

М.С. Аржаков

Высокомолекулярные соединения

Словарь
терминов, понятий
и определений



Аржаков Максим Сергеевич

доктор химических наук,
профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Высокомолекулярные соединения

Словарь терминов, понятий и определений

Словарь кратко и достаточно полно отражает современное состояние науки о высокомолекулярных соединениях или полимерах. Включает толкование и пояснение более 130 терминов, понятий и определений по химии, физике, физической химии и физической механике данного класса веществ и материалов.

Предназначен для бакалавров, магистров и аспирантов химических, физических и биологических факультетов университетов, педагогических, химико-технологических и инженерно-технических ВУЗов, изучающих дисциплины «Высокомолекулярные соединения», «Химия и физика полимеров», «Физическая химия а полимеров», «Структура и механика полимеров и полимерных материалов» и т.п., а также научных работников, занятых получением, изучением и применением полимеров и материалов на их основе.

ISBN 978-1-77192-306-4

Издат-во Accent Graphics Communications, Montreal, 2016

ПРОГРАММА

курса «Высокомолекулярные соединения»

Введение

Основные понятия и определения: мономер, олигомер, полимер, повторяющееся и мономерное звено, макромолекула, степень полимеризации, контурная длина цепи.

Полимерное состояние вещества. Важнейшие свойства полимерных веществ и материалов, обусловленные их цепным строением. Роль полимеров в живой природе и их значение для современного материаловедения. История науки о полимерах.

Общие представления о полимерах

Классификация полимеров:

- по происхождению – природные, искусственные и синтетические полимеры;
- по химическому строению макромолекул – органические, элементарноорганические и неорганические полимеры;
- по строению основной цепи – гомо- и гетероцепные полимеры;
- по топологии макромолекулы – линейные, разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры;
- по химическому составу – гомополимеры и сополимеры.

Биополимеры. Основные биологические функции белков и нуклеиновых кислот.

Краткая характеристика и области применения важнейших представителей различных классов синтетических полимеров.

Конфигурация макромолекулы. Локальная конфигурационная изомерия, стереоизомерия и цис- и транс-изомерия. Влияние конфигурационной изомерии на свойства полимеров и материалов на их основе.

Конформация макромолекулы. Природа конформационной изомерии полимеров. Внутреннее вращение и гибкость полимерной цепи. Количественные характеристики гибкости – среднеквадратичное расстояние между концами цепи и среднеквадратичный радиус инерции, статистический сегмент, персистентная длина. Модели полимерной цепи. Связь гибкости с химическим строением полимерной цепи.

Полидисперсность синтетических полимеров. Средние молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения.

Растворы полимеров

Основные понятия и определения физической химии растворов полимеров. Особенности поведения полимерных растворов по сравнению с поведением растворов низкомолекулярных соединений. Ограниченное и неограниченное набухание. Концентрационные состояния полимерных растворов. Концентрация кроссовера. Разбавленные, полуразбавленные и концентрированные растворы полимеров.

Фазовые диаграммы систем «полимер–растворитель». Правило фаз Гиббса. Критические температуры растворения.

Термодинамика растворов полимеров. Идеальный раствор. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения. Уравнение состояния полимера в растворе. Термодинамическое качество растворителя. Понятие о Θ -условиях (Θ -растворитель и Θ -температура). Методы определения Θ -температуры. Невозмущенные размеры макромолекул.

Гидродинамика разбавленных растворов полимеров. Закон Ньютона для течения вязких жидкостей. Вязкость. Причины повышенной вязкости растворов

полимеров. Характеристическая вязкость и ее взаимосвязь с размерами макромолекул и молекулярной массой полимера. Уравнения Эйнштейна, Флори-Фокса и Марка-Куна-Хаувинка.

Ионогенные полимеры (полиэлектролиты) и их поведение в растворе. Классификация полиэлектролитов – поликислоты, полиоснования, полисоли, полиамфолиты. Ионообменные смолы.

Термодинамика растворов полиэлектролитов. Эффект Доннана. Уравнение состояния полиэлектролита в водном солевом растворе. Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитов.

Особенности гидродинамического поведения растворов полиэлектролитов. Изоионное разбавление.

Полиамфолиты. Иоионная и изоэлектрическая точки. Белки как пример природных полиамфолитов.

Кооперативные реакции молекул полиэлектролитов. Интерполиэлектролитные комплексы.

Методы определения молекулярно-массовых характеристик и размеров полимеров. Осмометрия, вискозиметрия, светорассеяние, фракционирование, гельпроникающая хроматография.

Структура и механические свойства полимеров

Основные понятия и определения физической механики – напряжение и деформация, упругость и течение, законы Гука и Ньютона, вязкоупругость, релаксация, модели вязкоупругого тела.

Агрегатные, фазовые и физические состояния полимеров.

Аморфные и кристаллические полимеры. Структура аморфных полимеров. Структурные критерии кристаллизации. Термодинамика и кинетика кристаллизации. Основные характеристики полукристаллических полимеров – степень кристалличности, распределение кристаллитов по размерам, температура плавления. Элементарная кристаллическая ячейка. Надмолекулярная структура полукристаллических полимеров.

Термомеханический анализ аморфных полимеров. Физические состояния аморфных полимеров. Температуры стеклования и текучести. Их зависимости от молекулярной массы полимера.

Высокоэластическое состояние аморфных полимеров. Молекулярный механизм, термодинамика и природа высокоэластической деформации.

Вязкоупругость каучуков. Молекулярный механизм вязкоупругости. Релаксация напряжения и ползучесть. Время релаксации. Спектр времен релаксации. Динамометрический анализ каучуков. Линейная вязкоупругость. Гистерезисные явления при циклических испытаниях каучуков. Динамический механический анализ. Принцип температурно-временной суперпозиции.

Стеклование полимеров. Дуалистическая природа стеклования. Влияние химической структуры полимера на его температуру стеклования.

Стеклообразное состояние аморфных полимеров. Динамометрический анализ полимерных стекол. Вынужденная эластичность. Молекулярный механизм вынужденноэластической деформации. Температура хрупкости.

Вязкотекучее состояние аморфных полимеров. Вязкость. Ньютоновские и неньютоновские полимерные жидкости. Аномалия вязкости. Корреляции вязкости и энергии активации вязкого течения с молекулярной массой полимера.

Пластификация полимеров. Правила объемных и мольных долей.

Термомеханический анализ полукристаллических и аморфизованных полимеров.

Динамометрический анализ полукристаллических полимеров. Структурные перестройки, сопровождающие пластическую деформацию полукристаллических полимеров. Фибриллярная структура ориентированного полукристаллического полимера. Рекристаллизация. Температура хрупкости.

Прочность и разрушение полимеров. Теоретическая и экспериментальная прочность. Теория хрупкого разрушения Гриффита. Термокинетическая теория разрушения Журкова. Долговечность материала.

Синтез полимеров

Классификация основных методов синтеза полимеров.

Полимеризация. Термодинамика полимеризации. Предельные температуры полимеризации. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Равновесная концентрация мономера.

Классификация полимеризационных процессов.

Радикальная полимеризация. Мономеры, способные вступать в радикальную полимеризацию. Инициирование радикальной полимеризации. Типы инициаторов. Рост, обрыв и передача цепи при радикальной полимеризации. Кинетическая и материальная цепи. Кинетика радикальной полимеризации при малых степенях превращения. Допущения, необходимые и достаточные для вывода кинетического выражения радикальной полимеризации и выражения для расчета степени полимеризации. Влияние температуры на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу полимера.

Катионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в катионную полимеризацию. Инициирование катионной полимеризации. Типы инициаторов. Рост цепи при катионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепи. Кинетика катионной полимеризации. Влияние температуры и среды на скорость катионной полимеризации и молекулярную массу полимера.

Анионная полимеризация. Мономеры, способные вступать в анионную полимеризацию. Инициирование анионной полимеризации. Типы инициаторов. Рост цепи при анионной полимеризации. Реакции ограничения роста цепи. «Живые» цепи. Кинетика анионной полимеризации.

Стереоспецифическая полимеризация. Принципы синтеза стереорегулярных полимеров. Координационно-ионная полимеризация с применением литиевых катализаторов и катализаторов Циглера-Натта.

Сополимеризация. Радикальная сополимеризация. Кинетика радиальной сополимеризации. Уравнение состава сополимеров. Константы сополимеризации. Схема $Q-e$. Ионная сополимеризация.

Поликонденсация. Типы реакций поликонденсации. Термодинамика поликонденсации. Поликонденсационное равновесие. Кинетика поликонденсации. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение поликонденсационных полимеров.

Методы промышленного синтеза полимеров. Полимеризация в массе, растворе, эмульсии и суспензии. Полимеризация газообразных мономеров. Поликонденсация в расплаве и в растворе. Межфазная и трехмерная поликонденсация.

Химические превращения полимеров

Химические реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации. Полимераналогичные реакции. Эффект соседа. Внутримолекулярные превращения. Примеры использования полимераналогичных и внутримолекулярных реакций для производства полимеров, которые невозможно получить синтетическими методами.

Химические реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации. Деструкция полимеров. Химическая и физическая деструкция. Деполимеризация. Принципы стабилизации полимеров.

Химические реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации. Сшивание и отверждение. Синтез привитых и блок-сополимеров.

Полимерные материалы

Основные тенденции и направления современного полимерного материаловедения.

Конструкционные полимерные материалы. Каучуки, волокна, пластики, пленки покрытия. Смеси полимеров и композиционные материалы.

Функциональные полимерные материалы и полимеры специального назначения. «Умные» материалы. Электропроводящие полимеры, оптически прозрачные полимерные стекла, жидкокристаллические полимеры, полимерные гели. Полимеры для нанотехнологии и индустрии наноматериалов.

Литература

1. Высокомолекулярные соединения, под ред. Зезина А.Б., М.: Юрайт. 2016. 340 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт. 2013. 602 с.
3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия. 2005. 612 с.
4. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир. 2009. 547 с.
5. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС. 2014. 368 с.
6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука. 2002. 696 с.
7. Sperling L.H. Introduction in Physical Polymer Science, Wiley, 2006, 866 p.
8. Teraoke I. Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties, Wiley, 2002, 360 p.
9. Odian G. Principles of Polymerization, City University of New York, 2004, 812 p.
10. Stevens M.P. Polymer Chemistry. An Introduction, Oxford University Press, 1999, 551 p.
11. Young R.J., Lovell P.A. Introduction to Polymers, CRC Press, 2011, 688 p.
12. Cowie J.M.G., Arrighi V. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, CRC Press, 2007, 520 p.

– А –

Аморфизованные полимеры –

см. *Полимеры аморфизованные.*

Аморфные полимеры –

см. *Полимеры аморфные.*

Анионная полимеризация –

см. *Полимеризация анионная.*

Аномалия вязкости –

поведение неньютоновской жидкости, для которого характерно снижение вязкости по мере роста напряжения. Для полимерных жидкостей аномалия вязкости связана с комплексом структурных перестроек, в первую очередь, разрушением флуктуационной сетки, стабилизированной межмолекулярными и межсегментальными физическими взаимодействиями (см. *Вязкость*).

Атермическое растворение полимеров –

растворение с нулевым тепловым эффектом, т.е. без изменения энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{см}} = 0$), протекающее только при возрастании энтропии смешения ($\Delta S_{\text{см}} > 0$).

Характерно для систем «полимер – гидрированный мономер», например, «полиизобутилен – изооктан», «поливинилацетат – этилацетат». Отсутствие теплового эффекта означает, что и энергия взаимодействия, и средняя плотность упаковки молекул при растворении практически не меняются по сравнению с исходными компонентами (см. *Растворение полимеров*).

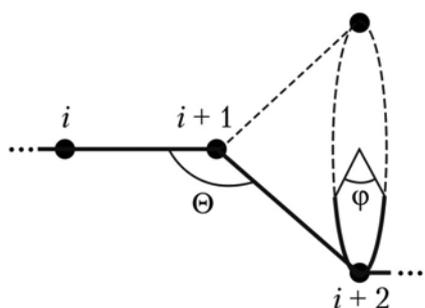
Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) –

минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера.

Внутреннее вращение в макромолекуле –

вращение вокруг оси одинарных связей основной цепи.

В низкомолекулярных соединениях наблюдается «полное» вращение вокруг оси одинарных связей – поворот на 360° . При этом реализуется ряд различных поворотных изомеров, или конформеров, с определенной потенциальной энергией. Переход из одной *конформации* в другую протекает в частотой порядка 10^{10} с^{-1} . В полимерах внутреннее вращение вокруг одинарных связей имеет ряд специфических особенностей.



Рассмотрим две соседние углерод-углеродные связи, т.е. связи между i -м и $i+1$ -м атомами углерода и $i+1$ -м и $i+2$ -м атомами, в молекуле карбоцепного полимера (рис. 1).

Рис. 1. Схематическое изображение механизма внутреннего вращения в полимерной цепи

Положение $(i + 2)$ -го атома относительно предшествующей связи задано основанием конуса с учетом валентного угла Θ . Однако поворот на 360° возможен лишь при перемещении в пространстве протяженного продолжения цепи, что требует огромной тепловой энергии, превышающей, как правило, энергию диссоциации химических связей. В результате *внутреннее вращение в полимерах является заторможенным* и реализуется в пределах определенной дуги окружности. Размер этой дуги определяет *угол заторможенного внутреннего вращения* ϕ .

Величина угла заторможенного внутреннего вращения зависит от температуры, природы химической связи, полярности и объема заместителей, конфигурационного состава полимера и т.п.

Таким образом, внутреннее вращение в полимерных цепях сводится к ограниченному поворотам каждой последующей связи относительно предшествующей.

Данные повороты имеют ярко выраженный *кооперативный характер*, так как вращение двух соседних связей относительно друг друга во многом определяется как аналогичными процессами в ближнем окружении, так и взаимодействиями дальнего порядка. В связи с этим угол заторможенного внутреннего вращения является усредненной величиной.

Совокупность отмеченных выше элементарных актов вращения каждой последующей связи относительно предшествующей в пределах угла заторможенного внутреннего вращения приводит к изменению конформации макромолекулы и определяет важнейшее свойство полимерных цепных конструкций – *гибкость*.

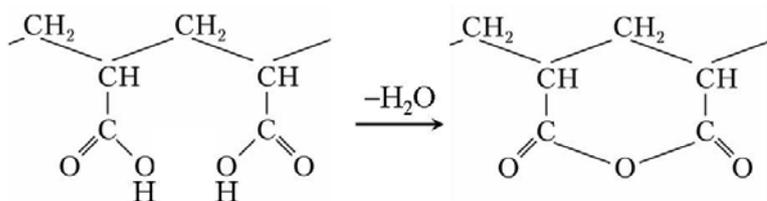
Внутримолекулярные реакции –

химические реакции с участием функциональных или атомных групп данной макромолекулы, приводящие к изменению строения скелетной цепи без изменения степени полимеризации (см. *Химические превращения полимеров*).

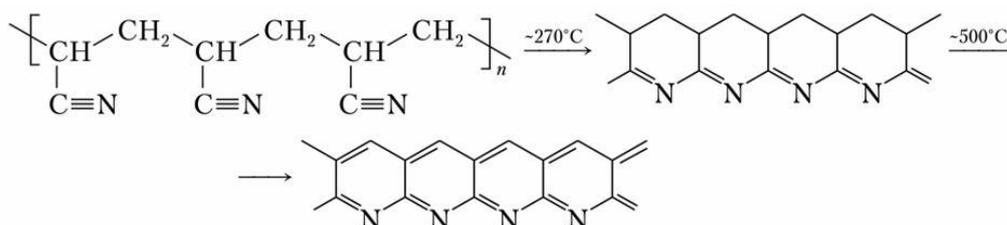
Различают две группы внутримолекулярных реакций – реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей, (1) и реакции внутримолекулярной циклизации (2).

Примерами реакций первой группы служат дегидратация поливинилового спирта и дегидрохлорирование поливинилхлорида с получением поливинилена. Для данного полимера образование системы сопряженных двойных связей определяет появление окраски (от желтой до темно-коричневой в зависимости от степени сопряжения), полупроводниковых свойств ($10^{-15} - 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) и рост термостабильности.

В качестве примеров реакций внутримолекулярной циклизации приведем ангидридную реакцию изотактической полиакриловой кислоты, протекающую при нагреве полимера по схеме:



и получение полициклического полимера с системой сопряженных связей при нагреве полиакрилонитрила в присутствии нуклеофильных агентов:



Волокна –

класс природных, искусственных и синтетических *полимерных материалов*.

К *природным волокнам* относят хлопковое, льняное, шерстяное волокно, а также шелк. *Искусственные волокна* получают путем химической модификации природных волокнообразующих полимеров, главным образом, целлюлозы и ее эфиров, например, вискозные и ацетатные волокна. Превалирующую роль играют *синтетические волокна*, получаемые из синтетических полимеров, например, полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрила и т.д.

Существует два базовых метода производства синтетических волокон – формование из раствора и из расплава. Расплав или раствор полимера продавливают через узкие отверстия (фильеры) диаметром от десятков до сотен микрон, после чего проводят отверждение волокна либо за счет охлаждения в случае формования из расплава, либо в случае формования из раствора за счет испарения летучего растворителя или осаждения полимера.

Волокнообразующие полимеры должны иметь молекулярные массы в пределах от 20 000 до 200 000, причем верхний предел определяется вязкостью раствора или расплава, а нижний – требуемыми механическими свойствами материала, (1) сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение (2) и плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях (3).

Основными эксплуатационными требованиями к волокнам являются высокий модуль упругости и высокая прочность. Увеличение обоих этих параметров достигают за счет *кристаллизации* и *ориентации* материала.

Одноосная вытяжка полимерного волокна в процессе прядения из раствора и из расплава приводит к формированию кристаллической, ориентированной структуры. Однако конечный материал характеризуется значительной долей дефектности, что приводит к снижению его прочности. Причины появления дефектов в промышленных ориентированных волокнах сводятся к следующему.

Расплавы или растворы полимеров, используемые при производстве волокон, со структурной точки зрения представляют собой сетку зацеплений, т.е. систему перепутанных и переплетенных макромолекулярных клубков. Ориентация подобной сетки неизбежно сопровождается разрывом макромолекул, образованием петель и узлов, что и определяет дефектность конечного материала.

Избежать указанных недостатков удастся при использовании «гель-технологии», разработанной в конце XX века. В качестве исходной системы применяют разбавленные растворы полимеров, что позволяет полностью избежать перекрытия макромолекулярных клубков и образования сетки зацеплений. При ориентации подобной системы каждый изолированный макромолекулярный клубок разворачивается индивидуально, в результате чего структура конечного материала представляет собой совокупность максимально вытянутых и параллельно уложенных макроцепей. «Гель-технология» реализована для производства высокопрочных и высокомодульных полиэтиленовых и полипропиленовых волокон.

В другом варианте этого технологического подхода в качестве прекурсора используют монокристаллические маты сверхвысокомолекулярного полиэтилена, построенные из единичных складчатых монокристаллов с толщиной до нескольких десятков нанометров. Эти заготовки могут быть подвергнуты сверхвысокой ориентационной вытяжке с достижением величин модуля упругости $120 \div 200$ ГПа и прочности $2,5 \div 5,0$ ГПа.

Очевидно, что верхней температурой эксплуатации волокон является температура плавления полимера.

Ассортимент производимых в настоящее время волокон чрезвычайно широк. Приведем лишь несколько примеров промышленных волокон.

Волокна на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) характеризуются высокими величинами модуля упругости ($100 \div 200$ ГПа) и прочности ($2 \div 4$ ГПа), а также устойчивостью к химическим реагентам, УФ- и атмосферостойкостью. Основным их недостатком является низкая температура эксплуатации, не превышающая $90 \div 110^\circ\text{C}$, что определяется низкими температурами плавления данных полимеров.

Волокна на основе ароматических полиамидов (например, торговая марка «Кевлар») имеют модуль упругости до 200 ГПа и прочность до 4,5 ГПа. Их можно использовать в температурном интервале до $400 \div 700^\circ\text{C}$. Такие волокна обладают хорошими текстильными свойствами, что позволяет получать на их основе ткани, жгуты, канаты, а также нетканые материалы.

По термостойкости «чемпионом» среди полимерных волокон являются углеродные волокна, получаемые карбонизацией полиакрилонитрила, пеков и вискозы. В присутствии кислорода они выдерживают нагревание до $1200 \div 1500^\circ\text{C}$, а в отсутствии кислорода – до $2000 \div 2500^\circ\text{C}$.

Вулканизация –

метод модификации каучуков, заключающийся в редкой сшивке макромолекул с образованием трехмерной химической сетки. Расстояния между сшивками (узлами химической сетки) должно во много раз превышать величину *кинетического сегмента* полимера.

В результате вулканизации макромолекулярные клубки теряют способность к перемещениям друг относительно друга, и деформация развивается только за счет сегментальной подвижности участков макромолекул между узлами сшивки. Это позволяет полностью исключить вязкое течение макромолекулярных клубков, т.е. необратимую составляющую вязкоупругой деформации, сохранив при этом *высокоэластичность* материала, т.е. его способность в большом (до 1000 %) обратимым деформациям.

Вулканизация также приводит к вырождению вязкотекучего состояния каучука, что расширяет температурный интервал эксплуатации материала до температуры его термического разложения. При этом каучуки полностью теряют способность растворяться в низкомолекулярных жидкостях.

Различают серную и бессерную вулканизацию.

Серная вулканизация была открыта в 1839 г. американским изобретателем Ч. Гудьиром. Этот метод, основанный на нагревании смеси серы с каучуком до $130\text{--}160^\circ\text{C}$, в различных модификациях до сих пор широко используют в промышленности для производства эластомеров (резины). Эффективность вулканизации диеновых каучуков серой существенно повышается в присутствии активаторов и ускорителей. К активаторам относятся: оксиды металлов (Al_2O_3 , ZnO , PbO , MgO) и органические кислоты (стеариновая кислота); к ускорителям – меркаптобензтиазол, бензтиазолы, дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды.

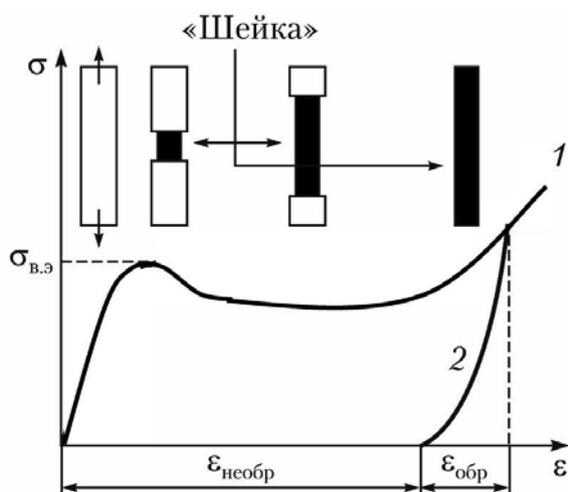
Бессерную вулканизацию используют для сшивания насыщенных полимеров (сополимеров этилена с пропиленом или изобутиленом, полидиметилсилоксанов и др.). Например, вулканизацию эластомеров на основе частично хлорированного полиэтилена проводят под действием оксидов металлов.

Вулканизация также имеет место под действием свободнорадикальных инициаторов (например, перекисей) или излучений высокой энергии (например, γ -излучения). Механизм реакции заключается в гомолитическом отрыве подвижного атома, например, атома водорода от полимерной цепи с образованием на ней свободного радикала. Рекомбинация макрорадикалов в итоге приводит к образованию разветвленных и сшитых полимерных продуктов.

Вынужденная эластичность –

молекулярный механизм пластической деформации полимерных стекол, реализующийся в интервале температур между температурой хрупкости $T_{\text{хр}}$ и температурой стеклования T_c и связанный с деформацией макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, активируемой действием двух полей – теплового и механического: $kT + \gamma\sigma$, где σ - внешнее механическое напряжение, γ - коэффициент.

С молекулярно-кинетической точки зрения в стеклообразном состоянии при $T < T_c$ сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». При этом стеклообразные полимеры обладают способностью к большой (десятки – сотни процентов) пластической деформации. Для анализа природы этого поведения рассмотрим типичную деформационную кривую стеклообразного полимера (рис. 1, кривая 1).



Начальный участок этой кривой характеризуется линейной зависимостью напряжения от деформации и формально может быть описан законом Гука. По тангенсу угла наклона этого линейного участка оценивают модуль упругости материала. При увеличении деформации наблюдается отклонение от линейности, и динамометрическая кривая проходит через ярко выраженный максимум.

Рис. 1. Типичная кривая растяжения (1) и сокращения (2) стеклообразного полимера

После этого деформирование протекает при постоянном напряжении (стадия стационарного развития деформации) до участка ориентационного упрочнения, который характеризуется ростом напряжения.

При деформациях, соответствующих максимуму на деформационной кривой, растяжение полимерного стекла сопровождается появлением «шейки» – резкого локального сужения образца. На стадии стационарного развития деформации «шейка» постепенно растет по длине образца. При переходе к стадии ориентационного упрочнения образец полностью переходит в «шейку», структура которой представляет собой вытянутые цепи, ориентированные вдоль оси растяжения.

При разгрузке образца (кривая 2, рис. 1) часть деформации ($\epsilon_{\text{обр}}$) обратимо восстанавливается, т.е. релаксирует. При этом разгруженный, деформированный полимер характеризуется большой остаточной необратимой деформацией $\epsilon_{\text{необр}}$. При $T < T_c$ она сохраняется в полимере неограниченное время, однако, полностью восстанавливается при нагревании деформированного полимерного стекла до температуры стеклования. В результате образец принимает исходные размеры и форму.

Движущей силой процесса обратимого восстановления деформации является сегментальная подвижность, термически активированная в полимере при температуре стеклования. Отсюда следует, что и прямой процесс, т.е. процесс деформирования также развивается за счет перемещения сегментов.

При деформировании стеклообразного полимера активация сегментальной подвижности, обуславливающая макроскопическую деформацию, реализуется под действием двух полей – теплового и механического. Этот механизм деформации, разработанный А.П. Александровым, носит название *вынужденная эластичность*. Таким образом, *молекулярный механизм вынужденной эластичности, как и высокоэластичности, связан с деформацией (разворачиванием) макромолекул за счет сегментальной подвижности*.

Вынужденная эластичность активируется адекватной суммой тепловой и механической энергий: $kT + \gamma\sigma$. При данной температуре (т.е. при данном вкладе kT) для реализации вынужденно-эластической деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, равное напряжению, соответствующему пику на динамометрической кривой (рис. 1). Это напряжение носит название *предел вынужденной эластичности* $\sigma_{в.э.}$.

При уменьшении температуры (т.е. вклада kT) развитие вынужденной эластичности требует более высоких величин $\sigma_{в.э.}$ (рис. 2, температуры $T_4 - T_6$). При дальнейшем понижении температуры характер деформации меняется, и полимер хрупко разрушается на начальном участке деформационной кривой (рис. 2, температура T_1).

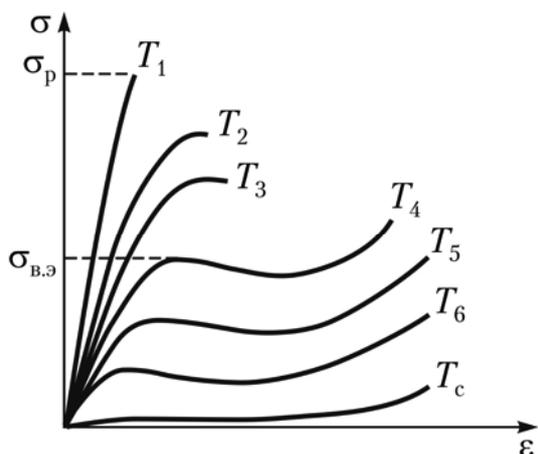
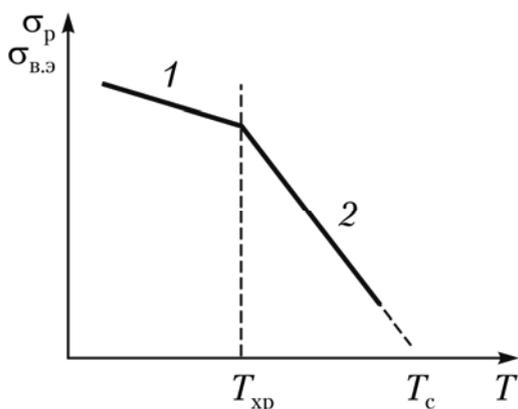


Рис. 2. Кривые растяжения стеклообразных полимеров при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_c$

Наблюдаемое поведение обусловлено тем, при низких температурах предел вынужденной эластичности превышает напряжение хрупкого разрушения или *прочность* материала σ_p . Критическую температуру перехода от вынужденной эластичности (в общем случае, пластичности) к хрупкости называют *температурой хрупкости* $T_{хр.}$.



Экспериментально температуру хрупкости определяют по пересечению температурных зависимостей напряжения хрупкого разрушения (прочности) и предела вынужденной эластичности (рис. 3).

Рис. 3. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения σ_p (1) и предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ (2)

При увеличении температуры (т.е. вклада kT) развитие вынужденной эластичности требует более низких величин $\sigma_{в.э.}$. При температуре стеклования T_c и выше сегментальная подвижность активирована только термическим полем, в результате чего наблюдается переход от вынужденной эластичности к *высокоэластичности*. В связи с этим, экстраполяция температурной зависимости предела вынужденной эластичности на нулевое значение позволяет оценить температуру стеклования полимера (рис. 3).

Таким образом, температурный интервал вынужденно-эластических деформаций лежит в пределах от температуры хрупкости до температуры стеклования полимера.

При данной температуре испытания увеличение скорости деформации влияет на механическое поведения полимера аналогично понижению температуры – предел вынужденной эластичности растет, и затем наблюдается переход к хрупкому разрушению (см. *Температурно-временная суперпозиция*). Это поведение отражает релаксационный характер вынужденно-эластической деформации. Поступательные перемещения сегментов под действием теплового и механического полей требуют определенного времени. При увеличении скорости деформации время нагружения уменьшается, и сегменты не успевают переместиться друг относительно друга. В результате эффективный предел вынужденной эластичности растет, и происходит переход от пластичности к хрупкости.

Высокомолекулярные соединения –

химические соединения, с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц. Подавляющее большинство высокомолекулярных соединений составляют *полимеры*.

Высокоэластическое состояние –

физическое состояние аморфного полимера, которое для линейных образцов наблюдается в интервале температур от *температуры стеклования* до *температуры текучести*, а для редкосшитых, вулканизированных – от температуры стеклования до температуры термического разложения полимера. Отличительной особенностью полимеров в высокоэластическом состоянии (*каучуки*) является *высокоэластичность*.

Высокоэластичность –

способность линейных и редкосшитых (вулканизированных) аморфных полимеров, находящихся в *высокоэластическом состоянии*, к большим (до 1000 %) обратимым деформациям. Полимеры, которые в интервале температур эксплуатации находятся в высокоэластическом состоянии и проявляют высокоэластичность, называют *каучуками* или *эластомерами*.

С макромолекулярной точки зрения обратимые деформации при вытяжке эластомеров определяются разворачиванием свернутых макромолекул (макромолекулярных клубков). При разгрузке вследствие теплового движения фрагментов макромолекулы (сегментов) вытянутые цепи возвращаются в исходное свернутое состояние, характеризующееся максимумом энтропии. При этом образец эластомера обратимо принимает исходные размеры и форму.

Природа такого поведения сходна энтропийной объемной упругости газов. Поэтому, как и для газов, модуль упругости E полимеров в высокоэластическом

состоянии прямо пропорционален температуре ($E \sim T$) и имеет низкие значения (0.1 ÷ 10 МПа). Высокоэластическая деформация эластомера практически не сопровождается изменением объема и внутренней энергии.

Закономерности обратимой высокоэластической деформации прямо противоположны таковым для упругой деформации твердых, например, кристаллов. Для последних величина обратимых гуковских деформаций не превышает нескольких десятых долей процента, а модуль упругости обратно пропорционален температуре ($E \sim 1/T$). Это коренное различие связано с тем, что упругость твердого тела имеет не энтропийный, а энергетический характер и определяется работой против сил межмолекулярных и межатомных взаимодействий.

Отметим также, что высокоэластическая деформация сопровождается экзотермическим эффектом, а обратимый, высокоэластический возврат в исходное состояние после разгрузки (восстановление деформации) – эндотермическим аналогично поведению газов и прямо противоположно поведению твердых упругих тел.

С практической точки зрения свойство высокоэластичности определяет использования полимеров для производства синтетических каучуков и резинотехнических изделий на их основе. Основным потребителем этой продукции является шинная промышленность.

Вязкость –

количественная характеристика, описывающая сопротивление жидкости вязкому течению.

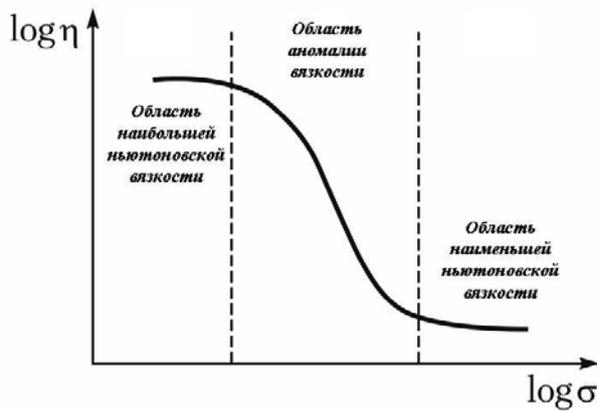
Сопротивление жидкости вязкому течению связано с преодолением сил межмолекулярных взаимодействий. Поступательные перемещения молекул жидкости относительно друг друга приводят к возникновению внутреннего трения, что обуславливает диссипацию части механической энергии в виде тепла. В связи с этим, вязкость служит также мерой механической энергии, рассеиваемой в процессе течения жидкости.

В единицах СГС вязкость измеряется в пуазах (П) или сантипуазах (сП), а в единицах СИ – в паскаль-секундах (Па · с), причем 1 П = 0,1 Па · с.

Поведение идеальной вязкой жидкости описывает закон Ньютона: $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$,

где σ - напряжение, вызывающее течение, $\frac{d\varepsilon}{dt}$ - скорость деформации ε или скорость течения, η - вязкость жидкости, т.е. коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением и скоростью вызванного им течения.

Жидкости, течение которых подчиняется закону Ньютона, называют *ньютоновскими*. Для полимерных жидкостей, например, для полимеров в *вязкотекучем состоянии*, а также для полуразбавленных и концентрированных растворов реологическое поведение имеет более сложный характер.



В областях наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости η не зависит от напряжения σ . Это значит, что течение полимера подчиняется закону Ньютона (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость вязкости η полимерной жидкости от напряжения σ

В промежуточной области напряжений (область аномалии вязкости) вязкость заметно понижается по мере роста напряжения, т.е. для описания течения жидкости в этом интервале закон Ньютона неприменим. Аномалия вязкости связана с комплексом структурных перестроек, вызванных приложенным механическим полем. К подобным изменениям структуры относят в первую очередь разрушение флуктуационной сетки, стабилизированной межмолекулярными и межсегментальными физическими взаимодействиями. Иными словами, область наибольшей ньютоновской вязкости соответствует течению «структурированной» полимерной жидкости, а область наименьшей ньютоновской вязкости – течению полимерной жидкости с разрушенной флуктуационной структурой.

Для разбавленных *растворов полимеров* измерение вязкости основано на оценке времени истечения определенного количества жидкости через капилляр заданного размера.

Расчет абсолютной вязкости основан на *законе Пуазейля* для объема жидкости Q , протекшего через цилиндрический капилляр длиной l и радиусом r при разности давления $\Delta p = p_2 - p_1$ на концах капилляра в течение времени t :

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l}.$$

Если капилляр расположен вертикально, разность давлений создается гидростатическим столбом жидкости $\Delta p = \rho g l$, где ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения.

С учетом этого,
$$Q = \frac{\pi r^4 g l}{8 \eta l} \rho t = \frac{\pi r^4 g}{8 \eta} \rho t.$$

Следовательно,
$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \rho t = K \rho t, \text{ где } K = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \text{ – постоянная вискозиметра.}$$

При исследовании разбавленных растворов полимеров обычно определяют не абсолютную, а *относительную вязкость* $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$, где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, соответственно.

При условии, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя сопоставимы между собой ($\rho \approx \rho_0$), $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$, где t и t_0 – время истечения определенного объема раствора и растворителя, соответственно.

Относительный прирост вязкости вследствие растворения полимера описывается *удельной вязкостью* $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$.

Для оценки вклада полимерной компоненты в общий прирост вязкости раствора удельную вязкость нормируют на концентрацию полимера C . Данную величину называют *приведенной вязкостью*: $\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 C}$. Очевидно, что размерность приведенной вязкости обратна размерности концентрации.

Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора прямолинейна и описывается эмпирическим *уравнением Хаггинса*: $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C$, где K_h – безразмерная константа Хаггинса, а $[\eta]$ – *характеристическая вязкость*. Экспериментально характеристическую вязкость определяют экстраполяцией линейной зависимости $\eta_{\text{пр}} = f(C)$ на нулевую концентрацию раствора, т.е. $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$.

Вязкость характеристическая –

величина, полученная экстраполяцией прямолинейной концентрационной зависимости приведенной вязкости разбавленного раствора полимера на нулевое значение концентрации $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$.

При бесконечном разбавлении раствора неизбежна ситуация, когда вклад взаимодействий макромолекул друг с другом в гидродинамическое поведение раствора становится пренебрежимо малым и вязкость раствора определяется только свойствами самих макромолекул и характером их взаимодействия с растворителем.

Для более детального описания физического смысла характеристической вязкости рассмотрим *уравнение Эйнштейна*, выведенное для дисперсий непротекаемых сплошных сфер: $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5\varphi$, где φ – объемная доля

растворенного вещества; 2,5 – коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой. Отсюда следует, что

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{2.5}{\rho}, \text{ где } \rho - \text{плотность частицы.}$$

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных не взаимодействующих сфер определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Отметим, что это уравнение справедливо также и для частиц несферической формы. В