

Лекция №3

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры или высокомолекулярные соединения (ВМС) – вещества, состоящие из макромолекул, т.е. молекулярных цепей, образованных большим количеством атомов, которые соединены химическими связями. Термин «макромолекула» ввел в 1922 г. немецкий химик Г. Штаудингер (H. Staudinger), экспериментально обнаруживший цепное строение молекул полимеров.

Полимеры были известны в первой половине 19 в., однако их считали нежелательными продуктами «осмоления» органических веществ до тех пор, пока американский химик Л. Бакеланд (L. Backeland) не получил впервые твердый полимер, названный бакелитом. Первую отечественную пластмассу – карболит – синтезировал Г.С. Петров. В 1920-х годах усилиями химиков – француза Г. Бушарда (G. Bouchardat), англичанина У. Тилдена (W. Tilden), россиян И.Л. Кондакова и С.В. Лебедева – была разработана технология синтеза каучука. В 1930-х годах установлены механизмы полимеризации – свободнорадикальный (Г. Штаудингер) и ионный (Ф. Уитмор, F. Whitmor, американский химик), сформулировано понятие передачи цепи (С.С. Медведев, российский физико-химик). Американцы У. Карозерс (W. Carothers) и Дж. Ньюланд (J. Newland) синтезировали (1931 г.) хлоропреновый каучук и разработали (1937 г.) метод получения полиамида. В этом же году советский химик К.А. Андрианов впервые получил полиорганосилоксаны с атомами кремния в молекулярной цепи. Представления о релаксационной природе полимеров развил А.П. Александров, впоследствии – президент АН СССР. Одновременно В.А. Каргин, основатель советской научной школы по физико-химии полимеров, обнаружил, что полимеры образуют истинные растворы, и сформулировал представления о физических состояниях аморфных полимеров.

Признание идей Г. Штаудингера о строении молекул полимеров привело к тому, что с 1940-х годов полимеры стали рассматривать как особый тип конденсированного состояния вещества, а сам он был удостоен Нобелевской премии. Значительный вклад в установление механизмов поликонденсации, теорию растворов полимеров и в статистическую механику макромолекул внес (1940–60-е годы) американский физико-химик, лауреат Нобелевской премии П. Флори (P. Flory). Основателем советской научной школы по статистической физике макромолекул (1950-е) стал М.В. Волькенштейн. В 1970–80-е годы существенный вклад в установление механизмов адгезии

полимеров к твердым телам внес американский физико-химик К. Миттал (K. Mittal), релаксации в полимерах – советский физик Г.М. Бартнев, трения и изнашивания полимеров – основатель отечественной школы трибологии полимеров В.А. Белый.

3.1 Классификация полимеров

Наименьшую группу атомов, повторением которой образована макромолекула, называют *составным звеном*. Если оно представляет собой молекулу мономера, то это *мономерное звено*. Основная характеристика макромолекулы – число мономерных звеньев N или *степень полимеризации*. Молекулярная масса и длина макромолекулы прямо пропорциональны N . У синтетических полимеров обычно $N = 10^2 \div 10^4$. Наибольшую степень полимеризации имеют биополимеры (например, ДНК), у них $N \geq 10^9$.

Большая длина макромолекул обуславливает особые физические свойства полимеров:

- мономерные звенья, связанные в макромолекулу, теряют свободу независимого движения, благодаря чему полимеры приобретают аномально высокую чувствительность к механическим и другим внешним воздействиям;
- последовательность звеньев в макромолекуле фиксируется при синтезе и нарушение этой последовательности вследствие движения макромолекул невозможно (так называемый *топологический запрет*).

Полимеры классифицируют по нескольким признакам, важнейшими из которых являются следующие.

По происхождению различают *природные* или *биополимеры* (например, белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) и *синтетические* (например, полиэтилен, полиамиды, эпоксидные смолы), получаемые методами полимеризации и поликонденсации.

По расположению составных звеньев в макромолекуле полимеры подразделяют на:

- *линейные*, макромолекулы которых представляют собой цепи, состоящие из одинаковых звеньев;
- *разветвленные*, состоящие из линейных макромолекул с ответвлениями, например, в виде гребенок, звезд, случайно разветвленных цепей (рис. 3.1).
- *сетчатые*, макромолекулы которых соединены поперечными связями и образуют единую пространственную сетку (рис. 3.1, *г*), а в предельном

случае весь объем полимерного образца представляет собой одну огромную молекулу.

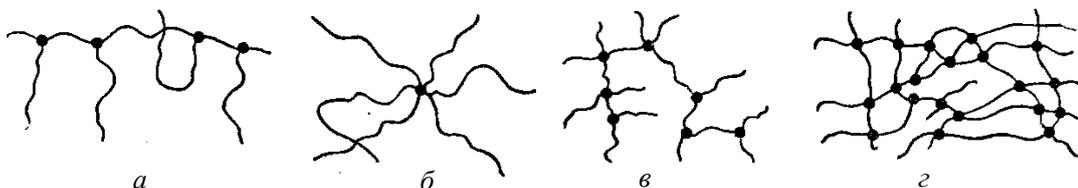


Рис. 3.1. Типы макромолекул: а – гребнеобразная; б – звездообразная; в – случайно разветвленная; г – сетчатая

В зависимости от чередования звеньев в макромолекулах различают *стереорегулярные* полимеры, которые состоят из одинаковых или разных, но чередующихся в цепи, звеньев. *Нестереорегулярные* или *атактические* полимеры состоят из макромолекул, в которых разные звенья чередуются в цепи произвольно.

Если повторяющимся звеном макромолекулы является мономер, полимеры подразделяют на гомо- и сополимеры. *Гомополимер* образован из одного мономера (например, полиэтилен, политetraфторэтилен). *Сополимер* состоит, по крайней мере, из двух разных мономеров (например, бутадиен-стирольный каучук). Гомополимеры на основе одного мономера, отличающиеся длиной макромолекул, называют *полимергомологами*.

По признаку чередования мономерных звеньев в макромолекуле сополимеры делят на регулярные и нерегулярные. *Регулярные* сополимеры состоят из цепей, в которых мономеры чередуются с определенной периодичностью, например, АВАВ АВ..., где А и В – разные мономеры. Для *нерегулярных* сополимеров характерно случайное (статистическое) распределение мономеров. Макромолекулы *блоксополимеров* состоят из достаточно длинных последовательностей (блоков) разных мономеров. Сополимеры, состоящие из макромолекул, к внутренним (неконцевым) мономерным звеньям которых присоединены цепи другого состава или строения, называют *привитыми*.

В зависимости от структуры основной цепи макромолекул различают два больших класса полимеров. *Гомоцепные* полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых построена из одинаковых атомов. В основной цепи *гетероцепных* полимеров содержатся атомы разных элементов, чаще всего С, N, Si, Р. Из гомоцепных полимеров наиболее распространены *карбоцепные*, главные цепи которых образованы только атомами углерода. Полимеры, в состав макромолекул которых наряду с

углеводородными группами входят атомы небиогенных (не необходимых для роста живых тканей) элементов, называют *элементорганическими*. *Координационные полимеры* содержат атомы металлов (Zn, Mg, Cu), и поэтому в их основной цепи обычные ковалентные связи сочетаются с координационными. Отдельную группу составляют *неорганические полимеры*, макромолекулы которых построены из неорганических главных цепей и не содержат органических боковых групп. Сетчатые неорганические полимеры входят в состав большинства минералов земной коры.

По технологическому признаку полимеры подразделяют на реактопласты и термопласты. *Реактопласты* (или терморезистивные пластики) – полимеры, переработка которых в изделия сопровождается химическими реакциями образования микромолекулярных сеток, вследствие чего полимер необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние. *Термопласты* после переработки в изделия сохраняют способность к многократным переплавкам.

По химическому составу макромолекул полимеры классифицированы советскими химиками А.А. Берлиным и В.В. Коршаком. Схема этой классификации приведена на рис. 3.2. В пояснении к ней использованы ранее упомянутые термины.



Рис. 3.2. Классификация высокомолекулярных соединений

К *органическим полимерам* относят соединения, молекулы которых содержат атомы углерода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в

состав главной цепи и боковых групп. В *элементоорганических полимерах* главная молекулярная цепь состоит из атомов углерода и других элементов (за исключением азота, кислорода и серы), а боковые группы включают атомы углерода и другие атомы (за исключением азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с атомами цепи. *Неорганические полимеры*, как отмечено ранее, не содержат атомов углерода в составе макромолекул.

Органические полимеры подразделяют на *карбоцепные* и *гетероцепные*. Главная цепь карбоцепных полимеров состоит только из атомов углерода. В состав цепи макромолекул гетероцепных полимеров входят атомы O, N, S. Названия карбо- и гетероцепных полимеров образованы из названий химических классов мономеров, входящих в состав макромолекул. Например, в класс карбоцепных полимеров входят вещества, макромолекулы которых образованы: а) углеводородными мономерами (предельными или непредельными) – полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полибутадиен и др.; б) галогеносодержащими мономерами – поливинилхлорид, полихлороплен и др.; в) мономерами, производными от спиртов и эфиров, – поливинилацетат, полиметилметакрилат и др. Совокупность гетероцепных полимеров образуют полиэфиры, полиамиды, полиацетали, полисульфиды и др. Номенклатура карбо- и гетероцепных полимеров представлена в табл. 3.1.

Из *элементоорганических полимеров* наибольшее практическое значение имеют те, макромолекулы которых состоят из атомов кремния и углерода. Титанорганические полимеры содержат в составе углеродных макромолекул атомы титана, а фосфорорганические – атомы фосфора. Совокупность других элементоорганических полимеров образуют борорганические полимеры, полимеры, содержащие Al и Sn, а также координационные полимеры, в макромолекулах которых находятся Fe, Co, Ni, Cu, Mn и Zn.

Неорганические полимеры состоят из атомов или групп атомов, соединенных между собой непрерывной системой ковалентных, полярных или координационных связей, образующих трехмерную пространственную (например, алмаз), двухмерную слоистую (нитрид бора) или одномерную цепную (пластическая сера) структуру. Их подразделяют на две группы. В первой из них макромолекулы состоят из гомоатомных (т. е. образованных одинаковыми атомами) цепей. Во второй – макромолекулы имеют гетероатомную структуру, т. е. представляют собой комбинацию разных атомов. Среди гомоатомных полимеров наибольшее практическое применение получили углерод, кремний, германий, бор, селен. Более

распространены в технике материалы на основе гетероатомных неорганических полимеров (стекла, ситаллы, керамика и др.).

Таблица 3.1. Структурные формулы некоторых органических полимеров

Вид	Полимер	Строение звена
Карбоцепные	полиэтилен	$-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-$
	полипропилен	$-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-$ (CH_3)
	полиизобутилен	(CH_3) $-(\text{CH}_2)-\text{C}-$ (CH_3)
	полибутадиен	$-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)-$
	поливинилхлорид	$-(\text{CH}_2)-\text{CHCl}-$
	поливинилацетат	$-(\text{CH}_2)-\text{CH}-$ OOCCH_3
	полиметилметакрилат	(CH_3) $-(\text{CH}_2)-\text{C}-$ COOCH_3
Гетероцепные	полиформальдегид	$-(\text{CH}_2)-\text{O}-$
	полиамид	$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$
	полиэтилентерефталат (лавсан)	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_2-$

3.2 Статистическая физика макромолекул

Статистическая физика – раздел теоретической физики, предметом которого является описание свойств веществ как систем, состоящих из очень большого количества взаимодействующих частиц (молекул, атомов, электронов и т.п.). Казалось бы, что если в какой-то момент времени заданы координаты и скорости всех частиц вещества, а также известны закономерности их взаимодействия, то с помощью уравнений классической механики можно найти и координаты и скорости в любой момент времени, т.е. полностью определить состояние вещества. К сожалению, это в принципе невозможно, т.к. взаимодействие большого числа атомных частиц подчиняется законам квантовой механики и обуславливает новые –

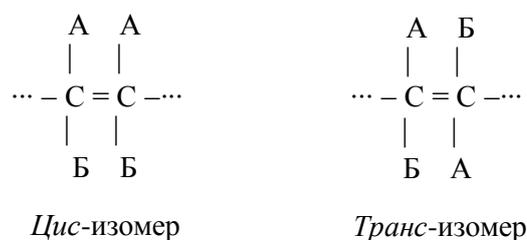
статистические – закономерности свойств вещества. Они состоят в следующем.

Параметры, характеризующие движение атомных частиц, испытывают с течением времени беспорядочные малые колебания – флуктуации – относительно некоторых средних значений. Задача статистической физики состоит в вычислении именно этих средних, а не точных значений параметров в данный момент времени. Средние значения не зависят от точных значений начальных координат и скоростей частиц. Важнейшее проявление статистических закономерностей – переход системы, изолированной от внешних воздействий, с течением времени в некоторое равновесное состояние – можно зарегистрировать экспериментально. Этот процесс называют *релаксацией*, а необходимое для перехода время – *временем релаксации*.

Статистическая физика макромолекул и полимерных сеток – раздел статистической физики, изучающий полимеры. В ней используют модель молекулярной цепи, состоящей из свободно сочлененных сегментов. *Сегмент* – статистический элемент молекулярной цепи, адекватно моделирующий физические свойства макромолекул. Статистический сегмент или сегмент Куна (назван по имени немецкого физико-химика В. Куна, W. Kuhn) ориентируется в пространстве независимо от соседних сегментов. Его характеризуют числом составляющих его мономерных звеньев. Разработка такой модели базируется на следующих предпосылках.

Основное свойство макромолекул, обуславливающее высокоэластичность полимеров, – возможность *внутреннего вращения* сегментов вокруг единичных связей, благодаря чему полимерные цепи проявляют гибкость и легко сворачиваются. *Конформации* – геометрические формы, которые принимают макромолекулы вследствие внутреннего вращения. В процессе теплового движения макромолекул одни конформации переходят в другие. Однако при сближении содержащихся в макромолекуле униполярных боковых групп между ними действуют силы отталкивания. Это обуславливает возникновение потенциальных барьеров, которые затрудняют вращение и увеличивают жесткость цепи. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения макромолекулы от расстояния между ее боковыми группами имеет несколько минимумов, не одинаковых по глубине. Устойчивые конформации, соответствующие минимумам энергии, называют *поворотными изомерами (конформерами)*. Теорию поворотной изомерии предложил российский биофизик М.В. Волькенштейн.

Для описания пространственного строения конформеров с двойной связью в основной цепи макромолекулы употребляют префиксы *цис* и *транс*. Связь C=C исключает свободное вращение боковых групп. В *цис-изомерах* они расположены только по одну сторону от плоскости двойной связи, в *транс-изомерах* – по разные. Макромолекулы с двойными связями, имеющие два типа боковых групп (А, В), можно представить такими структурными формулами:



Стереорегулярные полимеры состоят из линейных макромолекул, содержащих одинаковые по химическому составу звенья, которые имеют одинаковую или разную, но чередующуюся в определенной периодичности пространственную конфигурацию. Конфигурация звена определяется пространственным расположением боковых групп вокруг центров стереоизомерии, например, двойных связей. При одинаковой конфигурации звеньев макромолекула может иметь множество конформаций. Если чередование звеньев регулярно, а все боковые группы расположены по одну сторону плоскости, в которой лежит основная цепь макромолекулы, полимер называют *изотактическим*. Если боковые группы правильно чередуются по обе стороны этой плоскости – полимер *синдиотактический*. Полимеры с беспорядочным чередованием боковых групп по обе стороны плоскости названы *атактическими*. Стереорегулярность макромолекул считают необходимым условием кристаллизации полимера.

Основная задача статистической физики макромолекул – расчет средних величин, характеризующих форму и размеры макромолекулы. Для оценки расстояний между концами линейной макромолекулы, находящейся в идеальном растворителе, используют упомянутую ранее модель свободно сочлененной цепи. Последняя состоит из $n \gg 1$ сегментов длиной l . *Гибкоцепные* макромолекулы имеют сегменты длиной в несколько мономерных звеньев ($l \approx 1 \div 2$ нм), сегменты *жесткоцепных* макромолекул гораздо длиннее, например, у молекулы ДНК $l \approx 100$ нм. Длина жесткоцепной макромолекулы может быть меньше длины сегмента, и тогда макромолекула подобна жесткому стержню.

Расположение гибкоцепной макромолекулы в декартовой системе координат показано на рис. 3.3.

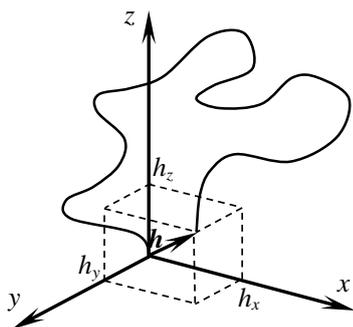


Рис. 3.3. Линейная макромолекула, в которой один из концов находится в начале координат

Вектор \mathbf{h} , соответствующий расстоянию между концами макромолекулы, характеризуют тремя проекциями h_x , h_y и h_z на оси декартовых координат. Любое направление сегмента l равновероятно и характеризуется в системе сферических координат двумя углами θ и φ . Используя эти величины, находят вероятности ориентации сегментов макромолекулы в направлениях $+x$ и $-x$. График плотности вероятности $\rho(h_x)$ соответствует нормальному (Гауссову) распределению.

Теория высокоэластичности полимерных сеток, в которой рассматриваются равновесные упругие свойства участков полимерных цепей между соседними узлами сетки, также использует уравнения статистической физики макромолекул. Эта теория, развитая в 1940-е годы упомянутыми выше немецким и американским физико-химиками В. Куном и П. Флори, именуется теперь классической. Модель сетки состоит из бестелесных («теневых», «фантомных») цепей, способных свободно проходить друг сквозь друга. Согласно этой модели, в сильно набухших резинах, растянутых в λ раз, возникает возвращающая сила

$$F = AvkT \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right),$$

где A – площадь поперечного сечения образца, v – число цепей в единице объема, $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепей в деформированной сетке, $\langle r_0^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами тех же цепей в свободном состоянии.

В настоящее время эта теория обогатилась множеством статистических моделей сеток, отличающихся степенями взаимодействия, ограничивающего движения цепей, и новыми уравнениями деформации сеток при разных степенях растяжения.

Статистическая физика макромолекул составляет основу теории растворов полимеров и получаемых из них материалов – волокон, пленок,

лакокрасочных покрытий, клеев и герметиков. Теория полимерных сеток позволяет прогнозировать механические свойства высокоэластичных материалов в интервале температур от -100 до $+200$ °С. Такие материалы служат основой резинотехнических изделий (уплотнители, амортизаторы, конвейерные ленты и др.), автомобильных и авиационных шин, имеющих низкий модуль упругости и высокую амортизирующую способность. Теория позволяет определить области температур и частотно-временные режимы эксплуатации, при которых деформации изделий близки к равновесным, а механические свойства – стабильны.

3.3 Молекулярно-массовое распределение

Молекулярно-массовое распределение (ММР) или полидисперсность полимеров – количественное соотношение макромолекул разной длины (или молекулярной массы) в образце полимера. ММР характерно для синтетических полимеров и вызвано статистическими закономерностями реакций образования, деструкции и модифицирования их макромолекул. Молекулы биополимеров имеют, как правило, почти одинаковую молекулярную массу. ММР оказывает существенное влияние на механические свойства полимеров.

ММР характеризуют долей макромолекул, молекулярные массы (M) которых лежат в интервале от M до $M+dM$. Числовая и массовая непрерывные дифференциальные функции ММР

$$\rho_n(M) = (1/N_0) \cdot (dN_M/dM),$$

$$\rho_w(M) = (1/m_0) \cdot (dm_M/dM),$$

где dN_M и $dm_M = M \cdot dN_M$ – количество и масса макромолекул в интервале dM ; N_0 – количество макромолекул в образце массой $m_0 = \bar{M}_n N_0$, \bar{M}_n – среднечисловая молекулярная масса полимера. Для кривой массового распределения введено индивидуальное значение средней молекулярной массы – среднемассовая молекулярная масса \bar{M}_w .

На рис. 3.4 видно, что макромолекулы разной молекулярной массы вносят различный вклад в числовое и массовое ММР. Низкомолекулярная фракция полимера играет значительную роль в числовом, а высокомолекулярная – в массовом ММР. Графически \bar{M}_n и \bar{M}_w представляют собой абсциссы центров тяжести площадей, ограниченных кривыми ММР и осью абсцисс. Почти всегда $\bar{M}_w > \bar{M}_n$. Теоретически возможно монодисперсное распределение,

когда все макромолекулы имеют одинаковую молекулярную массу $\bar{M}_w = \bar{M}_n$. Отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n характеризует ширину ММР.

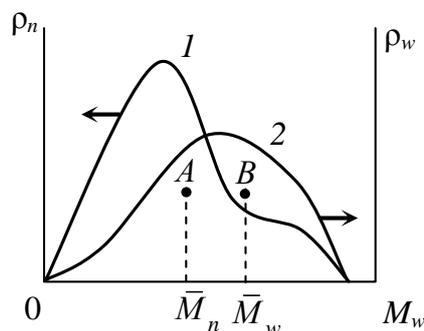


Рис. 3.4. Числовое (1) и массовое (2) распределение макромолекул в образце полимера. A и B - центры тяжести площадей, ограниченных кривыми 1 и 2 и осью абсцисс

В результате полимеризации обычно образуются полимеры с ММР, имеющим один максимум (унимодальное ММР). Если полимеризация происходит по нескольким механизмам, ММР может иметь два и более максимума (би- и мультимодальное ММР).

С увеличением молекулярной массы прочность полимера экспоненциально возрастает, приближаясь к некоторому постоянному значению. Сильное уширение ММР, как правило, служит признаком ухудшения физико-механических характеристик полимеров. Зависимость вязкости концентрированных растворов (и расплавов) полимеров от скорости сдвига определяется их ММР, поэтому технологические режимы переработки полимеров выбирают с учетом ММР.

3.4. Надмолекулярная структура

Надмолекулярная структура – физическая структура полимеров, образованная путем упорядочения взаимного расположения макромолекул. Большая заслуга в развитии представлений о надмолекулярной структуре как состоянии, присущем только полимерам, принадлежит школе российского академика В.А. Каргина. Многообразие надмолекулярных структур обуславливает существование одинаковых по химическому строению полимерных фаз, отличающихся физическими свойствами.

Номенклатура терминов для обозначения надмолекулярных структур складывалась в физике полимеров более полувека.

Простейшие надмолекулярные структуры, существующие в растворах и расплавах полимеров – глобулы и пачки (см. табл. 3.2). *Глобула* – шаровидная частица, состоящая из агрегата макромолекул, скрученных совместно, или составленная из скрученных макромолекул, последовательно присоединенных друг к другу. *Пачки* – надмолекулярные образования, состоящие из нескольких десятков плотно и преимущественно параллельно уложенных макромолекул. В процессе дальнейшего упорядочения из пачек возникают *фибриллы* – нитевидные структуры диаметром порядка 1–10 нм, а длиной – 100 нм и более. Они состоят из микрофибрилл, соединенных так называемыми проходными цепями (рис. 3.5).

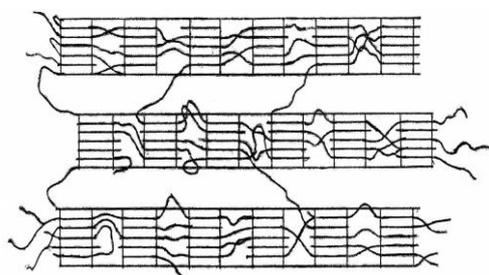


Рис. 3.5. Схема фибриллы, состоящей из трех микрофибрилл

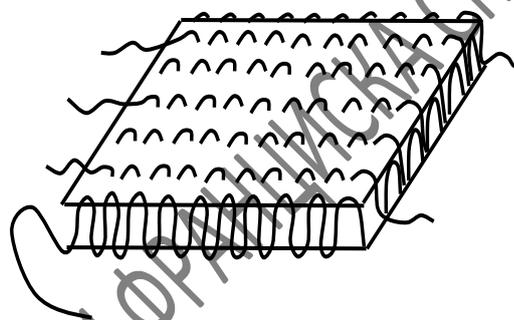
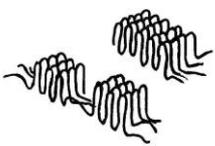


Рис. 3.6. Схема единичного пластинчатого кристалла

Образование более сложных надмолекулярных структур происходит путем вращения звеньев макромолекулы вокруг химических связей. «Складывание» макромолекул с регулярным шагом обуславливает образование «гармошек», являющееся элементарным актом формирования структур с трехмерным дальним порядком. *Кристаллиты (ленты, ламели)* образуются в результате регулярного складывания пачек. Упаковка полимерных цепей в кристаллитах происходит с максимальным заполнением пространства так, что расстояния между цепями минимальны. Ленты возникают при затвердевании расплава гибкоцепных полимеров в отсутствие внешних давления или растяжения. Из разбавленных растворов образуются *ламели* – одиночные правильно ограниченные пластины. Ленты и ламели – наименьшие надмолекулярные образования, дающие характерный для кристаллической структуры рентгенографический отклик. Зарождение кристаллической фазы происходит в переохлажденном расплаве или

пересыщенном растворе полимера, где образуются центры кристаллизации макромолекул, которые превращаются в кристаллиты.

Таблица 3.2. Схемы надмолекулярных структур в полимерах

Тип	Структурная схема	Размеры, порядок
Глобула		1–10 нм
Пачка		1–10 нм
Фибрилла		Диаметр 10–100 нм Длина ~1–10 мкм
Кристаллиты: - ламель		до 100 × (1–10) × (1–10) нм
- лента		1000 × (1–10) × (1–10) нм
- пластинчатый кристалл		(1–10) × (1–10) × (0,1–1,0) мкм
Кристаллическая плоскость	Совокупность пластинчатых кристаллов	(10–100) × (10–100) × × (1–10) мкм
Единичный кристалл	Совокупность кристаллических плоскостей	(100–1000) × (100–1000) × × (10–100) мкм
Радиальный сферолит		100–1000 мкм
Сферолитные ленты и пластины	Совокупность сферолитов	1 мм – 10 см

В отличие от низкомолекулярных веществ, в кристаллизующихся полимерах сохраняются аморфные области в виде проходных цепей, которыми соединены кристаллиты. *Пластинчатые кристаллы* состоят из соединенных проходными цепями лент и ламелей (рис. 3.6). «Собранные» из пластинчатых кристаллов *кристаллические плоскости* служат структурными элементами более крупных надмолекулярных образований. Из некоторых сильно разбавленных полимерных растворов при очень медленном охлаждении могут возникать хорошо ограниченные *единичные кристаллы*.

Кристаллические фибриллы и плоскости чаще всего агрегируются в сферолитные образования, имеющие разнообразное строение.

Сферолиты – сферические или близкие к ним по форме надмолекулярные структуры в виде исходящих из единого центра кристаллических плоскостей, имеющих форму лучей – *лепестков*. Размеры сферолитов – от микрометров до сантиметров. Сферолиты способны к дальнейшей агрегации, образуя *сферолитные ленты и пластины*. Надмолекулярные образования, не доросшие до правильных сферолитов или монокристаллов, образуют множество нерегулярных форм, классификация которых до сих пор не создана.

Структура некристаллизующихся полимеров в течение долгого времени представлялась как беспорядочная совокупность перепутанных макромолекулярных клубков, имеющих значительный свободный объем. Физические свойства такой системы описывали с помощью модели статистического клубка. Она сыграла важную роль в разработке теории высокоэластичности. Спутанность макромолекул обуславливает рост области высокоэластичности с возрастанием молекулярной массы, а избыточный объем – более высокую проницаемость некристаллизующихся полимеров по сравнению с кристаллическими. В 1940-х годах В. Куном и П. Флори была развита теория равновесных упругих свойств сетчатых эластомеров, согласно которой при одноосном растяжении образца в λ раз возникает возвращающая сила

$$f = 2A \left[C_1 \left(\lambda - 1/\lambda^2 \right) + C_2 \left(1 - 1/\lambda^3 \right) \right],$$

где A – площадь поперечного сечения образца, C_1 и C_2 – эмпирические постоянные, зависимости которых от различных факторов стали предметом многих исследований. Величина C_1 может быть отождествлена с коэффициентом упругости: $C_1 = \nu kT/2$, где ν – число отрезков молекулы между сшивками в единице объема, k – постоянная Больцмана, T – температура.

В настоящее время экспериментально (электронная микроскопия и ЯМР) доказано наличие в структуре считающихся некристаллическими полимеров пачек и термодинамически нестабильных кристаллитов, которые образуются и исчезают вследствие тепловых флуктуаций при $T > T_{пл}$. Надмолекулярная структура некристаллических полимеров до сих пор является предметом дискуссий.

Структура кристаллизующихся полимеров может содержать все возможные в данных условиях формы кристаллических образований, а также

участки проходных цепей с характерными структурами. Грубая модель кристалло-аморфного полимера – трехмерная сетка, узлы которой образованы кристаллитами. Ее деформационно-прочностные параметры определяются структурой участков между кристаллитами, состоящими из проходных цепей. Доля последних не превышает 30 %, и лишь десятая их часть непосредственно воспринимает механическую нагрузку. Именно малой долей несущих нагрузку цепей обусловлена низкая техническая прочность конструкционных полимеров – всего несколько процентов от теоретической прочности, т.е. прочности макромолекул.

Итак, природа надмолекулярной структуры обуславливает существование в полимерах кристаллитов и областей разупорядоченного состояния макромолекул. *Степень кристалличности* – содержание кристаллических областей в полимерном образце. Её оценивают структурно-чувствительными методами: рентгеновский структурный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР, измерение плотности образцов и др. На рис. 3.6 видно, что на поверхности лент и ламелей всегда локализуются неупорядоченные петли проходных макромолекул. Поэтому степень кристалличности даже полимерных монокристаллов меньше 100 %, а полимеры называют частично кристаллическими веществами. Степень кристалличности синтетических полимеров находится в диапазоне от 20 до 80 % в зависимости от природы макромолекул, условий кристаллизации, технологической предыстории образца. Максимальная степень кристалличности натурального каучука не превышает 30÷40 %, монокристаллов полиэтилена – 80÷90 %. При прочих равных условиях, чем выше степень кристалличности полимера, тем выше его температура плавления, ниже растворимость и лучше деформационно-прочностные характеристики.

Кристаллиты, которые возникают из подвергнутого вытяжке расплава или формируются в изотропных твердых образцах в процессе пластической деформации, образуют текстуру полимера. *Текстура* – преимущественная пространственная ориентация кристаллических образований в конденсированных телах, приводящая к анизотропии свойств.

Основными надмолекулярным образованием ориентированных кристаллических полимеров является фибрилла. Степень кристалличности полимерных фибриллярных образцов составляет около 90 %. При вытяжке полимерных волокон в поверхностно-активных жидкостях образуются *крейзы* – система микротрещин, стенки которых соединены фибриллами, образующими в полости трещины регулярную периодическую структуру.

Крейзинг – процесс образования крейзов, стадия нехрупкого разрушения полимеров.

Регулирование надмолекулярных структур широко применяют в промышленности для получения полимерных материалов и изделий из них с заданными прочностью, эластичностью, триботехническими характеристиками, проницаемостью. Ориентационная вытяжка – основная технологическая операция формирования волокон и пленок, позволяющая значительно повысить их прочность и улучшить многие физические свойства. Путем крейзообразования модифицируют волокна, вводя в крейзы целевые добавки, и регулируют проницаемость пленок, создавая в них систему микроотверстий, необходимую для тонкой фильтрации сред.

3.5 Физические состояния полимеров

Полимер, или ВМС, как физическая система может находиться в нескольких состояниях термодинамического равновесия при равновесных (равных во всех частях системы) значениях параметров – температуры, давления, объема, ММР и др. Прежде чем характеризовать специфические состояния термодинамического равновесия (далее – состояния) полимеров, определим понятия агрегатных и фазовых состояний вещества.

3.5.1 Состояния вещества

Агрегатные состояния – это состояния одного и того же вещества, переходы между которыми (фазовые переходы I рода) сопровождаются скачкообразным изменением ряда физических свойств (объема, плотности, энтропии и др.). Существование агрегатных состояний – твердого, жидкого и газообразного – обусловлено различиями в тепловом движении и взаимодействии атомов и молекул вещества. Отметим разницу в агрегатных состояниях ВМС и низкомолекулярных веществ. Последние могут существовать в газообразном состоянии, испаряясь из жидкости или возгоняясь из твердого состояния. Перевод ВМС в газообразное состояние невозможен, поскольку гипотетическая температура кипения полимерного расплава выше температуры деструкции (разложения) полимера. Продукты деструкции макромолекул, переходящие в газовую фазу, уже не являются полимером. Поэтому полимеры представляют собой конденсированные тела, которые могут находиться только в твердом или жидком агрегатном состоянии.

Фаза – однородная по химическому составу и физическим свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других частей (фаз), имеющих иные свойства, поверхностями раздела, на которых происходит изменение свойств. Две фазы могут сосуществовать только в конденсированных телах. Частицы газообразного вещества движутся свободно и не могут образовать границу раздела. Основными фазовыми состояниями конденсированных тел являются аморфное и кристаллическое.

Аморфное состояние вещества характеризуется изотропией (независимостью от направлений) физических свойств, вызванной неупорядоченным расположением частиц в веществе. Так, тепловое движение молекул жидкости состоит из колебаний около положений равновесия и перескоков из одного равновесного положения в другое. Поэтому обычные жидкости находятся в аморфном состоянии.

Кристаллическое состояние свойственно твердым телам, атомы (ионы) и молекулы которых образуют упорядоченную периодическую структуру – кристаллическую решетку. Кристаллическое состояние – равновесное фазовое состояние вещества, соответствующее минимуму внутренней энергии.

Для характеристики фазовых состояний в физике используют понятия ближнего и дальнего порядка. Ближний порядок – согласованность в расположении соседних частиц вещества, т.е. порядок, соблюдаемый на малых расстояниях, сравнимых с размерами атомов (молекул). Он характерен для жидкостей и твердых аморфных тел. Дальний порядок существует в кристаллах. Он характеризуется строгой повторяемостью структурного элемента (атома, группы атомов, молекулы) на протяжении сотен и тысяч периодов кристаллической решетки.

3.5.2 Специфические состояния полимеров

Основное отличие полимеров от низкомолекулярных веществ заключается в существовании нескольких видов аморфного состояния. В зависимости от интенсивности взаимодействия звеньев в макромолекулах полимеры могут находиться в вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном состояниях.

Вязкотекучее состояние – физическое состояние конденсированных тел, характерное в классическом виде для линейных органических полимеров и неорганических стекол, при котором они обладают текучестью, т.е. главный вклад в их полную деформацию вносит необратимая пластическая деформация, обуславливающая вязкое течение.

Основная характеристика вещества в вязкотекучем состоянии – вязкость или внутреннее трение.

Полимеры переходят из твердого в вязкотекучее состояние при температурах, превышающих *температуру текучести* (T_T). Для кристаллизующихся полимеров она практически совпадает с температурой плавления $T_{пл}$. Температура текучести повышается с увеличением скорости нагружения образца. В вязкотекучем состоянии находятся расплавы и растворы полимеров. Вследствие высокой вязкости, в них длительное время сохраняются упорядоченные образования – пачки, кристаллиты, сферолиты. Это проявляется в структурной «памяти» образца к его термической и механической предыстории.

Температура текучести определяет нижнюю границу температурного интервала переработки полимера методами экструзии, литья под давлением, прессования, вальцевания и др. Благодаря необратимым деформациям материалу в этом интервале можно придать заданную форму. Невысокие значения $T_T = 150 \div 250$ °С большинства полимерных материалов благоприятствуют их переработке в изделия. У термостойких полимеров $T_T > 250$ °С, что существенно затрудняет их переработку.

Высокоэластическое состояние – аморфное состояние полимеров, в котором они способны к огромным (порядка 100÷1000 %) обратимым деформациям растяжения с очень малыми временами релаксации. Оно наиболее характерно для гибкоцепных линейных полимеров, а также для сетчатых полимеров, нагретых выше температуры стеклования. Верхняя температурная граница высокоэластичности соответствует температуре разложения для сетчатых и T_T для линейных полимеров. Полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называют *эластомерами*. Типичные эластомеры – натуральный и синтетический каучуки, а также резины на их основе.

Высокоэластическое состояние – следствие свойства макромолекул изменять под нагрузкой конформацию – от свернутой до практически распрямленной. В равновесном состоянии степень свертутости молекулярной цепи

$$\beta = h / L \approx 1,5 N^{-1/2},$$

где h – расстояние между концами цепи, L – её длина, N – число сегментов в цепи. Макромолекулы развивают под нагрузкой деформации $\Delta \approx 100/\beta$, %. Для этого нужно, чтобы межмолекулярные взаимодействия были, с одной стороны, в меру ослаблены, т.е. соседние цепи не создавали при

деформировании образца заметных помех друг для друга, с другой – достаточно сильны, чтобы воспрепятствовать вязкому течению. Движущей силой релаксации высокоэластических деформаций является не притяжение между атомами, а тепловое движение макромолекул, по интенсивности соизмеримое с тепловым движением молекул в жидкости. Поэтому деформация эластомеров практически не сопровождается изменением объема, а связанное с ней изменение внутренней энергии ничтожно. Эти условия реализуются между температурами стеклования $T_{ст}$ и текучести T_T . Интервал между этими температурами, т.е. ширина диапазона высокоэластического состояния, зависит от скорости нагружения полимерного образца.

Основное уравнение состояний идеального высокоэластического материала:

$$W = \frac{G}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3),$$

где W – высокоэластический потенциал, т.е. изменение свободной энергии при деформировании; G – модуль сдвига; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – степени растяжения образца по трем координатам.

При циклическом нагружении полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, деформация не успевает за напряжением, т.е. напряжение и деформация сдвинуты по фазе. Развивающаяся в эластомере деформация сильно зависит от длительности приложения нагрузки и от времени выдержки образца в деформированном состоянии.

Упомянутая выше классическая теория упругости эластомеров Куна-Флори, основанная на модели сетки из «фантомных» цепей, не всегда адекватно описывает наблюдаемые экспериментально проявления высокоэластичности. Считают, что отклонения от теории связаны с ограниченностью числа возможных конформаций, вследствие взаимной непроницаемости цепей.

Свойства полимеров в высокоэластическом состоянии определяют эксплуатационные характеристики многих конструкционных пластиков, материалов на основе каучуков, резин и других эластомеров.

Стеклообразное состояние – твердое состояние некристаллических полимеров, возникающее при застывании переохлажденных расплавов. В этом состоянии полимеры проявляют физические и механические свойства твердого тела – неспособность к текучести и высокоэластичности, малые термическое расширение и сжимаемость.

Стеклообразные полимеры имеют температурную область размягчения и при переходе температуры через неё демонстрируют обратимость физических свойств. Вращение макромолекул в полимерных стеклах заторможено, и в последних проявляется лишь ближний порядок. Нагревание выше температуры размягчения обуславливает переход стеклообразных полимеров из твердого в высокоэластическое состояние и, следовательно, сопровождается значительным увеличением внутренней энергии. Она складывается из кинетической энергии звеньев макромолекул и энергии межмолекулярного взаимодействия.

С позиций физики стеклование представляет собой кинетическое явление, вызванное увеличением времени конформационной перестройки молекул при охлаждении полимера. Это время слишком велико, чтобы макромолекулы перешли в данных условиях в более устойчивое кристаллическое состояние с меньшей свободной энергией. Физические свойства полимеров в стеклообразном состоянии определяются:

- соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения полимерных цепей;
- плотностью упаковки макромолекул, т.е. величиной свободного объема полимера;
- набором конформаций, оставшихся после «застекловывания» и связанных с флуктуациями (тепловыми колебаниями) лишь боковых групп и некоторых фрагментов основной цепи.

Вязкость полимеров в стеклообразном состоянии составляет $10^{13} \div 10^{14}$ Па·с, а характерные времена перемещения сегментов вблизи $T_{ст}$ более $10^2 \div 10^3$ с. Значения $T_{ст}$ гибкоцепных полимеров экспоненциально растут с увеличением молекулярной массы. При образовании поперечных химических связей, обуславливающих формирование полимерных сеток, $T_{ст}$ возрастает. Наличие сильных межмолекулярных взаимодействий (водородные и полярные связи) тоже ведет к повышению $T_{ст}$. При пластификации $T_{ст}$ полимера падает.

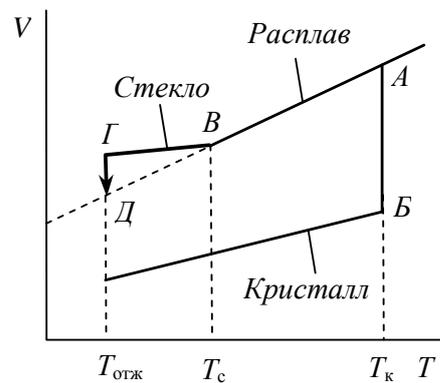
Полимеры в стеклообразном состоянии, как и все стекла, изотропны, хрупки, имеют раковистый излом при сколе. Обычно они прозрачны для видимого света, ИК-, УФ-, рентгеновского и γ -излучения. Локальные механические напряжения и неоднородность структуры полимеров в стеклообразном состоянии часто обуславливают двойное лучепреломление. Практически все стекла слабо люминесцируют. Используя вспомогательное возбуждение большой мощности (накачку) и специальные добавки (активаторы), полимерные стекла превращают в *активную среду* для

генерации лазерного излучения. Полимеры в стеклообразном состоянии применяют как конструкционный материал в авиа-, авто- и судостроении, для остекления куполов, в производстве линз, изделий электронной техники.

Вязкотекучее, высокоэластическое и стеклообразное состояния полимеров отличаются от кристаллического отсутствием трехмерной периодичности структур. Они объединены общим термином – некристаллические состояния.

Взаимосвязь состояний полимеров можно проследить на рис. 3.7. Анализ этой диаграммы свидетельствует о следующем.

Рис. 3.7. Диаграмма объем–температура полимеров



При охлаждении расплава объем полимерного образца уменьшается. Скачкообразные изменения объема соответствуют переходу полимера из одного фазового состояния в другое. В процессе охлаждения с малой скоростью при температуре $T_{к}$ происходит кристаллизация расплава (линия АБ). Если скорость охлаждения столь высока, что кристаллизация не успевает произойти, полимер остается в переохлажденном вязкотекучем состоянии (АВ), неравновесном по отношению к кристаллическому. При $T_{ст}$ расплав стеклует и затвердевает. При $T < T_{ст}$ это стеклообразное состояние неравновесно по отношению как к равновесному вязкотекучему состоянию (ВД), так и к кристаллическому состоянию. При постоянной температуре $T_{отж}$ (температура отжига, одного из видов термообработки полимерных материалов) структура стекла со временем изменяется, переходя в равновесную (ГД).

Стеклообразные полимеры – метастабильные (относительно устойчивые) вещества. Об этом свидетельствует обратимость их перехода через область размягчения без фазовых превращений. Расплавы кристаллизующихся полимеров, подвергнутые быстрому охлаждению, имеют неупорядоченную структуру и физические свойства твердых тел, т.е. формально обладают всеми признаками стеклообразного состояния. Однако они кристаллизуются

при нагревании, не переходя в расплав. Это некристаллическое состояние полимеров соответствует *квазистабильному аморфному* состоянию («квази» – приставка, соответствующая по значению словам «мнимый», «не настоящий», «почти»).

Термином «вторичная кристаллизация» обозначают повышение степени кристалличности закристаллизовавшихся полимеров при выдержке в стационарных условиях при $T_{отж} < T_k$. Вторичная кристаллизация происходит за счет частичного упорядочения проходных цепей.

3.6. Реология полимеров

Реология – наука о деформациях и течении сплошных сред. *Сплошная среда* – вещество, молекулярным (атомным) строением которого можно пренебречь и, следовательно, можно считать непрерывным распределение в нем всех физических параметров – плотности, напряжений, скорости частиц и др. Полимеры представляют собой специфические сплошные среды, которые проявляют при нагружении наиболее широкий спектр деформаций. Основная задача реологии полимеров – определение *реологических уравнений состояния*, т.е. зависимостей между напряжениями и их изменением во времени.

Двумя крайними по реологическим параметрам типами сред являются:

- идеально упругое тело, при деформировании которого не происходит рассеяния (диссипации) энергии;
- ньютоновская жидкость, не способная сохранять в своей структуре энергию деформирования.

Реологическими уравнениями состояния являются: для первой среды закон Гука $\sigma = E\varepsilon$, для второй – закон Ньютона $\tau = \eta\dot{\gamma}$ (σ и τ – напряжения, одноосно растягивающее и касательное, E – модуль упругости, ε – относительная деформация, η – вязкость, $\dot{\gamma}$ – скорость деформации сдвига).

3.6.1. Вязкоупругость

Полимеры проявляют вязкоупругость, т.е. являются упругими веществами, демонстрирующими при деформировании свойства вязких жидкостей. При деформировании твердых полимеров часть работы внешних сил рассеивается в виде тепла (диссипация). В полимерных растворах и расплавах энергия деформирования частично запасается и отдается после снятия нагрузки. Вязкоупругие параметры всех полимерных систем – от стеклообразных полимеров до разбавленных растворов – зависят от строения макромолекул и

молекулярно-массового распределения. Различают линейную и нелинейную вязкоупругость.

Линейная вязкоупругость полимеров проявляется в том, что их отклик на механическое нагружение может быть описан линейными уравнениями. Это происходит в том случае, когда параметры нагружения достаточно малы и не приводят к изменению структуры полимеров.

При ползучести линейная вязкоупругость полимеров проявляется в том, что под действием постоянного напряжения деформация образца не сразу достигает постоянного значения, а возрастает со временем пропорционально напряжению. Аналогично, релаксация напряжений в образце, подвергнутом постоянной деформации, уменьшается пропорционально деформации.

Если полимер подвергать серии последовательных нагружений, то в соответствии с *принципом суперпозиции* Больцмана (L. Boltzmann, австрийский физик) реакция образца на любое последующее нагружение не зависит от действия всех предшествующих нагрузок. Иными словами, в области линейной вязкоупругости напряжение является линейным функционалом от деформации (функционал – математическое понятие, возникшее в вариационном исчислении, переменная величина, заданная на множестве функций, т.е. зависящая от выбора одной или нескольких функций).

Нелинейная вязкоупругость полимеров проявляется в нелинейной зависимости деформации образца от амплитуды механических воздействий. Ее причина – перестройка структуры полимеров при достаточно больших параметрах нагружения. Величины деформаций, соответствующих началу проявления нелинейных эффектов, составляют доли процента для частично кристаллических полимеров и несколько десятков процентов для резин с невысокой степенью вулканизации. Переход от линейной к нелинейной вязкоупругости в твердых полимерах практически не зависит от молекулярной массы, а в растворах полимеров – очень сильно зависит от нее, а также от молекулярно-массового распределения и концентрации раствора.

В вязкотекучем состоянии полимеры обнаруживают следующие вязкоупругие эффекты.

1. *Аномалия вязкости* – зависимость вязкости от скорости деформирования. Вызывающее течение расплавов и растворов полимеров деформирование может происходить со столь большой скоростью, что релаксация напряжений в полимерном потоке не успеет произойти. В результате раствор или расплав теряет текучесть. При выдавливании из

канала вязкоупругой жидкости поверхность струи искажается, что проявляется в виде *высокоэластической турбулентности* – периодических или нерегулярных нарушений ламинарного течения расплавов или растворов полимеров.

2. Комплекс *тиксотропных эффектов*, т.е. обратимых изменений механических свойств вязкотекучего полимера при деформировании (*тиксотропия* – свойство дисперсных систем обратимо разжижаться при интенсивных механических воздействиях и отвердевать при пребывании в покое). Механические свойства тиксотропных структур советский физик П.А. Ребиндер предложил характеризовать тремя параметрами: наибольшей эффективной вязкостью η_0 практически неразрушенной структуры, наименьшей эффективной вязкостью η_m предельно разрушенной структуры и предельным напряжением сдвига P_0 . Зависимость эффективной вязкости η от приложенного напряжения P может быть описана уравнением

$$\eta = \eta_m + (\eta_0 - \eta_m) \frac{P/P_0}{sh(P/P_0)}$$

3. *Эффект Вайссенберга* (К. Weissenberg, немецкий ученый в области реологии полимеров) – возникновение нормальных напряжений в потоке вязкотекучего полимера, подвергнутого сдвиговому течению. Примеры проявления эффекта: 1) подъем расплава или раствора полимера по вращающемуся валу, который частично погружен в вязкотекучую массу, находящуюся в неподвижном сосуде; 2) появление силы, стремящейся раздвинуть два параллельно расположенных диска, вращающихся в вязкоупругой жидкости.

Нелинейные эффекты вязкотекучего течения обнаружены при воздействии электрических и магнитных полей на поток некоторых полимеров. Они связаны с усилением взаимодействия макромолекул, обладающих диэлектрическими и ферромагнитными свойствами и составляют предмет *электро- и магнитореологии*.

В высокоэластическом состоянии полимеры проявляют следующие нелинейные эффекты. Для резин и частично кристаллических полимеров характерно тиксотропное размягчение под влиянием деформирования – *эффект Меллинза*, когда зависимости $\epsilon(\sigma)$ изменяются при повторных нагружениях образца, но приходят к исходному состоянию после «отдыха» резины. Высокоскоростное деформирование полимеров может привести к так называемому *механическому стеклованию*, когда при температуре механического стеклования $T_M > T_{ст}$ с уменьшением времени

действия силы полимер теряет высокоэластичность и проявляет свойства упругого тела. Переход от упругой деформации к высокоэластической (рис. 3.8) сопровождается у полимеров возрастанием механических потерь (α – доля механической энергии деформирования, переходящей в тепло) и прохождением их через максимум. Температуре T_M соответствует максимум механических потерь.

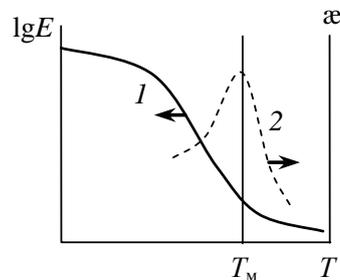


Рис. 3.8. Температурные зависимости модуля упругости E (1) и коэффициента механических потерь α (2) полимера, измеренные при постоянной частоте нагружения

Стеклообразные полимеры демонстрируют нелинейность вязкоупругости в области *вынужденной высокоэластичности*, когда при напряжениях, превышающих некоторый предел σ_B (предел вынужденной эластичности), в них развивается высокоэластическая деформация. Аналогичное явление характерно и для частично кристаллических полимеров. При достижении напряжения σ_B на образцах образуется ступенчатое сужение – так называемая «шейка» (рис. 3.9, участок II), в которую при $\sigma = \sigma_T$ (предел текучести) переходит весь образец. Причиной образования «шейки» является релаксационный переход, состоящий в изменении надмолекулярной структуры полимера. Затем развивающиеся в предельно вытянутом образце трещины (участок III) обуславливают его разрыв и быстрый спад напряжения до нуля. С понижением температуры σ_B возрастает. При достаточно низких температурах σ_B оказывается больше напряжения, соответствующего хрупкому разрушению полимера, и разрыв образца происходит до достижения точки A на диаграмме растяжения.

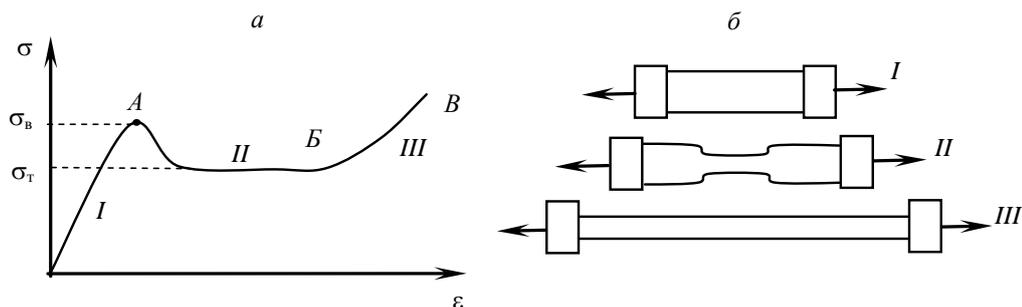


Рис. 3.9. Диаграмма растяжения стеклообразного полимера (а) и типичный вид образцов (б) на разных участках диаграммы

В области вынужденной высокоэластичности может происходить *механическая пластификация* стеклообразных и кристаллических полимеров, когда под действием механических напряжений происходит деструкция макромолекул. Это – частный случай *механической деструкции* полимеров, т.е. снижения молекулярной массы при механических нагружениях, обуславливающих разрыв макромолекул. Механическая деструкция – один из видов механохимических превращений полимеров, протекающих особенно интенсивно при трении.

Механодеструкция макромолекул линейных и трехмерных полимеров, находящихся в вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном состояниях, а также макромолекул в растворах полимеров происходит при сравнительно малых напряжениях. Цепи рвутся из-за неравномерности распределения напряжений по отдельным связям и образования «перенапряженных» участков, где нагрузки близки к пределу прочности химических связей. В образцах кристаллических полимеров, не содержащих дефектов структуры («усы»), напряжения распределены равномерно по всем связям. Поэтому разрыв макромолекул происходит при напряжениях, соизмеримых с теоретической прочностью химических связей.

Представления реологии полимеров составляют основу расчетов при конструировании оборудования для переработки пластмасс. Реологические модели и уравнения состояния используют в инженерных расчетных оценках работоспособности полимерных материалов и композитов в конструкциях. Методами реологии контролируют технологические свойства полимерных материалов (например, *индекс расплава* – показатель, характеризующий текучесть термопластов) и технологические режимы их переработки.

3.6.2. Релаксация

Деформирование полимеров обуславливает нарушение статистического равновесия в этих веществах на всех структурных уровнях. Эти нарушения исчезают со временем в результате процесса релаксации. *Релаксация* – постепенный переход физической системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия. Состояние столь сложной многоуровневой системы, как полимер, определяется многими параметрами, и процессы достижения равновесия по разным параметрам протекают с разными скоростями. В период линейной релаксации, когда некоторый параметр состояния x_i

незначительно отличается от своего равновесного значения \bar{x}_i , скорость dx_i/dt изменения параметра пропорциональна величине отклонения x_i от \bar{x}_i :

$$dx_i/dt = -\frac{1}{\tau_i}(x_i - \bar{x}_i),$$

где τ_i – *время релаксации*, т.е. время установления равновесия (частичного или полного). Отсюда следует, что в момент времени t отклонение $x_i - \bar{x}_i = (x_i - \bar{x}_i)_{t=0} \cdot \exp(-t/\tau_i)$. За время τ_i отклонение x_i от равновесного значения \bar{x}_i уменьшается в e раз. В зависимости от типа процессов, определяющих релаксацию, времена релаксации могут составлять от ничтожно малых величин (10^{-13} с) до значений порядка возраста Вселенной (10^6 лет). Все процессы релаксации являются неравновесными, необратимыми и сопровождаются диссипацией энергии.

Релаксацию в полимерных растворах и расплавах описывают с помощью пространственно-временных корреляционных функций, характеризующих затухание во времени и пространстве взаимного влияния (корреляций) макромолекул. Эти корреляции являются причиной необратимости процессов теплопроводности и вязкости.

Релаксацию в твердых полимерах описывают как релаксацию в газе квазичастиц. Так, релаксацию внутренней энергии в кристаллической решетке описывают кинетическим уравнением для фононов. Если переход твердого полимера из неравновесного состояния, вызванного деформацией, в равновесное сопровождается перестройкой структуры, полимер переходит сначала в метастабильное состояние. Чаще всего, им является стеклообразное состояние. Переход из него в стабильное (кристаллическое) состояние обычно происходит настолько медленно, что метастабильное стеклообразное состояние полимеров рассматривают как равновесное.

Механическая релаксация проявляется в уменьшении во времени напряжения, создавшего деформацию в образце. Механическая релаксация в полимерах связана с вязкоупругостью и приводит к ползучести и гистерезисным явлениям при деформировании, а электрическая релаксация – к установлению равновесной поляризации полимерного диэлектрика.

Ползучесть (крип) – релаксационный процесс нарастания во времени деформации образца, подвергнутого действию постоянной нагрузки. Он типичен для полимеров как вязкоупругих веществ, накапливающих обратимую и необратимую составляющие деформации. Ползучесть характеризуют податливостью – отношением деформации ε , развившейся за время t , к действующему постоянному напряжению σ . При малых σ

податливость полимеров $I(t)$ не зависит от σ и определяется только временем действия напряжения и температурой, а скорость деформации $\dot{\epsilon} = At^{-m}$, где A – постоянная, зависящая от T , t – время. При больших σ реализуется нелинейная вязкоупругость полимеров и $I(t)$ возрастает с ростом напряжения, а установившаяся скорость ползучести

$$\dot{\epsilon}_{\text{уст}} = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta H - \alpha\sigma}{kT}\right),$$

где A_1 – постоянная, не зависящая от σ ; ΔH – энергия активации ползучести; α – активационный объем.

Измерение ползучести в области линейной вязкоупругости широко используют для экспериментального определения физических состояний полимеров и температур переходов. Это – один из методов *термомеханического исследования*, основанного на регистрации деформируемости образцов при заданных режимах нагружения и нагревания. Температурная зависимость податливости полимера дает представление о положении областей его релаксационных состояний на температурной шкале. При наложении на постоянную нагрузку вибраций с небольшой амплитудой развивается процесс *виброползучести*, приводящий к значительному росту скорости ползучести.

Гистерезисные явления при деформировании – запаздывание изменения деформации образца или напряжения в нем в зависимости от изменения параметра, определяющего степень его механического нагружения. Диаграмма, изображающая напряжение как функцию циклически повторяющейся деформации, имеет вид *петли гистерезиса* (рис. 3.10). Ее площадь пропорциональна механическим потерям цикла – доле упругой энергии, превращающейся в теплоту за каждый цикл. Упругий гистерезис проявляется в отставании ϵ от σ на некоторый угол сдвига фаз ψ , связанный с механическими потерями A соотношением $A = \pi\sigma_0\epsilon_0\sin\psi$, где σ_0 и ϵ_0 – амплитудные значения σ и ϵ .

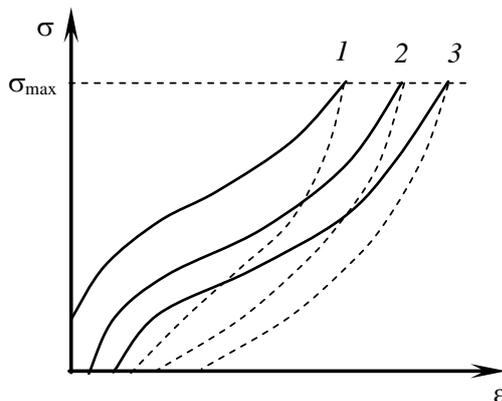


Рис. 3.10. Петли механического гистерезиса при циклическом нагружении полимерного образца постоянным напряжением. Пунктирные линии соответствуют полуциклам разгрузки, цифры – номерам циклов нагружения

Петля существенно изменяется за несколько первых циклов, а затем (если нет течения образца) она практически стабилизируется. Повышение частоты нагружения влияет на величину механических потерь так же, как и понижение температуры. Обе эти зависимости имеют максимумы в области перехода полимерного образца из стеклообразного в высокоэластическое состояние. На параметры механического гистерезиса полимеров влияют следующие факторы:

- внутреннее трение, препятствующее установлению равновесного распределения конформаций макромолекул;
- ползучесть;
- фазовые переходы, например, кристаллизация, инициированная деформированием;
- механохимические превращения (разрыв макромолекул), чаще всего происходящие в первом цикле;
- тиксотропия, особенно влияющая на гистерезис наполненных полимеров, например, резин;
- разогрев образцов при циклическом деформировании.

Упругий гистерезис улучшает эксплуатационные свойства полимерных материалов, предназначенных для звукоизоляции и амортизации колебаний. В изделиях, подвергаемых длительному воздействию циклических деформаций (шины, катки, приводные ремни), он вреден, т.к. снижает усталостную прочность полимеров.

Перевод полимеров, подвергнутых деформированию и течению в процессе формования изделий, в равновесное состояние осуществляют с помощью специальных методов термообработки – отжига и нормализации. Для повышения степени кристалличности полимерных образцов применяют *отжиг* – медленное ($< 0,8$ °C/с) охлаждение в безокислительной среде образцов, предварительно нагретых до температуры, на $5-7$ °C ниже температуры размягчения полимера. *Нормализация* – медленное охлаждение на воздухе образца, нагретого до такой же температуры, как при отжиге. Ее используют, чтобы снизить остаточные напряжения в образцах из некристаллических полимеров.

3.6.3. Модели механической релаксации

Теоретический подход к описанию реологических характеристик полимеров с помощью реологических уравнений состояния предполагает моделирование вязкоупругости. Для этого используют механические модели полимерных структур и соответствующие им дифференциальные или интегральные уравнения, которые содержат комбинации упругих и вязких характеристик полимеров.

На рис. 3.11 изображены простейшие реологические модели. На них действуют силы, адекватные напряжениям σ в исследованных веществах. Упругий элемент (*a*) в виде пружины моделирует упругость твердого тела. Деформация пружины соответствует деформации образца, ее жесткость – модулю упругости E материала образца, которые связаны с напряжением σ законом Гука. Поршень в цилиндре, заполненном вязкой жидкостью (*б*), – *демпфер, гидравлический амортизатор* – имитирует вязкость веществ. Вязкость η жидкости и скорость ее деформирования поршнем связаны с напряжением внутреннего трения в жидкости законом Ньютона.

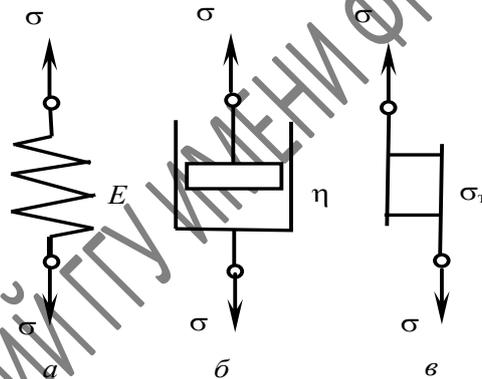


Рис. 3.11. Механические модели реологических сред: *a* – упругое тело Гука, *б* – вязкая жидкость Ньютона, *в* – жесткопластическое тело Сен-Венана

Жесткопластическое тело Сен-Венана (В. Saint Venant, французский механик) является моделью узла трения. Смещение элементов модели (на рис. *в* – вертикальные отрезки) моделирует проявление предела текучести σ_T конденсированного тела: при $\sigma < \sigma_T$ смещения элементов нет, при $\sigma = \sigma_T$ начинается деформирование модели. Уравнение деформации этой модели описывает ползучесть:

$$\varepsilon = \varepsilon_0[1 - \exp(-t/\tau)],$$

где ϵ_0 – начальное значение деформации, t – время; $\tau = \eta / E$ – время ползучести, η – вязкость жидкости, E – модуль упругости пружины.

Для описания реологических характеристик полимеров используют более сложные модели в виде параллельно или последовательно соединенных простейших моделей. *Модель Фойгта* (W. Foigt, немецкий физик), соответствует вязкоупругому полимеру, в котором деформация развивается с запаздыванием относительно нагружения (рис. 3.12, а). *Модель Максвелла* (б) имитирует накопление упругих деформаций в полимере, находящемся в вязкотекучем состоянии, и удобна для описания релаксации напряжений. Релаксация напряжений в этой модели соответствует закону релаксации Максвелла: $\sigma = \sigma_0 \exp(-t / \tau)$, где σ_0 – начальное напряжение; $\tau = \eta / E$ – время релаксации.

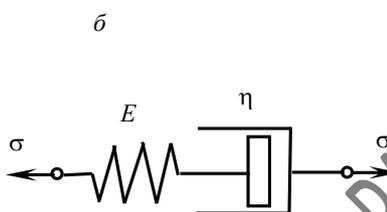
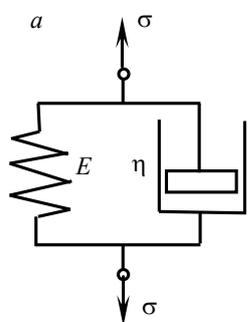
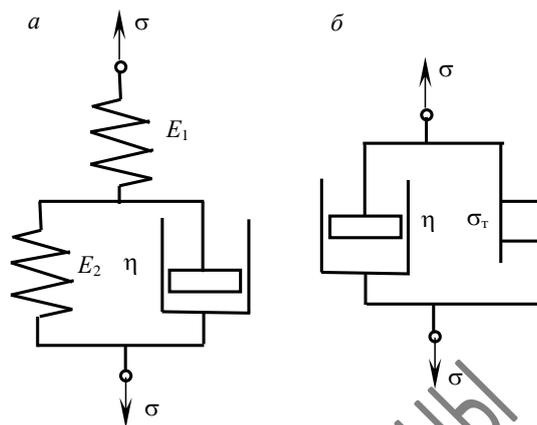


Рис. 3.12. Механические модели Фойгта (а) и Максвелла (б) с параллельным и последовательным соединением простейших моделей

Обе модели называют линейными, так как для них справедлив принцип суперпозиции, согласно которому эффект от воздействия нескольких процессов равен сумме эффектов от каждого процесса в отдельности. К сожалению, эти модели не позволяют оценить влияние технологической предыстории полимера на его реологические параметры. С их помощью нельзя описать *память формы* – свойство твердых тел восстанавливать форму, нарушенную деформацией, в процессе нагрева или разгрузки образца.

Для описания наследственных свойств линейных полимеров применяют модели Кельвина и Бингама (рис. 3.13).

Рис. 3.13. Механические модели: Кельвина (а) – последовательно соединенные элементы Гука и Фойгта; Бингама (б) – параллельное соединение демпфера и тела Сен-Венана



Модель Кельвина (а) демонстрирует реологические параметры твердого полимера, проявляющего запаздывающую упругость. При его деформировании часть энергии необратимо рассеивается в виде теплоты. Модель Бингама (б) (Eu. Bingham, американский физик) имитирует деформации полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии. Он не деформируется при напряжениях сдвига, меньших предела текучести σ_T , но течет как вязкая жидкость при $\sigma > \sigma_T$: $\sigma = \sigma_T + \eta_0 \dot{\gamma}$, где η_0 – постоянная, названная бингамовской вязкостью; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. Эффективная вязкость полимера, деформируемого как модель Бингама, убывает при возрастании $\dot{\gamma}$.

Разработка моделей механической релаксации полимеров сыграла важную роль в развитии современной физики полимеров. Модели позволили связать релаксационные характеристики полимеров со степенью полимеризации и гибкостью макромолекул, охарактеризовать температурные зависимости процессов релаксации, в частности, раскрыть физический смысл трех состояний некристаллических полимеров. С помощью моделей было обосновано наличие спектра времен релаксации в макромолекулярных системах.

3.7. Ориентированное состояние полимеров

Ориентированное состояние – специфическое состояние полимеров, состоящих из линейных макромолекул, которое характеризуется расположением осей распрямленных и достаточно протяженных участков макромолекул преимущественно вдоль некоторых направлений (осей ориентации). Одноосная ориентация полимеров реализована в волокнах из синтетических полимеров, а также полимеров растительного (хлопок, лен) и

животного (шерсть, сухожилия, мышечные волокна) происхождения. Полимерные пленки могут иметь многоосную ориентацию.

Полимеры технического назначения переводят в ориентированное состояние чаще всего путем вытягивания на десятки–тысячи процентов заготовок, нагретых выше $T_{ст}$. Макромолекулы и надмолекулярные образования распределены в заготовке хаотически. Под действием внешней растягивающей силы межмолекулярные связи и связи между надмолекулярными структурами нарушаются, макромолекулы распрямляются, структурные образования поворачиваются в направлении действия силы, приобретая ту или иную степень ориентации. Необходимым условием ориентирования является достаточная гибкость макромолекул, т.е. нахождение полимерной заготовки в высокоэластическом состоянии.

В некристаллическом гибкоцепном полимере ориентированное состояние является неравновесным. Его фиксируют, охлаждая заготовку ниже $T_{ст}$ без снятия растягивающего напряжения.

Ориентационную вытяжку кристаллизующихся полимеров ведут в интервале температур между $T_{ст}$ некристаллических областей и $T_{пл}$ кристаллитов. Ниже последней температуры ориентированное состояние таких полимеров равновесно. Снятие растягивающего напряжения при температуре вытяжки не ведет к разориентации образца, так как кристаллиты образуют ориентированный каркас, благодаря жесткости которого оказывается зафиксированным и ориентированное состояние некристаллических участков макромолекул. Таким образом, в кристаллизующемся полимере молекулярная ориентация происходит на двух уровнях: в кристаллитах и на некристаллических участках. Нагревание вызывает усадку такого образца, которая является мерой обратимости процесса ориентационной вытяжки. Это свидетельствует, что ориентирование сопровождается фазовым переходом, который можно назвать «направленной перекристаллизацией» полимера.

Для анализа кристаллизационной вытяжки полимеров часто пользуются диаграммами растяжения. Типичный вид таких диаграмм показан на рис. 3.14. Область А соответствует началу интенсивных структурных перестроений, в частности, образованию «шейки». В области Б завершается формирование ориентированной структуры. Последняя плохо поддается дальнейшему перестроению: напряжение на образце быстро нарастает, и он рвется. Советский физик С.П. Папков предложил для оценки упрочнения полимерных волокон в процессе ориентационной вытяжки следующее уравнение:

$$\frac{\sigma_{\alpha}}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + (\beta^2 - 1)\sin^2 \alpha},$$

где σ_{α} и σ_0 – разрушающие напряжения волокон, характеризующиеся углом α между направлениями ориентации молекул и действия нагрузки, и идеально ориентированного; $\beta = U/E$, U и E – энергии химической связи в основной цепи макромолекулы и межмолекулярной связи.

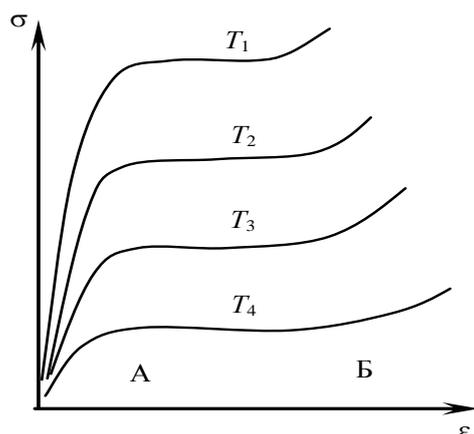


Рис. 3.14. Типичные диаграммы растяжения кристаллизующихся полимеров при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

С повышением температуры механическое напряжение, обуславливающее начало структурных перестроений, падает. Следовательно, распад исходной структуры полимерного образца не является просто механическим процессом. Он имеет свойства кинетического процесса, решающую роль в котором играет тепловое движение: распад исходных надмолекулярных структур происходит вследствие тепловых флуктуаций, которые разрывают напряженные внешней силой межмолекулярные связи.

Для повышения степени ориентации гибкоцепных полимеров применяют двухступенчатую технологию вытягивания. Сначала создают поток полимерного раствора или расплава, в котором макромолекулы ориентируются вдоль течения. Кристаллизацией полимера в потоке фиксируют это ориентированное состояние образца. Затем твердый образец окончательно вытягивают, доводя полимер до высокоориентированного состояния.

Аналогичная технология для жесткоцепных полимеров состоит из операций: 1) вытягивания из раствора ориентированной заготовки; 2) ее термообработки при повышенной температуре (отжиг), приводящей к направленной кристаллизации и значительному увеличению ориентационного порядка.

Полимеры в ориентированном состоянии содержат преимущественно один тип надмолекулярных образований – фибриллы.

Одноосно ориентированные образцы отличаются высокой анизотропией механических, акустических, оптических, электрических и других физических свойств. Поэтому их изучают чувствительными к анизотропии методами – ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопия и др. Ориентированным полимерам присуща аномалия термического расширения – отрицательный коэффициент расширения вдоль оси ориентации. Они характеризуются повышенной прочностью при растяжении и жесткостью вдоль оси ориентации при сохранении достаточной гибкости. Причина этого в том, что вдоль оси ориентации «работают» главным образом химические связи, а в перпендикулярном направлении – межмолекулярные. Значения предела прочности при растяжении и модуля продольной упругости составляют для обычных синтетических волокон $\sigma = 20\div 30$ МПа и $E \sim 250$ МПа; для тех же волокон после однократной вытяжки $\sigma = 0,5\text{--}1,0$ ГПа, $E \sim 20\text{--}50$ ГПа; для тех же предельно ориентированных волокон $\sigma = 5\div 10$ ГПа, $E \sim 100\div 150$ ГПа. Последние значения близки к теоретической прочности полимеров, что является большим техническим достижением. В табл. 3.3. приведены значения разрушающего напряжения волокон вдоль и поперек оси, подтверждающие эти представления.

Таблица 3.3. Прочность ориентированных волокон из ароматических полиамидов

Тип волокна	σ_b , МПа, в направлении	
	вдоль оси	поперек оси
Кевлар-49	3300–3500	25–55
Терлон	3100–3550	30–50
Полигетероариленовое	3800–4050	35–55

Возможность сочетания высокой прочности при растяжении с большой эластичностью – особенность ориентированных кристаллизующихся полимеров. Ориентированные некристаллические полимеры менее прочны (имеют меньшую степень ориентации макромолекул) и менее эластичны, так как они остаются ориентированными только при температурах $T < T_{ст}$. Поэтому некристаллические полимеры в ориентированном состоянии практически не используют, тогда как ориентированные кристаллизующиеся

полимеры находят широкое техническое применение, главным образом, в производстве композиционных материалов на полимерной матрице.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ ФРАНЦИСКА СКОРИНЫ