\varepsilon$ имеет место $\sigma = E \cdot \varepsilon$ <i>Зависимость <math>\varepsilon</math> от <math>T</math> слабая.</i>  Модуль Юнга $E$ , МПа: Резина 7 ПЭ 200 Полистирол 3000 Лавсан волокно 10 000	$d\varepsilon = 1/E' d\sigma$ Пропорциональность между $\sigma$ и $\varepsilon$ отсутствует. Природа $\varepsilon$ – энтропийная. Условно-мгновенный модуль $E$ – это $\text{tg} \alpha$ касательной к кривой « $\sigma - \varepsilon$ »; $3 \cdot 10^9$ н/м <sup>2</sup> Большие и const величины $\varepsilon$ при $\sigma = \text{const}$ <i>Зависимость <math>\varepsilon</math> от <math>T</math> слабая.</i>	$d\varepsilon/dt = 1/\eta \cdot \sigma$ Скорость сдвига ↔ Напряжение сдвига $\sigma = \eta \cdot (d\varepsilon/dt)^n$ При $n=1$ имеем уравнение Ньютона $\ln \sigma = \ln \eta + n \ln (d\varepsilon/dt)$

Деформация идеального упругого тела описывается законом Гука:  $\varepsilon$  пропорциональна  $\sigma$ , а коэффициент пропорциональности – величина, обратная модулю упругости (МПа). Деформация идеально вязкого тела описывается законом Ньютона:  $d\varepsilon/dt$  пропорциональна  $\sigma$ , а коэффициент пропорциональности – величина, обратная вязкости. Большинство тел не являются идеально упругими или идеально вязкими, поэтому формулировка закона, описывающего деформацию реальных тел, является важнейшей научной проблемой.

Реологическое поведение полимеров и полимерных систем зависит от температуры, природы полимера, оно определяется мо-



лекулярной массой, ММР, а также напряжением сдвига и скоростью сдвига, при которых проводят эксперимент или осуществляют технологическое течение полимерной системы (концентрированный раствор или расплав). Установив зависимости вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $d\varepsilon/dt$  ( $c^{-1}$ ) и от напряжения сдвига  $\sigma$  ( $H/m^2$ ) либо зависимости  $d\varepsilon/dt$  от  $\sigma$  получаем *кривые течения*. Самым простым случаем является пропорциональная зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига. Функцию  $d\varepsilon/dt$  обозначают  $\dot{\gamma}$  ( $c^{-1}$ ), а  $\sigma = \tau$  ( $H/m^2$ ):

$$\tau = \eta_0 \cdot \dot{\gamma},$$

где  $\eta_0$  – вязкость  $H \cdot c/cm^2$  ( $Pa \cdot c$ ). Зависимость 1 на рис. 16 является простейшей зависимостью течения идеально вязкого тела (уравнение Ньютона). Для полимерных систем наиболее типичной является прямая 2, которая получена после логарифмирования степенной зависимости

$$\tau = \eta_0 \cdot \dot{\gamma}^n,$$

в которую скорость сдвига входит в степени  $n$ . Это выражение получило название *степенного закона течения*. Для сравнительного анализа кривых течения прологарифмируем уравнение Ньютона и это уравнение:

$$\begin{aligned} \ln \tau &= \ln \eta_0 + \ln \dot{\gamma}, \\ \ln \tau &= \ln \eta + n \ln \dot{\gamma}. \end{aligned}$$

Как видно, оба уравнения в логарифмической форме являются уравнениями прямой с той разницей, что тангенс наклона ньютоновской зависимости равен единице, а тангенс наклона степенной зависимости равен  $n$  (рис. 16). Показатель степени  $n$  называется *индексом течения*. Его считают постоянным при изменении скорости или напряжения сдвига на два-три порядка.

Механизм течения полимеров по представлениям Я.И. Френкеля и Г. Эйринга – это перемещения или перескоки молекул в свободное соседнее пространство. Тепловая энергия флуктуирует по всему объему, и обогащенные энергией молекулы, колеблясь около положения равновесия, перескакивают в свободное пространство – пустоту или «дырку». Для образования пустоты нужно извне

приложить определенную силу, чтобы совершить работу разрушения взаимосвязанности частиц и удалить их друг от друга на некоторое расстояние. Такая картина наблюдается в любой жидкой системе. Если последнюю поместить в поле механической силы, т.е. приложить  $\tau$  (Н/м<sup>2</sup>) (рис. 17), то вероятность перескоков увеличивается в связи с генерацией механических импульсов, направленных по вектору приложенного напряжения, который сообщает-ся сегментам при движении их в потоке.

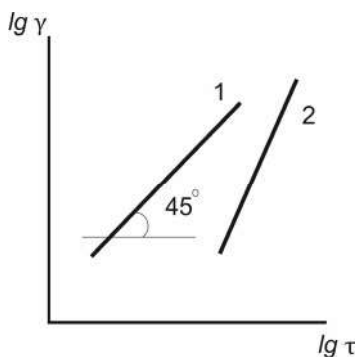


Рис. 16. Кривые течения в логарифмических координатах для ньютоновской (1) и псевдопластичной (2) жидкостей

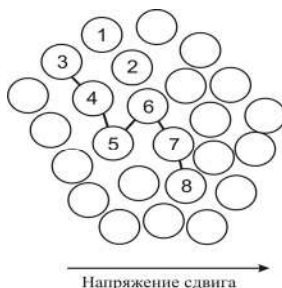


Рис. 17. Схема, поясняющая механизм течения жидкостей под действием напряжения сдвига  $\tau$

Под действием флуктуаций тепловой энергии молекула 1 колеблется некоторое время около своего положения равновесия.

В какой-то момент времени она перескакивает в положение 2, поскольку она получила долю энергии, достаточную для преодоления взаимодействия с соседними молекулами. Очевидно, что для этого перескока необходимо наличие рядом «дырки». Место 1 становится вакантным, и таким образом молекулы перемещаются по вектору приложенного напряжения  $\tau$ . Так молекулы (или другие структурные единицы системы) перемещаются в направлении приложенного напряжения, а «дырки» – в противоположном направлении.

Структурными единицами расплава полимера являются как макромолекулы, так и сегменты. Особенность полимерных систем, как расплавов, так и концентрированных растворов, заключается в том, что длинные гибкие цепные молекулы не могут мгновенно откликаться на полученные импульсы и сразу же перемещаться как единое целое. Как упругая высокоэластическая деформация, так и деформация вязкого течения (пластическая) осуществляются путем последовательного перемещения сегментов (!) макромолекул. Только после перемещений большого количества сегментов по направлению  $\tau$  происходит смещение всей макромолекулы. Перемещение макромолекулы в одном направлении наглядно можно представить себе подобно движению гусеницы.

Сегмент макромолекулы тем легче перейдет в соседнее положение, чем большей тепловой энергией он обладает (чем выше температура) и чем слабее ММВ. Перескоки проходят легче, если меньше потенциальный барьер вращения в конформерах, из которых состоят повторяющиеся звенья. Сегменты перестают перемещаться, когда суммарный объем всех «дырок» становится меньше 2,5% от общего объема полимерного тела. Это соответствует переходу в твердое агрегатное состояние – высокоэластическое или стеклообразное. Вязкость такой системы становится около  $10^{13}$  Пз.

Очевидно, что вероятность перескока сегментов растет с ростом температуры. Величина  $\eta_0$  связана с температурой экспоненциальной зависимостью по уравнению Аррениуса – Френкеля – Эйринга

$$\eta_0 = A \exp(U/RT),$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $U$  – свободная энергия активации вязкого течения, величину которой легко найти известным способом в координатах  $\ln \eta_0 - 1/T$ . Энергия, необходимая для разрыва межмолекулярных связей и создания свободного пространства определенного объема, определяется как энергия активации вязкого течения. Энергия активация вязкого течения, с одной стороны, определяет ту энергию, которую перемещающийся сегмент должен получить для отрыва от соседних, а с другой – она соизмерима с той энергией, которая потребовалась бы для испарения воображаемого фрагмента вещества той же химической природы и имеющей молекулярную массу сегмента. Ниже приведено несколько примеров величин  $U$  (кДж/моль):

Полиэтилен	46–53.
Полистирол	92–96.
Поливинилхлорид	146.
Ацетат целлюлозы	292.

Энергия химической связи C–C составляет 250–330 кДж/моль. Это значит, что переработка расплава полиэтилена (или полипропилена) будет протекать при отсутствии заметной термодеструкции. А вот переработка расплава ацетата целлюлозы невозможна без термодеструкции. При любом значении  $U$  температура сильно влияет на вязкость расплава: так, вязкость полиэтилена снижается почти на порядок при повышении температуры на  $\sim 70^\circ\text{C}$ , поэтому переработку полимеров из расплава стараются вести при повышенных температурах, добавляя эффективные термостабилизаторы. Знание закономерностей вязкотекучего состояния очень важно для эффективного управления промышленными процессами переработки полимеров из расплавов, в частности формования изделий из пластмасс, резиновых смесей и концентрированных растворов. Экструзия, литье под давлением, прессование и другие технологические методы переработки основаны на использовании соответствующих закономерностей, которые лежат в основе процесса необратимых деформаций истинного течения.

## 2.6. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах

Гидродинамика изучает движение жидкостей и движение тел, обтекаемых жидкостью. В аппаратном исполнении самым простым методом изучения движения жидкостей является метод капиллярной вискозиметрии (рис. 18, *а*).

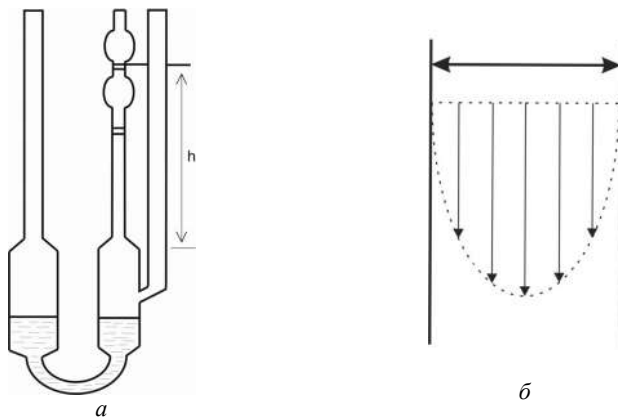


Рис. 18. *а* – вискозиметр Уббелоде с висающим уровнем;  
*б* – поток жидкости в капилляре вискозиметра

### 2.6.1. Вязкость

Вязкость (внутреннее трение) как свойство тел оказывать сопротивление перемещению (течению) одного слоя тела относительно другого под действием внешних сил, например в гравитационном поле вискозиметра, является важнейшей физико-химической характеристикой структуры системы. В некоторых случаях используют понятие текучести ( $1/\eta$ ) – величины обратной вязкости.

Вязкость напрямую связана как с тепловым движением ( $3/2 \cdot kT$ ), так и размером и формой макромолекул, которые описываются степенью набухания  $\alpha$ :

$\alpha = \langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2} / \langle \bar{h}_{\theta}^2 \rangle^{1/2}$  или  $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}_{\theta}^2)^{1/2}$ ,  
 где  $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$  и  $\langle \bar{h}_{\theta}^2 \rangle^{1/2}$  – среднеквадратичные расстояния между концами, а  $\bar{R}^2$  и  $\bar{R}_{\theta}^2$  – средние квадраты радиуса инерции реального (возмущенного\*) и невозмущенного клубков\* одних и тех же макромолекул. Вязкость сильно зависит от природы и сил ММВ как макромолекул (**P...P**) между собой, так и с молекулами растворителя **P...S** ( $\Sigma E_{\text{ММВ}}$ ).

Вязкость по Ньютону определяется как коэффициент пропорциональности  $\eta$  в уравнении, связывающем механическое напряжение  $\sigma = F/S$  (сила к единице площади сдвига) с градиентом скорости  $dv/dx$  (см. рис. 18, б):

$$\sigma = \eta (dv/dx)$$

или при малых значениях скорости  $v$ :

$$\sigma = \eta (d\varepsilon/d\tau),$$

где  $\varepsilon$  – величина деформации, например относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ );  $\tau$  – время воздействия; напряжение сдвига  $\sigma = F/S$ . При интегрировании уравнения Ньютона получено уравнение Пуазейля, в которой заложен физический смысл вязкости (Па·с):

$$\eta = (\pi r^4 \Delta p) / 8 l Q,$$

где  $\Delta p$  – разность давлений на концах капилляра (трубки);  $r$  – радиус трубки;  $l$  – ее длина;  $Q$  – объем жидкости, протекающей за единицу времени.

Коэффициент пропорциональности  $\eta$  называют просто вязкостью, которую рассматривают в качестве *меры энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения*. Даже в разбавленном растворе макромолекула, находясь в ламинарном потоке, разными своими частями оказывается в нескольких слоях, движущихся с разными скоростями (см. рис. 18). В результате этого молекулярный клубок испытывает действие сил, которые заставляют его вращаться в потоке, что и приводит к дополнительным затратам энергии. Очевидно, что все жидкости должны быть вязкими, по-

скольку условием образования жидкой фазы является *преобладание* сил притяжения над силами отталкивания. Можно сказать, что реальные газы тоже являются вязкими, но их вязкость не сопоставима с вязкостью жидкостей. Вязкость твердых тел, в свою очередь, так же не сопоставима с вязкостью жидкостей, и отклик на воздействие механической силы на тело, находящееся в твердом агрегатном состоянии, регулируется другим законом – законом Гука:

$$\varepsilon = 1/E \sigma \text{ или } \sigma = E \cdot \varepsilon.$$

Таким образом, скорость деформации (и скорость сдвига  $d\varepsilon/dt$ ) для жидких тел и величина деформации (относительное удлинение  $\varepsilon = \Delta l/l_0$ ) для твердых тел зависят от величины механического напряжения (напряжения сдвига  $\sigma = F/S$ ), с одной стороны, и работы сил межмолекулярного притяжения и отталкивания, которые совершают работу в исследуемом теле, – с другой. Величина этой работы, как дальнедействующих, так и близкодействующих сил, входит в коэффициенты пропорциональности  $\eta$  (вязкость) и  $E$  (модуль Юнга). Механизм трения структурных единиц (молекул растворителя, макромолекул и их сегментов) при течении нетрудно представить из феноменологического описания картины жидкой системы (фазы). В покое структурные единицы жидкой системы находятся в состоянии равновесия, совершая микро- и макроброуновские движения. Для принудительного приведения их в движение друг относительно друга необходимо приложить внешнюю силу  $F$ , например гравитационную, всего лишь открыв зажим на среднем колене вискозиметра (рис. 18, а).

В момент запуска вискозиметра на структурные единицы (на группы атомов, сегменты и макромолекулы целиком) начинают действовать импульсы сил гравитации. Структурные единицы под действием этих импульсов удаляются от положения равновесия, преодолевая силу, которая старается вернуть их в это положение. Эта сила исчезает, когда они удалятся на достаточное расстояние от первоначального положения равновесия, но возникает новая сила и т.д.

Коэффициент вязкости  $\eta$ , определенный как константа пропорциональности в уравнении, не должен зависеть от скорости потока

( $dv/dx$ ) жидкости, которая является ньютоновской. Но не все жидкости подчиняются этому закону. В некоторых системах само явление течения сопровождается такой ориентацией структурных элементов, что величина первоначальной тормозящей силы (трения) между соседними звеньями изменяется. Эффект ориентации сильнее проявляется в системах, содержащих асимметричные или легко деформируемые под действием межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил структурные единицы системы. Чем больше градиент скорости, тем этот эффект больше проявится. Такие жидкости относят к неньютоновским, и их течение подчиняется закону  $\sigma = \eta(d\varepsilon/d\tau)^n$ .

Тип жидкости легко проверить экспериментально. Для этого можно измерить  $\eta$  при нескольких различных  $dv/dx$ . Если  $\eta$  увеличивается с уменьшением градиента скорости, то это – неньютоновская жидкость (ориентация при большом градиенте скорости способствует уменьшению сопротивления потока). При достаточно низком значении  $dv/dx$  все растворы полимеров – ньютоновские жидкости, поскольку тепловое внутримолекулярное движение сегментов макромолекул обеспечивает хаотическую ориентацию структурных единиц жидкой фазы и сдвигающие моменты сил становятся малыми. С другой стороны, даже если жидкость ведет себя как неньютоновская, можно определить величину максимальной ньютоновской вязкости экстраполяцией к нулевому значению градиента скорости  $\ln \sigma = \ln \eta + n \ln(d\varepsilon/d\tau)$ .

Как уже подчеркивалось, вязкость – *наиболее структурно чувствительное* свойство любой жидкой физико-химической системы. Количественной характеристикой вязкости являются два понятия *абсолютной* вязкости: динамическая ( $\eta$ , Н·с·м<sup>-2</sup>) и кинематическая ( $\nu$ , м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>). Но в теории и практике растворов полимеров наибольшее распространение получило понятие *относительной* вязкости, которой мы и будем пользоваться в виде трех ее производных, а именно: удельной\*, приведенной\* и характеристической\* (см. ниже).

Вязкость разбавленных растворов полимеров, как уже отмечалось, измеряется методом капиллярной вискозиметрии (см.



рис. 18). Пусть  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости раствора полимера с концентрацией  $c$  и чистого растворителя соответственно. Тогда величина  $\eta/\eta_0$  называется относительной вязкостью, отношение  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$  – удельной вязкостью ( $\eta_{уд}$ ), а  $\eta_{уд}/c$  – приведенной вязкостью ( $\eta_{пр}$ ). Самым важным параметром является характеристическая вязкость (или предельное число вязкости)  $[\eta] = \lim \eta_{уд}/c$  при  $c \rightarrow 0$ . Удельная и относительная вязкости – величины безразмерные, а  $\eta_{пр}$  и  $[\eta]$  имеют размерность  $дл/г$ ,  $мл/г$  или  $м^3/кг$  (в системе СИ).

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  является, по сути, параметром, показывающим прирост вязкости растворителя при введении в него высокомолекулярного соединения, что связано с ростом сопротивления течению из-за сильно возросшего числа *многочастичных* ММВ в системе, в которой появились макромолекулы. Другими словами, по физическому смыслу величина  $[\eta]$  является мерой дополнительных потерь энергии при течении раствора полимера в капилляре, которые связаны с вращением и упруговязкими деформациями макромолекул в потоке. Поэтому  $[\eta]$  является энергетической величиной, связанной с работой соответствующих сил, как уже отмечалось.

Произведение  $[\eta] \cdot c$  – безразмерный критерий, по которому растворы условно делят на разбавленные, когда  $[\eta] \cdot c < 1$ , и концентрированные, когда  $[\eta] \cdot c > 1$ . Иногда говорят об умеренно концентрированных растворах, к которым относят такие растворы, в которых содержание полимера достаточно для установления одинаковой концентрации звеньев во всем объеме. Отчетливой границы, как таковой, между разбавленными и концентрированными растворами нет, и она зависит от степени полимеризации, химической природы как полимера, так и растворителя. На практике умеренно концентрированные растворы содержат единицы процентов.

Реальные макромолекулы, находящиеся в растворах обычно в виде клубков, имеют большие размеры как по причине наличия собственного конечного объема, включая так называемый эффект исключенного объема\*, так и в результате осмотического «набухания», которое имеет место из-за ММВ сегментов с молекулами

растворителя  $S$  (образование сольватных оболочек). Размеры полимерных клубков описываются среднеквадратичным расстоянием между концами цепи  $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$  или среднеквадратичным радиусом инерции  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , т.е. средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев. Размеры макромолекул при тэта-температуре\* называются невозмущенными, а такой раствор можно считать квазиидеальным, причем коэффициент набухания  $\alpha = 1$ . Увеличение размеров макромолекулярных клубков, характеризуемое коэффициентом набухания  $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}_\theta^2)^{1/2}$  или  $\alpha = \langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2} / \langle \bar{h}_\theta^2 \rangle^{1/2}$ , происходит в хороших растворителях ( $\alpha > 1$ ). Смысл параметра  $\alpha$  можно истолковать, если использовать понятие координационной сферы, т.е. усредненного по времени и объему в трехмерных координатах объема, который занимает макромолекула, постоянно пребывающая в состоянии внутримолекулярного (микроброунова), поступательного (макроброунова) и вращательного тепловых движений (рис. 19).

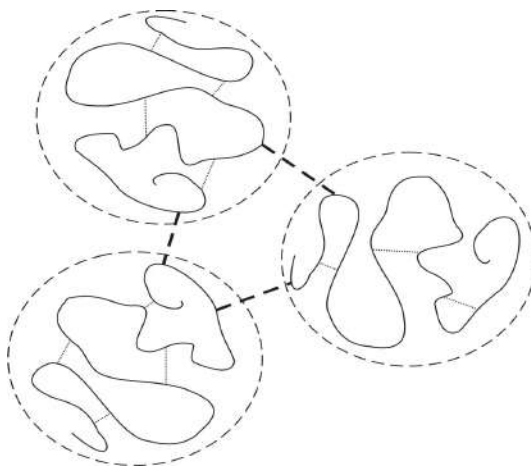


Рис. 19. Схематическое изображение трех макромолекул, координационные сферы которых соприкасаются. Пунктир между сферами символизируют межмакромолекулярные взаимодействия, распрямляющие макромолекулы.

Светлые прямые линии внутри сфер символизируют внутримолекулярные взаимодействия, сворачивающие макромолекулы

Координационная сфера (на рис. 19–20 помечена пунктиром) – это занятый постоянно «дышащей» макромолекулой *усредненный* сферический объем, который удалось бы зафиксировать в воображаемом опыте в течение некоторого времени при фиксированном положении записывающего устройства относительно макромолекулы. В  $\theta$ -условиях концентрация макромолекулярных звеньев в координационной сфере не превышает 3%, а в хорошем растворителе она может быть на порядок меньше ( $\sim 0,3\%$ ).

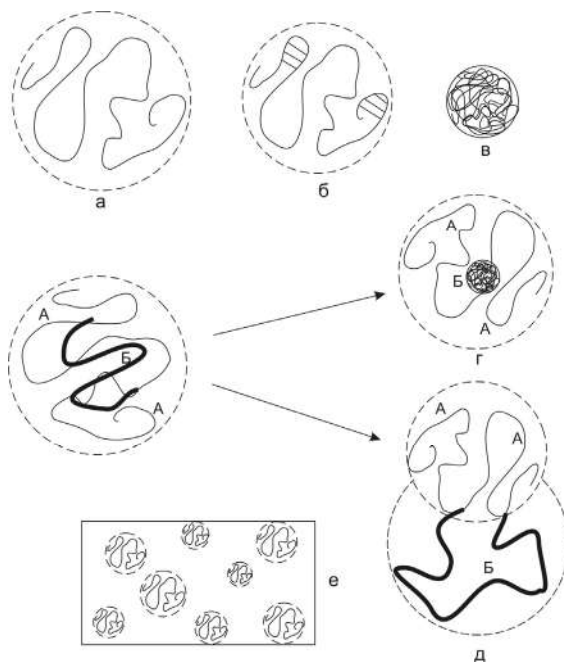


Рис. 20. Типы макромолекулярных структур (пунктиром обозначены границы координационной сферы): *а* – обычный статистический клубок; *б* – клубок, частично сшитый водородными связями (линии внутри); *в* – глобула; *г* – молекулярная мицелла, образовавшаяся из блоксополимера типа АВА; *д* – сегрегированная структура, образованная тем же блоксополимером; *е* – структура разбавленного раствора, в котором координационные сферы макромолекул не перекрываются. Концентрация собственно полимера внутри координационных сфер мала, но все же больше средней концентрации раствора

Вернемся к физическому смыслу коэффициента набухания  $\alpha$ . Его можно понять, если трактовать координационную сферу как осмотическую микросистему, в которой роль мембраны играют связи между звеньями (см. рис. 19, 20). В тех системах, где взаимодействие образующих макромолекулу атомных групп с молекулами растворителя сильнее, чем их взаимодействие друг с другом, осмотические силы расширяют координационную сферу. Если имеет место тенденция к агрегации звеньев макромолекулы, клубок и соответствующая ему сфера сжимаются. Таким образом, размеры реального клубка определяются сложной суперпозицией близко- и дальнедействующих сил, причем в  $\Theta$ -точке последние можно не учитывать. Дальнедействующие силы (например, кулоновские силы отталкивания) особенно ярко проявляют себя в полиэлектролитах, что приводит к резким отклонениям от нормального распределения звеньев в координационной сфере.

В линейных цепных макромолекулах внутримолекулярное тепловое движение реализуется вследствие поворотных колебаний атомов (групп атомов повторяющихся звеньев) по поверхности конуса друг относительно друга (см. рис. 3). Умозрительно растянем скрученную макромолекулу за ее концы с образованием зигзага и отпустим. В результате внутрицепных конформационных превращений она вновь приобретет конформацию (форму) клубка. Эту равновесную форму макромолекула может приобрести многими путями, но наиболее вероятный размер клубка соответствует максимуму энтропии. *Таким образом, сила, возвращающая растянутую макромолекулярную цепь в конформацию клубка, имеет энтропийную природу.* Напомним, что в твердом аморфном полимерном теле, образованном из макромолекул, такие же силы проявляют себя при реализации высокоэластического состояния.

## 2.6.2. Характеристическая вязкость

Характеристическую вязкость используют для определения ММ по формуле Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = K M_{\eta}^a,$$

где  $K$  и  $a$  – эмпирические постоянные, определяемые независимой калибровкой каждой пары полимер – растворитель при выбранной температуре;  $M_{\eta}$  – средневязкостная ММ. Величины  $a$  лежат между 0,5 и 1,0, возрастают от плохого растворителя к хорошему:

$a = 0$  – компактная сфера, не встречается;

$a = 0,5$  – гауссов клубок в  $\Theta$ -условиях;

$a = 0,6-0,8$  – гибкие макромолекулы в хорошем растворителе;

$a = 1,0-1,5$  – протекаемые клубки и жесткие макромолекулы.

Средневязкостная ММ может быть легко рассчитана по логарифмической форме этого уравнения

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln M_{\eta}.$$

С другой стороны,  $\overline{M}_{\eta}$  по аналитическому выражению напоминает среднемассовую ММ (при  $a = 1$  они совпадают):

$$\overline{M}_{\eta} = \left[ \sum_i f_i M_i^a \right]^{1/a}.$$

Определение молекулярных размеров полимеров в  $\Theta$ -точке, например по характеристической вязкости раствора  $[\eta]$ , представляет огромный интерес, поскольку невозмущенные размеры макромолекул являются прямой мерой их равновесной гибкости.

Характеристическую вязкость используют также для оценки среднеквадратичных расстояний между концами цепи ( $\langle \overline{h}^2_{\theta} \rangle^{1/2}$ ) в  $\Theta$ -условиях по формуле Флори – Фокса

$$[\eta]_{\theta} M = \Phi_0 \langle \overline{h}^2_{\theta} \rangle^{3/2},$$

где  $\Phi_0$  – универсальная постоянная Флори для гауссовых цепей, равная  $2,84 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> (если  $c$  измерена в г/дл) или  $2,1 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> ( $c$ , г/мл). В первом приближении  $\Phi_0$  не зависит от природы полимера и отражает частичную проницаемость клубка и отклонение гидродинамического объема от сферического. Исходя из величины  $\langle \overline{h}^2_{\theta} \rangle^{1/2}$ , можно рассчитать размер статистического термодинамического сегмента макромолекулы  $b$  (сегмент Куна), содержащей  $n$  звеньев длиной  $l$  каждое:

$$b = \langle \overline{h}^2_{\theta} \rangle^{1/2} / (nl \sin \vartheta/2),$$

где  $\vartheta$  – валентный угол, а  $nl \sin \vartheta/2$  – контурная длина реальной цепи. Полная длина идеализированной свободно сочлененной цепи  $zb$ , где  $z$  – число сегментов ССЦ. Таким образом,  $b$  показывает, какую длину должно было бы иметь звено идеально гибкой цепи, чтобы ее средние размеры совпали со средними невозмущенными размерами реальной цепи той же степени полимеризации  $n$ . Длина термодинамического сегмента макромолекулы не зависит от ММ полимера, и она тем ближе к длине ее мономерного звена, чем более гибка реальная полимерная цепь.

В хороших растворителях, отличных от  $\theta$ -условий, молекулярный клубок поглощает дополнительное количество растворителя (набухает). В этом случае формула Флори – Фокса также справедлива при наличии в правой части уравнения дополнительного множителя  $\alpha^3$ :

$$[\eta] M = \Phi_{\theta} < \bar{h}^2_{\theta} >^{3/2} \alpha^3.$$

Кроме уравнения Хаггинса (см. ниже), для расчета  $[\eta]$  применяют еще несколько эмпирических зависимостей: уравнения Крэмера, Шульца – Блашке, Мартина, Будтова, Берлина, Фуосса и др. Для линейной экстраполяции к бесконечному разбавлению необходимо измерять вязкость нескольких разбавленных растворов, например (в г/100 мл) 0,05; 0,10; 0,15; 0,20. Низкие концентрации полимера исключают такие побочные эффекты, как межмакромолекулярные взаимодействия, перепутывание цепей в ламинарном потоке в процессе течения.

Измерения, проведенные именно при этих условиях, представляют наибольший интерес и являются наиболее достоверными. Следует иметь в виду, что расстояние между концами цепи не является единственной характеристикой размеров и формы клубков. Реальная геометрическая форма клубка примерно соответствует эллипсоиду вращения, и эта форма все время флуктуирует в трех измерениях из-за микроброунова движения.

Вискозиметрический метод позволяет оценивать макроскопическую вязкость системы как работу, которая должна быть затрачена для поддержания установившегося потока жидкости в поле гравитационных сил в капилляре вискозиметра (см. рис. 18). Дру-

гими словами, в этих экспериментальных условиях измеряется *энергия*, рассеиваемая (диссипируемая) силами трения в процессе вязкого течения.

Таким образом, вязкость, будучи мерой работы, является, в том числе и мерой энергии, рассеиваемой в виде теплоты при поддержании заданной скорости течения жидкости в капиллярах данных размеров.

### 2.6.3. Зависимость вязкости жидкости от температуры при течении

Как уже отмечалось, зависимость вязкости жидкостей ( $\eta$ ) от температуры имеет экспоненциальный вид

$$\eta = A \cdot \exp(U/RT),$$

где  $A$  – константа;  $U$  – энергия активации вязкого течения. Энергия активации вязкого течения  $U$  зависит от типа ММВ и их силы, поэтому возможность однозначной оценки температурной зависимости свойств системы в общем случае затруднена. Информацию о влиянии  $T$  на  $\eta$  чаще всего можно получить не из *интегрального значения абсолютной величины вязкости, а из относительного значения вязкости*. В этом смысле не абсолютная вязкость  $\eta$ , а именно приведенная  $\eta_{уд}/c$  *растворов полимеров как относительная величина изменения вязкости раствора по отношению к вязкости растворителя является наиболее информативной.*

**Теория Флори – Хаггинса.** Эта термодинамическая теория сыграла большую роль в раскрытии природы растворов полимеров. В рамках этой теории постулируется, что структурные единицы полимерного вещества и растворителя распределены в системе беспорядочно, а звенья макромолекулярных цепей – равномерно по всему объему. Однако это условие не выполняется для очень разбавленных растворов, так как в таких растворах клубки разделены роями молекул растворителя. Таким образом, эта теория применима к умеренно концентрированным (полуразбавленным) растворам, в которых происходит частичное перекрывание клуб-

ков (см. рис. 20). Расчет энтропии и энтальпии растворения ( $\Delta H_{\text{раст}}$  и  $\Delta S_{\text{раст}}$ ) проводится на основе квазикристаллической решетки (см. рис. 7), каждая ячейка которой занята либо молекулой растворителя, либо сегментом макромолекулы. Энергия Гиббса растворения полимера имеет вид

$$\Delta G_{\text{раст}} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 n_1 \varphi_2),$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объемные доли растворителя и полимера соответственно;  $\chi_1$  – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса, который численно равен энергии, необходимой для переноса одной молекулы или одного моля растворителя из сольватно-ассоциированного растворителя в клубок макромолекулы, отнесенной к «тепловой» энергии  $kT$  или  $RT$ :

$$\Delta H_{\text{раст}} = n_1 \varphi_2 \chi_1 RT.$$

Параметр  $\chi_1$  является основным параметром, характеризующим термодинамические свойства растворов и смесей полимеров и он имеет две составляющие: энергетическую и энтропийную  $k_1$  и  $\psi_1$ . Ниже описан их физический смысл, который связан с вязкостью растворов.

Температурная зависимость вязкости растворов полимеров, прежде всего, является температурной зависимостью уровней заселенности конформационных состояний макромолекул (сегментов), которая определяет ту или иную степень набухания. Термодинамика растворов цепных макромолекул устанавливает следующее соотношение между степенью набухания макромолекул  $\alpha$  и температурой  $T$ :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \sqrt{M},$$

где

$$C_m = \frac{4,77}{\sqrt{\pi^3}} \frac{v^2}{v_1 N_A} \sqrt{\left(\frac{M}{<h_0^2>}\right)^3},$$

где  $v$  – парциальный объем полимера;  $v_1$  – молярный объем растворителя;  $M$  – молекулярная масса полимера;  $<h_0^2>$  – невозмущенное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы;  $N_A$  – число Авогадро. Множитель  $\psi_1(1-\Theta/T)$  – фактор соотно-



шения энтальпийного и энтропийного параметров изменения свободной энергии растворения ( $\Delta G_{\text{раст}}$ ), причем  $\Theta$  – это так называемая «идеальная» температура ( $\Theta = k_1 T / \psi_1$ ). Макромолекулы принимают те или иные размеры в соответствии с уровнями заселенности (популяциями конформеров), которые напрямую задаются температурой системы. *Изменение температуры по-разному влияет на размеры макромолекул в «плохих» и «хороших» с термодинамической точки зрения растворителях.* Численные значения параметров взаимодействия Флори – Хаггинса можно найти в литературе.

Другими словами, названные положения теории Флори – Хаггинса, указывают на то, что увеличение температуры неизбежно ведет к принятию макромолекулами некой конформации, средней между двумя крайними формами – плотного клубка и деформированного стержня. При нагревании системы, например, от температуры плавления растворителя, где  $E_{\text{ММВ}}$  между молекулами растворителя  $S \dots S \gg 3/2kT$ , в системе полимер – растворитель могут реализовываться как крайние случаи максимальной и минимальной степеней ММВ между звеньями макромолекул  $P \dots P$ , так и ряд промежуточных. Это ведет к тому, что один и тот же растворитель при одних температурах может быть «плохим», а при других – «хорошим», причем уменьшение температуры необязательно приводит к ухудшению термодинамического качества растворителя. Другими словами, под этим термином подразумеваем сродство растворителя к полимерам при заданных условиях.

Как известно, Хаггинс получил следующее уравнение, связывающее приведенную вязкость  $\eta_{\text{уд}}/c$  с концентрацией полимера  $c$ :

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c,$$

где  $k'$  – константа Хаггинса, которая характеризует взаимодействие макромолекул  $P$  с молекулами растворителя  $S$  ( $P \dots S$ ), и она постоянна для данной системы при данной температуре. Константа Хаггинса  $k'$  зависит от природы растворителя  $S$  и не зависит от ММ полимера. Значение  $k'$  тем больше, чем ниже термодинамическое качество растворителя, поскольку с ухудшением качества растворителя возрастает число случайных контактов макромолекул.

кул. Величина  $k'$  практически не зависит от ММ и возрастает от 0,2–0,3 для хороших растворителей до  $\sim 0,5$  для  $\Theta$ -условий, в которых химический потенциал взаимодействия полимер – растворитель обращается в нуль. Другими словами, взаимодействие между макромолекулами ( $\mathbf{P}\dots\mathbf{P}$ ) становится эквивалентным взаимодействию макромолекул с молекулами растворителя ( $\mathbf{P}\dots\mathbf{S}$ ). Метод линейной экстраполяции по уравнению Хаггинса применяется только для систем в узких концентрационных коридорах со слабыми ММВ компонентов системы.

## 2.7. Уравнение состояния полимера в растворе

Это уравнение связывает давление  $\pi$  (осмотическое, обозначают также  $p$ ), объем  $V$ , температуру  $T$ , концентрацию полимера  $c$  и другие параметры системы, находящейся в состоянии равновесия.

*Развитие учений о растворах полимеров происходит в рамках изучения структуры и свойств самих макромолекул. Одной из целей перевода полимера из конденсированного состояния в среду растворителя является разработка методов исследования микроструктуры, геометрии и различных свойств макромолекул. В связи с этим во многих теориях растворов полимеров растворитель рассматривается как диспергирующая среда со свойствами «идеального газа». Уравнением состояния идеального газа называется известное в физической химии соотношение, связывающее между собой давление (газа), его объем и температуру (уравнение Менделеева – Клапейрона):*

$$pV = nRT.$$

*Отнесенное к одному молю газа ( $n=1$ ) получаем выражение*

$$pV = RT,$$

*где  $V$  – мольный объем. Полимеры не могут находиться в газовой фазе, но могут переходить в растворы. Уравнение состояния идеального газа можно с соответствующими поправками применять к растворам.*

Согласно закону Вант-Гоффа зависимость между осмотическим давлением  $\pi$  ( $p$ ), объемом  $V$ , абсолютной температурой  $T$  и числом грам-молекул вещества  $n$  в разбавленном растворе выражается уравнением, по форме совпадающим с уравнением состояния идеального газа

$$pV = nRT = (g/M) RT,$$

где  $g$  – масса растворенного вещества,  $M$  – его молекулярная масса.

Учитывая, что  $g/V = c$  и преобразуя выражение, получим уравнение

$$\pi/c = RT/M,$$

из которого следует, что величина приведенного *осмотического* давления  $\pi/c$  не зависит от концентрации и обратно пропорциональна  $M$ .

Однако многочисленные эксперименты даже очень разбавленных растворов показали, что  $\pi/c$  возрастает с ростом концентрации. Такое отклонение растворов полимеров от закона Вант-Гоффа объясняется их неидеальностью, в результате активных процессов межмакромолекулярных взаимодействий типа **Р...Р** с образованием долгоживущих надмолекулярных структур (рисунок 13), по сути являющихся пространственно-временными ассоциатами. Размеры и время жизни последних зависят от концентрации полимера, гибкости макромолекул и от природы ММВ макромолекул с молекулами растворителя **Р...S**. Этот процесс характеризуется аномально высокой энтропией растворения  $\Delta S_{\text{раст}}$ , что, в свою очередь, отражается на свободной энергии растворения, связанной с осмотическим давлением  $\Delta G_{\text{раст}} = -\pi V$ .

Эти факторы учтены Флори и Хаггинсом в их статистической теории разбавленных растворов полимеров, согласно которой имеет место степенная зависимость между  $\pi/c$  и концентрацией  $c$ :

$$\pi/c = RT (A_1 + A_2 c + A_2 c^2 + \dots),$$

где  $A_1, A_2, A_3$  – так называемые вириальные коэффициенты уравнения состояния. Аналогичные выражения встречаются в аналитических выражениях, описывающих вязкость и светорассеяние растворов полимеров. Пренебрегая членами ( $A_2 c^2 + \dots$ ), которые очень малы в этом степенном ряду, и подставляя значения

$A_1 = 1/M_2$  и  $A_2 = (\rho_1/M_1 \cdot \rho_2^2)^{(1/2-\chi)}$ ,  
получим уравнение состояния полимера в растворе

$$\pi/c = RT \cdot [1/M_2 + (\rho_1/M_1 \cdot \rho_2^2)^{(1/2-\chi)}c + \dots],$$

где  $\rho_1$  и  $M_1$  – плотность и молекулярная масса растворителя;  $\rho_2$  и  $M_2$  – плотность и ММ полимера;  $\chi$  – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса.

Таким образом, уравнение состояния полимера в растворе связывает осмотическое давление  $\pi$  с температурой  $T$ , концентрацией раствора  $c$  и индивидуальными параметрами компонентов системы.

Измеряя зависимость  $\pi/c$  от  $c$  можно построить прямолинейную зависимость  $\pi/c$  от  $c$  и рассчитать *среднечисленную* ММ полимера  $\overline{Mn} = 1/(\sum f_i/M_i)$ . Второй вириальный коэффициент учитывает отклонение раствора полимера от идеального поведения. При  $A_2 = 0$  это уравнение превращается в уравнение Вант-Гоффа для идеального раствора. Коэффициент  $A_2 = (\rho_1/M_1 \cdot \rho_2^2)^{(1/2-\chi)}$  находят по тангенсу угла наклона зависимости  $\pi/c$  от  $c$ . Второй вириальный коэффициент  $A_2$  существенно *зависит от природы растворителя*, поскольку включает параметр Флори–Хаггинса  $\chi$ . При достаточно малых концентрациях параметр  $\chi$  не зависит от концентрации полимера, поэтому является удобной термодинамической характеристикой сродства компонентов исследуемого раствора. В таких случаях говорят о термодинамическом качестве растворителя, который может быть «плохим» либо «хорошим».

В «хороших» растворителях  $A_2 > 0$ , в «плохих»  $A_2 < 0$  (рис. 21). При  $\chi = 0,5$   $A_2$  обращается в нуль.

Как уже отмечалось, параметр Флори–Хаггинса носит термодинамический характер, поэтому его можно представить в виде двух составляющих – энтальпийной ( $k_1$ ) и энтропийной ( $\Psi_1$ ):

$$1/2 - \chi = \Psi_1 - k_1 = \Psi_1(1 - \theta/T).$$

Параметр  $k_1 \cdot T/\Psi_1$  (он равен  $\Theta$ ) имеет размерность температуры и называется  $\Theta$ -температурой. Подставив в уравнение состояния раствора полимера

$$\pi/c = RT [1/M_2 + (\rho_1/M_1 \cdot \rho_2^2)^{(1/2-\chi)}c + \dots],$$

получим выражение для второго вириального коэффициента  $A_2$ :

$$A_2 = (\rho_1 / M_1 \cdot \rho_2^2) \cdot \Psi_1 (1 - \Theta / T).$$

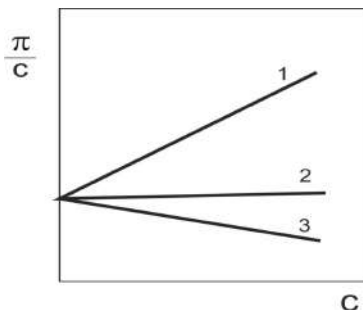


Рис. 21. Зависимость приведенного осмотического давления раствора полимера  $\pi/c$  от концентрации раствора  $c$ :

1 – в «хорошем» растворителе,  $A_2 > 0$ ; 2 – в  $\Theta$ -растворителе,  $A_2 = 0$ ;  
3 – в «плохом» растворителе,  $A_2 < 0$

При  $T = \Theta$  коэффициент  $A_2$  обращается в нуль, т.е. раствор полимера ведет себя как идеальный. При  $\chi = 0,5$   $A_2$  тоже обращается в нуль. Другими словами, в такой системе макромолекулы не взаимодействуют с молекулами растворителя в  $\Theta$ -условиях, они просто молекулярно диспергированы («распылены») в среде «инертного» растворителя. Макромолекулы как бы играют роль молекул газа, а молекулы растворителя – межмолекулярного пространства (вакуума).  $\Theta$ -температуру можно определить путем экстраполяции температурной зависимости  $A_2$  к  $A_2 = 0$ . Состояние системы, при котором  $A_2 = 0$  называется  $\Theta$ -состоянием, а растворители, в которых оно может быть реализовано, –  $\Theta$ -растворителями. Таким образом, в  $\Theta$ -состоянии, т.е. при  $\Theta$ -температуре (в данном  $\Theta$ -растворителе), раствор полимера формально подчиняется законам идеальных растворов (псевдоидеальные растворы, табл. 7).

Т а б л и ц а 7

**Значения  $\Theta$ -температуры некоторых систем полимер – растворитель**

Полимер	Растворитель	$\Theta$ , °C
Полибутадиен-1,4 (90% <i>цис</i> -)	Пентанон-2	59,7
Полиизопрен-1,4 ( <i>цис</i> -, натуральный каучук)	Пентанон-2	14,5
Полиакриловая кислота атактическая	1,4-Диоксан	30
Повинилацетат атактический	Метанол	6
Повинилхлорид	Диметилформамид	36,5
	Тетрагидрофуран : вода = 90:10 (об. %)	30
Полиизобутилен	Бензол	24
Полиметакриловая кислота	0.002 М НСl в воде	30
Полиметилметакрилат атактический изотактический синдиотактический	Кумол	160
	То же	152
	То же	85
Полипропилен атактический	<i>изо</i> -Амилацетат	70
	Дифениловый эфир	143
Полистирол атактический	<i>n</i> -Бутилформиат	–9
	Циклогексан	34
	Бензол : <i>n</i> -гексан = 40:60	20
Полибутен-1 атактический	Анизол	83
	Толуол	–46
Полибутен-1 изотактический	Анизол	90
	Этилбензол	–24

**2.8. Исключенный объем**

Мы уже рассматривали принцип исключенного объема при описании макромолекулы как структурной единицы полимера (см. гл. 1). Теперь можно дополнить представление об исключенном объеме в свете теории растворов. Последовательное добавление растворителя к полимеру приводит к увеличению свободы конформационных превращений макромолекул (т.е. к увеличению заселенности различных уровней популяций конформеров; см. рис. 2 и 3) и их положения в пространстве и, как следствие, – к

росту общей энтропии системы. Из этого ясно, что изменение энтропии растворения  $\Delta S_{\text{раст}}$  с участием макромолекул гораздо выше, чем с участием низкомолекулярных структурных единиц системы.

Неидеальность полимерных растворов, ярче проявляющаяся в отклонениях от законов Рауля и Вант-Гоффа, вызвала необходимость введения понятия исключенного объема. Она количественно объяснена на базе статистических соображений теории Флори – Хаггинса, в основе которой лежит решеточная модель жидкой фазы, которая представлена в виде квазирешетки с координационным числом  $Z$  (рис. 7). В каждой ячейке этой решетки может поместиться либо молекула растворителя  $S$ , либо равный ей по размеру молекулярный ансамбль макромолекулы  $P$  (т.е. сегмент). Выбор ячейки для  $(i+1)$ -го участка цепи зависит от расположения предшествующего  $i$ -го, поскольку он связан с этим  $(i+1)$ -м химическими связями. Выбор же ячейки в случае низкомолекулярных компонентов не отягощен такой проблемой. Поэтому расчет конформационной энтропии  $\Delta S_{\text{раст}}$  должен принимать во внимание только *допустимые* сочетания конформаций цепи, не приводящие к попаданию двух входящих в состав цепи ансамблей в одну ячейку.

Таким образом, проблема исключенного объема является *геометрической*. Действительно, вспомним, что траектория идеальной полимерной цепи в пространстве до некоторой степени подобна траектории броуновской частицы, совершающей случайные блуждания. Но у траектории полимерной цепи появляются новые черты. Ясно, что поскольку звенья имеют собственный объем, то они, будучи в то же время траекториями, не могут пересекать сами себя. Если сопоставить это условие с задачей о случайных блужданиях броуновской частицы, то можно сказать, что траектория полимерной цепи с исключенным объемом подобна траектории гипотетической броуновской частицы, которая не может *пересекать свой след*. Другими словами, проблема исключенного объема для отдельной полимерной цепи может быть сформулирована как геометрическая задача *о случайных блужданиях без самопересечений*.

Явление набухания, которое количественно можно оценить среднеквадратичным радиусом инерции  $(\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$  или средне-

квадратичным расстоянием между концами цепи ( $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ ) возмущенного клубка, связано с понятием исключенного объема (рис. 7, 22). Размеры макромолекулярных клубков, как уже отмечалось, описываются коэффициентом набухания  $\alpha$ :

$$\alpha = \langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h_{\theta}^2 \rangle^{1/2} \text{ или } \alpha = (R^2 / R_{\theta}^2)^{1/2},$$

где  $R^2$  и  $\bar{R}_{\theta}^2$  – средние квадраты радиуса инерции реального и невозмущенного клубков;  $\langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2}$  и  $\langle \bar{h}_{\theta}^2 \rangle^{1/2}$  – среднеквадратичные расстояния между концами тех же макромолекул. Тогда уравнение Флори–Фокса с учетом исключенного объема принимает вид

$$[\eta]M = \Phi_{\theta} \langle \bar{h}_{\theta}^2 \rangle^{3/2} \alpha^3.$$

Анализ огромного экспериментального материала показал, что с отклонением макромолекулярного клубка от гауссова константа Флори  $\Phi = 2,84 \cdot 10^{23}$  в  $\Theta$ -условиях уменьшается до  $1,67 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> (в 1,7 раза) в хорошем растворителе. Эти расчеты позволили приблизиться к реальной модели: в результате случайных столкновений участки одной макромолекулы препятствуют участкам другой проникать в занимаемую макромолекулой область раствора.

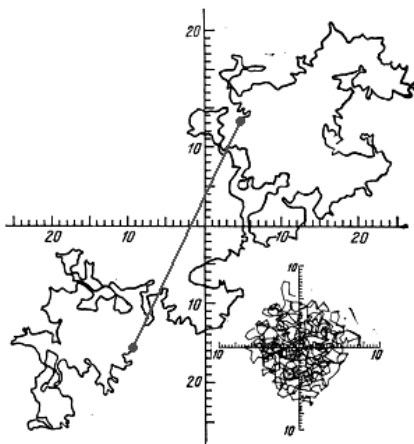


Рис. 22. Типичная форма макромолекулы в форме глобулы (в правом нижнем углу) и той же макромолекулы в форме клубка с исключенным объемом. Прямая линия соединяет концы макромолекулы



При очень сильном разбавлении ( $c \cdot [\eta] \ll 1$ ) приведенные выше рассуждения не применимы, поскольку макромолекулы находятся на расстояниях, значительно превышающих собственные размеры. Такие растворы очень неоднородны, поскольку состоят из областей, резко отличающихся друг от друга по составу и структуре, так как одни области содержат только молекулы чистого растворителя, а другие – набухшие в растворителе полимерные клубки. Исключенный объем является следствием фактического отталкивания макромолекул друг от друга: они «близко не подпускают» к себе другие макромолекулы. Этот эффект вызван интегральными дальними взаимодействиями, суммированными по всем атомным группам каждой макромолекулы. Каждая макромолекула в очень разбавленном растворе в хорошем растворителе стремится исключить из объема, который она занимает, все другие макромолекулы посредством работы сил отталкивания. Понятие исключенного объема можно, в свою очередь, связать с понятием набухания  $\alpha$ , которое количественно связано со среднеквадратичным радиусом инерции возмущенного клубка  $\bar{R}^2$  или среднеквадратичным расстоянием между концами цепи  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  (см. рис. 7, 22).

Исключенный объем и другие макромолекулярные характеристики учитываются в теории при раздельном рассмотрении энтропийной  $\Psi_1$  и тепловой  $k_1$  составляющих параметра взаимодействия  $\chi$ . В выражении

$$\frac{1}{2} - \chi = \Psi_1 - k_1$$

физический смысл  $\Psi_1$  и  $k_1$  определяется энтропийной и энтальпийной составляющими

$$\Delta S_1 = R\Psi_1 v_2^2 \text{ и } \Delta H_1 = RT k_1 v_2^2,$$

где  $v_2$  – объемная доля полимера равна произведению его концентрации  $c$  на удельный парциальный объем  $V$ , т.е.  $v_2 = c \cdot V$ .

Таким образом,  $\Delta S_1$  и  $\Delta H_1$  – это соответствующие термодинамические вклады в общую энергию ММВ  $\mathbf{P} \dots \mathbf{S}$ , отвечающую за формирование формы макромолекулы и исключенного объема. Отношение  $\Delta H_1/\Delta S_1$  определяет некоторую псевдоидеальную температуру  $\Theta$ :

$$\Theta = k_1 T / \Psi_1.$$

При температуре  $\Theta$  изменение энергии ММВ  $\Delta H_{\text{раст}}$  в точности компенсируется ростом конформационной энтропии ( $\Theta \cdot \Delta S_{\text{раст}}$ ). Исключенный объем и второй вириальный коэффициент  $A_2$  обращаются в нуль, а раствор приобретает квазиидеальный характер ( $\Theta$ -состояние).

Таким образом, *при изучении растворов высокомолекулярных соединений необходимо особое внимание обращать на природу растворителей и температуру опытов, оказывающих решающее влияние на форму макромолекул.*

Поясним это на примерах.

**Пример 1.** Так, очень гибкие и хорошо взаимодействующие с растворителем макромолекулы (большие значения  $|\Delta G_{\text{раст}}|$ ) равномерно и хаотично распределяются по всему объему, принимая среднестатистические конформации. При слабой сольватации (т.е. небольшие значения  $|\Delta G_{\text{раст}}|$ ) совершаются внутримолекулярные взаимодействия звеньев одной и той же макромолекулы (см. рис. 19, 20), причем последняя сворачивается в более или менее плотный клубок. Агрегация клубков легко приводит к выделению новой фазы. Если *объемная концентрация полимера* в статистическом клубке не превышает 3%, а в хороших растворителях и того меньше (0,3%), то в глобулах концентрация больше и плотность может приближаться к «сухой» плотности образцов полимеров. Статистический клубок полимера не слишком высокой ММ достаточно рыхлый, но по мере ее роста увеличивается число перегибов макромолекулы, и она, сворачиваясь «на себя», уплотняется. Клубок становится непроницаемым для растворителя, и последний обтекает его в потоке жидкости.

**Пример 2.** Другая картина наблюдается в случае жестких макромолекул. При хорошей сольватации вытянутые макромолекулы равномерно и хаотически распределены в объеме раствора. Жесткие плохо сольватированные цепи вступают в ММВ друг с другом, образуя высокоориентированные ассоциаты (надмолекулярные структуры; см. рис. 13). Такие растворы неустойчивы и предрасположены к выделению новой фазы.

В заключение этого раздела следует отметить, что интерес к исследованию разбавленных растворов полимеров вызван прежде всего тем, что смешение полимеров с большим количеством низкомолекулярной жидкости является единственным способом диспергирования их до макромолекулярного уровня (см. рис. 20). Только в разбавленных растворах расстояние между макромолекулами достаточно велико, чтобы стало возможным получать представление о молекулярных характеристиках: 1) конформациях (см. рис. 1, 2); 2) конфигурациях (см. рис. 8); 3) размерах; 4) форме макромолекул (см. рис. 3, 4, 5, 22); 5) молекулярных массах; 6) ММР (см. рис. 11, 12); 7) межмолекулярных взаимодействиях (см. рис. 13, 20) с растворителем; 8) композиционной; 9) микроструктурной неоднородностях; 10) химической микроструктуре и др.

### 3. ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА. ФАЗОВЫЕ, АГРЕГАТНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

Физическое тело есть форма существования веществ, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных. Под физическим телом (просто телом) в физике понимают имеющий массу и объем материальный объект, отделенный границей раздела от других тел. Тело может быть геометрически правильным (цилиндр, шар, пирамида, параллелепипед и т.д.) или неправильным. В первом случае количественные параметры его механических свойств\* легко исследовать ввиду того, что легко рассчитывается геометрия тела: объем, площадь поперечного сечения и др. Наиболее распространенные полимерные тела используются в виде пленок, нитей, панелей, лакокрасочных покрытий, гранул, порошка и т.п. *Высокоэластичные нити и пленки можно получать только из полимеров.* Общая физика изучает физико-механические свойства тел, образованных из низкомолекулярных веществ, а такие свойства полимерных тел, как упругость\*, эластичность\*, текучесть, прочность\* и другие изучает наука «Высокомолекулярные соединения», или «Наука о полимерах».

Образующее тело вещество может быть однородным или неоднородным, что очень сильно отражается на его свойствах. Физические характеристики вещества, в первую очередь *плотность* идеального тела, во всех его измерениях одинаковы. Полимерные тела, даже кристаллические, никогда не бывают однородными за исключением монокристаллов, выращенных в специальных условиях. Под воздействием внешних сил всякое твердое тело изменяет свою форму – деформируется в соответствии с такими количественными характеристиками, как упругость и эластичность. Эти свойства главным образом определяют разнообразные области применения полимеров.

Упругость\* и эластичность являются важнейшими физико-механическими характеристиками полимерных тел. Деформация\*, быстро исчезающая с прекращением действия сил, называется упругой, а свойство тела, проявляющееся в *мгновенной обратимости деформации*, – упругостью. Упругость есть следствие ММВ между образующими это тело структурными единицами: атомами, молекулами, макромолекулами. Упругость в большой степени зависит от их теплового движения, другими словами, от температуры тела. Упругие твердые тела мгновенно восстанавливают свои собственные форму и объем после прекращения действия внешних сил, а жидкости и газы восстанавливают объем, принимая форму сосуда, в котором они находятся. Упругие обратимые деформации кристаллических тел *незначительны* и не превышают 1%. При упругой деформации любого тела возникают внутренние, присущие данному веществу силы упругости, *противостоящие* деформации. Величина этих сил равна величине приложенной силы и обратна ей по знаку.

Эластичность – это способность материала или изделия испытывать *значительные обратимые деформации без разрушения\** при сравнительно небольшой приложенной силе. Обратимые деформации полимерных тел, находящихся в высокоэластическом состоянии, могут достигать 1 000%. Высокоэластическая деформация носит *релаксационный* характер (см. время релаксации\*). Особенно ярко он проявляется при таком явлении, как *вынужденная высокоэластическая деформация\** полимерных тел, находящихся в стеклообразном состоянии. Классическим примером высокоэластичных материалов являются каучуки и резина. Человечество впервые познакомилось с этим уникальным свойством тел в Южной Америке. Аборигены были первыми изготовителями упругих и эластичных изделий из натурального каучука, который добывали из сока бразильской гевеи.

Пластичность\* материала – свойство твердых тел необратимо деформироваться под действием механических нагрузок. Она дает возможность обработки материалов посредствомковки, прокатки, литья под давлением, экструзии\* и др. Термины «пластмассы» и «пластики» – лексические производные этого свойства тел.

Модуль упругости (модуль Юнга) – количественная характеристика упругих свойств материалов. Модули упругости низкомолекулярных и высокомолекулярных тел различаются на 5–6 порядков.

Текучесть – способность тела течь, т.е. необратимо деформироваться по вектору приложенной силы. Количественная величина текучести обратно пропорциональна вязкости\*. Вязкотекучее состояние\* полимеров относится к их расплавам\*. Течение растворов полимеров изучают реология и гидродинамика; реология изучает также течение полимеров в жидком агрегатном состоянии (в расплавах). Основной закон течения – закон Ньютона.

Прочность – способность тел и материалов сопротивляться разрушению\*, а также необратимо изменять форму. В зависимости от условий эксперимента или условий эксплуатации тела из того или иного материала используются разные меры прочности\*: предел прочности, предел текучести, предел усталости и др. Закон Гука для тел любых геометрических форм

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 = 1/E \cdot \sigma,$$

где  $\varepsilon$  – величина любого вида деформации (в данном случае это растяжение, может быть сжатие и т.п.);  $\Delta l$  – удлинение;  $l_0$  – первоначальная длина испытуемого образца;  $E$  – модуль упругости и  $\sigma = \frac{f}{S}$  – механическое напряжение, вызванное некой силой  $f$  ( $H$ ),

отнесенной к площади поперечного сечения испытуемого тела обычно в форме цилиндра или параллелепипеда  $S$  ( $m^2$ ). Напряжение, при котором на стержне появляется местное сужение (так называемая «шейка»\*), называется пределом прочности  $\sigma_{\text{макс}}$ . Напряжение (при кратковременном действии силы), ниже которого справедлив закон Гука, называется пределом упругости  $\sigma_{\text{пр}}$ . Все материалы, в том числе полимерные, разделяются на хрупкие\* и пластичные\*. Тела из хрупких материалов разрушаются\* при очень малых относительных механических воздействиях. Температура хрупкости лежит ниже температуры стеклования\*.

Когезия – это притяжение (сцепление) между молекулами (атомами, ионами и вообще между структурными единицами) в объеме данного тела. Вещества в конденсированном состоянии (твер-

дые и жидкие тела) вследствие предельно малых расстояний между образующими их структурными единицами характеризуются высокой когезией. Поэтому когезионное свойство полимеров как способность сцепления макромолекул в физическом полимерном теле под действием сил притяжения определяется всей совокупностью взаимодействий атомов, звеньев, сегментов макромолекул. В газообразном состоянии когезия практически отсутствует. Работа сил ММВ приводит также к другому физическому явлению – адгезии.

Адгезия или прилипание – связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями. Встречаются адгезия жидкости к жидкости, жидкости к твердому телу, адгезия полимеров друг к другу и к неполимерным субстратам. Различают адгезию механическую, молекулярную, электрическую, диффузионную и адгезию, обусловленную химическим взаимодействием. Это свойство полимерных материалов также важно, поскольку оно реализуется в весьма важном классе промышленных специфических материалов – клеях и различных полимерных покрытиях.

### 3.1. Деформация аморфных\* полимерных тел

Любое тело, находящееся во всех трех агрегатных состояниях, подвергается различным видам деформации, например растяжению, сжатию или сдвигу. Сравним известные агрегатные состояния низкомолекулярных веществ с такими же состояниями, в которых могут находиться и полимерные вещества (материалы). Низкомолекулярные вещества находятся в трех *агрегатных* и трех *фазовых* состояниях\* – газообразном, жидком и твердом (кристаллическом). В одном из этих трех состояний – газообразном – высокомолекулярные соединения вообще не могут находиться, а полностью (100%) кристаллическое состояние\* полимерных тел встречается крайне редко.

Высокомолекулярные тела могут находиться только в *двух фазовых* состояниях и *двух агрегатных* – жидком и твердом. При на-

гревании твердые полимерные тела переходят из одного *физического состояния*\* в другое, которых у аморфных полимеров три, а у низкомолекулярных тел и кристаллических полимерных – два. Находясь в этих состояниях, тела деформируются по разным законам, поскольку проявляют разные механические свойства\* – упругие, эластичные и текучие.

Некоторые тела, находясь в твердом агрегатном состоянии, с точки зрения термодинамики представляют собой жидкую фазу, состоящую из *беспорядочно застывших структурных единиц*, которые образуют только ближний порядок в расположении друг относительно друга. Классическим примером такого физического тела является оконное стекло. Это твердое аморфное тело, находящееся одновременно в *твердом агрегатном состоянии*, в *стеклообразном физическом состоянии*, но в *жидкой термодинамической фазе*. Силикатное стекло поступает в продажу и используется в стеклообразном физическом состоянии. Процесс же формирования стекла проводится из *жидкой фазы*, когда оно находится в *текущем физическом состоянии* при температуре выше температуры стеклования\*. Изделия из полимеров часто изготавливают так же из вязкотекучего состояния.

Таким образом, низкомолекулярные твердые аморфные тела могут находиться только в двух физических состояниях, а именно: в стеклообразном и текучем. Из-за большой ММ полимеров их текучее состояние характеризуется большой вязкостью\*, и его называют *вязкотекучим*. Аморфные полимерные тела также могут находиться в этих двух физических состояниях *плюс еще в одном, присущем только высокомолекулярным соединениям, – высокоэластическом*. Стеклообразное и высокоэластическое состояния относятся к твердому агрегатному, а вязкотекучее – к жидкому агрегатному. Высокоэластическое состояние характерно только для высокомолекулярных соединений. В широком интервале температур (от  $-40$  до  $+100^{\circ}\text{C}$ ) каучуки и резина используются именно в высокоэластическом состоянии и в самом широком ассортименте изделий – от шин авиалайнеров до бельевых резинок.



Количественно деформацию, например удлинение, одного и того же аморфного полимерного тела в его трех физических состояниях удобнее всего проиллюстрировать при медленном нагревании, подвергнув его действию растягивающей силы. Проведем простой физический опыт с полимерным телом, помещенным в поле механической силы при постоянном механическом напряжении поля ( $\sigma = \text{const}$ ,  $\text{H}/\text{м}^2$ ), который заключается в регистрации температурной зависимости относительного удлинения ( $\varepsilon = \Delta l/l_0$ ) тела, изготовленного в виде толстой сплошной нити (цилиндр) или полоски (рис. 23, параллелепипед). Площади их поперечного сечения легко рассчитать.

На рис. 24 приведена типичная термомеханическая кривая аморфного полимерного тела, состоящая из трех участков, соответствующих трем его физическим состояниям. Медленно нагревая тело (температура по оси абсцисс), проследим за изменениями величины относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  (деформация по оси ординат) в поле растягивающего физического напряжения ( $\sigma$ ,  $\text{H}/\text{м}^2$ ).

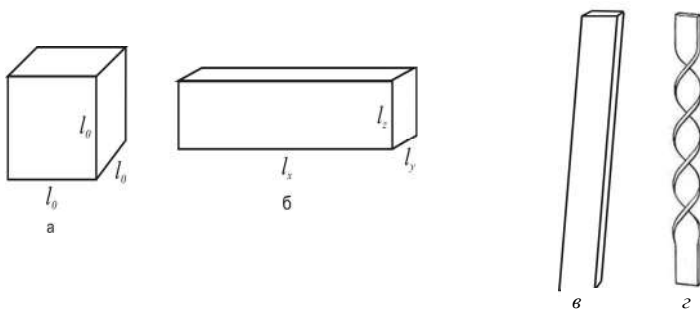


Рис. 23. Куб с размерами ребер  $l_0$  (здесь вид в торец под углом) из полимерного материала и полученный из него параллелепипед путем пластической деформации (а, б). Пластина (в) и полученное тело путем ее вращения в высокоэластическом состоянии вокруг вертикальной оси (г)

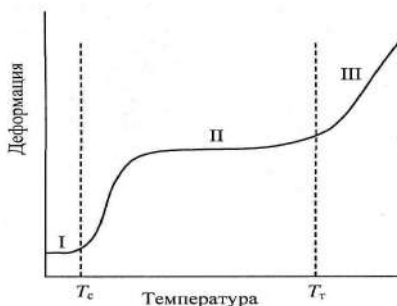


Рис. 24. Термомеханическая кривая аморфного полимерного тела.  
Зависимость деформации  $\Delta l/l_0$  от температуры при  $\sigma = \text{const}$

**Участок 1** отвечает стеклообразному состоянию аморфного тела. При нагревании его до температуры стеклования ( $T_c$ ) происходят совершенно *незначительные обратимые* деформации в соответствии с законом Гука

$$\Delta l/l_0 = 1/E \cdot \sigma.$$

При умеренном напряжении деформация достигает величины менее 1%, а модуль Юнга  $E$  составляет  $2,2 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^3$  МПа.

**Участок 2** отражает деформацию испытуемого образца в интервале температур  $T_{ст} \div T_t$  (температура текучести), главной особенностью которой является *значительная обратимая* деформация (отметьте соответствующий отрезок на оси ординат). При умеренном напряжении деформация составляет  $600 \div 800\%$ , но может достигать и 1 000%. Это физическое состояние называется высокоэластическим (модуль  $E$  от 0,2 до 2 МПа).

**Участок 3** характеризует течение тела, которое достигает *огромных необратимых* деформаций, когда образец по окончании эксперимента превращается в новое физическое тело — тонкую сплошную нить (удлинение до разрыва может достигать 1 000%).

При действии внешней силы на полимерные тела, находящиеся в *стеклообразном* и *высокоэластическом* состояниях, закономерно возникает внутренняя упругая сила, природу которой раскроем

путем анализа *термодинамики обратимого растяжения* этого тела. Мы действуем силой на тело, объем которого практически не изменяется при растяжении. Эта сила совершает работу растяжения  $f \cdot dl$ , где  $f$  – приложенная сила;  $dl$  – удлинение испытываемого тела. Согласно первому и второму законам термодинамики работа  $f \cdot dl$  как форма обмена энергией состоит из двух слагаемых

$$f \cdot dl = dU - TdS,$$

откуда становится ясной физико-химическая природа сил, работающих при постоянной температуре в системе

$$f = (\partial U / \partial l)_T - T(\partial S / \partial l)_T.$$

Из этого уравнения видно, что упругая сила  $f$  включает две *разные* по природе составляющие – энтальпийную  $(\partial U / \partial l)$  и энтропийную  $(\partial S / \partial l)$ . Первая из них направлена на *изменение внутренней энергии* деформируемого тела, а вторая – на *изменение его энтропии*. Поскольку применительно к данному эксперименту  $(\partial U / \partial l)_T \approx 0$ , то  $f$  пропорциональна величине  $T(\partial S / \partial l)$ , т.е. деформация полимерного тела в высокоэластическом состоянии носит энтропийный характер.

Характеристикой упругого (или эластичного) тела, как уже отмечалось, является модуль Юнга  $E$ , который является коэффициентом пропорциональности в законе Гука  $\sigma = E \cdot \epsilon$ . Сопоставив значения модуля Юнга  $E$  (Па) пяти распространенных материалов, легко увидеть, что по упругости каучук и газ сопоставимы:

Сталь	Медь	Кварц	Каучук	Газ идеальный
$2 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$5 \times 10^5$	$1 \times 10^5$

Газы и каучуки деформировать в десятки тысяч раз легче, чем металлы, кварц и другие распространенные материалы именно потому, что они обладают одинаковой природой деформации – энтропийной.

Из курса общей физики известно, что самопроизвольно газ может только расширяться, поскольку более разреженное состояние газа обладает большей энтропией. Другими словами, чтобы деформировать газ (сжать), необходимо приложить силу (увеличить давление). Уберем силу, и газ, реализуя присущее ему свойство упругости, самопроизвольно расширяясь, займет прежний объем,

который отвечает большей *термодинамической вероятности* и, следовательно, – большей энтропии. Говорят, что такие тела обладают *упругостью*. По величинам модуля Юнга ( $n \times 10^5$  по сравнению с  $n \times 10^{11}$ ) очевидна схожесть в поведении состоящих из макромолекул высокоэластических полимерных тел и газообразных тел, состоящих из молекул или атомов. Кстати, полимеры никогда не образуют газообразное состояние, но вместе с тем в высокоэластическом состоянии они обладают близкой к газам упругостью. Даже в стеклообразном состоянии аморфные полимерные тела проявляют высокую эластичность, которую называют *вынужденной высокоэластической деформацией*\*.

Чтобы понять такое, казалось бы, неожиданное родство между газообразными, с одной стороны, и состоящими из огромных гибких макромолекул полимерными телами, находящимися в высокоэластическом состоянии, – с другой, рассмотрим механизм их деформации на макромолекулярном уровне. Первая теория эластичности каучука (кинетическая, 1932 г.) постулирует, что энтропия высокоэластического тела складывается аддитивно из энтропии отдельных цепей макромолекул.

Изолированный макромолекулярный клубок напоминает газовое микрооблако, в котором роль молекул газа играют сегменты как кинетически независимые отрезки цепи, соединяющие группы атомов хребта цепи, объединенные в так называемые сегменты (см. рис. 25). Ведь молекулы газа тоже кинетически не зависимы друг от друга, как и сегменты, только в большей степени.

Чтобы оценить величину *упругой возникающей* силы  $|f|$ , при роду которой мы уже знаем (энтропийная), рассмотрим модель поведения макромолекулярного клубка под действием *растягивающей внешней* силы. Пусть один конец макромолекулы закреплен, а к другому приложена сила  $f$  (см. рис. 25, а). Под действием этой силы конец цепи перемещается на расстояние  $dx$ , однако мгновенно дальнейшему смещению препятствует самопроизвольно возникающая упругая сила  $(-f)$ , равная по величине, но противоположная внешней силе по знаку.

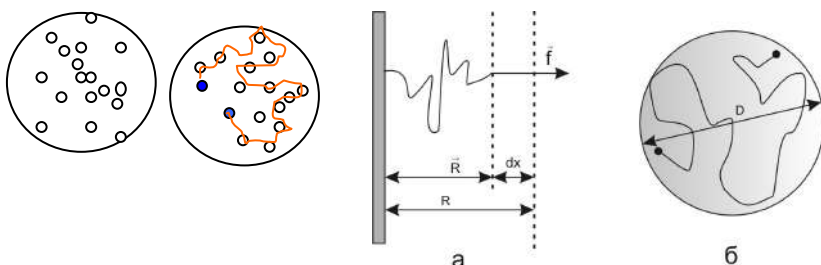


Рис. 25. Слева в круге изображены молекулы газа, а справа – сегменты макромолекул, соединенные химическими связями. Модели деформированного клубка: *а* – при растяжении; *б* – при сжатии

Произвольное движение сегментов заметно не изменяет внутреннюю энергию системы при неизменном объеме  $F(V)$ , поэтому можно записать тождество  $F \equiv -TS$ . С другой стороны, при постоянном объеме энергия  $F(V) = df \cdot dx$ . В нашем случае  $dx = dR$ , то  $f = -TdS/dR \approx 3kT \cdot R/\langle R_0^2 \rangle$ .

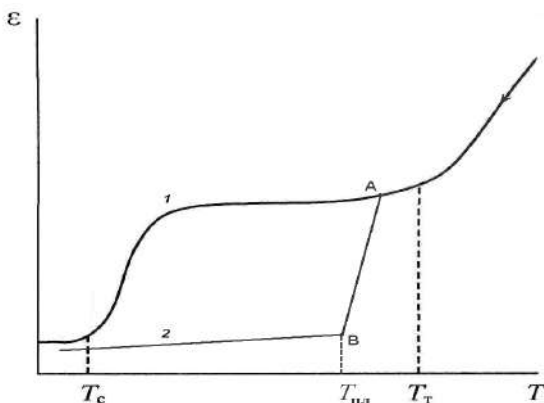


Рис. 26. Термомеханическая кривая аморфного полимерного тела (1) и она же (2) для того же тела, подвергнутого кристаллизации в высокоэластическом состоянии из точки *А*

Отношение  $R/\langle R_0^2 \rangle$  можно считать относительной деформацией, т.е. аналогом отношения  $\Delta/l_0$ , и тогда это уравнение становится похожим на работающее в микросистеме уравнение Гука. Из этой аналогии видно, что модуль упругости идеального клубка связан с величиной  $3kT$ , следовательно, он увеличивается с ростом температуры. Так же ведет себя идеальный газ.

Термомеханические кривые сшитых полимерных тел по понятной причине не имеют области вязкотекучего состояния. Область высокоэластической деформации обычных кристаллических полимеров с разными степенями кристалличности вырождается, а ее вид зависит от степени кристалличности тела. Понятно также, что термомеханическая кривая полимерного тела, представляющего собой монокристалл\*, не имеет области высокоэластического состояния (рис. 26, ломаная линия 2).

### **3.2. Генезис и морфология полимерных тел в конденсированном состоянии. Эволюция структуры полимерного тела\*. Фазовые превращения с участием макромолекул. Кристаллические полимеры**

Морфология полимеров – это раздел науки о взаимном расположении, форме и структуре макромолекул в аморфной и кристаллической областях полимерного тела. Твердое полимерное тело начинает зарождаться в растворе или в расплаве\*, образуя сначала микроскопические образования (наноразмерные надмолекулярные структуры\*, зародыши кристаллов, кристаллиты\*), которые растут в соответствии с законами термодинамики и кинетики и, наконец, достигают размеров, когда о них можно говорить как о макроскопических образованиях. Затем формируется вполне по размерам удобное для исследования физическое тело с характерной для него молекулярной упаковкой\*. Этот процесс обозначается термином *генезис* структуры тела.

Как уже отмечалось, полимеры находятся преимущественно в жидкой фазе, хотя и в твердом агрегатном состоянии. Степень

кристалличности\* большинства полимерных тел в твердом агрегатном состоянии составляет 30–80%. Стереорегулярные макромолекулы могут образовывать твердую фазу со степенью кристалличности 90–95%. Другими словами, от 30 до 95% объема большинства полимерных тел занимают области с *дальним порядком расположения структурных единиц* фазы. А как можно себе представить картину расположения структурных единиц в аморфной части объема? Если кристаллические области упакованы сегментами и макромолекулами по принципу плотнейшей упаковки, то основным положением теории распределения макромолекул в аморфных областях может быть *хаотичная перепутанность петляющих сегментов макромолекул и их концов*. Аморфные области содержат много пустот, беспорядочно заполненных частями макромолекул, их концами, т.е. аморфные области представляют собой рыхлые объемные образования, включающие свободные объемы\* (пустоты) и флуктуационные сетки (рис. 27).



Рис. 27. Схема строения флуктуационных сеток: *а* – ассоциат с параллельной укладкой сегментов; *б* – ассоциат складчатый; *в* – схема флуктуационной сетки с проходными молекулами, соединяющими узлы сетки

Действительно, первой теорией (1955 г.), описывающей аморфные полимерные тела, была теория «молекулярного войлока». Само название говорит за себя, и мы не будем на ней останавливаться. Результаты уже первых исследований аморфных полимерных тел физическими методами свидетельствовали о том, что плотность их больше, нежели описывала модель «молекулярного войлока». Затем появился целый ряд похожих моделей, одна из которых (бахромчато-мицеллярная складчатая модель структуры аморфного полимерного тела) состоит в том, что структура тела

содержит области порядка (домены\*, некие микроблоки), соединенные относительно небольшим числом проходных цепей, свободных концов цепей и их петель. Упорядоченные домены\* построены из складчатых конформаций макромолекул и расположены изотропно или анизотропно в объеме тела в зависимости от условий его формирования или генезиса (рис. 28).

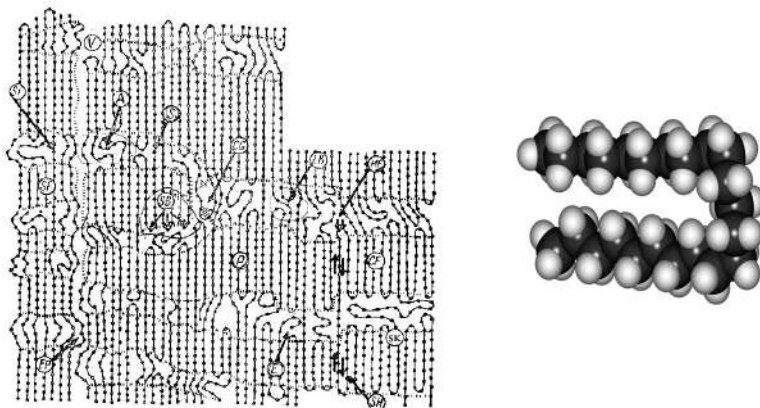


Рис. 28. Морфологическая картина среза полиэтиленового образца:  
 А – аморфная «фаза»; Е – конец цепи; LB – длинные складки; MF – мигрирующие складки; Р – слоевая решетка; S – распрямленные цепи; SB – короткие складки; SH – область сдвига; ST – модель Стэттона; V – «пустоты»

В середине 50-х гг. XX в. академик В.А. Каргин подверг коренному пересмотру общепринятые в то время представления о хаотическом расположении макромолекул и предложил *пачечную\** модель строения аморфных полимерных тел.

Итак, полимерные вещества, во-первых, не бывают газообразными, во-вторых, в подавляющем большинстве случаев они не образуют совершенные кристаллы. Большинство полимерных тел являются аморфными и находятся в жидкой термодинамической фазе. Свою *особую полимерную природу* аморфные высокомолекулярные соединения реализуют в *высокоэластическом и вязкотекучем* состоянии.



кучем состояниях. В стеклообразном состоянии они намного менее хрупки, чем низкомолекулярные стекла.

Здесь уместно заметить, что в науке о полимерах, как ни в какой другой химической науке, исследуется тесное взаимодействие *химии и физики* вещества, в данном случае высокомолекулярного. Главной задачей исследований высокомолекулярных соединений является *установление взаимосвязи между структурой и свойствами* как на уровне макромолекул и надмолекулярных структур или кристаллических образований, так и макроскопических полимерных тел. Следует подчеркнуть, что речь идет о самых разных свойствах полимеров:

- *механических и хемомеханических;*
- *физических (оптических, электрических, прочностных);*
- *химических и физико-химических.*

Для определения этой взаимосвязи изучают структуру и строение макромолекул (*микроструктуру*), их взаимное расположение в пространстве друг относительно друга в конденсированном (твердом агрегатном) состоянии и в растворах.

Упаковка макромолекул, другими словами, – набор и характер взаимного расположения большого числа макромолекулярных ансамблей в десятки и более нанометров определяют тип надмолекулярных структур\* или кристаллитов. *Надмолекулярные структуры любого физического тела* – это определенным образом упакованные в пространстве ассоциаты (агрегаты) структурных единиц этого тела, размеры и объемы которых на несколько порядков превышают размеры самих структурных единиц. Если речь идет о полимерах, то надмолекулярные структуры (образования) на порядки превышают размеры повторяющихся звеньев. Повторимся, *надмолекулярные структуры полимеров (типы кристаллических образований)* – это *физические наноразмерные образования, построенные из различных видов упорядоченных структурных единиц с различным взаимным расположением макромолекул, получившие названия пачек, фибрилл\*, кольцевых и радиальных сферолитов\* и др. (см. ниже).*

Проблема структуры полимерных тел представляется чрезвычайно важной и сложной, поэтому прежде ее рассмотрения снова

обратимся к вопросу о структурах низкомолекулярных жидкостей на двух примерах: газообразной, жидкой, твердой воде и алканах в тех же фазовых состояниях. Под структурой будем понимать взаимное расположение в пространстве этих молекул и их ассоциатов, т.е. надмолекулярных структур.

Подробно о структуре воды, как простейшего вещества, известно много, но очень много остается и неясного. В первую очередь обратим внимание на природу межмолекулярных сил, которые участвуют в образовании и разрушении\* этих достаточно хорошо изученных ассоциатов воды. Это – водородные связи. Еще сложнее дело обстоит с другими жидкостями, состоящими из многоатомных молекул, содержащих гетероатомы с разной электроотрицательностью и вступающих во множество разных по силе ММВ. Понятно, что время жизни ассоциатов в жидкой фазе низкомолекулярных соединений очень мало и по некоторым подсчетам составляет  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  с. Оно зависит от различных условий, таких как температура, наличие примесей или *действие* полей (магнитного, электрического, гравитационного и т.д.). Образование ассоциатов с плотной упаковкой структурных единиц и приводит к образованию пустот, т.е. к изменчивости молярного объема. Известно, что за исключением воды молярный объем любой жидкости из-за образования пустот приблизительно на 10% больше объема соответствующего твердого тела.

Для реконструкции картины, раскрывающей характер надмолекулярных образований полиолефинов, рассмотрим умозрительно генезис структуры некоторых низкомолекулярных аналогов полиолефинов (см. табл. 1), молекулярные ансамбли которых построены тоже из тетраэдров, в центре которых располагаются  $sp^3$ -атомы углерода (вспомним тетраэдрические образования из молекул воды). Этот класс органических соединений выбран потому, что он, во-первых, в противоположность воде, представлен неполярными молекулами, являющимися низкомолекулярными аналогами полиэтилена, и, во-вторых, ММВ в этих системах осуществляются только благодаря силам Ван-дер-Ваальса. Молекулярная масса каждого представителя этого класса последовательно увели-

чивается на одну гомологическую  $-\text{CH}_2-$  единицу, а энергия ММВ составляет всего около 1 ккал/моль.

### 3.3. Влияние энергии ММВ на структурообразование в полимерных телах

Формирование надмолекулярных структур в аморфных полимерах, кристаллитов и образование зародышей кристаллов (собственно единичных микроскопических кристаллов, как правило, связанных многими проходными цепями), генетически родственны. Из табл. 1 видно, что по мере роста ММ алканов закономерно увеличиваются как температуры кипения, так и плавления, в результате увеличения суммарной энергии ММВ ( $\Sigma E_{ij}$ ), следовательно, можно говорить об увеличении времени жизни этих ассоциатов (надмолекулярных структур) и увеличении интегрального ближнего порядка в жидких системах. Время жизни таких ассоциатов уже на порядки отличается от величин  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  с и насчитывает доли секунд, секунды, минуты и более.

Пентадекан  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  образует кристаллы при  $10^\circ\text{C}$ , а цетан  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  кристаллизуется при  $18^\circ\text{C}$ , а в газовую фазу он переходит при очень высокой температуре ( $287^\circ\text{C}$ ). Гектан  $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$  при попытке его перевода в газообразное состояние подвергается пиролизу, причем температура его кристаллизации\* уже составляет  $115^\circ\text{C}$ . Интересно заметить, что при точно такой температуре кипит пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , молекулы которого по массе почти в 20 раз меньше, зато его дипольный момент  $\mu$  равен  $7,89 \cdot 10^{-30}$  Кл·м ( $\mu = 2,37 D$ ), в то время как  $\mu$  гектана  $\approx 0$ .

При охлаждении молекулы постепенно теряют свою кинетическую энергию ( $3/2 \cdot kT$ ). Так, молекулы цетана «застывают» в форме зигзага и оседают в узлах кристаллической решетки именно в этой конформации. Каждый из следующих членов этого гомологического ряда в жидкую фазу переходит при более высокой температуре в связи с ростом интегральных сил ММВ как между молекулами, так и между их ассоциатами (надмолекулярными образованиями).

Итак, вопрос о структуре полимерных тел сводится к вопросу о структуре фаз или структуре агрегатных состояний.

*Структуру фаз следует оценивать с позиций:*

- 1) суммарных или интегральных ММВ;
- 2) их природы и энергии;
- 3) баланса интегральной энергии ММВ  $\Sigma E_{ij}$  и суммарной кинетической энергии макромолекул  $\Sigma E_{ij}=3/2 \cdot kT$ .

Именно соотношение величин этих энергий ( $\Sigma E_{ij}$  ММВ и  $\Sigma E_{ij}=3/2 \cdot kT$ ) определяет агрегатное состояние веществ, в том числе и полимерных. В этом мы только что убедились на примере гомологического ряда парафинов путем сопоставления температур кипения и плавления представителей этого гомологического ряда, в начале которого стоит метан, а в конце ряда – полиэтилен.

Все агрегатные и фазовые переходы происходят благодаря работе сил межмолекулярных взаимодействий. Вспомним природу и энергию сил ММВ, которые являются силами притяжения и отталкивания между электрически нейтральными молекулярными ансамблями. Межмолекулярные силы притяжения (силы Ван-дер-Ваальса) работают одновременно и по своей природе делятся на ориентационные, индукционные и дисперсионные. Доля каждой из них в суммарном (интегральном) отношении сильно колеблется в зависимости от химической природы веществ, температуры тел, многих других факторов. Например, при взаимодействии малополярных молекул при 40 °С доля ориентационных, индукционных и дисперсионных сил составляет весьма оценочно 8, 14 и 78% соответственно. Дисперсионные силы, как известно, работают между взаимодействующими частицами на близких расстояниях.

По мере сближения сегментов макромолекул, различных молекул или молекулярных ансамблей возникают силы отталкивания. На некотором расстоянии силы притяжения и отталкивания уравновешиваются, что отвечает минимуму потенциальной энергии взаимодействующих частиц. Наглядно это можно представить в виде известного из общей физики и физической химии потенциала Леннарда – Джонса. Энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий складывается из трех названных типов ММВ. Она соответствует

силе межмолекулярного сцепления (когезии) и определяет вид конденсированного состояния (твердого агрегатного). Межатомные и ММВ в высокомолекулярных и низкомолекулярных веществах по своей физической природе не имеют принципиальных различий. Специфичность же ММВ в полимерах вытекает, с одной стороны, из цепочечного строения структурных единиц и из их огромного количества в каждой макромолекуле, – с другой. Для оценки картины агрегатных состояний необходимо вспомнить из курса физики понятие когезии. В отличие от адгезии когезия характеризует идеальную прочность тела, определяемую силами сцепления (притяжения) между структурными единицами.

Итак, ММВ приводят к образованию пространственно-временных ассоциатов с различной геометрией и размерами, а также с различными временами жизни, т.е. с различной когезией и устойчивостью этих ассоциатов. Последняя зависит от соотношения величин  $\Sigma E_{ij}/2kT$  и  $\Sigma E_{ij}$  ММВ, где  $\Sigma E_{ij}$  – интегральная энергия типа

$$i + j \rightleftharpoons i \cdots j.$$

Энергия ММВ всех межмолекулярных ассоциатов выше обозначена как  $\Sigma E_{ij}$ , поскольку речь идет о суммарной (интегральной) энергии образования надмолекулярных структур. Если

$$\Sigma E_{ij}/2kT \gg \Sigma E_{ij} \text{ ММВ},$$

то равновесие смещается влево, что отвечает жидкому агрегатному состоянию.

Если

$$\Sigma E_{ij}/2kT \ll \Sigma E_{ij} \text{ ММВ},$$

то равновесие смещается вправо и ведет к образованию твердого агрегатного состояния. Тогда энергетическим условием собственно процесса формирования конденсированного состояния (генезиса) является баланс энергий

$$\Sigma E_{ij} \text{ ММВ} \approx \Sigma E_{ij}/2kT.$$

Чтобы разрушить надмолекулярные образования в твердом теле и далее перевести его в жидкое агрегатное состояние, следует так нагреть тело, чтобы выполнялось неравенство  $\Sigma E_{ij}/2kT \gg \Sigma E_{ij}$ .

Это неравенство означает, что кинетическая энергия макромолекул настолько велика, что с такой энергией их нельзя «заставить

остановиться», позволив только колебаться около положения равновесия. Они совершают поступательные и вращательные движения в пространстве. Неравенство  $\sum E_{ij} > \sum E_{ij} 3/2kT$  свидетельствует также о том, что силы ММВ (силы прерывного «покоя») значительно превалируют над силами, вызывающими непрерывное движение. *Это значит, что макроскопическое тело находится в твердом агрегатном состоянии, сохраняет постоянными как форму, так и объем.*

Итак, любое полимерное тело состоит из микроскопических образований – надмолекулярных структур, генезис и морфология которых представляют большой интерес, поскольку, управляя ими, можно получать полимеры с заданными механическими свойствами. Эти микроскопические тела (надмолекулярные структуры, кристаллиты) внутри макроскопического тела прочно соединены между собой отдельными макромолекулами как проходными цепями, не принявшими по разным причинам участие в образовании ближнего порядка.

Большинство кристаллизующихся полимеров переходит в твердое агрегатное состояние из раствора или расплава, причем в самом объеме этих полимерных тел упорядоченные области распределены *изотропно*, перемежаясь с рыхлыми областями беспорядка. Если кристаллизацию проводят в поле механической силы (ориентированное состояние\*), то кристаллические области распределяются в объеме тела *анизотропно*. Между кристаллическими областями образуются аморфные области (прослойки) с рыхлой упаковкой макромолекул (рис. 28, 29). На начальной стадии идет смещение ламелей\* друг относительно друга по аморфным прослойкам вплоть до возникновения шейки\*. Материал в месте образованной шейки упрочняется, и тогда начинают деформироваться участки тела, прилегающие к шейке.

В поле механической силы (растяжение или сжатие образца полимерного тела), а также под действием тепла можно влиять на превращение одних форм надмолекулярных структур в другие, а также на их агрегацию. Примером этого является целенаправленное формирование *ориентированных* аморфных полимеров\* при одноосном растяжении тела (см. рекристаллизация, рис. 39).

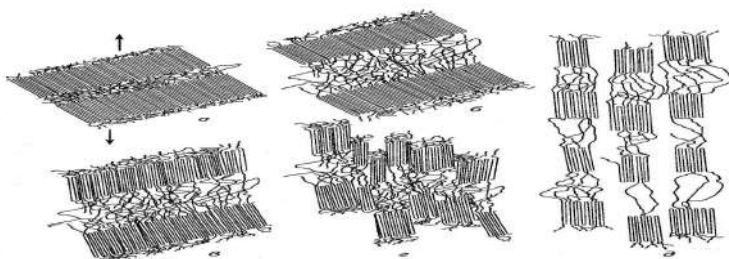


Рис. 29. Схема перестройки структуры кристаллического полимера в процессе деформации

Большой интерес для управления структурообразованием (генезисом и морфологией) представляют взаимопревращения разных по геометрии и размерам надмолекулярных образований. Так, переходы *пачки\**  $\rightleftharpoons$  *глобулы\** можно осуществлять посредством смены химической природы растворителей или изменения концентрации полимера, например медленно испаряя растворитель. Изменение природы растворителя может привести к разворачиванию скрученных гибких линейных макромолекул и, как следствие, к ассоциации (агрегации) их в пачки\* за счет межмакромолекулярных взаимодействий, тогда как в скрученном состоянии в предыдущем растворителе преобладали внутримакромолекулярные взаимодействия. Под действием растворителя можно достичь дезагрегации пачек, которые распадаются на отдельные макромолекулы, а последние за счет внутримакромолекулярных сил сворачиваются в клубки или глобулы. Таким образом, пачки и глобулы, в зависимости от микроструктуры и от условий фазовых превращений, способны переходить друг в друга.

Продолжим удалять растворитель. С повышением концентрации раствора единичные глобулы, сталкиваясь, могут агрегироваться за счет сил когезии, образуя макромолекулярные полиглобулы (ср. с ягодой малины, состоящей из многих глобул). Межмакромолекулярные силы когезии могут, наоборот, разворачивать макромолекулы, и агрегация приведет к разворачиванию макромолекул и образованию ассоциированных линейных структур (фиб-

рилл), обладающих меньшей поверхностной энергией (рис. 30, *а*, *б*). При благоприятных условиях процесс может дойти до образования более крупных образований с ближним порядком (дендриты, рис. 30, *в*). Наглядно такие структуры представлены на электронной микрофотографии (рис. 30) и на других фотографиях ниже по тексту.

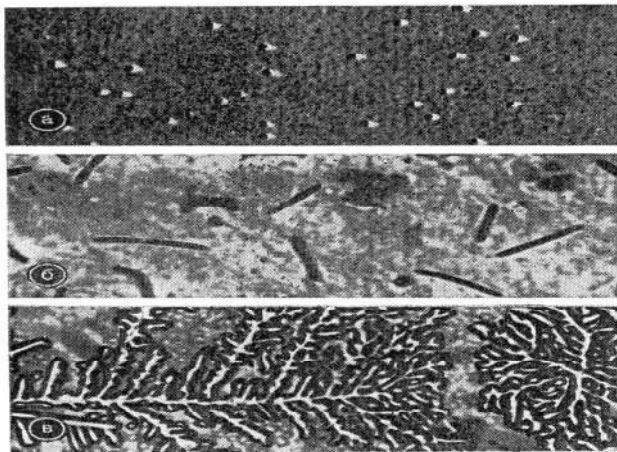


Рис. 30. Глобулярная (*а*), фибриллярная (*б*) и дендритная (*в*) формы надмолекулярных структур аморфных образцов сополимера диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с акриловой

Надмолекулярная организация полимеров отличается разнообразием геометрии и многоступенчатостью форм своей структуры и их взаимных превращений. В аморфных полимерных телах (полимерных стеклах, эластомерах, расплавах и растворах полимеров) пачки и глобулы участвуют в дальнейшей агрегации, приводящей к формированию все более сложных и громоздких надмолекулярных структур, например фибрилл, дендритов, сферолитов, лент и других. Образуются самые разнообразные структурные единицы, выявление и изучение которых продолжается постоянно в рамках современной структурной физики полимеров. Далее эти взаимо-



превращения форм проявляются в явлении полиморфизма, которое имеет место как в низкомолекулярных, так и в высокомолекулярных веществах. Например, полиэтилен образует единичные кристаллы трех различных типов. Именно полиэтилен является удобным объектом для исследования закономерностей кристаллизации полимеров благодаря достаточной гибкости и простой микроструктуре, которые способствуют кристаллизации по механизму образования пластинчатых кристаллов, т.е. кристаллизации со складыванием цепей. Образцы полиэтилена с узким ММР способны образовывать «морфологически красивые монокристаллы», обладающие довольно четкой огранкой по плоскостям роста. Однако даже и в случае узко дисперсного полиэтилена такие «красавцы» не всегда получаются. На самом деле число полимеров, кристаллизация которых приводит к геометрически правильным и большим монокристаллам, ограничивается полиэтиленом, полиоксиметиленом, полиоксиэтиленом и еще несколькими примерами.

При описании кристаллизации следует исходить из первоначальной формы макромолекул, например клубков, как наиболее распространенной формы макромолекул. Макромолекулы-клубки должны раскручиваться для уменьшения поверхностной энергии с последующей агрегацией многих макромолекул и с формированием все более громоздких ассоциатов (надмолекулярных структур), в которых соблюдается ближний порядок в расположении макромолекул. Но уже на начальных стадиях кристаллизации полимеров возникают и первые трудности формирования *дальнего порядка* в расположении макромолекул в объеме полимерного тела. Легко понять, что когда зародыши кристаллов становятся достаточно большими, движение сегментов огромных макромолекул становится все более затруднительным, структура вокруг зародышей «замораживается». На рис. 31 показано расположение трех метиленовых групп пяти макромолекул, которые формируют элементарную ячейку, или зародыш (сверху вниз).

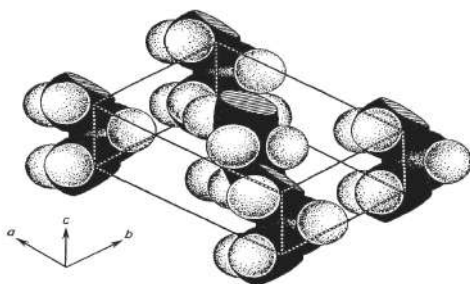


Рис. 31. Расположение участков пяти макромолекул полиэтилена в элементарной ячейке (упорядоченной структуре):  
 $a = 0,741 \text{ нм}$ ;  $b = 0,494 \text{ нм}$ ;  $c = 0,255 \text{ нм}$

Кристаллизация\*, как и следует ожидать, сопровождается уплотнением вещества, количественной характеристикой которого является удельный объем. Удельный объем полимерного тела монотонно уменьшается при его переходе из высокоэластического в стеклообразное состояние (рис. 32). При кристаллизации такой переход происходит резко, как и полагается при фазовом превращении. Как в случае стеклования, так и кристаллизации растет жесткость тела, сопровождающаяся ростом модуля упругости. Стереорегулярные полимеры кристаллизуются, а нестереорегулярные (атактические\* или гетеротактические) макромолекулы не могут сформировать дальний порядок с образованием кристаллической фазы. Однако любой полимер может быть переведен в стеклообразное состояние.

Кристаллические полимерные тела, за редкими исключениями, не являются однородными в отношении расположения структурных единиц в объеме тела. Они содержат, наряду с кристаллическими, аморфные области. Понятие степени кристалличности позволяет определить доли рыхлой и плотной упаковок тела (об.%). Для большинства полимеров она изменяется от 20 до 80 об.%.

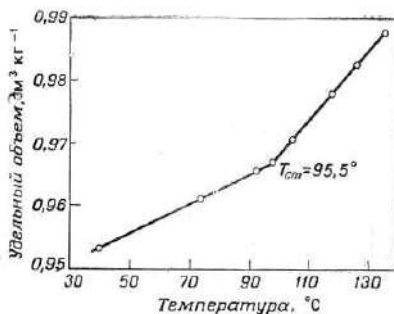
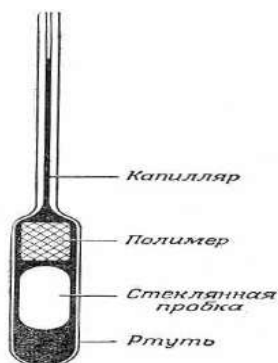


Рис. 32. Дилатометр – простейший прибор для изучения температурной зависимости изменения объема тела в процессе фазовых, агрегатных и физических переходов. Справа на температурной зависимости мольного объема полимерного тела отмечена температура стеклования ( $95,5^{\circ}\text{C}$ )

Принципиальным является то, что по понятным причинам выделить кристаллическую фазу из монолитного полимерного тела, не являющегося стопроцентным кристаллическим, невозможно. Таким образом, следует говорить всегда о *двухфазном строении полимерного тела*. При создании специальных и деликатных условий кристаллизации можно получать монокристаллы полимеров. Так, еще в 1958 г. немецкий ученый А. Келлер впервые, строго соблюдая условие  $\Sigma E_{ij} \text{ММВ} \approx \Sigma E_{ij} 3/2kT$ , выделил пластинчатые ромбовидные кристаллы полиэтилена из разбавленных растворов (0,01–0,1%) при температурах 80–100°C.

Особенностью полимерных кристаллов является их компоновка из сложенных цепей, которые образуют пластины, или ламели\*, толщиной 10–15 нм (рис. 33). Поверхностный слой ламели содержит петли разных размеров и свободные концы макромолекул («реснички»), а также проходные цепи, участвующие в построении нескольких соседних ламелей.

В электронном микроскопе видны пластинчатые кристаллы, состоящие из тонких слоев, или ламелей, а рентгенограммы показывают, что оси макромолекул расположены перпендикулярно плос-

костям первичных пластин-ламелей. Контурная длина макромолекул, в 10–20 раз превышающая толщину ламелей, означает, что макромолекулы в монокристаллах находятся в складчатых конформациях.

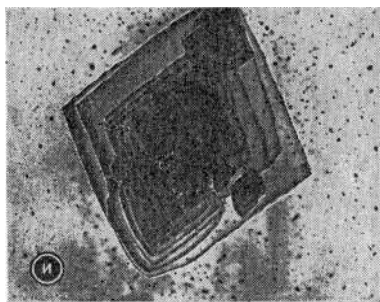


Рис. 33. Монокристалл полиэтилена

При кристаллизации полимеров из разбавленных растворов обычно образуются пластинчатые монокристаллы, которые, сливаясь, образуют террасы типа хорошо известных геологических образований. Такая картина согласуется с описанным выше механизмом и морфологией кристаллов. Однако если длина ламелей существенно превышает их ширину, образуются фибриллы – тонкие и протяженные образования (иглы, нити) (рис. 34).

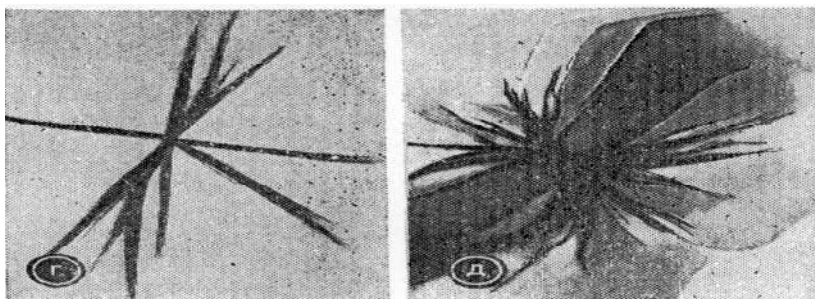


Рис. 34. Фибриллярный сферолит полиамида (г) и пластинчатый сферолит изотактического полистирола (д)

Таким образом, вырожденной формой ламелярных кристаллитов являются фибриллярные, у которых отношение длины к толщине гораздо больше. Оси макромолекул в фибриллах расположены перпендикулярно главной оси фибрилл.

Выше представлена картина кристаллизации с участием гибких макромолекул из разбавленных растворов. При кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов образуются и другие типы надмолекулярных структур – сферолиты\*. Сферолиты имеют два типа морфологических образований – кольцевую и сферическую – и достигают гигантских размеров – до 1 см (рис. 35).

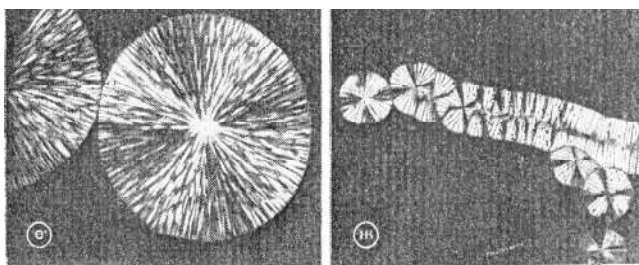


Рис. 35. Отдельный сферолит (е) и сферолитная лента (ж) изотактического полистирола в поляризованном свете

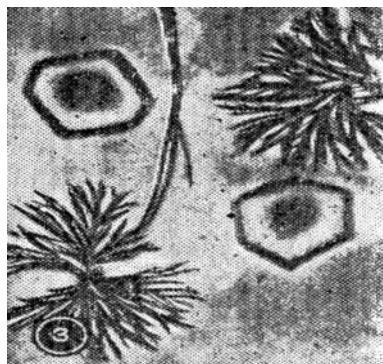


Рис. 36. Сферолиты и кристаллы изотактического полибутилена

В радиальных (сферических) сферолитах каркас формируется из ленточных кристаллических образований, направленных от центра к периферии. Оси макромолекул в кристаллических областях направлены перпендикулярно радиусу сферолита. В кольцевых сферолитах каркас образован из лент, свернутых в спираль. Сферолиты являются наиболее распространенными надмолекулярными образованиями, причем их размеры изменяются от нескольких нанометров до нескольких миллиметров. Микроскопические сферолиты агрегируются в ленты, которые далее упорядочиваются, образуя пластины (см. рис. 35, *е, ж*), вплоть до образования кристаллов (см. рис. 36). Единичные кристаллы полимеров (см. рис. 33) получают при медленном охлаждении предварительно нагретых растворов до температуры ниже критической температуры смешения (НКТС, см. гл. 2). При быстром охлаждении образуются сферолиты, так как макрокристаллы не успевают образовываться. Из одного и того же раствора полимера можно, варьируя условия, получать различные кристаллические формы.

Редким видом кристаллической структуры полимеров является структура, построенная из сферических макромолекул одинакового размера – глобул. Обычно так кристаллизуются природные монодисперсные регулярные полимеры, например белки. Классическим примером является монокристалл вируса некроза табачной мозаики (рис. 37).

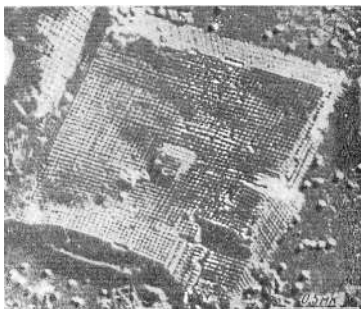


Рис. 37. Глобулярный  
монокристалл вируса некроза табака

Макромолекулы природных глобулярных высокомолекулярных соединений (эдестин, вирус некроза табака и др.), глобулы которых абсолютно одинаковы, укладываются в узлы кристаллической решетки с образованием единичных кристаллов с четким внешним граниением (см. рис. 37). Отличием таких кристаллов от кристаллов низкомолекулярных соединений является очень большой период идентичности, пропорциональный размерам глобул.

Жесткие макромолекулы состоят из относительно небольшого числа длинных сегментов, и они не могут складываться как гибкие, их оси располагаются параллельно главной оси фибриллы.

### **3.4. Сравнительный анализ фазовых переходов низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ**

Природа и механизм фазовых превращений низкомолекулярных тел достаточно понятны, а концепция фазовых переходов высокомолекулярных соединений сталкивается с известными трудностями. Для сравнительного анализа фазовых переходов низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ обратимся к самому доступному и простому низкомолекулярному веществу – воде. Строго говоря, молекулы воды образуют высокомолекулярные информационные цепи, соединенные не только линейными водородными связями



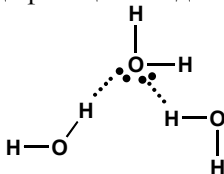
но и пространственно разветвленными, содержащими тетраэдры, соединенные трехмерными сетками из сильных (до 10 ккал/моль) водородных связей. Из тетраэдрических атомов углерода  $\text{C}_{\text{SP}}^3$  построены цепи полиолефинов, в которых атомы и атомные группы соединены уже ковалентными связями (20–30 ккал/моль), а вот межмолекулярные взаимодействия (ван-дер-ваальсовы) в полиолефинах слабы: всего около 1 ккал/моль.

При комнатной температуре химическое соединение  $\text{H}_2\text{O}$  – это жидкая вода, при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  легко образуется твердая вода (лед) с *геометрически правильной структурой, простирающей-*

ся на бесконечно большие, по сравнению с размерами молекул воды, расстояния. Так, если размер молекулы воды около 1,5 нм, то их упорядоченные ансамбли, образующие кристаллическую фазу, должны составлять, по крайней мере, доли миллиметров. Такие кристаллиты – уже макроскопические тела. Можно получить и ледяной куб, скажем,  $1 \times 1 \times 1 \text{ м}^3$  и более, в одной из восьми кристаллических модификаций (полиморфизм). Заимствуя структурный термин из науки о полимерах, с определенной оговоркой, можно сказать, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в разных модификациях образуют восемь различных типов надмолекулярных структур – прообразов зародышей кристаллов.

Вода одновременно является и типичной, и особенной жидкостью. Молекулы воды, обладая значительным дипольным моментом  $6,17 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$  ( $\mu = 1.834D$ ), вступают в сильные ММВ друг с другом. При нагревании жидкой воды до температуры кипения вследствие разрушения цепочек  $\cdots[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}] \cdots$  образуется пар (газообразная вода). Перевести огромные макромолекулы, например полиэтилена  $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$ , в газообразное состояние невозможно ни при каких условиях. Гипотетически это можно сделать, но только в вакууме и в отсутствие силы тяжести. Поскольку столь экзотические условия реализовать невозможно, то о полимерных газах мы ничего не знаем.

Даже в водяном паре при температуре кипения и 1 атм присутствует около 1% димеров  $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}]$ . В твердом состоянии (лед) каждая молекула воды образует четыре устойчивые водородные связи: две – как донор, а две другие – как акцептор протонов. Все водородные связи направлены к вершинам тетраэдра. Структура льда представляет собой трехмерную полимерную сетку, причем в некоторых его модификациях водородные связи  $\text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \langle \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$  практически прямолинейны и направлены к вершинам почти правильного тетраэдра, а в других модификациях льда они искривлены:





Совершенные кристаллы, как воды, так и множества простых веществ, получают достаточно легко. Совершенные же монокристаллы из полимеров, как уже отмечалось, можно получить в исключительных случаях и только при соблюдении специальных условий:  $\Sigma E_{ij} \text{ММВ} \approx \Sigma E_{ij} 3/2kT$ . Основываясь на опыте кристаллизации низкомолекулярных веществ, попробуем умозрительно проследить за кристаллизацией полимера из его *разбавленного* раствора. При охлаждении раствора образование зародышей кристаллов, т.е. упорядоченных областей с ближним порядком в расположении структурных единиц, является энергетически выгодным. *А что является структурной единицей полимерного тела?* Целая макромолекула? Ее отдельные части, сегменты? Независимо от полного ответа на этот вопрос дальний порядок в расположении структурных единиц в полимерном теле все-таки формируется, отдельные кристаллические области по всему объему тела образуются. Однако все тело не однородно, и наряду с кристаллическими областями (твердая фаза\*) оно содержит аморфные области в виде жидкой фазы, существующей в твердом агрегатном состоянии. Очевидно, что *первичными структурными единицами являются сегменты* как более подвижные кинетически независимые и меньшие по размеру отрезки макромолекулярных цепей.

### **3.5. Роль конформационных состояний макромолекул и межмакромолекулярных взаимодействий в формировании дальнего порядка в расположении макромолекул**

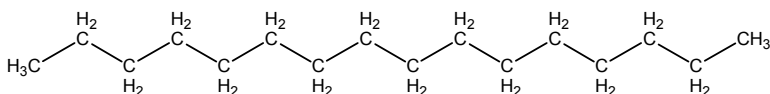
Фазовые превращения полимеров непосредственно связаны с интенсивностью конформационных превращений макромолекул. На примере гомологического ряда алканов – *низкомолекулярных аналогов полиэтилена* – легко увидеть эту взаимосвязь, а также роль ММВ при формировании дальнего порядка по изменениям  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{пл}}$ . Структурные единицы гомологов нормальных алканов

(см. табл. 1) имеют абсолютно идентичную химическую природу, но содержат различное количество метиленовых групп и, соответственно, сильно различаются по популяциям (совокупностям) различных конформеров (см. рис. 2). Все гомологи, во-вторых, различаются по энергиям ММВ, которые активно проявляют себя в процессе фазовых переходов. Так, четыре первых члена гомологического ряда являются газами (см. табл. 1), а сам газообразный метан переходит в жидкую фазу (конденсируется) лишь при  $-162^{\circ}\text{C}$ , когда кинетическая энергия молекул  $\text{CH}_4$  ( $3/2kT$ ) становится соизмеримой с энергией ММВ. Температура плавления в гомологическом ряду монотонно растёт.

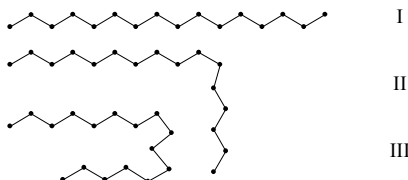
За силой ММВ в алканах и связанными с ними условиями фазовых переходов можно проследить по закономерному повышению  $T_{\text{кип}}$ . Температура кипения последующих членов ряда возрастает от гомолога к гомологу. Так, содержащий три  $-\text{CH}_2-$  группы *n*-пентан на глазах испаряется с ладони (практически кипит), триоконтан (двадцать восемь  $-\text{CH}_2-$  групп) кипит уже при  $+446^{\circ}\text{C}$ , а гектан вообще не кипит, а при попытке его перегонки подвергается пиролизу при температуре около  $500^{\circ}\text{C}$ : слишком велика энергия ММВ, чтобы оторвать молекулы друг от друга и перевести их в газовую фазу.

Температуры кипения всех разветвленных алканов ниже  $T_{\text{кип}}$  линейных, причем они тем ниже, чем более разветвлена углеводородная цепь. Особенно это хорошо видно при сравнении температур кипения трех разветвленных изомеров пентана. Наоборот, температура плавления оказывается самой высокой у изомеров с максимально разветвленной углеводородной цепью. Так, из всех изомерных октанов лишь гексаметилэтан  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  является твердым веществом уже при обыкновенной температуре ( $T_{\text{пл}} = 101^{\circ}\text{C}$ ), а *n*-октан с таким же количеством атомов углерода кристаллизуется при  $-57^{\circ}\text{C}$ : разница составляет  $158^{\circ}\text{C}$  при одинаковых молекулярных массах и брутто-формулах.

Фазовые переходы с учетом гибкости цепи можно исследовать, принимая во внимание конформационное поведение молекул цетана  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (*n*-гексадекана с  $T_{\text{пл}} = +18^{\circ}\text{C}$ ), одного из низкомолекулярных аналогов полиэтилена.



Рассмотрим конформационные состояния двумерной проекции его молекулы. В кристаллическом состоянии (ниже  $18^\circ\text{C}$ ) молекулы цетана существуют в зигзагообразной, полностью трансoidalной конформации (I).



При нагревании до температуры плавления, когда кинетическая энергия молекул ( $3/2kT$ ) возрастает настолько, что в результате ее флуктуаций вдоль хребта появляются другие конформации, например (II) и (III). Редкая молекула цетана в жидкой фазе является регулярно зигзагообразной (I). Проявляя гибкость, каждая из них сворачивается, приобретая различные нерегулярные формы типа (II) (III) и другие конформеры, создавая различные популяции (совокупности) конформеров. Хотя конформация I (цепь вытянутая) и является, на первый взгляд, наиболее выгодной, но в жидкой фазе она не реализуется по соображениям вероятности в связи с флуктуациями внутримолекулярной кинетической энергии  $3/2kT$ , которые заставляют молекулу реализовывать многочисленные конформационные превращения. Зато, как уже отмечалось, *конформация I полностью реализуется в кристаллическом состоянии*. Огромное число конформаций, образующих нерегулярные цепи, чисто условно представлены двумерными проекциями гибких молекул цетана  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  типа (II) и (III). В первой из них нарушение зигзага произошло в одном месте с образованием одного излома, а во второй – двух с поворотами соответствующих «хвостов» на  $180^\circ$ . На самом деле число возможных конформаций молекулы цетана в десятки раз больше. Некоторые из них можно даже вообразить и изобразить на бумаге их двумерные проекции.

В гибкой макромолекуле таких изломов происходит уже в сотни и тысячи раз больше, и тогда говорят, что она, «сворачиваясь на себя», принимает форму клубка в соответствии с длиной ее сегментов. Если сегменты длинные – клубок рыхлый, его размеры велики (см. среднеквадратичные расстояния и радиус инерции, гл. 2); если сегменты короткие – клубок плотный. Следует помнить, что изломанная на протяжении всего хребта цепь не располагается в одной плоскости, а занимает соответствующий своим размерам объем, пропорциональный объему эллипсоида вращения (см. рис. 3, *г*).

### 3.6. Термодинамика и кинетика кристаллизации

Упорядоченное складывание цепей в ламелях протекает в соответствии с законами термодинамики и кинетики кристаллизации. Тогда каждая петля размером несколько сегментов возвращается на предназначенное ей место в растущей ламели (пластине). Но другая часть макромолекулы при выходе из ламели изгибается далеко от границы ламели и образует новую петлю с большим числом сегментов, чем предыдущая. Вследствие этого макромолекула возвращается в ламель, не заняв первоначально предназначенное ей термодинамикой место, или вообще не возвращается в результате возмущающего воздействия кинетической подвижности. В последнем случае она становится так называемой *проходной* цепью, образующей вместе с другими такими же цепями и выступающими петлями область рыхлой упаковки. Измерено, что изотактическая макромолекула полипропилена с  $MM = 1,54 \cdot 10^6$  складывается в одном монокристалле в среднем 25 раз и участвует в формировании 18 монокристаллов. Такой механизм укладывания цепей в организованные ламели позволяет сформировать картину формирования твердого агрегатного состояния, состоящего из перемежающихся кристаллических и аморфных областей.

Умозрительная картина кристаллизации в разбавленных растворах полимеров в соответствии с физико-химическими пред-

ставлениями фазовых превращений гибких макромолекул выглядит следующим образом. Подвижность гибких макромолекул относительно небольшой ММ высока. Складывание цепей в равновесных условиях протекает достаточно регулярно. Первичные ламели имеют значительную поверхностную энергию, поэтому они самопроизвольно агрегируются, стараясь выполнить термодинамическое требование  $\Delta G < 0$ , сливаются по тому же закону, как, например, сливаются расположенные рядом на горизонтальной поверхности капли воды. Далее образуются как монокристаллы, так и более сложные надмолекулярные структуры, объединенные аморфными рыхлыми областями. Вместе все эти образования формируют микроскопическое тело с определенной степенью упорядоченности (кристалличности). Вследствие этого кристаллические и аморфные области с проходными цепями полимерного тела прочно связаны между собой, образуя единое целое. Именно поэтому разделить полимерные тела на различные термодинамические фазы невозможно, и они сосуществуют в теле.

Итак, формирование дальнего порядка в расположении структурных единиц фазы является основным условием образования и существования твердой (кристаллической) фазы. Самопроизвольный фазовый переход должен отвечать основному термодинамическому условию

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

Формирование дальнего порядка непременно сопровождается уменьшением энтропии

$$\Delta S < 0,$$

поэтому энтальпия кристаллизации всегда отрицательна  $\Delta H < 0$ , поскольку интегральная энергия ММВ ( $\Sigma E_{ij}$ ММВ) в упорядоченных областях всегда больше, чем в рыхлых аморфных областях. Разветвления макромолекул и наличие объемистых заместителей в повторяющихся звеньях создают препятствия для сближения сегментов, снижая  $|\Delta H|$ , тем самым препятствуя формированию дальнего порядка ввиду сложности выполнения требования  $\Delta H < 0$ . Большая гибкость цепей благоприятствует возрастанию энтропии  $|\Delta S|$  и способствует кристаллизации. Таким образом, сбалансированная совокуп-

ность взаимосвязанных энтальпийного и энтропийного параметров является основным *условием* кристаллизации полимера при той или иной температуре (термодинамический фактор). Если величина  $\Delta G > 0$ , тогда кристаллизация вообще пройти не может.

Для осуществления фазового перехода, кроме благоприятного термодинамического фактора, необходимо создать благоприятные кинетические условия кристаллизации. Как уже отмечалось, кристаллизация включает две стадии: 1) образование; 2) рост зародышей. Обе стадии существенно зависят от температуры, поэтому максимальная скорость кристаллизации лежит в интервале между температурами текучести и стеклования. Температурная зависимость скорости кристаллизации представляет собой кривую с максимумом (рис. 38). При температуре, близкой к  $T_{\text{тек}}$ , зародыши образуются медленно и формирование кристаллитов затруднено из-за высокой кинетической подвижности сегментов. Они просто отрываются от кристаллической решетки. Наоборот, при температуре, близкой к  $T_{\text{ст}}$ , рост кристаллитов затруднен из-за малой кинетической подвижности сегментов. Они медленно занимают свое место в кристаллической решетке.

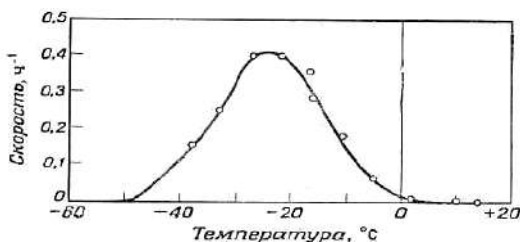


Рис. 38. Температурная зависимость скорости кристаллизации каучука в интервале температур стеклования и текучести

Скорость кристаллизации различных по химической природе и гибкости полимеров различна. Так, натуральный каучук при максимальной скорости кристаллизации при  $-25^{\circ}\text{C}$  достигает предельной степени кристалличности за 2–3 ч. Полиэтилен кристаллизуется даже при быстром охлаждении. Если расплав кристаллического полиэти-

лентерефталата ( $T_{пл} = 265^\circ\text{C}$ ) быстро охладить до комнатной температуры, то он остается аморфным телом с  $T_{ст} = 80^\circ\text{C}$ . Из этих примеров видно, что фазовые переходы и переходы из одного агрегатного состояния в другое являются релаксационными процессами.

Часто требуется повысить степень кристалличности уже полученного кристаллического полимерного тела с целью повышения его механических свойств. Тогда прибегают к его рекристаллизации в поле механической силы (рис. 39).

На зависимости нагрузка ( $\sigma$ ) – удлинение ( $\epsilon$ ) имеются три области: в области I удлинение пропорционально напряжению и происходит главным образом за счет деформации аморфной части образца. Область I резко переходит в область II, т.е. при  $\sigma = \text{const}$  образец увеличивает свои размеры в несколько раз, а в точке перегиба  $\epsilon$  снова зависит от  $\sigma$ . В области III имеет совершенно новый материал с большим модулем Юнга. В точке A наступает разрыв образца. В области II протекает рекристаллизация исходного полимерного тела, сопровождающаяся появлением оптической и механической анизотропии.

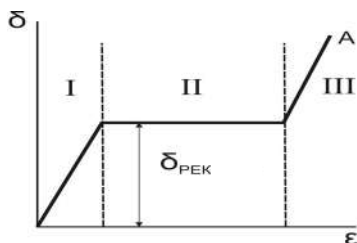


Рис. 39. Кривая растяжения кристаллического полимера:  
 $\sigma_{рек}$  — напряжение рекристаллизации

Такой прием необходим, например, для изготовления высокопрочных стекол (см. рис. 29) для остекления кабин пилотов в самолетах. Дальнейшее упорядочение структуры *без создания особых благоприятствующих формированию дальнего порядка условий* является невозможной.

### 3.7. Релаксационные явления в полимерных телах

Характерная особенность процессов, имеющих место в полимерах, заключается в том, что они протекают не мгновенно, а требуют для своего осуществления значительных промежутков времени, измеряемых иногда многими сутками и даже месяцами. Если равновесие в полимерной системе под влиянием внешней силы нарушено, то система приходит в равновесие не сразу. Такие процессы перехода из одного равновесного состояния в другое, протекающие во времени, называются релаксационными\*. Например, первоначальная форма полимерного образца, подвергнутого обратимому растяжению, восстанавливается только по истечении нескольких минут или часов после снятия нагрузки; говорят, что образец при этом релаксирует. Если бы переход от растянутого состояния в исходное осуществлялся мгновенно, то полимер всегда находился бы в равновесии, любое изменение внешней силы немедленно привело бы к соответствующему изменению формы образца. Система «следила» за изменением внешнего воздействия без запаздывания. Во всех реальных телах, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных, такое запаздывание всегда имеет место, но если время перехода из одного состояния в другое очень коротко по сравнению с периодом наблюдения или внешнего воздействия, то можно считать, что запаздывание практически отсутствует, и экспериментатор его не наблюдает. Например, в простых жидкостях при комнатной температуре для возвращения системы в равновесие требуется всего  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  с.

Когда время перехода системы из одного состояния в другое имеет такой же порядок, как и время действия силы, можно наблюдать не только начальное и конечное состояния системы, но также ряд промежуточных. Другими словами, неравновесная система, самопроизвольно приближаясь к равновесию, но запаздывая, проявит различные свойства в различные моменты времени.

Если подвесить к полоске полимера груз  $F$ , то длина ее будет постепенно увеличиваться при одновременном уменьшении поперечного сечения; этот процесс может продолжаться очень долго,



иногда даже годами. Такое удлинение не связано с непрерывным ростом напряжения ( $\sigma = F/S$ ) вследствие уменьшения сечения  $S$ , так как при поддержании напряжения постоянным и изменении  $F$  по заданной программе с учетом этого уменьшения картина в принципе та же. На рис. 40 представлена зависимость относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  от времени действия нагрузки при постоянном напряжении; длина линейного полимера растет неограниченно, но скорость этого процесса стремится к постоянному значению. Длина трехмерного полимера постепенно приближается к некоторой предельной величине, которая, как показывает опыт, тем больше, чем выше приложенное напряжение и реже пространственная сетка. Аналогичная картина медленной деформации наблюдается и при сокращении образца после снятия нагрузки. Это проявление упругих свойств с запаздыванием было открыто свыше ста лет назад и названо *упругим последствием* (*крип*).

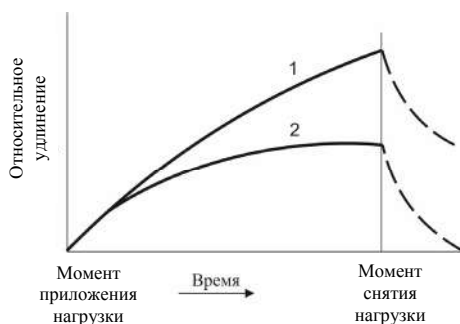


Рис. 40. Изменение относительного удлинения аморфного полимера при  $\sigma = \text{const}$ : 1 — линейный полимер; 2 — трехмерный полимер

Возникновение упругого последствия объясняется тем, что деформирующей силе, приводящей к выпрямлению (свертыванию) скрученных макромолекул и перемещению их по направлению приложенной нагрузки, необходимо преодолеть внутри- и межмолекулярные взаимодействия, препятствующие этим процессам. Так как на эти процессы требуется время, деформация развивается не сразу. Повышение температуры, приводящее к увеличению интенсивности

теплового движения, ускоряет распрямление и перемещение гибких макромолекул под действием напряжения. Понижение температуры, приводящее к замедлению этих процессов, тормозит развитие деформации. Поэтому с ростом температуры упругое последствие развивается быстрее, а с понижением температуры может замедлиться настолько, что становится почти незаметным. Такое же замедление вызывают полярные межмолекулярные силы и водородные связи (эферы целлюлозы, поливиниловый спирт и др.), а также объемистые боковые группы (полистирол).

Удлинение образца линейных полимеров под действием напряжения складывается из двух составляющих, одна из которых обусловлена выпрямлением (раскручиванием) цепей, а вторая – перемещением их друг относительно друга (пластическая деформация). Через некоторое время после приложения нагрузки устанавливается равновесие между действием постоянного механического напряжения ( $\sigma = F/S$ ), вызывающего выпрямление и взаимное перемещение макромолекул, и действием теплового движения  $\Sigma E_{ij}/2kT$ , стремящегося скручивать их. В дальнейшем наступает медленное передвижение частично выпрямленных цепей без дополнительного изменения степени свернутости и в напряженном образце возникает стационарный (установившийся) режим. Внешне это явление воспринимается как вязкое течение или необратимая пластическая деформация, протекающая с постоянной скоростью. Удлинение, вызванное смещением макромолекул, не исчезает после разгрузки образца ввиду отсутствия сил, способных вернуть переместившиеся молекулы в исходное положение. Чем дольше действует напряжение, тем дальше передвигаются молекулы и тем больше пластическая деформация.

Та часть деформации (высокоэластической), которая связана с раскручиванием полимерных цепей, после достижения определенной степени распрямления макромолекул перестает изменяться. Этим и объясняется наличие предельного удлинения у трехмерных полимеров, где взаимное перемещение соединенных между собой цепей невозможно без приложения очень значительных усилий. При освобождении образца от нагрузки частично выпрямленные отрезки сетки через некоторое время, достаточное для преодоле-

ния межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, возвращаются к наиболее вероятной равновесной конформации под влиянием теплового движения. Внешне это будет воспринято как обратимая деформация. Перемещение сравнительно больших участков макромолекулы происходит относительно медленно как при удлинении, так и при сокращении. На этом основано явление «памяти» у полимеров, которое можно иллюстрировать следующим примером. Кусок каучука после длительной выдержки в растянутом виде и снятия нагрузки «помнит» время нахождения в деформированном состоянии. Если теперь сжать медленно сокращающийся образец и быстро опустить, то он сначала примет прежнюю растянутую форму, несмотря на то что это удаляет его от равновесия, а только затем начнет медленно сокращаться.

Другой пример релаксационных процессов представляет *упругий гистерезис*, сущность которого заключается в следующем. При циклическом воздействии на образец постепенно возрастающего напряжения, которое впоследствии уменьшается с той же скоростью, часть ветви кривой «напряжение – деформация», отвечающей росту напряжения, не совпадает с ветвью его падения (рис. 41). Такое расхождение между прямым и обратным процессами объясняется тем, что деформация развивается медленнее, чем меняется напряжение, как бы отстает от него. При увеличении напряжения фактически наблюдаемая деформация все время меньше равновесной, которая не успевает устанавливаться вследствие малой скорости релаксации. По той же причине при снижении напряжения деформация будет больше равновесной. Даже после падения внешнего напряжения до нуля в образце сохраняется некоторая «остаточная» деформация  $\varepsilon_1$ . Если за время цикла не успело развиваться заметное вязкое течение, то остаточная деформация постепенно исчезает и первоначальные размеры и форма образца восстанавливаются.

За цикл максимальная деформация ( $\varepsilon_2$ ) достигается в точке С.

Для сшитых полимеров, где вязкое течение исключено, это происходит независимо от длительности циклов и их числа. В системах, где можно пренебречь вязким течением, степень отставания и, следовательно, форма и площадь гистерезисной петли OMD за-

висят от соотношения между скоростью приложения нагрузки (стрелка слева и вверх) и скоростью развития деформации  $\epsilon''$ . Чем медленнее нагружается и разгружается образец (стрелка вниз) по сравнению со скоростью деформации  $\epsilon'$ , тем больше сближаются величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , соответствующие одному и тому же напряжению (рис. 41). При быстром нарастании и убывании напряжения, когда времени для развития деформации мало, ее значение будет также невелико, и поэтому полимер будет вести себя как более жесткий материал, в котором петля гистерезиса имеет малую площадь.

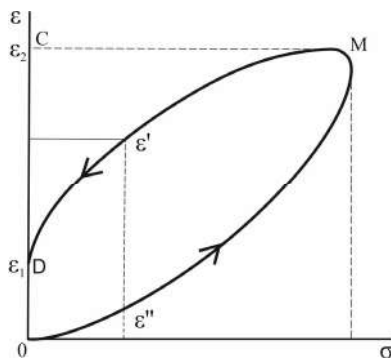


Рис. 41. Явление гистерезиса при деформации аморфного полимера

Таким образом, как при очень высоких скоростях изменения напряжения, так и при малых ветви гистерезисной петли расположатся близко друг к другу и площадь петли будет небольшой. Повышение температуры, ускоряющее развитие деформации и сокращающее отставание деформации от напряжения, действует аналогично снижению скорости изменения напряжения. При понижении температуры деформация не успевает развиваться, и картина будет примерно такой же, как при больших скоростях.

Следовательно, при низких и высоких температурах площадь гистерезисной петли мала. При промежуточных скоростях и температурах, когда деформация все же успевает развиваться, но заметно отстает от напряжения, эта площадь приобретает максимальную

величину. Это сходство в действии температуры и скорости изменения напряжения характерно для всех релаксационных процессов и объясняется тем, что безразлично, каким образом достигается сближение скоростей изменения напряжения и развития деформации – путем снижения первой или за счет снижения второй.

По той же причине при периодически повторяющейся нагрузке (динамический режим) влияние повышения частоты эквивалентно эффекту снижения температуры (при переходе от статического режима к динамическому с частотой 100–1 000 циклов в 1 мин, резина с морозостойкостью  $-50^{\circ}\text{C}$  может оказаться хрупкой уже при  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

Величина гистерезисной петли равняется разнице между площадями ОМС и CMD (см. рис. 41), т.е. сумме интегралов

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon,$$

где  $\sigma_1$  – напряжение при его возрастании;  $\sigma_2$  – его значение при убывании.

Так как

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

где  $l$  и  $l_0$  – конечная и начальная длина образца, и  $\sigma = F/S$ , то

$$\sigma d\varepsilon = \frac{F}{S} \frac{dl}{l_0} = \frac{F dl}{V} = \frac{A}{V},$$

где  $V$  – объем образца.

Таким образом, каждый из интегралов дает работу деформации, отнесенную к единице объема (плотность работы). В то время как первый интеграл представляет собой работу растяжения, второй соответствует работе, возвращенной при сокращении образца, и имеет поэтому отрицательный знак (при положительном значении напряжения происходит уменьшение деформации, т.е.  $d\varepsilon$  есть отрицательная величина).

Сумма интегралов, представляющая собой разность плотностей затраченной и возвращенной работы, дает количество энергии (на единицу объема), накопленной в образце вследствие проведения цик-

ла растяжения и сокращения. Эта невозвращенная энергия может превращаться только в тепло, вызывающее нагревание полимера. Та часть механической энергии, которая при этом теряется в виде тепла, называется *механическими потерями*, которые тем больше, чем больше площадь гистерезисной петли. Подобные механические потери наблюдаются также при других релаксационных процессах.

Изучение зависимости величины площади гистерезисной петли от температуры и скорости приложения нагрузки позволяет судить о механических потерях и о теплообразовании при деформации полимера в различных условиях.

В практике нередко встречаются периодически повторяющиеся силовые воздействия на полимеры (при вращении колеса автомашины происходит многократная деформация и распрямление покрышек).

## 4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Изучение этого состояния конденсированных систем, занимающего промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состояниями, важно для развития теоретических представлений о структуре полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллов. Использование анизотропии жидкокристаллических полимеров (ЖК-полимеров) в процессах переработки и формирования полимерных материалов открывает широкие перспективы для получения сверхпрочных высокомодульных волокон и пленок. Особый интерес представляют прикладные аспекты применения ЖК-полимеров при создании лазеров на холестериках, фото- и электроактивных сред в оптике, фотонике, систем записи и хранения информации, голографии, дисплейной технологии и в других областях.

Низкомолекулярные жидкие кристаллы изучены более детально, и некоторые сведения о них могут быть перенесены на жидкокристаллические полимеры.

### 4.1. Низкомолекулярные жидкие кристаллы

Впервые их обнаружил австрийский ботаник Ф. Рейнитцер (*Reinitzer*), наблюдая две точки плавления холестерилбензоата в области температур 145 и 179°C (рис. 42). При 145°C (температура плавления,  $T_{пл}$ ) твердое кристаллическое вещество превращалось в мутную анизотропную жидкость, которая при 179°C (температура прояснения,  $T_{пр}$ ) становилась прозрачной и изотропной.

Состояние холестерилбензоата в области температур 145–179°C названо жидкокристаллическим\*, а вещества, способные в определенном температурном интервале выше точки плавления сочетать одновременно свойства жидкостей (текучесть, способность к образованию капель) и кристаллических тел (анизотропию), стали на-

зывать жидкими кристаллами. Жидкокристаллические вещества часто называют *мезоморфными\**, а образуемую ими жидкокристаллическую фазу – *мезофазой*. Известно более десятка тысяч органических веществ, которые могут находиться в жидкокристаллическом состоянии, и число таких соединений непрерывно растет. Основная особенность их строения – анизодиаметричная (асимметричная) *стержнеобразная* или *пластинчатая* форма молекул.

На рис. 43 показана общая формула молекул наиболее характерных органических соединений, способных в определенном температурном интервале образовывать жидкокристаллическую фазу. В основном это органические соединения ароматического характера с одним или несколькими бензольными группами, содержащими ряд заместителей. Группировки, способствующие образованию мезофазы, часто называют *мезогенными* группами. Именно *удлиненная* форма молекул, обеспечивающая анизотропию поляризуемости, определяет тенденцию к расположению молекул преимущественно *параллельно друг другу*, что является, пожалуй, основной специфической особенностью низкомолекулярных жидких кристаллов.

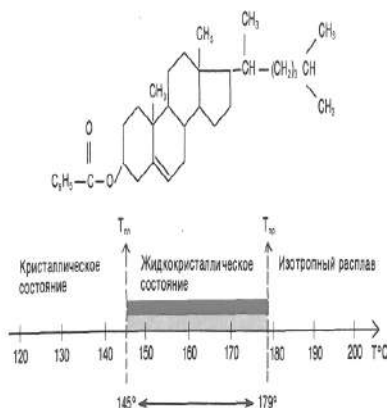


Рис. 42. Первое жидкокристаллическое соединение холестерилбензоат



X	Y
—CH=N—	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —
—CH=CH—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —
—N=N—	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —O—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$	(n = 2—16)
—C≡C—	Cl, Br, J, CN

Рис. 43. Строение молекул некоторых низкомолекулярных жидких кристаллов с бензольными кольцами



В зависимости от характера такого расположения согласно классификации, предложенной еще в 1922 г. Ж. Фриделем (*Friedel*), различают три главных типа жидкокристаллических соединений: *смектический*, *нематический* и *холестерический* (рис. 44).

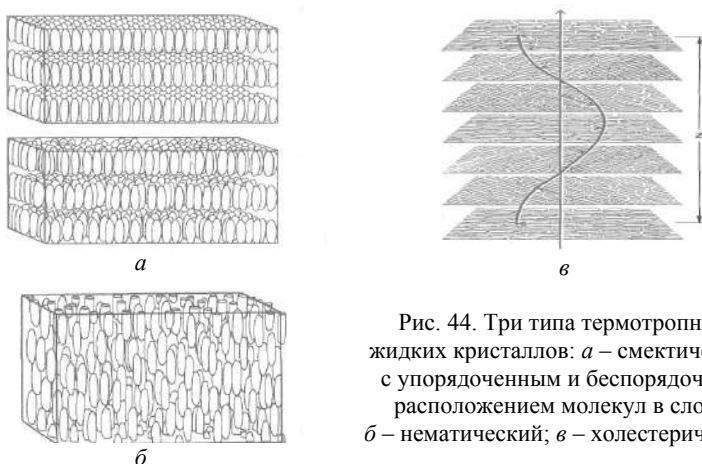


Рис. 44. Три типа термотропных жидких кристаллов: *а* – смектический с упорядоченным и беспорядочным расположением молекул в слоях; *б* – нематический; *в* – холестерический

Смектический тип жидких кристаллов (или, как их сейчас принято называть, смектики) ближе всего к истинно кристаллическим телам. Молекулы жидких кристаллов этого типа располагаются в слоях упорядоченно или неупорядоченно (рис. 44, *а*), их центры тяжести подвижны в двух измерениях. Смектики являются как бы двухмерными частично расплавленными кристаллами. Длинные оси молекул в каждом слое могут быть направлены как перпендикулярно плоскости слоя, так и под некоторым углом, что обеспечивает возможность образования различных полиморфных модификаций в пределах смектического типа мезофазы.

Нематическая форма характеризуется ориентацией длинных осей молекул вдоль определенного направления при беспорядочном расположении центров тяжести молекул (рис. 44, *б*).

Самый сложный тип упорядоченности – холестерический, образуемый, как правило, производными холестерина. Молекулы

собраны в слои, где их расположение подобно нематической фазе, но каждый слой повернут относительно предыдущего на определенный угол, так что в целом реализуется некоторая винтообразная закрученность молекул по спирали с шагом  $z$  (см. рис. 44, в). Указанные типы мезофаз относятся к так называемым *термотропным* жидким кристаллам, они образуются только при термическом воздействии на вещество (нагревание или охлаждение).

Другая разновидность мезофаз – это *лиотропные* жидкие кристаллы, образующиеся при растворении ряда соединений (например, солей органических высших кислот), они имеют более сложную структуру, чем термотропные жидкие кристаллы. Известный пример лиотропной жидкокристаллической системы – додецилсульфат натрия (мыло), растворенный в воде. В этом случае структурные единицы – уже не молекулы, а молекулярные комплексы (рис. 45), распределенные в растворителе, они могут иметь смектическую или нематическую структуру ламелярного, цилиндрического или сферического типа. Лиотропные жидкие кристаллы широко распространены в природе, в частности в живых системах (клеточные мембраны, вирусы и др.).

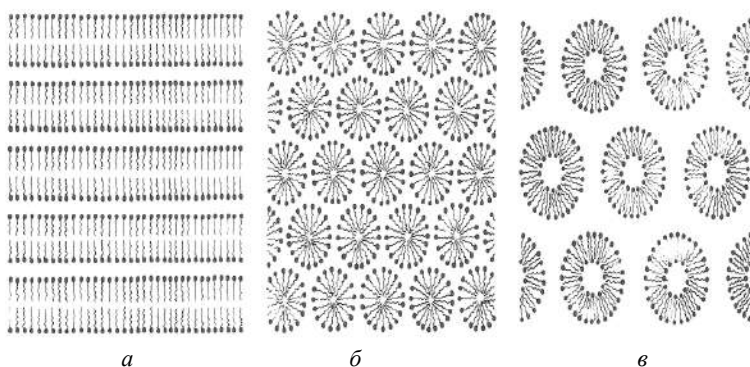


Рис. 45. Некоторые типы лиотропных жидкокристаллических структур:  
 а – ламелярные; б – цилиндрические; в – сферические

Несмотря на то что указанные особенности строения жидких кристаллов, обеспечивающие сочетание ориентационного порядка с высокой подвижностью молекул, были известны несколько десятилетий назад и к 1940–50-м годам уже был накоплен значительный экспериментальный материал, большинство исследователей считали, что изучение ЖК-состояния интересно в теоретическом отношении. Положение резко изменилось к началу 1960-х годов, когда благодаря уникальным свойствам низкомолекулярных жидкокристаллических соединений (в основном термотропных) их стали широко применять на практике. Способность жидкокристаллических соединений быстро «откликаться» на изменение температуры, механического напряжения, электромагнитного излучения и даже химического окружения сейчас используется для создания термоиндикаторов и специальных устройств записи и отображения информации в электронике и электрооптике. Без преувеличения можно сказать, что ряд важнейших разделов технической физики сегодня уже немыслим без использования жидких кристаллов. Используются жидкие кристаллы в медицине в качестве термоиндикаторов для диагностики сосудистых заболеваний, воспалительных процессов, опухолевых новообразований.

Обратимся к ЖК-полимерам. Так же, как и в случае низкомолекулярных жидких кристаллов, их можно разделить на две группы: термотропные и лиотропные системы. Термотропное жидкокристаллическое состояние реализуется в расплавах некоторых линейных кристаллических полимеров (полиорганосилоксаны, полидиэтилсилоксан и др.), но наиболее ярко оно проявляется в полимерах, содержащих в составе основных цепей или боковых групп макромолекул мезогенные группы. Существование лиотропных систем характерно для растворов жесткоцепных полимеров (полипептиды, полиамиды), а также гелей ряда блок-сополимеров, склонных к микросегрегации разнородных блоков.

## 4.2. Жидкокристаллическое состояние линейных полимеров

Анизотропия низкомолекулярных жидкокристаллических соединений – это следствие определенной взаимной ориентации анизодиаметричных молекул, располагающихся независимо от типа мезофазы преимущественно параллельно друг другу в отдельных областях, называемых доменами или роями, и состоящих из  $10^4$ – $10^6$  молекул. Казалось бы, что само наличие длинных цепных высокоасимметричных макромолекул должно предопределять реализацию жидкокристаллического состояния для любых полимерных веществ.

Впервые на эту возможность обратили внимание академик В.А. Каргин и Г.Л. Слонимский в 1941 г. Они считали, что в высокомолекулярных соединениях в результате взаимодействия больших молекул появляется определенное ориентирование в некотором общем направлении при полном отсутствии упорядоченного расположения отдельных звеньев. Поэтому в широкой области температур можно ожидать существования жидкокристаллического состояния. Для реализации ЖК-состояния требуется соблюдение определенных условий. Макромолекулы обладают равновесной (или термодинамической) гибкостью, которая определяется способностью полимерных цепей изменять свою конформацию (форму) в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев. В зависимости от равновесной гибкости все полимеры, как известно, разделяют на гибкоцепные, жесткоцепные и полужесткоцепные, конформации которых схематически изображены на рис. 46. Макромолекулы гибкоцепных полимеров в расплавах и растворах имеют, как правило, конформацию статистически свернутых клубков, жесткоцепные полимеры представлены макромолекулами, имеющими форму жестких стержней, а полужесткоцепные макромолекулы составлены из последовательно соединенных гибких и жестких фрагментов.

Оказалось, что у подавляющего большинства гибкоцепных полимеров размер областей спонтанной упорядоченности фрагментов цепей слишком мал для проявления анизотропии. Одно из важнейших условий реализации жидкокристаллического состоя-

ния в полимерах – повышенная жесткость макромолекул. Необходимая жесткость может быть как термодинамически равновесной, т.е. присущей собственно макромолекуле данного химического строения, так и «наведенной», вызванной, например, воздействием на гибкоцепные макромолекулы внешнего механического поля.

Осуществляя такое силовое воздействие (растяжение, давление) на расплавы гибкоцепных полимеров, можно заставить молекулярные клубки так развернуться, что часть макромолекул будет иметь более протяженные прямолинейные участки, что в определенной степени равносильно увеличению их жесткости (рис. 46, *а*).

Полужесткоцепные полимеры (рис. 46, *б*) в расплаве могут образовывать анизотропную жидкокристаллическую фазу, начиная с определенной степени асимметрии жестких фрагментов (при отношении их длины к поперечнику около 5–7). Жесткоцепные полимеры (рис. 46, *в*), казалось бы, должны иметь максимальную склонность к образованию жидкокристаллической фазы, но близость температур плавления и химического распада таких полимеров в значительной степени ограничивает или полностью исключает эту возможность. Однако они проявляют жидкокристаллические свойства при растворении в соответствующих растворителях, образуя лиотропные жидкие кристаллы.

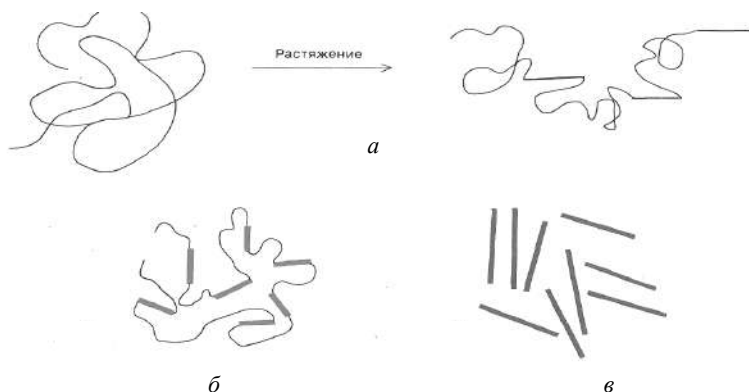


Рис. 46. Конформация макромолекулы гибкоцепного полимера и ее изменение в процессе растяжения (*а*); конформация макромолекул полужесткоцепного (*б*) и жесткоцепного полимеров (*в*)

Появление области, соответствующей жидкокристаллической фазе, видно на рис. 47, где показана температурная зависимость свободной энергии полимера в невозмущенной и подвергнутой воздействию механической силы термодинамических системах. В отсутствие силового поля полимер при температуре  $T_{пл}$  переходит из кристаллического состояния в изотропный расплав. Воздействие поля на расплав полимера ведет к распрямлению молекул (что эквивалентно уменьшению их гибкости) и стимулирует образование новой жидкокристаллической фазы.

Величина  $T_{пл}$  соответствует переходу полимера из кристаллического в ЖК-состояние, а  $T_{пр}$  – переходу его из жидкокристаллического в изотропное состояние. Диаграммы на рис. 47 подтверждают теоретическую возможность образования «наведенной» жидкокристаллической фазы.

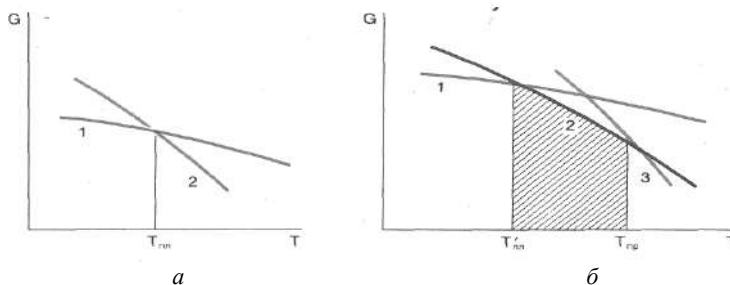


Рис. 47. Зависимость свободной энергии полимера от температуры:  
*а* – невозмущенная система: 1 – кристаллическая фаза, 2 – изотропный расплав;  
*б* – растягиваемая система: 1 – кристаллическая фаза, 2 – жидкокристаллическая фаза, 3 – изотропный расплав

Разворачивание макромолекулярных клубков (рис. 46, *а*) индуцирует образование ЖК-фазы, построенной фактически из макромолекул, имеющих конформации цепей, близкие к показанным на рис. 46, *б*. Упорядоченность (или ориентационный порядок) такого расплава значительно превышает «жидкостной» порядок изотропного расплава, состоящего из макромолекул, имеющих свернутые

конформации. Использование предварительно упорядоченных расплавов создает наиболее благоприятные условия для последующей кристаллизации полимера из ориентированного состояния и получения волокон и пленок с повышенными физико-механическими свойствами, которые не могут быть достигнуты любыми другими приемами. Этот метод (ориентационной кристаллизации) позволяет получать упрочненные волокна и пленки из гибкоцепных полимеров, например из полиэтилена. Он наглядно показывает влияние предварительной жидкокристаллической упорядоченности макромолекул, реализуемой в расплавах, на физико-механические свойства полимеров. Это путь своеобразной структурной модификации полимеров, направленный на создание *новых материалов* с требуемым комплексом свойств.

#### **4.3. Лиотропные жидкокристаллические системы**

Образование лиотропных ЖК-систем характерно для растворов ряда природных (белки, рибонуклеиновая кислота) и синтетических (полипептиды, ароматические полиамиды) жесткоцепных полимеров, когда в узком интервале температур и концентраций наблюдается спонтанное расслоение изотропного раствора полимера на изотропную и анизотропную (жидкокристаллическую) фазы. Причина образования жидкокристаллической фазы – высокая степень асимметрии макромолекул, не позволяющая упаковать их в беспорядке в ограниченном объеме по чисто геометрическим соображениям. В соответствии с законами статистической термодинамики, начиная с некоторой критической концентрации, предпочтительной становится регулярная укладка жестких (или полужесткоцепных) макромолекул. Иными словами, при некой критической концентрации происходит фазовый переход из изотропного в жидкокристаллическое состояние.

Фазовый переход в жидкокристаллическое состояние осуществляется через образование смеси изотропной и анизотропной фаз. Теоретическая диаграмма состояния, представленная на рис. 48 в

несколько упрощенном виде, имеет своеобразный «коридор», соответствующий сосуществованию изотропной и анизотропной фаз. В этом узком коридоре различие в концентрации полимера для обеих фаз весьма невелико, в то время как в широкой области под кривой сосуществуют практически чистый растворитель и анизотропная фаза с малым содержанием растворителя. Выше правой части кривой возможна только анизотропная жидкокристаллическая фаза.



Рис. 48. Диаграмма состояния раствора жесткоцепного полимера (по П. Флори)

Использование подобных диаграмм дает возможность рассчитывать области существования жидкокристаллической и изотропной фаз для конкретных внешних (концентрация, температура) и молекулярных (ММ полимера, гибкость макромолекул) параметров систем полимер – растворитель.

Макромолекулы синтетических полипептидов (лиотропные полимеры), будучи достаточно гибкими, в определенных растворителях приобретают жесткость из-за образования  $\alpha$ -спиралей, стабилизированных водородными связями (рис. 49). ЖК-фаза формируется за счет агрегации таких стержневидных молекул с образованием нематической или холестерической структуры. Позднее жидкокристаллические фазы были обнаружены также в растворах дезоксирибонуклеиновой кислоты, некоторых вирусах, в растворах ряда белков.



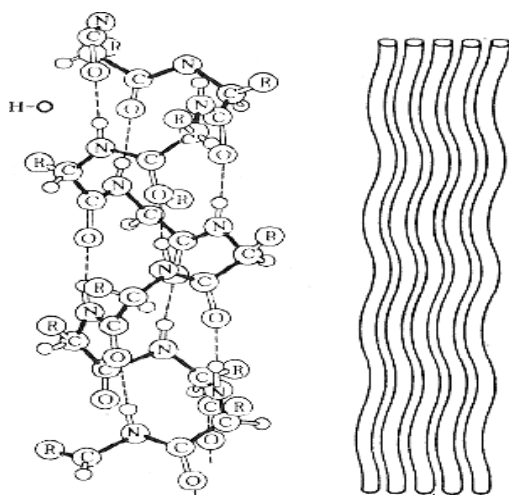


Рис. 49. Спиралевидная структура полипептида и изображение упаковки спиральных молекул в форме жестких стержней

Существование жидкокристаллических полимерных систем – неотъемлемое свойство живой природы. Что же касается синтетических полимеров, то их макромолекулы содержат достаточно жесткие фрагменты (в основном бензольные и циклогексановые кольца), что в сочетании с пептидными  $-\text{CO}-\text{NH}-$  связями придает им повышенную термостойкость. Поскольку эти полимеры имеют высокие температуры плавления, близкие, как правило, к температуре их химического распада, то переработка таких полимеров возможна только в растворах, где и была обнаружена ЖК-фаза. Это и заставило по-новому подойти к проблеме получения высокопрочных волокон. На рис. 50 показаны процессы, наблюдаемые при течении изотропных и анизотропных растворов жесткоцепных полимеров через канал фильеры. В ЖК-доменах достигается близкая к идеальной упаковка макромолекул, свидетельствующая о существовании уже в растворе своеобразных структурных элементов ориентированного волокна. Это приводит к резкому повышению прочностных характеристик таких волокон по сравнению с

волокнами, полученными из изотропных растворов. На этом и основано производство широкого круга ароматических полиамидов типа «Кевлар» и др. Некоторые характеристики одного из этих полиамидов, используемого в качестве армирующего материала, в сравнении с другими армирующими волокнами разной природы, приведены в табл. 8.

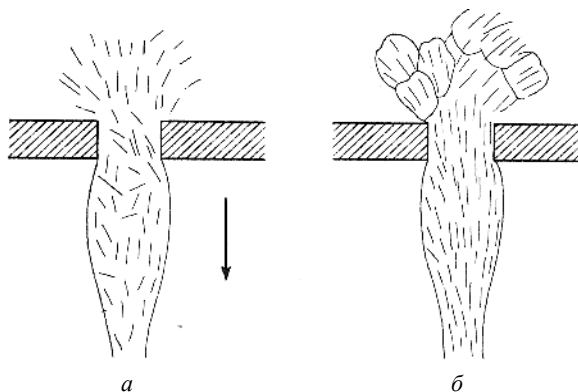


Рис. 50. Схема ориентации макромолекул на выходе из фильеры в процессе формования волокна из изотропного (а) и анизотропного (б) растворов. Стрелка показывает направление вытяжки волокон

Т а б л и ц а 8

**Физико-механические свойства армирующих волокнистых материалов**

Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на разрыв, кН/мм <sup>2</sup>	Модуль растяжения, кН/мм <sup>2</sup>	Удельная прочность, Н/текс <sup>1)</sup>
Сталь	7800	2,7	200	0,35
Стекло	2500	2,0	60	0,80
Найлон	1140	0,8	4	0,70
«Кевлар-49» (полифенилен-терефталамид)	1450	2,5	58	1,75

*Примечание.* Текс – единица линейной плотности (г/км), применяемая для измерения толщины волокон и нитей. Текс определяет вес 1 км нити.

По удельным характеристикам волокно «Кевлар» превосходит не только органические, но и стальные, и стеклянные волокна.

#### 4.4. Термотропные жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами

Основной подход к получению термотропных жидкокристаллических полимеров заключается в химическом «связывании» полимерных цепей с молекулами низкомолекулярных жидких кристаллов (или, точнее, с мезогенными группами), которые могут быть введены как в состав основных цепей, так и боковых групп макромолекул (рис. 51, 52).

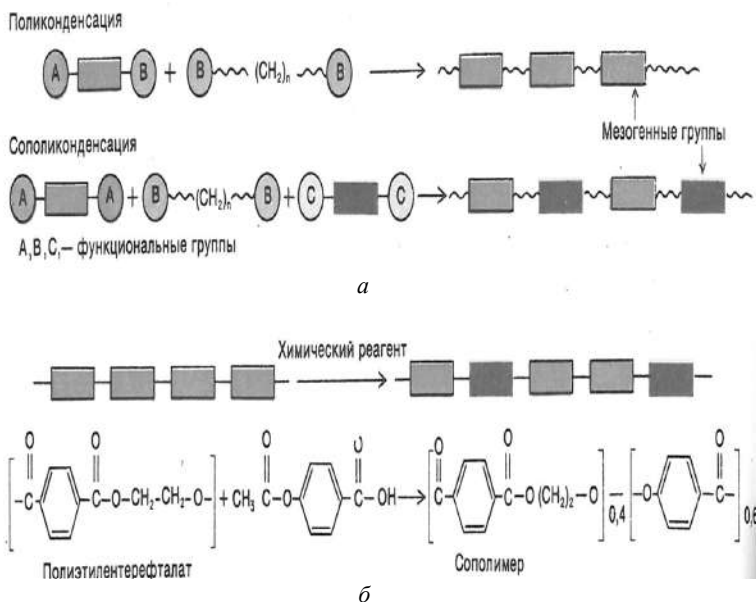


Рис. 51. Получение жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в основной цепи (а) и модификация поликонденсационных полимеров с помощью химических реагентов (б)

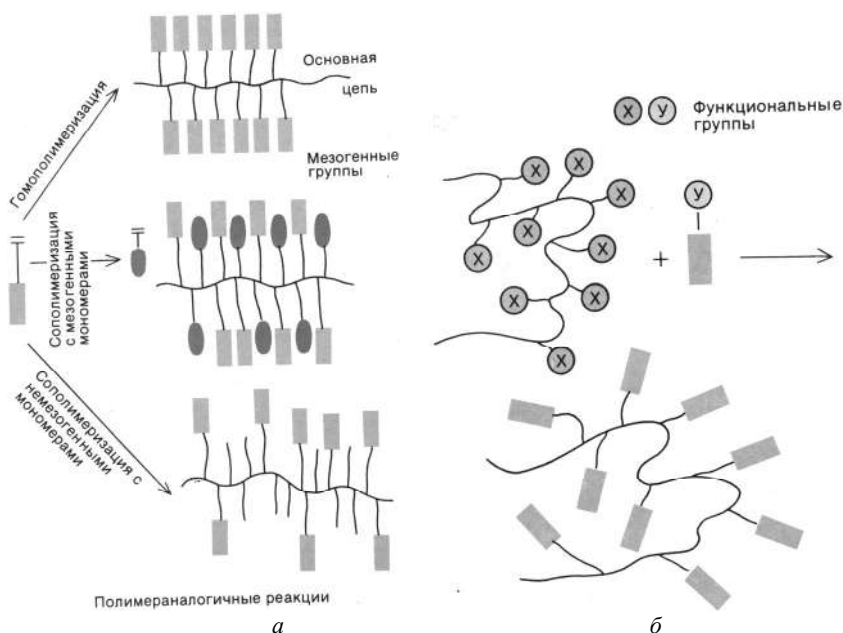


Рис. 52. Получение жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в боковой цепи

Полимеры с мезогенными группами в основных цепях получают путем поликонденсации или сополиконденсации различных бифункциональных производных, состоящих, как правило, из гибких и жестких (мезогенных) фрагментов (см. рис. 51, *a*). Другой путь – это модификация основных цепей широко распространенных поликонденсационных полимеров за счет химических реакций и появления структурной нерегулярности (неоднородности) в макромолекулах. Типичный пример такой реакции – взаимодействие полиэтилентерефталата (лавсана) с ароматическими кислотами, в результате образуются сополимеры, содержащие разнородные по химическому составу звенья.

Такие полимеры практически являются своеобразным гибридом гибкоцепных и жесткоцепных полимеров, для которых как раз

и характерно образование жидкокристаллической фазы. Эти полужесткоцепные полимеры образуют термотропную жидкокристаллическую фазу, из которой можно получать волокна и пленки с повышенными физико-механическими свойствами.

Принцип получения таких полимеров заключается либо в синтезе мономеров с мезогенными (жидкокристаллическими) группами и их дальнейшей гомополимеризации или сополимеризации с мезогенными или немезогенными соединениями, либо в присоединении молекул низкомолекулярных жидких кристаллов к полимерной цепи путем полимераналогичных превращений (см. рис. 52).

Важно подчеркнуть, что для реализации жидкокристаллического состояния весьма существенна длина боковой цепи, соединяющей мезогенную группу с основной цепью. Наиболее удобным и перспективным путем синтеза ЖК-полимеров оказался подход с использованием так называемых гребнеобразных полимеров (рис. 53, *а*). Их макромолекулы содержат как бы два типа структурных единиц – основные и боковые, как правило, алифатические цепи, поведение которых взаимосвязано, так как они соединены химическими связями. Гребнеобразные полимеры являются удобными «матрицами» для конструирования на их основе ЖК-полимеров путем введения мезогенных групп в состав боковых ответвлений (рис. 53, *б*). Отдаление мезогенных групп от основной цепи с помощью цепочки метиленовых звеньев обеспечивает, с одной стороны, их достаточно высокую автономию относительно основной цепи полимера, а с другой – химическое «связывание» мезогенных групп с основной цепью в пределах одной макромолекулы, что способствует их кооперативному взаимодействию.

Среди новых ЖК-полимеров особое место занимают полимеры акрилового и метакрилового ряда, содержащие различные типы широко распространенных мезогенных фрагментов низкомолекулярных жидких кристаллов (основания Шиффа, цианбифенильные группы, эфиры алкоксибензойных кислот, эфиры холестерина и др.). В последнее время осуществлен синтез большого числа сополимеров мезогенных мономеров с алкилакрилатами и метакрилатами, получены элементоорганические

соединения – жидкокристаллические линейные и сшитые полисилоксаны (рис. 54).

Почти все ЖК-полимеры этого типа относятся к некристаллизующимся полимерам, т.е. к соединениям, не образующим кристаллическую фазу. Поэтому нижняя температурная граница их жидкокристаллического состояния есть температура стеклования ( $T_c$ , а не температура плавления, как в кристаллизующихся полимерах). Выше этой точки проявляется так называемая сегментальная подвижность, вызванная мобильностью отдельных участков (сегментов) макромолекул. Как правило, эта температура ниже температуры прояснения и в интервале  $T_c - T_{пр}$  полимер в виде эластического тела или вязкого расплава находится в жидкокристаллическом состоянии (рис. 55).

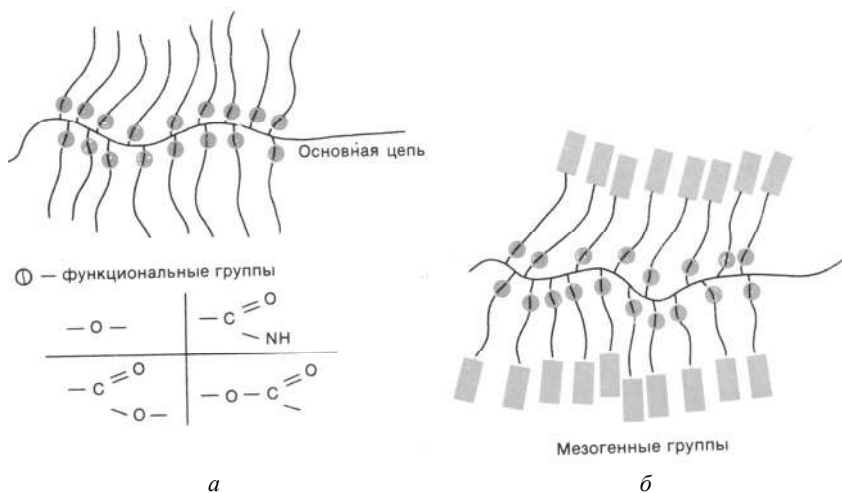


Рис. 53. Схематическое изображение макромолекул гребнеобразного полимера (а) и жидкокристаллического гребнеобразного полимера с мезогенными группами (б)



роженном») состоянии, обладая жидкокристаллической структурой. В этом и заключается одна из важнейших особенностей ЖК-полимеров. При охлаждении ниже  $T_c$  текучего жидкокристаллического полимера, воспользовавшись анизотропным состоянием этой фазы, можно «застекловать», т.е. зафиксировать жидкокристаллическую структуру уже в твердом не текучем теле, сохранив присущую ей анизотропию механических, оптических и других свойств.

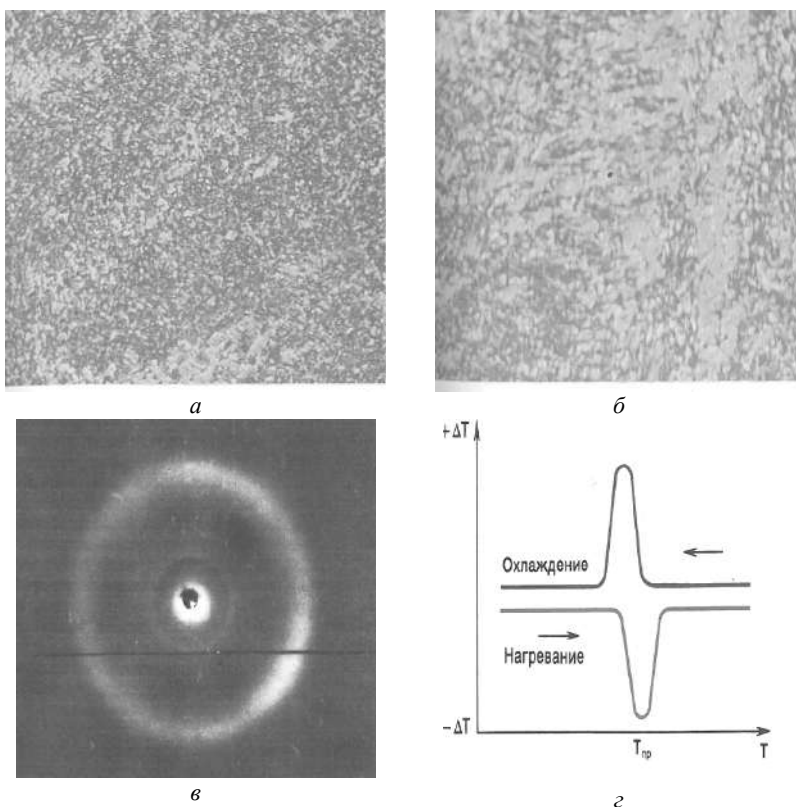


Рис. 56. Оптические микрофотографии в стеклообразном (а) и вязкотекучем (б) состояниях, рентгенограмма (в) и кривая дифференциально-термического анализа (г) жидкокристаллического полимера



Существование анизотропной жидкокристаллической структуры в вязкотекучем и стеклообразном состояниях иллюстрируют микрофотографии одного из жидкокристаллических холестеринсодержащих полимеров (см. рис. 56, а, б). Несмотря на, казалось бы, типичный «кристаллический» характер наблюдаемых структур, рентгенограммы показывают лишь диффузное рассеяние рентгеновских лучей (см. рис. 56, в). Тем не менее переход из жидкокристаллического в изотропное состояние полностью обратим и сопровождается небольшим, но достаточно четко фиксируемым тепловым эндотермическим эффектом (0,5–2 кал/г) (см. рис. 56, з), что однозначно свидетельствует об образовании термодинамически стабильной жидкокристаллической фазы.

Существенное преимущество ЖК-полимеров по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами состоит в расширении температурного интервала существования мезофазы. Это видно при сравнении температур переходов низкомолекулярных и полимерных жидкокристаллических соединений, имеющих идентичные мезогенные группы (рис. 57).

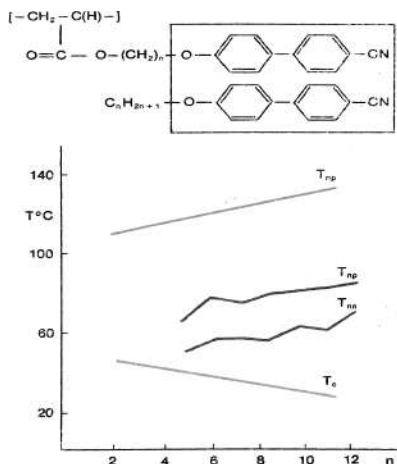


Рис. 57. Сравнение температурного интервала жидкокристаллической фазы низкомолекулярных и полимерных (кривые T<sub>пр</sub> и T<sub>пл</sub>) жидких кристаллов с идентичными мезогенными группами

Еще одна важная особенность ЖК-полимеров определяется возможностью варьирования температурного интервала, а иногда и типа мезофазы путем проведения сополимеризации одного и того же мезогенного мономера с немезогенными сомономерами. Используя, например, в качестве сомономеров алкилакрилаты с разной длиной алкильной группы и варьируя соотношение компонентов, можно существенно влиять на температуры переходов жидкокристаллической фазы.

Мезоморфные полимеры образуют смектические, нематические и холестерические типы структур. Однако, по-видимому, в силу особенностей их микроструктуры, когда все боковые мезогенные группы соединены в единый структурно организованный основной цепью ансамбль, большинство ЖК-полимеров склонны все-таки к образованию структур смектического типа. Как правило, боковые мезогенные группы располагаются в смектических слоях параллельно или антипараллельно друг другу, так что основные цепи лежат перпендикулярно мезогенным фрагментам (рис. 58). Существование слоев в пленках смектических полимеров в виде четко ограниченных ламелей (пластин) хорошо видно на микрофотографии, полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 59).

Одна из наиболее типичных оптических текстур полимерных смектиков, так называемая веерная текстура, показана на рис. 60.

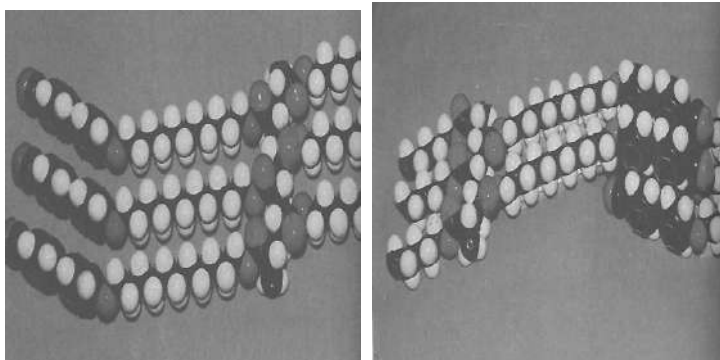


Рис. 58. Модель макромолекулы полимерного жидкого кристалла.  
Справа – упаковка макромолекул в мезофазе

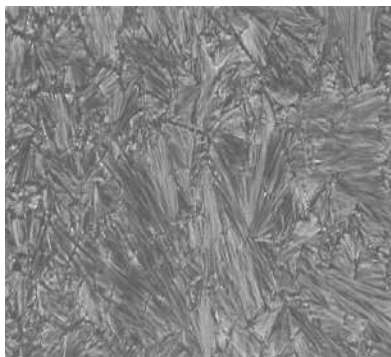


Рис. 59. Электронно-микроскопическая фотография пленки смектического полимера

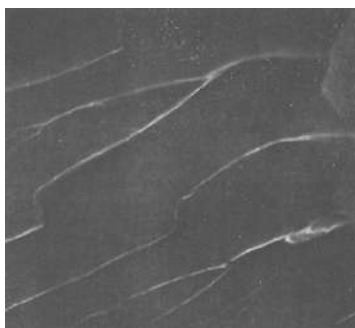


Рис. 60. Оптические текстуры полимерного смектика и нематика

Иной тип оптических текстур наблюдается у ЖК-полимеров нематического типа. Основным признаком текстуры нематиков – темные нити, представляющие собой так называемые дисклинации, т.е. линии разрыва однородной ориентации мезогенных групп с переходом к ориентации с иным наклоном. Именно нематический тип структурной упорядоченности в полимерах легко поддается управлению внешними полями. Если нематический полимер обладает положительной анизотропией диэлектрической проницаемости, то под действием электрического или магнитного полей в жидкокристалличе-

ской фазе происходит гомеотропная ориентация мезогенных групп в направлении поля (рис. 61). Наблюдая за кинетикой процесса ориентации мезогенных групп по изменению интенсивности поляризованного света, прошедшего через полимерную пленку (см. график на рис. 61), можно видеть, как мутный образец постепенно превращается в прозрачную пленку, структура которой может быть заморожена при охлаждении полимера и отключении электрического поля. Здесь используется основная особенность полимерного жидкого кристалла – способность сохранять в твердом теле анизотропию свойств, присущую жидкокристаллической фазе. Такие высокоориентированные пленки представляют интерес для записи и хранения информации, работая по принципу: *ориентация в поле – разориентация при нагревании (переход жидкий кристалл – изотропный расплав)*.

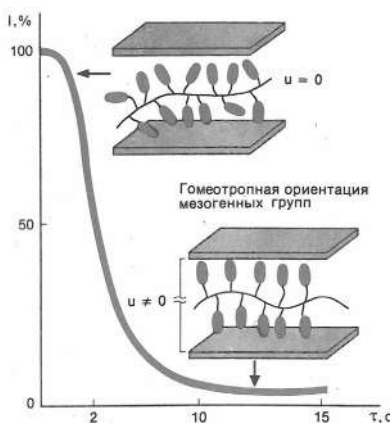


Рис. 61. Ориентация жидкокристаллического полимера в электрическом поле

Несомненный интерес представляет использование полимерных нематиков и смектиков для создания на их основе дихроичных поляроидов, цветных индикаторов. Эксперименты по изучению так называемых эффектов «гость – хозяин» (т.е. краситель – ЖК-полимер) в нематических полимерах с помощью химически связанных с полимером и механически введенных молекул дихроичных красителей

наглядно демонстрируют возможность получения управляемых цветных индикаторов (рис. 62). Мезогенные группы полимера, поворачиваясь под действием внешнего силового поля, заставляют ориентироваться молекулы красителя, вызывая тем самым появление или изменение окраски в зависимости от типа красителя, а также параметров силового поля (частота, напряженность).

Своеобразная молекулярная архитектура холестерических жидких кристаллов (рис. 44, в), обусловленная спиральной закрученностью молекул, может быть легко изменена под влиянием небольших возмущающих факторов, например механического, электрического полей или температуры. Такое воздействие мгновенно вызывает изменение шага спирали холестерика и, как следствие, — изменение длины волны отраженного им света, т.е. такие воздействия вызывают изменение цвета полимера.

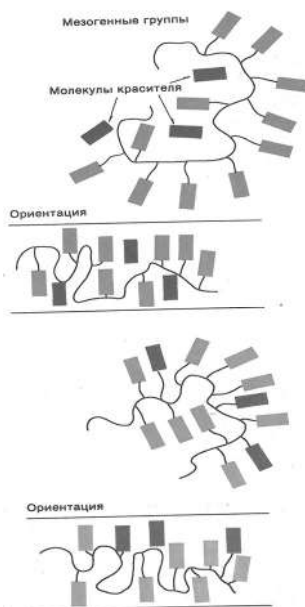


Рис. 62. Эффекты «гость–хозяин» в жидкокристаллических полимерах

На рис. 63 показаны два типа холестерических сополимеров. Пленки этих сополимеров отражают свет как в инфракрасной, так и в видимой областях спектра. Варьируя состав сополимера, можно изменять величину шага спирали (угол  $\phi$ ) и тем самым длину волны селективного отражения света, а значит, и цвет таких пленок.

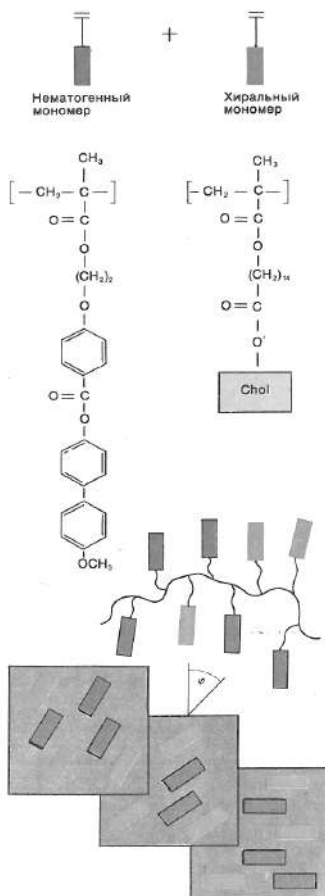


Рис. 63. Принцип получения и схема упаковки мезогенных групп в холестерических сополимерах

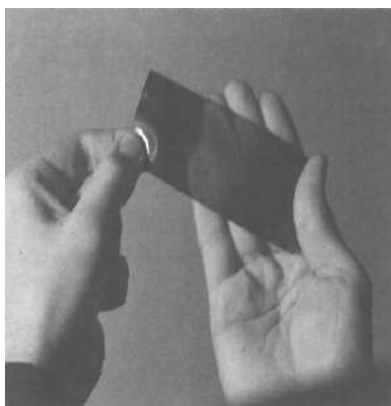


Рис. 64. Влияние теплового воздействия на изменение цвета полимерной пленки, содержащей холестерический жидкий кристалл

Рис. 64 демонстрирует влияние тепла руки человека на изменение цвета холестерической пленки. Такие пленки на основе поливинилового спирта обладают неплохими механическими характеристиками, однако имеют пониженную чувствительность и контрастность по сравнению с отдельно взятыми низкомолекулярными холестериками.

Успехи в исследовании жидкокристаллических полимеров ведут к расширению представлений о строении жидких кристаллов (мезофазы) и к созданию качественно новых полимерных материалов.

# ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

## 1. МАКРОМОЛЕКУЛА

1. Обоснуйте утверждение, что полиэтилен завершает гомологический ряд метана.

2. Напишите формулы повторяющихся звеньев всех производных полиакриловой кислоты: сложного полиэфира, полиакрилонитрила, полиамида и т.д.

3. Объясните зависимость величин  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  от полярности заместителей производных этана, а также  $T_{текуч}$  и  $T_{размяг}$  полиэтилена, ПВХ и ПВС (см. табл. 2) с точки зрения ММВ.

4. Зигзагообразная форма (конформация) линейной макромолекулы полиэтилена, в которой все повторяющиеся звенья находятся в *транс*-конформации, теоретически соответствует *абсолютному минимуму энергии* и является гипотетической конформацией (палочка или стержень). В реальных условиях макромолекулярный стержень, реализуя гибкость, деформируется, может перейти в молекулярный статистический клубок. Поясните природу гибкости с точки зрения конформационной изомерии молекул органических соединений, с одной стороны, и вращательных колебаний отдельных участков (сегментов) макромолекул – с другой (рис. 1, 2, 3).

5. Сегменты в макромолекуле разделены так называемыми «изломами» в цепи. В молекуле *n*-бутана (низкомолекулярная модель полиэтилена) константа равновесия ( $K$ ) «скошенная  $\rightleftharpoons$  трансoidная» заселенности уровней конформеров вокруг связи  ${}^2C-{}^3C$   $K=1,9$  и соответствует при  $T = 25^\circ C$  содержанию 66 и 34% конформеров соответственно. Какова природа мест «изломов» (т.е. гибкости) в макромолекуле?

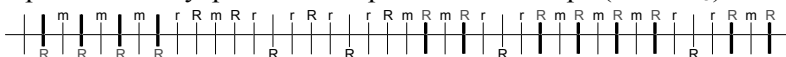
6. Поясните причину, по которой макромолекула принимает возмущенные\* размеры и форму за счет исключенного объема (рис. 7, 22).



7. Почему измеренные расстояния между концами цепных макромолекул (рис. 3) в 50 раз меньше их расчетной длины?

8. Сравните механизм «случайных блужданий» броуновской частицы и сегментов макромолекулы. Почему длина вытянутой цепи  $L$  больше расстояния между концами в  $\sqrt{N}$  раз ( $L/\hbar = N^{1/2}$ )?

9. Проведите диадную оценку в процентах степени изотактичности образца полипропилена, стереохимия макромолекул которого представлена усредненной проекцией Фишера ( $R = CH_3$ ):



10. Изобразите формулы повторяющихся звеньев бинарных винильных сополимеров:

- статистического;
- блоксополимера;
- привитого сополимера;
- чередующегося сополимера.

В качестве мономеров используйте этилен, пропилен, винилхлорид, винилацетат, стирол, винилбутиловый эфир, акриловую и метакриловую кислоты и их производные и др.

11. Как хрупкое тело, состоящее из молекул ромбической серы, можно превратить в высокоэластическое?

12. Как влияют силы ММВ (Ван-дер-Ваальса) на агрегатные превращения веществ?

13. Почему с ростом температуры макромолекула скручивается и даже переходит в клубок?

14. Назовите формы макромолекулы и опишите их с точки зрения среднеквадратичного расстояния между концами.

15. Что является причиной постоянного изменения конформаций макромолекулы? Каков механизм гибкости макромолекул?

16. Почему сегменты макромолекул одинаковой химической природы имеют одинаковую длину, несмотря на неизбежные флуктуации кинетической энергии вдоль цепей?

17. Какие факторы вызывают возмущение формы ССЦ?

18. Раскройте феноменологический характер гибкости макромолекул.

19. Опишите аналогии и различия в поведении системы из нескольких броуновских частиц и макромолекулярного клубка.

20. Какова природа исключенного объема?

21. Дайте описание гауссова клубка макромолекулы.

22. Напишите все возможные варианты сочетания и последовательности повторяющихся звеньев стереорегулярных и гетеротактических образцов винильного полимера в символах S и R, имея в виду только число вероятных комбинаций.

23. Используя диады и триады, с помощью проекций Фишера постройте несколько формул стереорегулярных и гетеротактических макромолекул полибутена-1 и полибутена-2, принимая во внимание также возможность наличия геометрических изомеров.

24. Почему сила, возвращающая растянутую макромолекулярную цепь в конформацию клубка, имеет энтропийную природу?

## **2. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ**

1. Охарактеризуйте растворы полимеров как однофазные гомогенные системы.

2. Назовите и дайте характеристику четырех стадий растворения полимеров в низкомолекулярных жидкостях.

3. При каких условиях происходит самопроизвольное образование термодинамически устойчивого раствора полимера?

4. Перечислите межмолекулярные силы специфической и неспецифической природы, работающие при растворении макромолекул.

5. Приведите примеры электролитической диссоциации макромолекул полиэлектролитов – полиметакриловой кислоты и хлористоводородной соли поливинилпиридина.

6. Как определяют степень набухания экспериментально? Как рассчитать скорость набухания  $dq/d\tau$  полимерных образцов, находящихся в высокоэластическом состоянии?

7. Сформулируйте правило фаз Гиббса как критерий термодинамической устойчивости раствора полимера.

8. Приведите примеры типичных фазовых диаграмм, бинодали которых имеют ВКТР, НКТР, вид овала и незамкнутые бинодали, направленные друг к другу своими ВКТР и НКТР.

9. Образец полимера при выбранных условиях набухания (температура, концентрация) может из набухшего состояния (гель) перейти в раствор (неограниченное набухание или полное растворение). Охарактеризуйте сольватационные процессы и изменения  $\Delta H_{\text{раст}}$  и  $\Delta S_{\text{раст}}$ :

- экзотермического процесса растворения с увеличением энтропии;

- экзотермического процесса растворения с уменьшением энтропии;

- эндотермического растворения с ростом энтропии.

10. Что является предметом реологии полимеров?

11. Двумя крайними типами реологических сред являются идеально-упругое полимерное тело и ньютоновский раствор полимера. Напишите реологические уравнения состояния этих двух полимерных тел.

12. Дайте анализ логарифмической формы уравнения Ньютона  $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n$  в терминах физического смысла взаимозависимости напряжения сдвига, скорости сдвига и индекса течения  $n$ .

13. Каков механизм течения полимеров в рамках теории Френкеля–Эйринга? Как величина  $\eta_0$  связана с температурой?

14. Почему переработку полимеров в промышленности проводят из расплава при повышенных температурах?

15. Что изучает гидродинамика? Как работает вискозиметр Уббелоде? Математическая обработка результатов измерений.

16. Дайте определение вязкости как внутреннего трения в жидкой среде.

17. Вязкость напрямую связана с тепловым движением ( $3/2 \cdot kT$ ), размером и формой макромолекул  $\alpha = \langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2} / \langle \bar{h}_0^2 \rangle^{1/2}$ ,  $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ . Дайте физико-химическое обоснование двум этим фактам.

18. По уравнению Ньютона  $\sigma = \eta (d\varepsilon/dt)$  вязкость при малых значениях  $\dot{\gamma}$  является коэффициентом пропорциональности, связывающим механическое напряжение со скоростью сдвига. Дайте

физический смысл вязкости после интегрирования этого уравнения (уравнение Пуазейля).

19. Какие жидкости относят к ньютоновским и к неньютоновским?

20. Почему вязкость является наиболее структурно чувствительным свойством любой жидкой физико-химической системы?

21. Дайте вывод характеристической вязкости как предельного числа вязкости  $[\eta] = \lim \eta_{уд}/c$  при  $c \rightarrow 0$ . Каковы размерности относительной, удельной, приведенной и характеристической вязкостей?

22. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  является энергетической величиной. Дайте физический смысл  $[\eta]$  в этом ключе.

23. Как условно подразделяют растворы полимеров по безразмерному критерию  $[\eta] \cdot c$ ? Какова структура тех и других растворов?

24. Истолкуйте смысл параметра набухания  $\alpha$  в терминах понятия координационной сферы, среднеквадратичного расстояния между концами цепи\*  $\alpha = \langle \bar{h}^2 \rangle^{1/2} / \langle \bar{h}^2_0 \rangle^{1/2}$  или среднеквадратичного радиуса инерции\*  $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}^2_0)^{1/2}$ , размеров макромолекул при  $\Theta$ -температуре\*, размеров клубка в хороших, плохих и  $\Theta$ -растворителях,  $\alpha = 1$ ,  $\alpha > 1$  и  $\alpha < 1$ .

25. Перечислите основные положения теории Флори – Хаггинса растворов полимеров, охарактеризуйте параметр взаимодействия Флори – Хаггинса ( $\chi_1$ ). Может ли один и тот же растворитель при одних температурах быть «плохим», а при других – «хорошим»? Почему?

26. Константа Хаггинса  $k'$  характеризует взаимодействие макромолекул  $P$  с молекулами растворителя  $S$  ( $P...S$ ) и чаще всего принимает значения от 0,2 до 0,3;  $k'$  может быть около 0,5. Каким типам взаимодействий отвечают такие значения  $k'$ ?

27. Величина степенного показателя в формуле Марка–Куна–Хаувинка  $a$  может принимать следующие значения:

- а)  $a = 0$ ;
- б)  $a = 0,5$ ;
- в)  $a = 0,6-0,8$ ;
- г)  $a = 1,0-1,5$ .

Какова форма макромолекул в каждом из четырех случаев?

28. Напишите формулу Флори–Фокса для реальных и  $\Theta$ -условий. Охарактеризуйте взаимосвязь  $[\eta]$ ,  $M < \bar{h}^2 >^{1/2}$  и  $\alpha^3$ . О чем свидетельствует постоянная Флори  $\Phi_0$  и какова ее размерность?

29. Исходя из величины  $< \bar{h}^2_0 >^{1/2}$ , можно рассчитать размер сегмента Куна  $b$ . Дайте его определение.

30. Как зависит величина приведенного осмотического давления  $\pi/c$  от концентрации, ММ, плотности компонентов раствора полимера и температуры? Какая из двух ММ<sub>м</sub> или ММ<sub>ч</sub> рассчитывается посредством уравнения состояния раствора полимера? Какова связь этого уравнения с уравнением Менделеева – Клайперона?

31. Какие значения принимает второй вириальный коэффициент  $A_2$  в зависимости от термодинамического качества растворителя?

32. Проблема исключенного объема является, с одной стороны, геометрической, с другой – термодинамической. Поясните эти положения в рамках теории броуновского движения, теории Флори – Хаггинса и уравнения Флори – Фокса.

33. Перечислите молекулярные характеристики полимеров, которые изучают в рамках теории растворов полимеров в статических и гидродинамических условиях.

34. Какова природа теплоты набухания?

35. Почему общее изменение энтропии растворения ( $\Delta S_{\text{раст}}$ ) полимеров значительно выше, чем  $\Delta S_{\text{раст}}$  низкомолекулярных соединений?

36. Почему полимеры пространственно-сетчатого строения не растворяются, а только набухают?

37. Опишите феноменологическую картину перехода гель  $\rightleftharpoons$  золь и наоборот.

38. Нарисуйте феноменологическую картину перехода из третьей гетерогенной стадии растворения полимерного образца в четвертую гомогенную.

39. С точки зрения термодинамики дайте развернутое определение самопроизвольного образования идеального раствора полимера, введя понятие тета-температуры.

40. Опишите четыре теоретически возможных условия самопроизвольного ( $\Delta G_{\text{раст}} < 0$ ) растворения полимера.

### Расчет средней ММ и полидисперсности

**Задача 1.** По результатам вискозиметрических измерений рассчитайте средневязкостную ММ полистирола в бутаноле при 25°C ( $K = 2,92 \cdot 10^{-4}$ ,  $a = 0,54$ ).

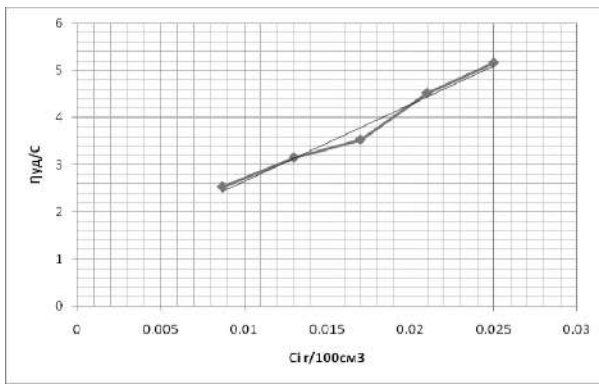
Измерения проводили следующим образом. Время истечения чистого растворителя  $\tau_0 = 258,5$  с. Навеску полимера массой 0,0365 г растворили в 14,56 мл. В левое колено вискозиметра (рис. 18) перенесли 10 мл этого раствора и измерили время истечения  $\tau_{\text{р-ра}}$ , затем добавили еще 2 мл бутанола, снова измерили время истечения и т.д.:

$V_{\text{р-ра}},$ мл	$V_1 = 10,0$	$V_2 = 12,0$	$V_3 = 15,0$	$V_4 = 20,0$	$V_5 = 30,0$
$\tau_{\text{р-ра}},$ с	291,8	283,0	274,1	269,0	264,1

Постройте зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$  (дл/г) от  $c$  (г/дл) и методом экстраполяции зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  к  $c \rightarrow 0$  определите величину  $[\eta]$  (дл/г), затем рассчитайте среднюю ММ по формуле Куна – Марка – Хаувинка.

#### Алгоритм расчета и графического представления $\eta_{\text{уд}}/c$ от $c$ :

1. Рассчитываем концентрацию полистирола всех полученных растворов.
2. По формуле  $\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$  находим значения удельной вязкости.
3. В каждом случае делим полученные значения удельной вязкости на концентрацию полистирола ( $\eta_{\text{уд}}/c$ ).
4. Используя программу MS Excel, строим зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  (г/дл) и методом экстраполяции находим значение  $[\eta]$ .
5. По формуле  $[\eta] = K \times M^a$  рассчитываем значение средневязкостной молекулярной массы полистирола ( $M$ ).



**Ответ:**  $[\eta] = 1,1$  дл/г;  $M \approx 4\,190\,000$ .

**Задача 2.** Исходный полистирол (навеска 5 г) с характеристической вязкостью  $[\eta] = 0,64$  дл/г подвергнут фракционированию (см. рис. 9) на 25 фракций; суммарная масса экспериментально выделенных фракций составила 4,5799 г. Потеря в процессе фракционирования составила 0,4201 г (самые низкомолекулярные фракции остались в растворе – 8,4%). В табл. 6 приведены характеристики этих фракций: масса  $P_i$  (графа 2),  $[\eta]$  (графа 3), ММ (графа 4). Для построения кривых ММР и характеристики образца необходимо посчитать массовую  $f_i$  (графа 5), кумулятивную  $F_i$  (графа 6) доли. Построение зависимостей начинаем с самой высокомолекулярной фракции ( $M = 1\,750 \cdot 10^3$ ). Массовая доля  $i$ -фракции  $f_i = m_i / \sum m_i$ . Для расчета исправленных кумулятивных долей предварительно необходимо рассчитать все  $\sum m_{(i-1)}$ .

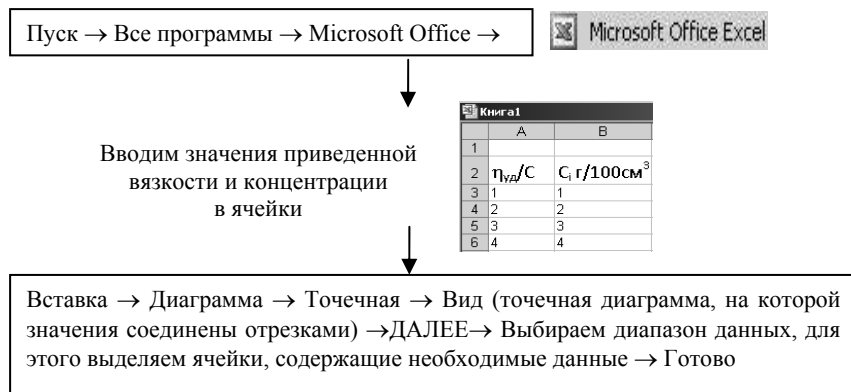
В качестве примера рассчитаем массовые доли 25-й и 24-й фракций (см. табл. 6):

$$f_{25} = 0,0443 : 4,5799 = 0,00967; f_{24} = 0,1367 : 4,5799 = 0,0298 \text{ и т.д.}$$

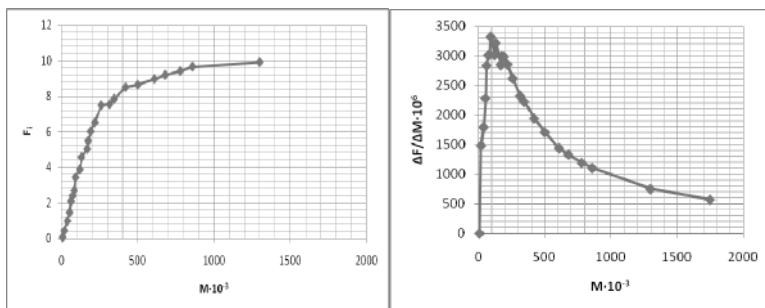
Кумулятивная доля  $i$ -фракции  $F_i = \frac{1}{2}f_i + \sum f_{i-1}$ , где  $\sum f_{i-1}$  – сумма массовых долей всех предыдущих фракций. Так, например,  $F_{25} = \frac{1}{2}f_{25} + \sum f_{(25-1)}$ ;  $F_{24} = \frac{1}{2}f_{24} + \sum f_{(24-1)}$  и т.д. Используя значения кумулятивных массовых долей в порядке возрастания ММ, строят график зависимости  $F_i$  от  $M_i$  (интегральная кривая ММР) на мас-

штабно-координатной бумаге (см. рис. 10) либо при помощи графического редактора (Excel Origin, алгоритм расчета см. ниже). Далее рассчитывают отношение  $\Delta F/\Delta M$  и строят график зависимости  $\Delta F/\Delta M$  от  $M_i$  (дифференциальная кривая ММР).

### Алгоритм расчета и графического представления ММР



Кривые интегрального и дифференциального ММР, построенные по результатам табл. 6 (Excel, Origin).





### 3. ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА. ФАЗОВЫЕ, АГРЕГАТНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

1. Дайте определение физического тела.
2. Проведите сравнение механических свойств физических тел, состоящих из низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ в терминах упругости, эластичности, пластичности, прочности, текучести, когезии и адгезии.
3. Почему высокомолекулярные тела могут находиться только в *двух фазовых* состояниях и *двух агрегатных* – жидком и твердом?
4. Нарисуйте термомеханические кривые двух полимерных тел, состоящих из макромолекул одной и той же химической природы, – аморфного и кристаллического. Дайте описание деформации на каждом участке в соответствии с законами упругости, высокоэластичности, пластичности, текучести.
5. Почему величины модуля Юнга металлов на несколько порядков выше тех же величин каучуков?
6. Почему термомеханические кривые сшитых полимеров и кристаллических не имеют области высокоэластического состояния?
7. Назовите предмет науки «Морфология полимеров».
8. Дайте феноменологическое описание формирования твердого аморфного полимерного тела в терминах надмолекулярных структур. Перечислите типы надмолекулярных структур с характерной для них молекулярной упаковкой.
9. Какие законы управляют генезисом кристаллизации полимеров?
10. Почему степень кристалличности\* большинства полимерных тел составляет 30–80%?
11. Низкомолекулярными аналогами полиолефинов являются представители гомологического ряда алканов. Проведите оценку структуры фаз газообразных, жидких и твердых алканов с позиций суммарных (интегральных) ММВ, их природы и энергии, а также баланса интегральной энергии ММВ  $\Sigma E_{ij}$  и суммарной кинетической энергии макромолекул  $\Sigma E_{ij} = 3/2 \cdot kT$ .

12. Сформулируйте энергетическое условие процесса формирования конденсированного состояния газ  $\rightleftharpoons$  жидкость  $\rightleftharpoons$  твердое тело.

13. Почему упорядоченные области в кристаллизующихся полимерных телах из раствора или из расплава распределены изотропно? Как смещаются ламели в этих же телах, если тело подвергнуть действию механической силы (ориентированное состояние)?

14. Опишите процесс взаимопревращения перехода пачки\*  $\rightleftharpoons$  глобулы\* посредством смены химической природы растворителей или изменения концентрации полимера, например, медленно испаряя растворитель.

15. Почему кристаллизация полимера сопровождается уплотнением вещества? Проиллюстрируйте этот процесс методом дилатометрии.

16. Как влияют на процесс кристаллизации стереорегулярность макромолекул и полидисперсность полимера?

17. Почему мы всегда говорим о двухфазном строении полимерного тела даже с высокой степенью кристалличности?

18. Проведите сравнительный анализ разных типов надмолекулярных образований: пачек, фибрилл, сферолитов и др.

19. Какие полимеры могут образовывать единичные кристаллы с четким внешним граниением?

20. Каковы особенности кристаллизации жестких макромолекул по сравнению с гибкими?

21. Назовите структурные единицы полимерного тела.

22. Поясните роль конформационных превращений, происходящих в макромолекулах (гибкость), в формировании дальнего порядка в полимерном теле. Сопоставьте их роль с типом и силой ММВ в этом же процессе.

23. Почему формирование ближнего и дальнего порядков проходит при условии  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ ?

24. В чем заключаются благоприятные кинетические условия кристаллизации? Поясните на примере температурной зависимости скорости кристаллизации.

25. Охарактеризуйте физико-химическую природу упругого гистерезиса и ползучести.

#### **4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ**

1. Дайте развернутое определение мезофазы.
2. Какие группировки (мезогенные группы) в макромолекулах способствуют образованию мезофазы?
3. Термотропные жидкие кристаллы образуются при термическом воздействии на вещество (нагревание или охлаждение). Какова физико-химическая природа этого процесса?
4. Лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении в определенных растворителях. Опишите эти процессы.
5. Одно из важнейших условий реализации жидкокристаллического состояния в полимерах – повышенная жесткость макромолекул. Почему?
6. В чем заключается главная причина образования жидкокристаллической фазы в полимерных системах?
7. Какова роль длины боковой цепи, соединяющей мезогенную группу с основной цепью?
8. Охарактеризуйте три главных типа жидкокристаллических систем: смектический, нематический и холестерический.

##### **Тесты повышенной сложности:**

1. Какие условия необходимы для осуществления процесса кристаллизации полимеров:
  - а) минимальная гибкость полимера;
  - б) регулярность химического и геометрического строения макромолекул;
  - в) выполнение условий плотной упаковки макромолекул при образовании кристаллической структуры;
  - г) выбор температуры кристаллизации выше температуры стеклования ( $T_C$ ) полимера;
  - д) выбор температур кристаллизации ниже  $T_C$  полимера?
- 1) только б, в, г; 2) только б, в, д; 3) только а, в, г; 4) а, б, в, г.

2. Какими способами можно получить ориентированный образец полимера в кристаллическом состоянии:

а) растяжением аморфизованной пленки полимера при температуре много ниже температуры стеклования ( $T_C$ ),

б) растяжением аморфизованной пленки при температуре выше  $T_C$ ,

в) охлаждением ориентированного расплава полимера ниже  $T_C$ ?

Учесть, что аморфизованными называют образцы полимера, способные кристаллизаться, но переведенные в аморфное состояние резким охлаждением.

1) только б, в; 2) только а, в; 3) только б; 4) только а;

3. В полимер, способный кристаллизаться, введен пластификатор, хорошо совместимый с полимером и изменяющий лишь температуру стеклования полимера. Изменится ли скорость кристаллизации полимера, пластифицированного таким пластификатором, по сравнению со скоростью кристаллизации непластифицированного полимера?

1) изменится;

2) не изменится;

3) изменится только при введении значительных количеств пластификатора;

4) нельзя дать однозначного ответа, не зная молекулярной массы полимера.

4. Какую роль может выполнять растворитель в процессе кристаллизации полимеров из растворов:

а) быть кинетическим стимулятором, снижающим температуру стеклования полимера,

б) влиять на морфологию надмолекулярных структур,

в) включаться в процесс структурообразования, приводя к формированию кристаллической решетки, отличной от решетки, формируемой при кристаллизации в отсутствие растворителя?

1) а, б, в; 2) только а; 3) только б; 4) только в.

5. При каком испытании слабосшитый каучук, способный кристаллизироваться при растяжении, останется в кристаллическом состоянии при 20°C:

а) если образец при 20°C растянуть в 1–2 раза, выдержать в растянутом состоянии 10 часов и вынуть из зажимов машины,

б) растянуть в 7–9 раз, выдержать в растянутом состоянии 10 часов, резко охладить ниже температуры стеклования, вынуть из зажимов машины и нагреть до 20°C,

в) растянуть в 7–9 раз при 20°C и оставить в зажимах машины?

1) только в; 2) только а; 3) только б; 4) а, б, в.

6. Какова степень кристалличности (СК) статистического сополимера этилена и пропилена в случае примерно равного их содержания в сополимере, если соответственно: для полиэтилена СК = 70%, для полипропилена СК = 40%?

1) СК стремится к 0%; 2)  $40\% < СК < 70\%$ ; 3) СК = 40%; 4) СК = 70%.

7. При какой температуре кристаллизации изотропного аморфизованного полиэтилентерефталата ( ПЭТФ ) можно получить наибольшую степень кристалличности полимера, если температура стеклования ПЭТФ 80°C, а температура плавления полимера 260°C?

1) 200°C; 2) 100°C; 3) 80°C; 4) 60°C.

8. В способный кристаллизироваться полимер введен пластификатор, хорошо совместимый с полимером и изменяющий лишь температуру стеклования полимера. Изменится ли степень кристалличности полимера, пластифицированного таким пластификатором и затем закристаллизованного по сравнению с непластифицированным полимером, закристаллизованным при тех же условиях?

1) изменится; 2) не изменится; 3) изменится при введении больших количеств (до 50%) пластификатора; 4) нельзя дать однозначного ответа, не зная молекулярных масс полимера.

9. При каком способе кристаллизации полиэтилен обладает наибольшей степенью кристалличности:

- а) из разбавленного раствора в тетрахлорэтилене;
  - б) по способу «А» с последующим отжигом в течение 30 мин при 125°C;
  - в) медленным охлаждением на воздухе тонкой расплавленной пленки полимера;
  - г) резким охлаждением расплава полимера с последующим отжигом в атмосфере азота при 131°C в течение 10 ч?
- 1) б; 2) в; 3) г; 4) а.

10. Какие факторы влияют на степень кристалличности полимера:

- а) способ кристаллизации,
  - б) молекулярная масса полимера,
  - в) Разность между температурами плавления и кристаллизации,
  - г) разность между температурами стеклования и хрупкости полимера?
- 1) только а, б, в; 2) а, б, в, г; 3) только в, г; 4) только б, в, г.

11. Какой причиной обусловлено возрастание экспериментальной температуры плавления (ТП) полимеров с уменьшением скорости нагрева:

- а) возможностью рекристаллизации полимера в области ТП;
  - б) поликристалличностью полимерных образцов;
  - в) дефектностью надмолекулярных структур;
  - г) большой теплоемкостью полимерных материалов?
- 1) только а; 2) только б, в, г; 3) только б, в.

12. От каких факторов зависит экспериментальная температура плавления полимера:

- а) от температуры кристаллизации;
  - б) от времени кристаллизации;
  - в) от скорости нагрева при плавлении образца;
  - г) от молекулярно-массового распределения полимеров?
- 1) а, б, в, г; 2) только а, б, в; 3) только б, в, г; 4) только а, г.

13. Экспериментальная температура плавления полимеров с возрастанием температуры кристаллизации:

1) увеличивается; 2) не изменяется; 3) уменьшается; 4) уменьшается, затем увеличивается.

14. От каких факторов зависит равновесная температура плавления полимера:

- а) от гибкости макромолекул;
  - б) от молекулярной массы полимера;
  - в) от температуры кристаллизации полимера?
- 1) только а; 2) а, б, в; 3) только б, в; 4) только а, б.

15. От каких факторов зависит равновесная температура плавления полимера:

- а) от наличия разветвлений в молекулярных цепях;
  - б) от конфигурационной неоднородности макромолекул;
  - в) от наличия полярных заместителей;
  - г) от наличия объемных заместителей?
- 1) а, б, в, г; 2) только а, б, в; 3) только б, в, г; 4) только в, г.

16. Каково соотношение между температурами стеклования (ТС), кристаллизации (ТК) и плавления (ТП) для полимера, способного кристаллизоваться в конденсированном состоянии?

1)  $ТС < ТК < ТП$ ; 2)  $ТК = ТС < ТП$ ; 3)  $ТС < ТП < ТК$ ; 4)  $ТК < ТС < ТП$ .

17. Как изменится экспериментальная температура плавления образца кристаллического полипропилена после его ориентационной вытяжки при температуре кристаллизации?

1) увеличится; 2) не изменится; 3) уменьшится; 4) полимер при ориентации перейдет в аморфное фазовое состояние.

18. Какой из закристаллизованных полимеров имеет наиболее высокую температуру плавления: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), изотактический полистирол (ПС) или 1,4-*цис*-полиизопрен

(НК), если величины теплоты плавления ( $H$ ) и энтропии плавления ( $S$ ) (в расчете на мономерное звено) равны:

для ПЭ  $H = 288$  Дж/г;  $S = 19,3$  Дж/моль·К,

для ПП  $H = 240$  Дж/г;  $S = 22,3$  Дж/моль·К,

для ПС  $H = 81$  Дж/г;  $S = 16$  Дж/моль·К,

для НК  $H = 65$  Дж/г;  $S = 14,7$  Дж/моль·К?

1) ПС; 2) НК; 3) ПЭ; 4) ПП.

19. Для трех образцов (А, Б, В) полимера были получены кристаллические структуры одного морфологического типа, но разных размеров ( $R$ ):  $RA > RB > RV$ . Какой образец будет иметь температуру плавления, наиболее близкую к равновесной?

1) только А; 2) только Б; 3) только В; 4) А, Б, В.

20. Какие морфологические типы надмолекулярных образований характерны для жесткоцепных полимеров в аморфном фазовом состоянии?

1) домены, соединенные «проходными» макромолекулами;  
2) дендриты; 3) молекулярный «войлок»; 4) сферолиты.

21. Какими способами полимерный образец со сферолитной структурой можно перевести в одноосноориентированный фибриллярный\* кристаллический образец:

а) растяжением волокон и пленок образца при температуре выше температуры стеклования ( $T_g$ );

б) резким охлаждением расплава образца до температур ниже  $T_g$ ;

в) охлаждением ориентированного расплава образца;

г) растяжением пленок полимера при температуре много ниже  $T_g$ ?

1) только а, в; 2) только б, в; 3) только г; 4) только а.

22. Расплав полипропилена выдержан при  $100^\circ\text{C}$  и затем охлажден до комнатной температуры. Методом рентгенографии установлено кристаллическое фазовое состояние полимера. Образование какого морфологического типа надмолекулярной структуры можно ожидать в данном случае:



- а) монокристаллов;
  - б) глобулярной структуры;
  - в) сферолитов;
  - г) единичных кристаллов?
- 1) только б; 2) только в; 3) только г; 4) а, б, в.

23. Образец полимера со сферолитной структурой растянули с образованием «шейки»\* при температуре выше температуры стеклования полимера. Какой тип надмолекулярной структуры преимущественно можно ожидать для участка «шейки» полимера?

1) фибриллы; 2) глобулы; 3) домены, соединенные «проходными» макромолекулами; 4) мелкие сферолиты.

24. Какой тип надмолекулярной структуры преимущественно можно ожидать для участка «шейки» полимера?

1) фибриллы; 2) глобулы; 3) домены, соединенные «проходными» макромолекулами; 4) мелкие сферолиты.

25. Какой тип надмолекулярной структуры может образоваться в процессе кристаллизации полибутена-1 путем осаждения полимера из раствора:

- а) единичные кристаллы;
  - б) дендриты;
  - в) сферолиты?
- 1) а, б, в; 2) только а; 3) только б; 4) только в.

26. Какой морфологический тип надмолекулярной структуры кристаллических полимеров обладает наибольшей степенью кристалличности?

1) единичный кристалл; 2) радиальные сферолиты; 3) кольцевые сферолиты; 4) дендриты.

27. Аморфизованный полимер, способный кристаллизоваться, растянули с образованием «шейки»\* при температуре много ниже температуры стеклования образца. Какой тип надмолекулярной

структуры преимущественно можно ожидать для участка «шейки» полимера?

1) аморфную текстуру; 2) мелкие сферолиты; 3) глобулы; 4) кристаллические фибриллы.

28. Образец полимера со сферолитной структурой растянули при температуре немного выше температуры стеклования в области упругой деформации. Какой тип надмолекулярной структуры преимущественно можно ожидать для деформированного полимера?

1) сферолиты; 2) кристаллические фибриллы; 3) аморфную текстуру; 4) неориентированную аморфную структуру.

29. Монокристаллы полиэтилена, выращенные из разбавленного раствора полимера в ксилоле, прогрели при температурах:  $T_1 > T_2 > T_3$ , находящихся в области кристаллизации полимера. Каково соотношение между толщинами ( $L$ ) монокристаллов полиэтилена после прогрева?

1)  $L_1 > L_2 > L_3$ ; 2)  $L_1 < L_2 < L_3$ ; 3)  $L_1 = L_2 = L_3$ ; 4)  $L_1 > L_3 > L_2$ .

30. Каким путем происходит структурообразование при кристаллизации гибкоцепных полимеров охлаждением их расплавов в отсутствии внешнего давления:

а) путем складывания цепей макромолекул и образования ламелярных кристаллитов;

б) распрямлением цепей и образованием фибриллярных кристаллитов;

в) путем перехода молекулярных клубков в глобулы и последующего образования глобулярных кристаллитов?

1) только а; 2) только б; 3) только в; 4) а, б, в.

31. Два образца сополимера этилена и пропилена, содержащих 40% пропилена, имеют статистическое (образец А) и блочное (образец Б) распределение участков стереорегулярного полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ). Образцы подвергли деформации на 200% при 20°C. Каково соотношение между величинами остаточ-

ной деформации « $L$ » образцов, если температура стеклования статистического сополимера  $-55^{\circ}\text{C}$ , температура плавления (ТП) ПЭ =  $135^{\circ}\text{C}$ , ТП ПП =  $165^{\circ}\text{C}$ ?

- 1)  $LA < LB$ ; 2)  $LA > LB$ ; 3)  $LA = LB > 0$ ; 4)  $LA = LB = 0$ .

32. Расплавы трех образцов полимера охладили с разными скоростями ( $V_1 = 600$  град./мин,  $V_2 = 60$  град./мин,  $V_3 = 6$  град./мин) до температуры ниже температуры стеклования. Каково соотношение плотностей ( $D$ ) полученных стеклообразных образцов полимера?

- 1)  $D_1 < D_2 < D_3$ ; 2)  $D_1 > D_2 > D_3$ ; 3)  $D_1 = D_2 = D_3$ ; 4)  $D_1 > D_2 = D_3$ .

33. Образцы изотактического (А) и сшитого атактического (Б) полипропилена, температура стеклования которого равна  $-20^{\circ}\text{C}$ , деформировали на 200% при  $20^{\circ}\text{C}$  и освободили из зажимов машины.

Каково соотношение между величинами остаточных деформаций ( $L$ ) образцов?

- 1)  $LA > LB$ ; 2)  $LA$  примерно равна  $LB < 200\%$ ; 3)  $LA < LB$ ; 4)  $LA$  примерно равна  $LB = 200\%$ .

34. Как изменится предел прочности после ориентации кристаллического полимера при температуре выше температуры стеклования при испытании образцов в направлении оси ориентации?

- 1) возрастет; 2) не изменится; 3) уменьшится; 4) нельзя ответить однозначно, не зная молекулярной массы полимера.

35. Натуральный каучук со временем может кристаллизоваться. Как при этом изменяется модуль упругости полимера?

- 1) увеличивается; 2) уменьшается; 3) уменьшается, затем увеличивается; 4) увеличивается, затем уменьшается.

## ГЛОССАРИЙ

**Агрегатные состояния полимеров** – физические состояния высокомолекулярных соединений, отличающиеся подвижностью элементов структуры и способностью к сохранению собственного объема и формы.

**Аморфное состояние полимеров** – фазовое состояние полимеров, характеризующееся наличием только ближнего порядка во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом и жидком агрегатных состояниях\*.

**Анизотропия свойств полимеров** – отношение количественных характеристик физических свойств полимерного материала (механических, оптических, акустических, термических, электрических, сорбционных и др.) в различных направлениях.

**Аномалия вязкости** – явление, заключающееся в том, что коэффициент вязкости  $\eta$ , определяемый как отношение напряжения сдвига  $\tau$  к скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , изменяется по мере возрастания  $\tau$  и (или)  $\dot{\gamma}$ .

**Бинодаль** – кривая на диаграмме состояния смеси полимер – полимер или полимер – растворитель, отвечающая составу фаз, находящихся в равновесии при различных температурах. Она является границей между стабильным и нестабильным состояниями смесей. Определяет границы равновесных состояний расслоившейся системы.

**Блок-сополимеры** – линейные сополимеры\*, макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков различных гомополимеров и (или) сополимеров статистических\*, различающихся по составу или строению.

**Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) или смешения (ВКТС)** – температура, выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

**Вискозиметрия полимеров** – совокупность методов измерения вязкостных свойств полимерных систем.

**Влагопроницаемость полимеров** – способность полимерных материалов пропускать водяные пары при наличии градиентов температуры или давления водяных паров. Характеризуется коэффициентом влагопроницаемости.

**Влажность полимеров** – содержание свободной воды в полимере, выраженное в % к его массе.

**Водостойкость полимеров** – способность полимерных материалов сохранять свои физические и химические свойства при длительном воздействии воды.

**Возмущенные размеры цепи** – размеры макромолекулы в данном растворителе, определяемые межмолекулярным взаимодействием между макромолекулами и растворителем (см. *сольватация*).

**Время релаксации** – промежуток времени  $\tau_r$ , в течение которого параметр  $X(t)$ , характеризующий отклонение системы в момент  $t$  от равновесия, уменьшается по сравнению с его начальным значением в  $e$  раз.

**Вторичное зародышеобразование** – образование новых центров кристаллизации на поверхности растущего кристалла.

**Вторичная структура полимеров** – последовательность упорядоченных и неупорядоченных участков одной макромолекулы; конформация макромолекулы.

**Вынужденная высокоэластичность (квазиэластичность)** – свойство твердых полимерных материалов испытывать при приложении внешних напряжений большие обратимые деформации, имеющие тот же механизм, что и высокоэластические деформации\*. После снятия приложенных напряжений происходит постепенное восстановление первоначальной формы, ускоряющееся при нагревании или набухании.

**Высокомолекулярные соединения** – химические соединения большой молекулярной массы (от нескольких тысяч до многих миллионов) (см. *полимер*).

**Высокоэластическое состояние полимеров** – аморфное состояние полимеров\*, характеризующееся большими обратимыми дефор-

мациями, обусловленными сегментальной подвижностью макромолекул. Движение макромолекул как отдельных кинетических единиц в высокоэластическом состоянии ограничено.

**Высокоэластичность (эластичность)** – способность полимерного материала восстанавливать свою первоначальную форму через некоторое время после прекращения действия внешних сил (см. *релаксация*).

**Вязкотекучее состояние полимеров** – аморфное состояние полимеров\*, характеризующееся интенсивным тепловым движением отдельных звеньев, сегментов\*, а также перемещением макромолекул как единого целого.

**Вязкость полимеров** – свойство полимерных систем оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца (см. *реология полимеров*).

**Газо- и паропроницаемость полимеров** – способность полимерных материалов пропускать газы или пары при заданной разности химических потенциалов. Движущая сила процесса – перепад давления, температуры, концентрации.

**Гауссовы клубки** – конформация\* макромолекул, при которой звенья статистически распределены в объеме, занимаемом полимерной цепью. Их распределение может быть описано законом Гаусса.

**Гелеобразование (желатинирование, желатинизация, желирование, студнеобразование, застудневание)** – физический или химический процесс перехода жидких гомогенных и (или) микрогетерогенных полимерных систем в твердообразное состояние геля (студня).

**Гели** – см. *студни*.

**Гель-фильтрация (гель-проникающая хроматография)** – способ разделения смеси веществ, различающихся размером молекул, основанный на их разной способности удерживаться в порах структурной сетки набухшего в данном растворителе сшитого полимера.

**Гель-эффект, эффект Тромсдорфа** – явление самопроизвольного увеличения скорости свободнорадикальной полимеризации не-

которых мономеров при достижении определенной степени конверсии.

**Гетерогенное зародышеобразование** – зародышеобразование на поверхности инородных частиц – твердых примесей, специальных добавок или подложек, имеющих кристаллографическую решетку, аналогичную решетке кристаллизующегося полимера.

**Гетероцепные полимеры** – полимеры, основная цепь которых построена из атомов различных элементов.

**Гибкость макромолекул** – способность полимерных цепей изменять свою конформацию\* в результате теплового движения звеньев, а также под влиянием внешних энергетических полей (см. *скелетная, равновесная, термодинамическая, кинетическая гибкость*).

**Гистерезис в полимерах** – физическое явление, заключающееся в запаздывании изменения свойств полимерного материала в ответ на изменяющиеся внешние физические воздействия. При прекращении внешнего воздействия полимерный материал проявляет остаточные свойства. Сопровождается рассеянием энергии внешних воздействий в полимерном теле (механическая энергия трансформируется в тепловую).

**Глобулы** – шаровидные частицы, образованные свернутыми макромолекулами (одной или несколькими). Характеризуются наличием только ближнего порядка во взаимном расположении осей сегментов\*. Имеют размеры, близкие к размерам кристаллов.

**Гомополимер** – полимер, макромолекулы которого построены из одинаковых повторяющихся звеньев.

**Гомоцепные полимеры** – полимеры, основная цепь которых построена из одинаковых атомов (см. *карбоцепные полимеры*).

**Графт-сополимер** – см. *привитой сополимер*.

**Деформация полимеров** – изменение формы или объема полимерного материала под влиянием внешних энергетических полей.

**Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения (ММР)** – зависимость удельного приращения массовой доли полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

**Домен** – элемент структуры полимера размером в несколько нанометров, в пределах которого прослеживается ближний порядок во взаимном расположении цепей или их элементов.

**Желатинизация** – см. гелеобразование.

**Жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние** – фазовое состояние\* полимера, промежуточное между кристаллическим и аморфным.

**Застудневание** – см. гелеобразование.

**Изомерные полимеры** – полимеры, имеющие одинаковый химический состав, но различное строение повторяющегося (элементарного) звена, например полиметилакрилат и поливинилацетат.

**Изоморфизм** – способность мономерных звеньев различного химического строения заменять друг друга в кристаллографической решетке без изменения ее параметров. Изоморфизм может проявляться в сополимерах, если соответствующие мономерные звенья, вводимые в макромолекулу, не изменяют значений параметров.

**Интегральная кривая молекулярно-массового распределения** – зависимость массовой доли фракции полимера данной молекулярной массы от молекулярной массы полимера.

**Исключенный объем** – пространство, в пределах которого данная макромолекула не допускает присутствия других молекул.

**Карбоцепные полимеры** – полимеры, основная цепь которых состоит только из атомов углерода.

**Квазиэластичность** – см. вынужденная высокоэластичность.

**Кинетическая гибкость** – см. подвижность макромолекул.

**Коллигативные свойства растворов** – свойства, которые определяются только числом молекул, находящихся в системе.

**Конфигурация макромолекул** – определенное пространственное расположение атомов и атомных групп в цепи. Оно не может быть изменено путем вращения (поворота) отдельных частей звена (мера) или макромолекулы без разрыва химических связей.

**Конфигурационное звено** – составное звено полимерной цепи, содержащее один или более центров известной и вполне определенной стереоизомерии.



**Конфигурационное основное звено** – составное (элементарное) звено, конфигурация которого определена и известна хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи макромолекулы.

**Конфигурационное повторяющееся звено** – наименьшая последовательность одного или более конфигурационных основных звеньев\*, определяющая повторение конфигурации\* вдоль цепи макромолекулы.

**Конформация макромолекул** – форма полимерной цепи, обусловленная возможностью вращения звеньев вокруг валентных связей в результате теплового движения, не сопровождающегося разрушением химических связей между атомами и атомными группами. Вид поворотных изомеров, ротамеров (см. *гибкость макромолекул*).

**Коэффициент вязкости** – см. *эффективная вязкость*.

**Коэффициент кристалличности** – см. *степень кристалличности*.

**Кристаллизация** – процесс перехода полимера из аморфного в кристаллическое состояние. Кристаллизация является фазовым переходом, сопровождающимся скачкообразным изменением термодинамических параметров: внутренней энергии и удельного объема. При этом переходе происходит поглощение или выделение тепла (теплота кристаллизации).

**Кристаллиты** – наименьшие упорядоченные области в массе кристаллизующегося полимера, обладающие протяженностью в несколько сот ангстрем. Их можно рассматривать как единичные дефектные кристаллы.

**Кристаллическое состояние полимеров** – фазовое состояние\* полимеров, характеризующееся наличием как ближнего, так и дальнего ориентационного и координационного порядка во взаимном расположении элементов структуры. Наблюдается в твердом агрегатном состоянии.

**Ламель** – кристаллическая форма полимера, характеризующаяся складчатой конформацией\* макромолекул. Возникновение таких упорядоченных структур, сложенных наподобие ленты, обусловлено возникновением избыточной поверхностной энергии на поверхностях раздела фаз в процессе кристаллизации полимеров из растворов или расплавов.

**Лестничные полимеры** – полимеры, макромолекулы которых попарно сшиты регулярными химическими связями.

**Линейные полимеры** – полимеры, в макромолекулах которых атомы или атомные группы располагаются в виде цепи атомов или вытянутых в цепной последовательности циклов.

**Макроионы** – макромолекулы, содержащие функциональные группы с избытком или недостатком электронов.

**Макромолекула** – молекула высокомолекулярного соединения.

**Мезоморфное состояние полимеров** (см. *жидкокристаллическое состояние*).

**Механическая деструкция (механодеструкция)** – снижение молекулярной массы полимеров при механических воздействиях, приводящих к разрывам основной цепи макромолекул, сопровождающееся образованием свободных радикалов.

**Механические свойства полимеров** – комплекс свойств, определяющих поведение полимеров при действии на них внешних сил (см. *реология полимеров*).

**Механическое стеклование (стеклование в силовых полях)** – переход полимеров из высокоэластического в твердое стеклообразное состояние под воздействием энергетических полей, приводящих к резкому уменьшению сегментальной подвижности полимерных цепей.

**Молекулярно-массовое распределение (ММР)** – соотношение количества макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера.

**Молекулярная упаковка в полимерах** – взаимное расположение макромолекул и их звеньев в пространстве, обусловленное их гибкостью, формой и взаимодействием.

**Молекулярный статистический клубок** – беспорядочно свернутая макромолекула.

**Монокристалл** – кристалл, все части которого относятся к одной и той же микроскопической кристаллографической решетке.

**Надмолекулярные структуры полимеров** – долгоживущие ассоциаты в полимерном материале со своими особенностями взаимной упаковки макромолекул в них.

**Невозмущенные размеры молекулярного клубка** – размеры макромолекулы в растворителе, определяемые только длинами валентных связей и углами между ними. Реализуются только в  $\theta$ -условиях.

**Нематическая фаза** – жидкокристаллическая структура, центры тяжести частиц которой расположены случайным образом, в связи с чем в ней не существует дальнего координационного порядка. Оси всех частиц внутри элементарного объема одноосно-ориентированы.

**Неорганические полимеры** – полимеры, макромолекулы которых имеют главные цепи из неуглеродных атомов и не содержат органических боковых радикалов («обрамляющих» групп).

**Нижняя критическая температура растворения** (НКТР) или **смещения** (НКТС) – температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения компонентов смеси (раствора).

**Олигомеры** – низшие члены полимергомологического ряда, имеющие тот же химический состав, что и полимеры, но отличающиеся меньшей молекулярной массой и физическими свойствами, позволяющими разделять их на индивидуальные соединения.

**Ориентированное состояние полимеров** – специфическое состояние материала из линейных полимеров, характеризуемое тем, что составляющие эти материалы макромолекулы имеют преимущественное расположение осей вдоль некоторых направлений – осей ориентации – во всем объеме материала (см. *анизотропия свойств полимеров*).

**Осново-моль полимера** – такое количество полимерного вещества, масса которого при выражении в граммах численно равна молекулярной массе повторяющегося звена.

**Паропроницаемость полимеров** – см. *газо- и паропроницаемость полимеров*.

**Пачки** – состоящие из роев флуктуационные образования, включающие различные по количеству, но плотно и преимущественно параллельно расположенные макромолекулы (или их сегменты).

**Первичная структура макромолекул** – порядок и способ чередования элементарных звеньев в полимерной цепи.

**Персистентная длина** – средняя длина проекции бесконечно длинной цепи на направление первого звена макромолекулы.

**Пластичность** – способность твердых полимерных материалов развивать необратимые (истинно остаточные) деформации при приложении внешнего поля механических сил.

**Плейномеры** – средномолекулярные продукты синтеза полимеров, которые уже не могут быть разделены на индивидуальные соединения. Средние члены полимергомологического ряда.

**Подвижность макромолекул (кинетическая гибкость)** – способность полимерных цепей изменять свою конформацию под влиянием внешних энергетических полей. Размер сегмента\* макромолекулы зависит от скорости приложения внешних воздействий (гидродинамических, механических, электромагнитных).

**Ползучесть полимеров (крип)** – процесс нарастания деформации материала во времени в режиме постоянного его нагружения.

**Полидисперсность** – см. *молекулярно-массовое распределение*.

**Полимер** – высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых или различных группировок (звеньев), соединенных внутри- и межмолекулярными (реже) ковалентными связями.

**Полимер атактический, или гетеротактический**, – полимер, в макромолекулах которого беспорядочно (статистически) чередуются хиральные атомы.

**Полимер изотактический** – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого имеют цепное строение, описываемое одной последовательностью одинаковых конфигурационных основных звеньев\*.

**Полимер синдиотактический** – высокомолекулярное соединение, строение макромолекулы которого может быть описано чередующейся последовательностью конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерными по отношению друг к другу (повторяющиеся звенья имеют конфигурации, противоположные конфигурациям соседних с ними звеньев).

**Полимер тактический** – высокомолекулярное соединение, строение макромолекул которого может быть описано одной последовательностью одинаковых конфигурационных повторяющихся звеньев.

**Полимергомологи** – макромолекулы, состоящие из одинаковых звеньев, но имеющие разную длину (см. *молекулярно-массовое распределение*).

**Полимеризация** – реакция соединения молекул мономера между собой, протекающая по цепному механизму.

**Полимерная смесь (полисмесь)** – физическая смесь двух или более различных полимеров или сополимеров, которые не связаны в твердом состоянии ковалентными связями.

**Полиморфизм** – существование различных кристаллических модификаций у полимеров одинакового химического строения. Может быть обусловлен конформационными различиями макромолекул, а также различной упаковкой макромолекул, имеющих одинаковую конформацию.

**Полиэлектролиты** – полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации.

**Приведенная вязкость** – отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации (см. *растворы*).

**Привитой сополимер (графт-сополимер)** – разветвленный сополимер, у которого основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней присоединена одна или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера.

**Прочность полимера** – свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений.

**Равновесная гибкость макромолекул** – способность к конформационным переходам цепи, окруженной другими молекулами (соседние макромолекулы, молекулы растворителя и т.п.).

**Разрушение** – нарушение сплошности материала, его разрыв, приводящий к образованию новых поверхностей.

**Разветвленные полимеры** – полимеры, в основной цепи которых имеются статистически или регулярно расположенные ответвления. Химическая природа основной цепи и ветвлений идентична.

**Расплавы полимеров** – жидкое агрегатное состояние несшитых полимеров, способных к вязкому течению при деформации.

**Растворы концентрированные** – растворы, в которых  $C > [\eta]^{-1}$ , а макромолекулы растворенного полимера вступают в ММВ друг с другом.

**Растворы разбавленные** – растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, и их ММВ можно пренебречь:  $C < [\eta]^{-1}$ .

**Регулярность повторяемости (структурная изомерия)** – регулярность, с которой повторение данной конфигурации следует вдоль полимерной цепи.

**Регулярно-чередующийся сополимер** – полимер, содержащий звенья различных мономеров в строгом чередовании.

**Релаксация** – процесс, связанный с переходом системы из нестационарного состояния в стационарное (временной процесс).

**Реология полимеров** – наука, изучающая деформационные свойства полимерных материалов.

**Свободный объем** – флуктуационные неплотности упаковки макромолекул, обуславливающие возможность их теплового сегментального движения.

**Сегмент макромолекулы** – статистический элемент гипотетической цепи, адекватно моделирующий способность реальной макромолекулы к конформационным переходам в результате теплового движения (статистический сегмент) или под влиянием внешних энергетических полей (кинетический сегмент).

**Сетчатые полимеры** – см. *сшитые полимеры*.

**Скелетная гибкость макромолекул** – способность к конформационным переходам изолированной цепи. В изотермических условиях зависит только от химического строения макромолекулы. Определяется высотой потенциального барьера, препятствующего свободному вращению звеньев.

**Смектическая фаза** – жидкокристаллическая структура, в которой центры тяжести макромолекул расположены в равноудаленных слоевых плоскостях. Макромолекулы могут распола-

- гаться в слоях своими продольными осями как перпендикулярно, так и под некоторым углом.
- Сольватация** – взаимодействие разнородных молекул в растворе.
- Сополимер** – полимер, макромолекулы которого содержат звенья различной химической природы.
- Сополимер статистический** – сополимер, в котором вероятность нахождения данного мономерного звена в заданном месте полимерной цепи не зависит от природы соседних с этим местом звеньев.
- Спинодаль** – кривая на диаграмме состояния смеси полимер – полимер или полимер – растворитель, отвечающая составу фаз, находящихся в метастабильном состоянии при различных температурах: она является границей между метастабильным и неустойчивым состояниями смесей. Определяет границы метастабильного состояния.
- Спирополимеры** – полициклические высокомолекулярные соединения, циклы в которых соединены через один общий атом.
- Стеклование полимера** – агрегатный переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние, связанный с уменьшением кинетической активности (подвижности) его звеньев, сегментов.
- Степень кристалличности** – величина, показывающая долю полимера (по массе или объему), которая является кристаллической, т.е. имеет и ближний, и дальний порядок (как координационный, так и ориентационный).
- Степень набухания** – количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера.
- Степень полимеризации** – число мономерных единиц в одной среднестатистической макромолекуле.
- Степень сшивания (плотность сшивания)** – доля общего количества звеньев полимера, которые вовлекаются в образование сетчатого полимера.
- Структура полимера** – все уровни взаимного расположения в пространстве элементов полимерного материала: звеньев и сегментов макромолекул (первичная структура – молекулярный уровень), ассоциатов макромолекул (надмолекулярный уровень); геометри-

ческие формы и расположение надмолекулярных структур (морфология).

**Структурная вязкость** – степень различия эффективной вязкости расплавов или концентрированных растворов полимеров при малых и больших напряжениях сдвига.

**Структурная изомерия** – см. *регулярность повторяемости*.

**Структурное стеклование** – агрегатный переход от высокоэластического к твердому стеклообразному состоянию, обусловленный уменьшением сегментальной подвижности макромолекул в результате понижения температуры.

**Студнеобразование** – см. *гелеобразование*.

**Студни (гели)** – поликомпонентные системы, состоящие из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющие способность к высокой обратимой деформации.

**Сферолиты** – надмолекулярные трехмерные поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Построены из микрофибрилл, расходящихся радиально от центра.

**Сшитые (трехмерные, сетчатые, пространственные) полимеры** – полимеры, цепи которых соединены между собой статистически распределенными химическими связями, таким образом образующие единую пространственную структуру (полимерную сетку).

**Текстура полимера** – ориентированное состояние кристаллизующихся полимеров, которое характеризуется определенным преимущественным расположением кристаллитов и соответствующей анизотропией свойств\*.

**Температура ВКТР** – см. *верхняя критическая температура растворения*.

**Температура НКТР** – см. *нижняя критическая температура растворения*.

**Температура кристаллизации полимера** – температура, при которой происходит возникновение дальнего порядка во взаимном расположении сегментов макромолекул.



**Температура осаднения** – температура, при которой становится возможным визуальное определение мутности растворов полимеров.

**Температура плавления** – температура, при которой происходит плавление кристаллической фазы полимера.

**Температура размягчения полимеров** – температура, при которой в процессе нагревания резко возрастает деформируемость образца под влиянием заданной нагрузки.

**Температура стеклования** – температура, выше которой начинает «размораживаться» сегментальная подвижность в аморфном полимере. Вязкость полимера в стеклообразном состоянии достигает  $10^{12}$  Па · с.

**Температура текучести полимера** – температура, при которой полимер при нагревании переходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее.

**Эта-температура (температура Флори,  $\theta$ -температура)** – температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует. Клубки макромолекул имеют невозмущенные размеры\*. Ниже этой температуры полимер теряет способность растворяться.

**Температура хрупкости** – температура, при которой полимер разрушается в момент достижения предела вынужденной эластичности (при относительно небольших механических нагрузках).

**Термодинамическая гибкость** – способность макромолекулы к конформационным переходам в термодинамически равновесном состоянии под влиянием бесконечно медленных тепловых воздействий.

**Термопласты** – полимеры различной химической природы, способные к многократному повторению цикла нагрев – охлаждение без изменения комплекса физических свойств.

**Теоретическая прочность твердого тела** – прочность тела с идеальной структурой (без повреждений и дефектов) при температуре абсолютного нуля (т.е. в отсутствие теплового движения) при однородной статической деформации растяжения и сдвига.

**Терполимер** – сополимер, полученный из трех мономеров (в отличие, например, от бинарного).

**Тиксотропия** – кинетика обратимого изменения реологических свойств полимеров в вязкотекучем состоянии, происходящего под влиянием приложенного внешнего силового поля.

**Точка гелеобразования** – момент, в который полимерная система теряет текучесть.

**Трехмерные полимеры** – см. *сшитые полимеры*.

**Транскристаллизация** – кристаллизация, предполагающая образование большого числа зародышей на поверхности расплава.

**Турбидиметрическое титрование** – аналитический метод оценки ММР путем непрерывного осаждения макромолекул из очень разбавленного раствора постепенным добавлением осадителя. Вначале выпадают наиболее высокомолекулярные молекулы, при этом *мутность* раствора возрастает и ее регистрируют как увеличение оптической плотности.

**Турбулентность эластическая** – нарушение стабильности потока концентрированного раствора или расплава полимера, проявляющееся в искажении формы струи жидкости, вытекающей из капилляра.

**Удельная вязкость раствора** – приращение вязкости (обусловленное добавлением к растворителю полимера), отнесенное к вязкости чистого растворителя.

**Удельный парциальный объем растворенного полимера  $v$**  – отношение объема  $V$  к массе  $m$  полимера в растворе:  $V/m$ ;  $v = 1/C_o - (1/\rho)[1/(1 - C_m)]$ , где  $C_o$  – объемная концентрация ( $\text{г/см}^3$ ,  $\text{кг/м}^3$ );  $C_m$  – массовая концентрация ( $\text{г/г}$ ,  $\text{кг/кг}$ );  $\rho$  – плотность растворителя ( $\text{г/см}^3$ ,  $\text{кг/м}^3$ ).

**Упругая деформация** – способность материала полностью восстанавливать исходную форму после снятия нагрузки; во многих случаях описывается законом Гука.

**Упругость** – способность полимерного материала мгновенно восстанавливать форму после прекращения действия внешних сил. Характеризуется модулем упругости (начальным модулем).

**Фаза** – физически однородная часть системы, характеризующаяся определенным термодинамическим потенциалом.

**Фазовые превращения полимеров (фазовые переходы)** – переходы полимера из одного фазового состояния в другое, происходящие при изменении температуры, давления или другого внешнего термодинамического фактора и сопровождающиеся изменением взаимного расположения элементов структур и скачкообразным изменением термодинамических и структурных характеристик полимерной системы.

**Фибрилла** – нитевидное надмолекулярное образование с чередующимися кристаллическими и аморфными областями, с поперечным сечением примерно таким же, как поперечное сечение кристаллитов.

**Физические состояния полимеров** – состояния полимеров, различающиеся взаимным расположением элементов структуры (см. *фазовые превращения полимеров*) и их подвижностью (см. *агрегатные состояния полимеров*). Полимерные тела, находящиеся в трех разных физических состояниях (стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем), обладают резко различающимися свойствами.

**Фракционирование полимеров** – разделение полимеров на части (фракции), более или менее однородные по молекулярной массе, степени стереорегулярности (для гомополимеров) или по составу (для сополимеров).

**Холестерическая фаза** – жидкокристаллическая структура, в которой проявляется только ориентационный порядок, а координационный (дальний) – отсутствует. Направление осей полимерных цепей непрерывно меняется, в результате его макромолекулы закручены вокруг осей, перпендикулярных продольным осям макромолекул.

**Хрупкость** – способность стеклообразных полимеров разрушаться при относительно небольших механических нагрузках и при малых деформациях – меньших, чем деформация, соответствующая пределу вынужденной высокоэластической деформации.

**Шейка** – участок полимерного тела со значительно меньшим сечением, отделенный резкой границей от остальной части образца, отличающейся от тела шейки анизотропностью. Шейка возникает в полимерном теле в местах нахождения микродефектов.

**Экструзия** – метод формования изделий или полуфабрикатов в экструдерах. Наиболее распространенная в промышленности экструзия в червячных машинах. Простейший вариант экструдера – кухонная мясорубка.

**Эластичность** – см. *высокоэластичность*.

**Элементарное звено макромолекулы (мономерное звено, повторяющееся звено)** – наименьшая часть полимерной цепи, которая при многократном повторении образует макромолекулу.

**Элементоорганические полимеры** – полимеры с неорганическими главными цепями молекул, содержащие в боковой цепи органические радикалы (полисилоксаны, полиалюмоксаны, полититаноксаны и др.).

**Эпитаксия** – направленный рост кристаллов одного вещества на подложке другого.

**Эффективная вязкость** – коэффициент вязкости аномально вязкой жидкости, определенный при данных напряжении сдвига (или градиенте скорости сдвига) и температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

- Кулезнев В.Н.* Химия и физика полимеров : учеб. для химико-технологических вузов. М. : Высш. шк., 1988. 312 с.
- Методы исследования полимеров* / пер. с англ. Ю.М. Малинского, В.С. Чесаловой ; под ред. А.Н. Праведникова. М. : Изд-во ин. лит., 1959. 334 с.
- Моравец Г.* Макромолекулы в растворе : пер. с англ. В.Л. Вакулы под ред. В.А. Каргина. М. : Мир, 1967. 398 с.
- Основы физики и химии полимеров* / под ред. В.Н. Кулезнева. М. : Высш. шк., 1977. 248 с.
- Практикум по высокомолекулярным соединениям* / под ред. В.А. Кабанова. М. : Химия, 1985. 224 с.
- Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров : в 2 ч. / пер. с англ. ; под ред. В.В. Коршака. М. : Мир, 1983. Ч. 1–2.
- Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М. : Академия, 2010. 368 с.
- Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М. : Госхимиздат, 2007. 528 с.
- Шур А.М.* Высокомолекулярные соединения. М. : Высш. шк., 1981. 656 с.
- Филимошкин А.Г.* Научная студенческая работа по химии в исследовательском университете : учебное пособие по планированию, организации, оформлению и представлению результатов научных исследований студентов. Томск : ТМЛ-Пресс, 2007. 216 с.

### Дополнительная

- Гросберг А.Ю.* Физика в мире полимеров. М. : Наука, 1989. 208 с.
- Манжай В.Н.* Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров : учеб.-метод. пособие. Томск : ТГУ, 2004. 57 с.
- Методические материалы к преподаванию спецкурсов специализации «Высокомолекулярные соединения»* / сост. А.Г. Филимошкин, Г.А. Терентьева, Е.М. Березина. Томск : ТГУ, 2001. 60 с.
- Практикум по синтезу полимеров* : учеб.-метод. пособие / сост. Е.М. Березина, Г.И. Волкова, В.Н. Манжай. Томск : ТГУ, 2007. 167 с.
- Рамбиди Н.Г.* Структура полимеров – от молекул до наноансамблей : учеб. пособие. Долгопрудный : Интеллект, 2009. 264 с.
- Сутягин В.М.* Химия и физика полимеров в вопросах и ответах : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 2007. 122 с.

- Сутягин В.М. Введение в специальность «Химическая технология высокомолекулярных соединений» : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 2007. 80 с.
- Сутягин В.М. Экспериментальные методы исследования полимеризации и сополимеризации : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 1988. 94 с.
- Сутягин В.М. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 1995. 100 с.
- Сутягин В.М. Физические методы в химии полимеров : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 1992. 56 с.
- Сутягин В.М. Химия и физика полимеров : методические указания, программа, вопросы и контрольные задания для студентов. Томск : ТПУ, 2005. 70 с.
- Сутягин В.М. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск : ТПУ, 2008. 130 с.
- Федтке М. Химические реакции полимеров : пер. с нем. М. : Химия, 1990. 152 с.
- Хохлов А.Р. Лекции по физико-химии полимеров. М. : Мир, 2000. 192 с.
- Шибяев В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее // Высокомолекулярные соединения. 2009. Т. 51, № 11. С. 1863–1929.

## Интернет-ресурсы

- <http://chemnet.ru> – официальное электронное издание химического факультета МГУ.
- <http://accent.tsu.ru> – система тест-контроля учебного процесса.
- <http://www.rusnano.ru>
- <http://www.rusnano.com>
- <http://www.vedomosti.ru> – ведомости нанотехнологии.
- <http://plasma.arelia.ru> – нанотехнологии.
- <http://www.magazine-svet.ru> – светодиодные технологии.
- <http://ru.wikipedia.org> – выпускная квалификационная работа магистра.
- <http://www.uniyar.ac.ru> – выпускная квалификационная работа.
- <http://diplom-dissert.com> – защита выпускной работы.
- <http://www.nanometer.ru>
- <http://www.nano-edu.ulsu.ru>
- <http://polymers-money.com> – создание новых композиционных материалов.
- <http://www.newchemistry.ru> – нанокompозитные пластмассы: технологии, стратегии, тенденции.
- <http://www.twirpx.com>

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	3
<b>1. МАКРОМОЛЕКУЛА</b> .....	4
1.1. Конформационная изомерия и гибкость макромолекул .....	4
1.2. Форма макромолекулы. Модель свободно-сочлененной цепи .....	26
1.3. Конфигурация макромолекулярной цепи .....	33
1.4. Виды макромолекул по типу хребта .....	37
1.5. Молекулярная масса полимеров. Полидисперсность .....	38
1.6. Фракционирование полимеров по молекулярным массам .....	43
1.7. Математическая обработка экспериментальных результатов фракционирования .....	47
<b>2. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ</b> .....	52
2.1. Общие сведения .....	53
2.2. Набухание как первая стадия растворения полимеров. Скорость набухания .....	54
2.3. Фазовые диаграммы двух жидкостей .....	57
2.4. Термодинамика растворения .....	59
2.5. Реология полимеров. Кривые течения растворов и расплавов полимеров. Механизм течения полимеров .....	61
2.6. Гидродинамические свойства макромолекул в разбавленных растворах .....	68
2.6.1. Вязкость .....	68
2.6.2. Характеристическая вязкость .....	75
2.6.3. Зависимость вязкости жидкости от температуры при течении .....	78
2.7. Уравнение состояния полимера в растворе .....	81
2.8. Исключенный объем .....	85
<b>3. ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА. ФАЗОВЫЕ, АГРЕГАТНЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ</b> .....	91
3.1. Деформация аморфных полимерных тел .....	94
3.2. Генезис и морфология полимерных тел в конденсированном состоянии. Эволюция структуры полимерного тела. Фазовые превращения с участием макромолекул. Кристаллические полимеры .....	101

3.3. Влияние энергии ММВ на структурообразование в полимерных телах .....	106
3.4. Сравнительный анализ фазовых переходов низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ .....	118
3.5. Роль конформационных состояний макромолекул и межмакромолекулярных взаимодействий в формировании дальнего порядка в расположении макромолекул .....	120
3.6. Термодинамика и кинетика кристаллизации .....	123
3.7. Релаксационные явления в полимерных телах .....	127
<b>4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ .....</b>	<b>134</b>
4.1. Низкомолекулярные жидкие кристаллы .....	134
4.2. Жидкокристаллическое состояние линейных полимеров .....	139
4.3. Лиотропные жидкокристаллические системы .....	142
4.4. Термотропные жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами .....	146
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ .....	159
ГЛОССАРИЙ .....	179
ЛИТЕРАТУРА .....	196



*Учебное издание*

**Анатолий Георгиевич Филимошкин**

**МАКРОМОЛЕКУЛА. ОСНОВЫ ФИЗИКИ  
ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

*Учебное пособие*

Редактор К.В. Полькина  
Оригинал-макет А.И. Лелююр  
Дизайн обложки А.В. Бабенко

Подписано к печати 18.09.2011 г. Формат 60х84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Усл. печ. л. 11,6.  
Тираж 150 экз. Заказ № .

Отпечатано на оборудовании  
редакционно-издательского отдела  
Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. Корп. 4. Оф. 011  
Тел. 8+(382-2)–52-98-49