

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»

В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Пенза 2013

УДК 691.175:678:620.22 (035.3)

ББК 24.7:30.36-3

В35

Рецензент: зав.кафедрой «Строительное производство»,
член-корреспондент РААСН, доктор
технических наук, профессор В.Т. Ерофеев
(Мордовский государственный университет
им. Н.П.Огарева);
кандидат технических наук, профессор
В.А. Худяков (ПГТУ)

Вернигорова В.Н.

В35

Материаловедение полимеров и композиционных материалов
на их основе: моногр. / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко. – Пенза:
ПГУАС, 2013. – 420 с.
ISBN 978-5-9282-0882-0

Приводятся сведения по химии полимеров: их строению и свойствах, конфигурации, конформации и размерах макромолекул. Представлены сведения о методах получения полимеров, химических реакциях, в которых они участвуют, и деструкции полимеров. Рассмотрены растворы полимеров, их реологические свойства и взаимодействие с регуляторами свойств полимеров и наполнителей – поверхностно-активными веществами (ПАВ) и полиэлектролитами (суперпластификаторами и гиперпластификаторами). Представлена информация о пленкообразующих полимерах и смесях полимеров. Рассмотрены композиционные материалы на полимерной основе (ПКМ), их связующие и наполнители. Рассмотрены фазовые и физические состояния полимеров и физико-механические свойства ПКМ.

Монография подготовлена на кафедре ТСМиД и предназначена для магистров, аспирантов, специализирующихся по технологии строительных материалов и изделий, а также для студентов, обучающихся по направлению 270800 «Строительство» (специальности 270106 "Производство строительных материалов, изделий и конструкций", 250403 "Технология лесной и деревообрабатывающей промышленности").

ISBN 978-5-9282-0882-0

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013

© Вернигорова, В.Н., Саденко С.М., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
ВВЕДЕНИЕ	10
Глава I. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ	13
1.1. Основные понятия о структуре и строении полимеров	13
1.2. Конформация и размеры макромолекул	19
1.3. Полидисперсность и молекулярная масса полимеров.....	25
1.4. Методы определения молекулярной массы высокомолекулярных веществ	29
1.4.1. Метод вискозиметрии	30
1.4.2. Определение молекулярной массы полиметилметакрилата вискозиметрическим методом	33
1.4.3. Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом	35
1.4.4. Осмометрический метод	35
1.4.5. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров осмометрическим методом	38
1.5. Полярные и неполярные полимеры.....	40
1.6. Функциональность полимеров.....	41
1.7. Методы получения полимеров.....	43
1.7.1. Полимеризация	43
1.7.2. Способы возбуждения мономеров.....	45
1.7.3. Ионная полимеризация	46
1.7.4. Сополимеризация	46
1.7.5. Ступенчатая полимеризация	47
1.7.6. Поликонденсация.....	48
1.7.7. Механизм и способы поликонденсации.....	49
1.7.8. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации.....	50
1.7.9. Сополиконденсация.....	51
1.7.10. Технологические синтезы полимеров	52
1.7.10.1. Полимеризация в массе.....	53
1.7.10.2. Полимеризация в растворе	53
1.7.10.3. Суспензионная полимеризация.....	54
1.7.10.4. Эмульсионная полимеризация	55
1.7.10.5. Технология поликонденсации.....	56
1.7.10.6. Технология получения эпоксидных олигомеров	56
Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	59
2.1. Реакции функциональных групп	59

2.2. Реакции сшивания	60
2.3. Реакция вулканизации	61
2.4. Реакции отверждения пластмасс	63
2.5. Реакции деструкции	63
2.5.1. Механическая деструкция	64
2.5.2. Химическая деструкция	65
2.6. Действие на полимеры высоких температур.....	67
2.7. Стабилизация полимеров	71
Глава 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ	72
3.1. Физико-химическая природа растворов полимеров.....	72
3.2. Термодинамика растворения.....	75
3.3. Механизм растворения. Набухание.....	76
3.4. Поверхностные явления в растворах полимеров.....	79
3.4.1. Адсорбция. Основные понятия и определения	79
3.4.2. Адсорбция на однородной плоской поверхности «жидкий раствор – газ»	81
3.4.3. Адсорбция на однородной твердой поверхности. Молекулярная адсорбция	85
3.4.4. Адсорбция электролитов на однородной твердой поверхности	91
3.4.5. Теплота адсорбции	93
3.5. Размеры и форма макромолекул в растворах полимеров	93
3.6. Реология растворов полимеров.....	99
3.6.1. Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров	99
3.6.2. Механизм течения разбавленных растворов полимеров.....	101
3.6.3. Вязкость концентрированных растворов полимеров	103
3.6.4. Неньютоновское течение концентрированных растворов полимеров	108
3.6.5. Самоорганизация полимеров в растворах.....	110
3.6.6. Нарушение устойчивости в растворах полимеров.....	114
3.6.7. Взаимодействие полимеров с жидкостями и газами	116
3.6.7.1. Тепловые эффекты взаимодействия полимеров с жидкостями	121
Глава 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ) И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ-РЕГУЛЯТОРЫ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ.....	125
4.1. Общие свойства.....	125
4.2. Состояние ПАВ в растворах. Самоорганизация ПАВ.....	126
4.3. Факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ)	128
4.4. Образование мицелл в неводных растворах.....	130

4.4.1. Теория мицеллообразования	130
4.5. Физико-химические свойства ПАВ	132
4.5.1. Смачивающая способность.....	132
4.5.2. Эмульгирующая способность.....	133
4.5.3. Пенообразующая способность	134
4.5.4. Солюбилизирующая способность.....	135
4.5.5. Стабилизирующее действие	136
4.6. Система гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).....	137
4.7. Полимерные электролиты-полиэлектролиты.....	139
4.7.1. Ионообменные смолы	147
4.8. Гребнеобразные полимеры-поликарбоксилаты	148
4.9. Каскадные полимеры-дендримеры.....	155
4.10. Жидкокристаллические полимеры	161
4.11. Взаимодействие ПАВ с полимерами.....	170
Глава 5. ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	176
5.1. Фазовые состояния полимеров	176
5.1.1. Кристаллизация полимеров	177
5.1.2. Гетерогенное образование зародышей	182
5.1.3. Кристаллизация наполненных полимеров	184
5.2. Основные состояния аморфных полимеров	185
5.3. Надмолекулярные структуры в полимерах	189
5.4. Эластомеры	195
5.5. Физико-химические свойства высокополимеров	207
5.6. Механохимия полимеров.....	209
5.7. Связь механокрекинга с физическим состоянием и деформацией полимеров	210
5.7.1. Природа активных частиц, образующихся при механокрекинге	215
5.7.2. Реакции механохимических процессов, протекающих при механокрекинге полимеров.....	216
5.8. Диэлектрические свойства высокополимеров	222
5.8.1. Электрические свойства диэлектриков	222
5.8.2. Основные факторы, влияющие на диэлектрические потери	225
5.8.2.1. Зависимость времени релаксации от температуры.....	225
5.8.2.2. Зависимость диэлектрических потерь от химического строения полимеров	226
5.8.2.3. Диэлектрические потери кристаллических полимеров.....	227
5.8.2.4. Диэлектрические потери сополимеров	228
5.8.2.5. Дипольные моменты макромолекул полимеров	229
5.9. Пластификация полимеров.....	231

5.9.1. Механизм пластификации	231
5.9.2. Влияние пластификатора на механические и диэлектрические свойства полимеров	235
5.9.3. Пластификаторы, используемые в строительстве	236
5.9.4. Старение полимеров.....	238
Глава 6. СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ	243
6.1. Определение и термодинамика смешивания.....	243
6.2. Смешивание несовместимых полимеров.....	249
6.3. Строение межфазового слоя. Сегментальная растворимость	252
6.4. Свойства смесей полимеров.....	254
6.4.1. Стеклование и кристаллизация	255
6.5. Прочность смесей полимеров	257
6.6. Диффузия в смесях полимеров	259
6.7. Прозрачность смесей полимеров.....	260
6.8. Усиливающее действие органических наполнителей в смесях полимеров	261
6.8.1. Смесь полимер – полимер	261
6.8.2. Смесь каучук – каучук	262
6.8.3. Смесь каучук – пластмасса.....	263
6.8.4. Смесь пластмасса – каучук.....	264
Глава 7. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ (ПКМ).....	267
7.1. Определения и классификация	267
7.2. Полимерные матрицы. Связующие для ПКМ.....	272
7.2.1. Непредельные олигомеры.....	273
7.2.2. Олигоэфирмалеинатфумараты (ОЭМФ).....	273
7.2.3. Олигоэфиракрилаты (ОАЭ).....	274
7.3. Глифталевые олигомеры	277
7.4. Ацетоноформальдегидные олигомеры	278
7.5. Мочевиноформальдегидные олигомеры	278
7.6. Кремнийорганические олигомеры	280
7.7. Фенолоальдегидные олигомеры	281
7.8. Фурановые олигомеры.....	284
7.9. Эпоксидные олигомеры.....	286
7.10. Полиимиды	287
7.11. Полиуретаны.....	291
7.12. Термопластичные синтетические полимерные связующие.....	306
7.12.1. Полиэтилен.....	307
7.12.2. Полипропилен.....	307
7.12.3. Полиизобутилен.....	308
7.12.4. Полистирол.....	308
7.12.5. Поливинилацетат (ПВА).....	308

7.12.6. Поливиниловый спирт	309
7.12.7. Полиметилметакрилат.....	309
7.12.8. Поливинилхлорид (ПВХ).....	310
7.12.9. Поликарбонаты	310
7.12.10. Полиамиды	316
7.13. Политетрафторэтилен	322
7.14. Полисульфидные каучуки	324
7.15. Кумароно-инденовые полимеры.....	325
7.16. Природные органические связующие	325
7.16.1. Природные смолы.....	325
7.16.2. Олифы	326
7.16.3. Целлюлоза	326
7.17. Битумные связующие.....	327
7.18. Битумные эмульсии.....	332
7.19. Дисперсные порошкообразные наполнители. Классификация...337	
7.19.1. Bentonит – природный нанонаполнитель	338
7.19.2. Каолин.....	340
7.19.3. Полевой шпат	341
7.19.4. Мел (карбонат кальция) – CaCO_3	342
7.19.5. Аэросил.....	342
7.19.6. Кварцевая мука	342
7.19.7. Кварц	343
7.19.8. Микрокристаллический кварц	343
7.19.9. Микрокремнезем.....	343
7.19.10. Плавленный кварц	343
7.19.11. Диатомит – природный наноматериал	344
7.19.12. Тальк – гидросиликат магния.....	344
7.19.13. Сажа	346
7.19.14. Графит.....	346
7.20. Наполнители растительного происхождения.....	347
7.20.1. Древесная мука	347
7.20.2. Крахмал.....	347
7.20.3. Хитин	347
7.20.4. Хитозан	348
7.21. Металлические наполнители.....	348
7.21.1. Магнитные наполнители.....	349
7.22. Нитрид бора – BN_3	349
7.23. Дисульфид молибдена – MoS_2	349
7.24. Волокнистые наполнители	350
7.25. Листовые наполнители	351
7.26. Натуральные волокна.....	353
7.27. Искусственные органические волокна.....	354

7.27.1. Арамидные волокна	354
7.27.2. Полиэтиленовые волокна	355
7.28. Искусственные неорганические волокна.....	355
7.28.1. Стеклообразные волокна.....	355
7.28.2. Борные волокна.....	356
7.28.3. Углеродные волокна	357
7.28.4. Волокна на основе кремния.....	360
7.28.5. Волокна на основе алюминия.....	362
7.28.6. Базальтовое волокно.....	363
7.29. Граница раздела матрица-наполнитель	364
7.29.1. Смачивание	365
7.29.2. Адгезия	367
7.30. Композиционные материалы на основе полиэфирных смол.....	370
7.30.1. Наполнители для полиэфирных смол.....	372
7.30.2. Модифицирующие добавки	372
7.31. Композиционный материал на основе фурановых олигомеров.....	374
7.32. Композиционные материалы на основе эпоксидных смол.....	378
7.33. Композиционный материал на основе битумного связующего (асфальтобетон).....	384
7.33.1. Формирование и строение пленок битума на поверхности частиц минерального наполнителя.....	387
Глава 8. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ПКМ.....	392
8.1. Деформация стеклообразных полимеров	392
8.2. Деформация кристаллических полимеров.....	396
8.3. Механическая прочность и долговечность полимеров	397
8.4. Механизм разрушения полимеров	402
8.5. Взаимосвязь между структурой и свойствами полимеров	406
8.5.1. Теплостойкость и термостойкость полимеров	410
8.5.2. Регулирование структурообразования в процессе переработки полимеров	414
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	415
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	416

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современное строительное производство базируется на широком использовании полимеров и композиционных материалов на их основе (ПКМ). Эксплуатационные свойства и долговечность изделий из пластмасс зависят от химического состава и структуры полимеров. Именно поэтому предлагаемая к изданию монография называется «Материаловедение полимеров и композиционных материалов на их основе». Материаловедение это наука о формировании структуры материала и факторах, влияющих на структуру, а значит и свойствах материала.

В библиотечном фонде ПГУАС подобная монография отсутствует, в то время как читаются курсы лекций по современным композиционным материалам на полимерной основе для студентов специальностей 270106 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и «Деревообработка» соответственно.

Материал в монографии изложен таким образом, чтобы после его усвоения студенты могли самостоятельно работать с периодической литературой, посвященной науке о полимерах.

Технология полимерных материалов делится на три этапа: на первом этапе производится синтез полимеров; поскольку в чистом виде полимеры не используются, то на втором этапе получают полимерный материал, содержащий вспомогательные вещества (пластификаторы, отвердители, стабилизаторы); на третьем этапе полимерному материалу придают форму, превращают его в пленку, волокна, изделия.

Природа самопроизвольно формирует структуру, начиная с атомно-молекулярного, то есть с наноуровня, поэтому изложенный в монографии материал, касающийся физико-механических свойств и долговечности ПКМ имеет химическое и физико-химическое обоснование.

ВВЕДЕНИЕ

Современное научно-техническое развитие различных отраслей промышленности, в том числе и строительного производства, базируется на широком использовании полимерных материалов. Полимеры обладают целым рядом уникальных свойств, не имеющих аналогов среди традиционных конструкционных материалов. Полимерные материалы имеют по сравнению с другими материалами следующие преимущества:

а) малая плотность (плотность большинства полимеров не превышает 1400 кг/м^3). Стекло например имеет плотность $2200\text{-}2300 \text{ кг/м}^3$. Следовательно, строительная конструкция, построенная с применением полимерных материалов, будет легче.

б) большая эластичность. Полимерные материалы лучше, чем другие сопротивляются таким сложным воздействиям, как удар, многократные перегибы, знакопеременные нагрузки. Это обеспечивает большую долговечность и надежность изделий и конструкций из полимеров. Эластичность – это общее специфическое свойство полимеров, обусловленное гибкостью макромолекул. Эластичность и пластичность многих полимеров сохраняются и при низких температурах.

в) разнообразие свойств. Современная технология получения полимеров располагает самыми разными способами и приемами, позволяющими широко изменять свойства полимеров и придавать им специальные свойства (например, магнитные, антифрикционные и др.).

г) возможность выпускать широкий ассортимент материалов на основе одного полимера. Один и тот же полимер, являющийся основой композиционного конструкционного материала, может быть получен в виде пластин, пленки, ткани, рулонов.

д) технологичность применения. Во многих случаях использовать полимерные материалы проще, легче, производительнее, чем какие-либо другие. Например, применение литьевых конструкционных пластмасс позволяет осуществить высокопроизводительное изготовление ответственных деталей большими сериями, прямо в «размер», без ручной доводки.

Итак, полимеры и полимерные композиционные материалы (ПКМ) легки, термостойки, прочны, эластичны, обладают многими другими достоинствами, но не слишком ли они дороги? По заключению многих специалистов стоимость ПКМ примерно на одном уровне со стоимостью сплавов, используемых в авиации. Свойства любых материалов зависят от их структуры, которая формируется в результате протекания химических, гидродинамических, массообменных, теплообменных и др. процессов. Однако именно химические процессы являются основными, так как приводят к получению целевого продукта- полимера. Основные свойства полимеров формируются в процессе их промышленного синтеза из мономеров и определяются как элементным составом и пространственным

строением образующихся макромолекул, так и технологическими способами их получения в реальных условиях. Элементный состав и пространственное строение макромолекул, составляющих данный полимер, однозначно задают определенный комплекс их свойств и поэтому относятся к группе химических факторов. Технологический способ и условия синтеза полимеров также оказывают влияние на их свойства, но вследствие статистического характера образования макромолекул, образует вторую технологическую группу факторов. Таким образом, свойства полимеров задаются двумя типами процессов: химическими, независимыми от технологии их получения, и технологическими, определяемыми способом их синтеза. Химический состав полимера оказывает определяющее влияние на его свойства. Механические свойства полимеров также в значительной степени обуславливаются строением макромолекул. На их прочность большое влияние оказывают заместители в основной углеводородной цепи. Еще более существенное влияние на эксплуатационные свойства полимера оказывают гетероатомы, находящиеся в основной цепи. Не меньшее влияние оказывает и микроструктура полимерной цепи. И важную роль здесь играет порядок присоединения молекул мономеров к растущему концу макромолекулы и связанная с этим способность образовывать регулярные структуры, в том числе и одинаковой оптической или другой симметрии. Такая регулярность обуславливает возможность образования надмолекулярных и кристаллических структур, которые сильно влияют на механические свойства полимеров. На свойства полимера не меньшее влияние оказывает и технологический способ их синтеза. Влияние это проявляется через зависимость от технологических условий параметров молекулярно-массового распределения (ММР) образующегося полимера. Степень разветвленности макромолекул также сильно влияет на механические и эксплуатационные качества полимеров. Немаловажное значение для повышения прочности полимеров является модифицирование их низкомолекулярными поверхностно-активными веществами(ПАВ).

Материаловедение полимеров – это наука о формировании структуры полимеров, их строении и свойствах и зависимости структуры от условий синтеза полимера. Это также наука о закономерностях влияния различных факторов на структуру и свойства полимеров.

Полимерные материалы используются для получения многих изделий, пленок, лаков, эмалей, клеев, но главное их применение в производстве композиционных материалов (ПКМ). Механические и эксплуатационные свойства ПКМ обуславливаются как перечисленными свойствами полимеров, так и структурой и свойствами наполнителей, как дисперсных порошкообразных, так и армирующих волокнистых. Однако главным фактором, обеспечивающим высокие физико-механические характерис-

тики является адгезия на границе раздела полимер-наполнитель. Но адгезия – это явление, характеризующееся обратимой термодинамической работой адгезии $[W_a]=\text{Дж/м}^2$. Поэтому более применима адгезионная прочность- сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, отнесенная к площади адгезионного контакта $[\tau_0]=\text{Н/м}^2$.

В представленной монографии рассматриваются следующие вопросы материаловедения полимеров.

Первая и вторая глава монографии посвящены химическому строению мономеров и полимеров, способам их получения и их химическим превращениям.

В третьей главе рассматриваются растворы полимеров: их физико-химическая природа, термодинамика растворения полимеров, механизм растворения и набухание полимеров, самоорганизация полимеров в растворах, реологические свойства растворов полимеров.

Четвертая глава посвящена низкомолекулярным поверхностно-активным веществам и полиэлектролитам – регуляторам свойств полимеров и наполнителей. В этой главе рассматриваются самоорганизация в растворах ПАВ, взаимодействие их с полимерами.

В пятой главе представлены фазовые и физические состояния полимеров, их внутреннее строение, процессы кристаллизации, физико-химические свойства полимеров, механохимия полимеров.

Шестая глава посвящена смесям полимеров.

Седьмая самая большая глава посвящена полимерным композиционным материалам (ПКМ), их связующим и наполнителям. Рассматриваются структура и свойства границы раздела полимер-наполнитель, смачивание и адгезия. Рассматривается адсорбция полимеров на наполнителях.

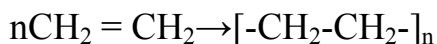
В восьмой главе рассматриваются физико-механические свойства ПКМ, их прочность и долговечность. Изложены вопросы деформации полимеров.

Монография предназначена для студентов строительной специальности 270106 "Производство строительных материалов, изделий и конструкций" и специальности 250403 "Технология лесной и деревообрабатывающей промышленности".

Глава I. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

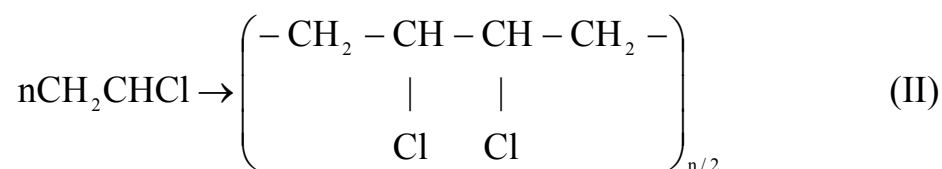
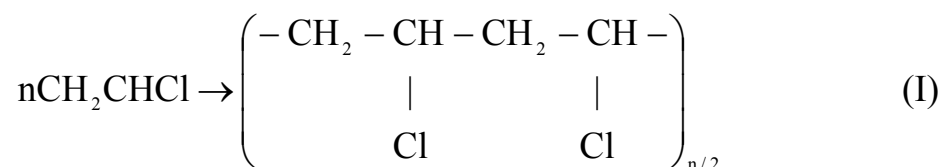
1.1. Основные понятия о структуре и строении полимеров

Полимеры – это химические вещества, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи, поэтому молекулы полимеров являются макромолекулами. Полимеры характеризуются некоторыми свойствами, не характерными для других химических соединений. Макромолекулы полимеров проявляют гибкость, обусловленную их большой длиной по сравнению с поперечными размерами. В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Но наиболее изучены органические полимеры и на их примере целесообразно рассмотреть основные закономерности строения полимеров. Простейшим органическим полимером является полиэтилен, который является продуктом полимеризации этилена:



Исходное вещество – этилен называется мономером. Если соединяются n молекул мономера, то образуется полимер (от слова «поли» – много). Многократно повторяющиеся атомные группировки являются остатками мономеров и называются звеньями или мономерными звеньями. Звенья полимерной цепи совершают вращательные и колебательные движения относительно простой химической связи, которой связаны атомы в цепи, поэтому макромолекула представляет собой гибкое цепное образование. Однако каждая такая макромолекула не является изолированной, а находится среди подобных себе макромолекул и взаимодействует с ними так, что не может вести себя как совершенно гибкая цепь. Межмолекулярное взаимодействие, суммируясь по длине цепи, может в итоге оказаться интенсивнее, чем взаимодействие атомов в самой цепи молекулы. Это значит, что выдернуть цепную макромолекулу или пучок макромолекул из среды таких же макромолекул, разрывая одновременно все связи межмолекулярного взаимодействия, бывает невозможно, не разорвав саму цепь. Так как макромолекулы обладают гибкостью, то при соответствующих температуре, воздействии внешних полей им можно придавать различные формы или различные конфигурации. Существует большое число возможных способов размещения макромолекул в полимерном теле. Различные способы упаковки макромолекул одного и того же строения соответствуют различным типам надмолекулярной структуры. Особенности молекулярной и надмолекулярной структуры проявляются в различных

свойствах. Поскольку макромолекула представляет собой последовательность атомных группировок или мономерных звеньев, связанных друг с другом силами главных ковалентных химических связей, каждая макромолекула может характеризоваться своей индивидуальной последовательностью чередования звеньев в цепи. Даже если исходные молекулы мономеров, из которых образовались молекулы, неотличимы друг от друга, то и в этом случае возможны существенные отличия в строении макромолекул. Например, возможно соединение в цепи по схеме I или по схеме II:

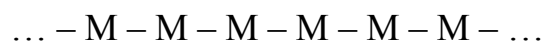


Возможна цис- и транс-изометрия.

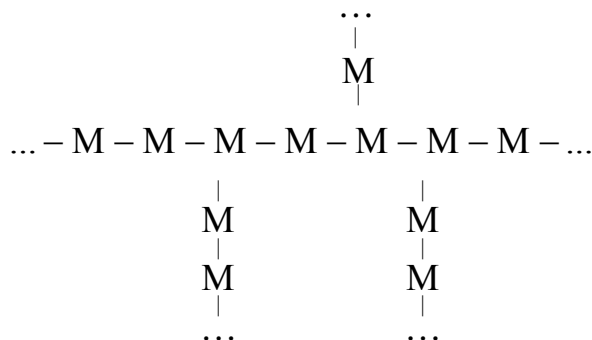
Различные способы соединения различных мономеров в цепь дают неограниченные возможности получения разнообразных полимеров, отличающихся друг от друга своей структурой и своими свойствами. Каждая макромолекула – носитель определенного комплекса химических и физических свойств. При переходе из одного тела в другое макромолекула как бы переносит с собой присущий ей комплекс свойств.

Если полимеры построены из одинаковых мономеров, то они называются гомополимерами. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами или смешанными полимерами. В зависимости от способа соединения остатков мономеров в пространстве различают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого (пространственного) строения.

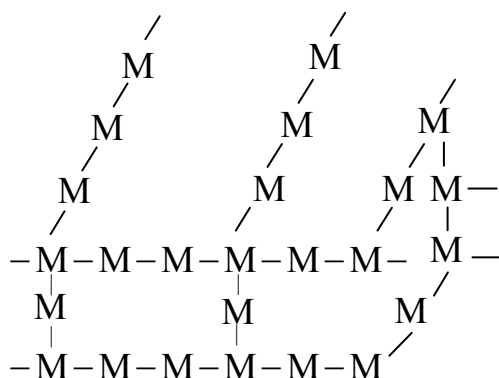
Линейные полимеры – это полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если остаток мономера обозначить буквой М, то формулу линейного полимера можно схематически записать:



Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь, называемую главной или основной, с боковыми ответвлениями, причем число этих ответвлений и их длина могут варьировать в широких пределах:



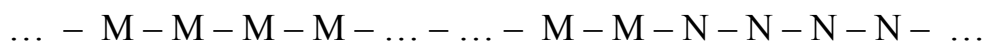
Сетчатыми или пространственными являются полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями:



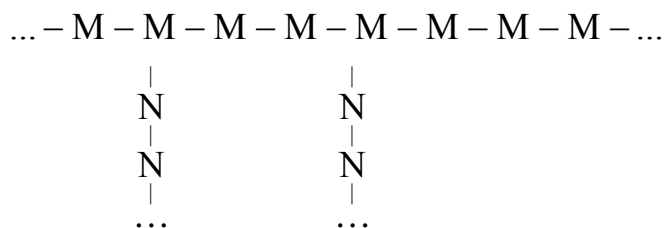
Для линейных и разветвленных полимеров понятие молекула сохраняется, но относится к частице очень большого размера, который может быть измерен. В пространственном полимере все молекулы химически связаны друг с другом и не способны к самостоятельному существованию. Если употреблять термин «трехмерная молекула», то молекулой следовало бы называть кусок пространственного полимера любых размеров, что неверно. При наличии пространственных сеток понятие «молекула» теряет физический смысл. Приведенная выше схема представляет собой беспорядочное соединение в пространстве большого числа атомов.

Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют длинные непрерывные последовательности (блоки) называются блоксополимерами. Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются привитыми сополимерами.

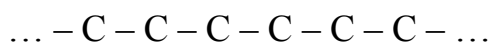
Блоксополимеры:



Привитые сополимеры:



Гомоцепные полимеры – это полимеры, главные цепи которых построены из одинаковых атомов, например, из атомов углерода, серы, фосфора и т.д. Если главная цепь построена только из атомов углерода, то такие полимеры называются карбоцепными:



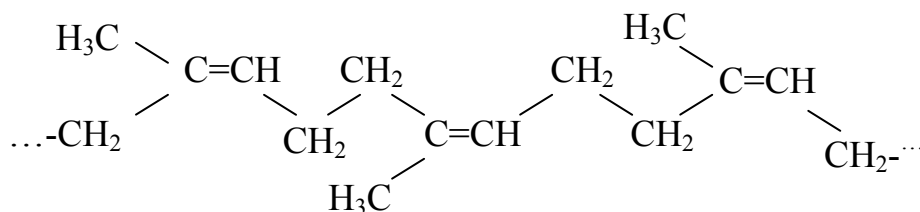
Если главная цепь полимеров построена из различных атомов, то такие полимеры называются гетероцепными, например:



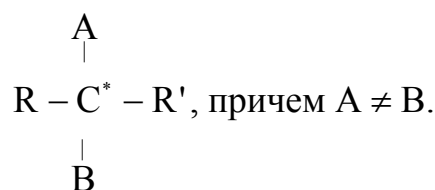
Полимеры, у которых все звенья и все заместители макромолекул расположены в пространстве в определенном порядке, называются стереорегулярными. Нарушение порядка ведет к нерегулярности строения цепи полимера. Нерегулярность цепи может обуславливаться разными причинами. Одной из причин является различный способ последовательного присоединения друг к другу одних и тех же мономерных звеньев. При полимеризации мономеры большей частью соединяются по типу «голова к хвосту», однако отдельные мономеры в некоторых участках цепи могут соединяться по схеме «голова к голове», что нарушает регулярность цепи. Такая нерегулярность характерна для поливинилхлорида (см. схему I и II выше).

Нерегулярность цепи обуславливается также разной степенью разветвленности, так как места присоединения боковой цепи, число ответвлений и их длина могут быть различными. Разветвленные полимеры построены очень нерегулярно. Нерегулярность полимерной цепи может быть следствием беспорядочного чередования мономеров различного химического строения. Эта нерегулярность наблюдается у полимерных цепей сополимеров, так как при совместной полимеризации остатки мономеров могут соединяться хаотически. При неодинаковом пространственном расположении звеньев или заместителей возникает конфигурационная изомерия полимеров, к которой относятся цис- транс- и L-, D-изомерия. Цис-, транс-изомерия характерна для полимеров, содержащих в главной цепи двойные связи. В цис-изомерах цепи атомов углерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и

ту же сторону, в транс – изомерах – по разные, например, цис-изомер натурального каучука:



L- D-изомерия обусловлена наличием асимметрического атома углерода в цепи полимера:



Асимметричный атом углерода – это такой атом, который связан с четырьмя различными группами атомов.

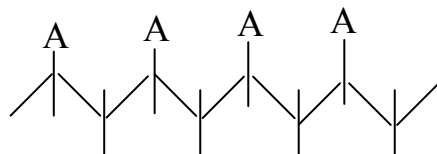
Молекулы полимеров, заключающие в себе асимметричный атом углерода, не имеют плоскости симметрии, поэтому части молекул не являются зеркальным отображением одна другой. Асимметрия определяется неодинаковой длиной и возможными различиями в пространственной конфигурации обеих частей молекулярных цепей, связанных с каждым атомом углерода ($\text{R} \neq \text{R}'$), при наличии двух разных заместителей А и В. В связи с чем одни молекулы вращают плоскость поляризации поляризованного луча влево (L-изомеры), другие вправо (D-изомеры).

Полимеры, у которых все соседние асимметрические атомы углерода на протяжении хотя бы одной макромолекулярной цепи, обладают одинаковой пространственной конфигурацией, называются изотактическими. Полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев с противоположной пространственной конфигурацией каждого следующего асимметричного атома углерода в цепи, называются синдиотактическими полимерами. Изотактическое строение, характеризуется периодическим повторе-

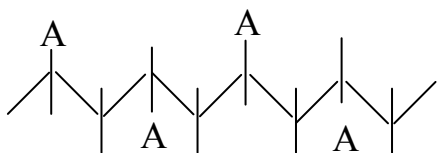
нием в главной цепи соседних или отдельных друг от друга групп $\begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ - \text{C} - \\ | \\ \text{B} \end{array}$,

при этом $\text{A} \neq \text{B}$.

Заместители А и В располагаются в пространстве так, что при перемещении вдоль цепи они накладываются один на другой при совмещении атомов углерода скелета двух соседних звеньев цепи:



Для синдиотактических полимеров такое совмещение заместителей невозможно; совмещение возможно только для звеньев между которыми в цепи находится одно звено противоположной пространственной конфигурации:



A

Полимеры, у которых группы $-C-$ расположены в пространстве

B

нерегулярно, называются атактическими. На рис. 1.1 представлены схемы изотактических, синдиотактических и атактических полиолефинов.

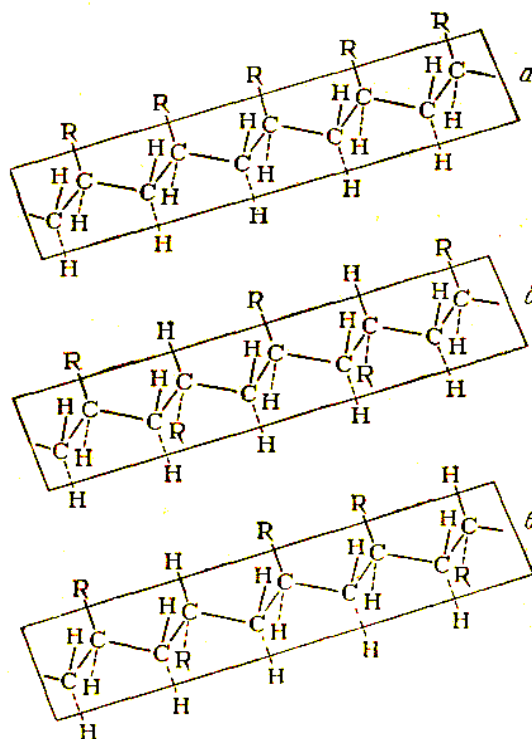


Рис.1.1. Схемы изотактических, синдиотактических и атактических полиолефинов

1.2. Конформация и размеры макромолекул

Конформация макромолекулы – это пространственное расположение атомов и групп атомов, которое задается набором и последовательностью конфигурационных изомеров и их относительным взаимным расположением в цепи, обусловленным тепловым движением или внешними воздействиями на макромолекулу. Под действием теплового движения, механического или другого воздействия макромолекулы вследствие вращения, поворота или колебания атомов или групп атомов вокруг одинарных связей составляющих полимерную цепь, способны принимать разнообразные конформации. Вращение при этом не изменяет конформацию атомов, так как не сопровождается разрывом химических связей. В 30-е годы XX века Кун показал, что может существовать большое число конформаций макромолекул с равной энергией. Гибкость цепей макромолекул определяется их способностью изменять конформацию.

Полимерную цепь можно охарактеризовать длиной l и диаметром d цилиндра, описанного вокруг макромолекулы с учетом всех боковых цепей и групп. В работе рассматривается полиизобутилен, для которого полимеризационное число $n=10^4$. Для него диаметр звена $d_{зв}=0,5$ нм, длина звена $l_{зв}=0,154$ нм. Если макромолекулу вытянуть в длинную цепь, то ее теоретическая длина l станет равной $0,154 \times 10^4$ и отношение $l/d=3100$. Однако реальное значение $l/d=100$. Это значит, что рассматривать макромолекулу в виде вытянутой цепи или зигзага нельзя, так как при этом не учитывается взаимодействие атомов и их групп и тепловые движения, конформационные перестройки. Как показывают исследования, наибольшему числу конформаций, то есть максимальной вероятности состояния, соответствует частично свернутая конформация – рыхлый клубок, вытянутый эллипсоид. Это показано расчетами Куном и Марком.

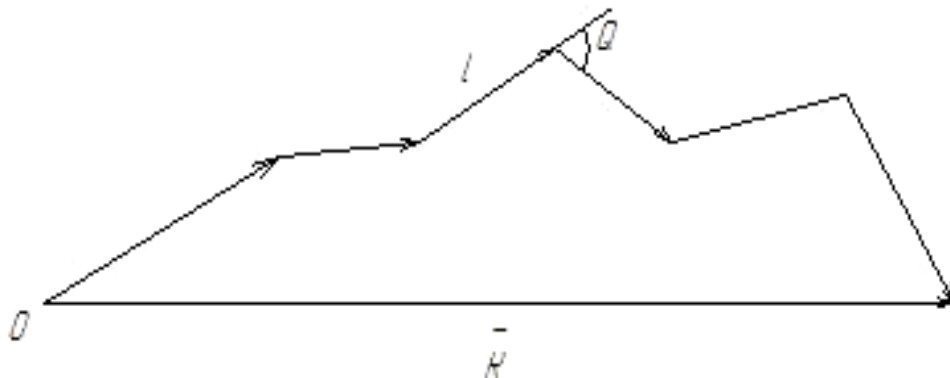
Если принять, что в молекуле валентные углы не фиксированы, то звенья могут вращаться друг относительно друга совершенно свободно. Такую модельную цепь называют «свободно-сочлененной».

Число возможных конформаций свободно-сочлененной цепи равно: $N=1/P_x^n$, где P_x – вероятность определенной ориентации, n – число отрезков цепи, то есть с увеличением числа звеньев в цепи число возможных конформаций возрастает экспоненциально. Так как в реальных молекулах углы между звеньями строго фиксированы, то поворот каждого звена определяет положение соседнего звена. В действительности звенья реальной свободно-сочлененной цепи не вращаются, а совершают вращательные колебания. Чем меньше угол поворота, тем меньше число возможных конформаций. Вращение определяется и взаимодействием между звеньями и соседними макромолекулами, а также взаимодействием между макромолекулами и растворителем, то есть вращение является

заторможенным. Характеристикой длины макромолекулы является расстояние между ее концами r . Средний радиус вращения R есть среднее расстояние от центра тяжести молекулы до любого ее звена:

$$\left(\bar{R}^2\right)^{\frac{1}{2}} = 1/6\left(\bar{r}^2\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

Размер гипотетической предельно вытянутой цепи L .



$$L = Nl \sin \frac{180 - Q}{2}; \left(\bar{r}^2\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{Nl}. \quad (2)$$

Отношение контурной длины цепи к ее среднеквадратичному размеру \bar{r}^2 определяет степень свернутости макромолекулы. Она зависит также от степени полимеризации. Чем больше N , тем сильнее скручена макромолекула. Если она предельно скручена, то $r=0$.

$$\frac{L}{\left(\bar{r}^2\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{Nl}{\sqrt{Nl}} = \sqrt{N}. \quad (3)$$

Полимерная цепь, находящаяся в тепловом равновесии с окружающей средой, имеет скрученную конформацию.

Чтобы приблизить модель свободно-сочлененной цепи к реальным макромолекулам, фиксируют валентный угол между соседними связями, который в карбоцепных полимерах равен $109^{\circ}28'$. В выражение для $\left(\bar{r}^2\right)^{\frac{1}{2}}$

вводится множитель $\left(\frac{1 + \cos Q}{1 - \cos Q}\right)^{\frac{1}{2}}$, где Q – угол, дополнительный к валентному углу, то есть равный $70^{\circ}32'$. Так как $\cos(70^{\circ}32')=0,33$ то

$$\left(\bar{r}^2\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1 + \cos Q}{1 - \cos Q}} \cdot \sqrt{Nl} = \sqrt{2Nl}, \quad (4)$$

то есть средние размеры макромолекулярной цепи с фиксированными валентными углами по сравнению со свободно-сочлененной цепью увеличиваются в 1,4 раза.

При сближении валентно не связанных атомов возникает Ван-дер-ваальсовое отталкивание и внутреннее вращение макромолекул становится заторможенным. Это приводит к выражению:

$$\left(\overline{r^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{Nl} \cdot \sqrt{\frac{1 + \cos Q}{1 - \cos Q}} \cdot \sqrt{\frac{1 + \cos Q}{1 - \cos Q}} \quad (5)$$

Например, для полиэтилена $\overline{\cos \varphi} = 0,4$ и средний угол цис- и транс-изомеров равен 66° .

В реальных макроскопических цепях разность энергий между двумя конформациями зависит от изомерного состава соседних звеньев. Это значит, что энергия поворота вокруг каждой связи зависит от угла поворота вокруг соседних связей.

На свободу вращения вокруг связи 1–2 (угол φ_1) оказывает влияние расстояние между заместителями X_1 которое зависит от угла поворота φ_2 вокруг связи 2–3.

Внутреннее вращение макромолекулы может происходить только при определенном энергетическом состоянии каждой макромолекулы, зависящем от температуры и величины межмолекулярного взаимодействия. Чтобы макромолекула могла перейти из некоторого состояния 1 в другое состояние 2, она должна обладать энергией $E \geq U_0$, где U_0 – потенциальный барьер вращения, который характеризует кинетическую гибкость полимерной цепи. Гибкость полимерной цепи отражает скорость перехода макромолекулы из одной конформации в другую и зависит от температуры, влияния механических и др. сил.

Чем больше U_0 , тем медленнее происходит вращение.

Термодинамическая гибкость $\Delta U = U_2 - U_1$ характеризует способность цепи изменять свою конформацию под действием внутреннего теплового движения звеньев и сегментов и зависит от химического строения цепи. Для полимеров $\Delta E = 2-6$ кДж/моль; $U_0 = 10-40$ кДж/моль, то есть полимеры по своей гибкости могут различаться в 3-4 раза.

Реальную цепь можно рассматривать как свободно-сочлененную, если условно в ней выделить участки, конформации которых не будут зависеть друг от друга – статистические сегменты, термодинамические сегменты или сегменты Куна:

$$\left(\overline{r^2}\right)^{\frac{1}{2}} = ZA^2; ZA = L = Nl \quad (6)$$

где z – число сегментов; A – среднеквадратичная длина одного сегмента.

Поделив первое выражение на второе, получим:

$$A = \frac{\bar{r}^2}{Nl}. \quad (7)$$

Длина сегмента A характеризует термодинамическую гибкость. Если A меньше 10 нм – макромолекулы гибкие; 10-35 нм – полужесткие; более 35 нм – жесткие.

На гибкость макромолекул влияют химическая природа атомов основной цепи, наличие в ней двойных связей и циклические структуры, полярность и расположение заместителей в макромолекулярной цепи.

Величины статистических сегментов и число мономерных звеньев в них некоторых полимеров представлено в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Полимер	Величина сегмента A , нм	Число мономерных звеньев в сегменте
Полиметилсилоксан	14,0	4,9
Полипропилен	21,7	8,6
Полистирол	20,0	7,9
Поливинилхлорид	29,6	11,7
Поливинил-(β)-нафталин	38,7	17,4
Тринитроцеллюлоза	200	30

Если экспериментально определить $(\bar{r}^2)^{1/2}$ по данным светорассеяния и вискозиметрии растворов полимеров и вычислить Nl , то можно легко определить величину A для любого линейного полимера.

Таким образом, конформация макромолекул – это конкретные формы и размеры, которые они принимают в пространстве.

Некоторые виды конформаций: статистический клубок (линейные полимеры); плотная глобула (полимеры с сильным внутримолекулярным взаимодействием); спираль (белки, нуклеиновые кислоты); стержень (струна) (жесткоцепные полимеры); складчатая (кристаллические полимеры); форма коленчатого вала (некоторые полиизоцианаты). Макромолекулы, способные образовывать клубки, являются гибкими, а образующие линейные конформации – жесткими.

Вследствие даже слабого внутримолекулярного взаимодействия между звеньями гибкой макромолекулы конформация ее далека от линейной; цепь формирует клубок и траектория цепи аналогична траектории броуновской частицы. По Хохлову размер клубка $R \sim N^{1/2} \cdot l$, но $N=10^4$, $l \sim 1$ нм, отсюда размер клубка $R \sim 100$ нм. Следовательно, клубок гибкой макромолекулы представляет собой наночастицу.

Полимерные системы бедны энтропией, поэтому даже слабые энергетические взаимодействия приводят к самоорганизации и клубки переходят в глобулы. Размер глобулы: $4/3\pi R^3 \sim Nl^3$, и

$$R \sim \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}, \text{ а } l \approx 10 \text{ нм.} \quad (8)$$

На рис. 1.2.1 представлен переход клубка в глобулу.

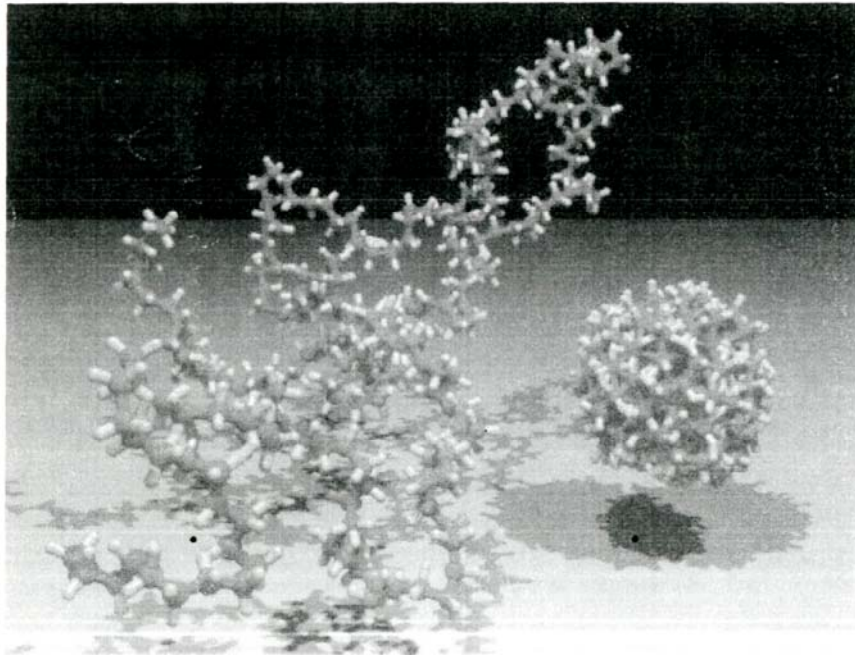


Рис.1.2.1. Переход клубок-глобула

Переход клубка в глобулу называется коллапсом полимерной цепи.

Рассмотрим идеальную цепь с фиксированным валентным углом между звеньями γ , для которой $R \sim \sqrt{\langle R^2 \rangle} = Nl \sqrt{\frac{1 + \cos Q}{1 - \cos Q}}$. Для этой цепи также характерен запутанный клубок и типичный размер клубка также пропорционален квадратному корню из длины цепи. Это свойство универсально для идеальных цепей и не зависит от конкретной модели. При $\gamma < 90^\circ$ – она меньше.

Формула для корреляций направлений звеньев в модели с фиксированным валентным углом записывается в следующей форме:

$$[\vec{U}(0)\vec{U}(S)] = \exp\left(-\frac{S}{\bar{l}}\right). \quad (9)$$

Эта формула имеет универсальный смысл, верный для любой модели гибкости полимера: ориентационные корреляции экспоненциально спадают вдоль по цепи.

Характерная длина \tilde{l} , на которой корреляции исчезают, называется персистентной длиной цепи.

При $S \ll \tilde{l}$ цепь остается прямолинейной, а при $S \gg \tilde{l}$ память о направлении цепи теряется.

Таким образом, гибкость полимерной цепи характеризуется двумя количественными параметрами – длиной куновского сегмента A и персистентной длиной \tilde{l} , пропорциональной A .

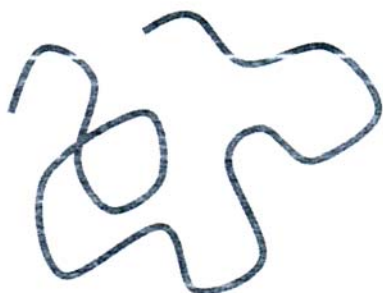


Рис.1.2.2. Модель макромолекулы в виде нити

Длина куновского сегмента превышает микроскопические размеры мономерного звена – его толщину d и длину вдоль цепи l_0 .

С макроскопической точки зрения, полимер можно представить в виде нити, характеризуемой двумя размерами: толщиной d и длиной куновского сегмента A , как представлено на рис. 1.2.2.

Различают гибкие и жесткие полимерные цепи. Для гибких цепей $A \sim d(l_0)$, а для жестких цепей $A \gg d(l_0)$.

Гибкоцепными являются полимеры с углеродным остовом:

Полимер	A/l_0	Полимер	A/l_0
Полиэтиленоксид	2,5	Поливинилхлорид	4
Полиэтилен	3,5	Полистирол	5
Полиметилметакрилат	4,0	Полиакриламид	6,5
Жесткими или жесткоцепными полимерами являются ДНК, спиральные белки, ароматические полиамиды			
Полимер	A/l_0	Полимер	A/l_0
Диацетат целлюлозы	26	ДН (двойная спираль)	300
Поли (парабензамид)	200	Поли (бензил- <i>L</i> -глутамат)	500

Так как характерный размер идеального клубка R составляет $\sim (Ll)^{1/2}$, то объем клубка $V \sim (Ll)^{3/2}$, а объемная доля полимера в клубке будет равна:

$$\phi \sim \frac{Ld^2}{(Ld)^{3/2}} = \left(\frac{d}{L}\right)^{1/2} \left(\frac{d}{L}\right)^{3/2} \ll 1. \quad (10)$$

При больших значениях L , ϕ очень мала.

На гибкость макромолекул оказывают влияние следующие факторы: химическая природа атомов основной цепи, наличие в цепи кратных связей и циклов, полярность полимера и расположение заместителей в углеводородной цепи.

Экспериментально, из данных светорассеяния и вискозиметрии растворов полимеров можно определить величину $(r^2)^{1/2}$, а затем вычисляя Nl , определить и величину сегмента Куна A .

Гибкость полимерных цепей в конденсированной фазе измеряют и по скорости течения расплавов полимеров или измеряют механические деформации в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Критерием гибкости в этих измерениях являются отрезки полимерной цепи, ответственные за течение или механические свойства, кинетические и механические сегменты соответственно.

О конформации полимерных цепей судят в условиях отсутствия возмущающих факторов – в θ – растворителе и при θ – температуре, когда взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует.

1.3. Полидисперсность и молекулярная масса полимеров

Главной особенностью строения полимеров является наличие цепных молекул, состоящих из последовательно связанных между собой звеньев, в которых связано большое число атомов. Для полимеров характерны два типа связей – ковалентные химические и межмолекулярные, различающие по энергии и длине. Длина связей между атомами в цепи составляет 0,1–0,15 нм. Между цепями действуют слабые межмолекулярные силы на расстоянии порядка 0,3–0,4 нм. В пространственных полимерах могут быть не только регулярными или нерегулярными, но и химически однородными и химически неоднородными, моно- и полидисперсными.

Неоднородность полимера по химическому составу заключается в том, что в одной и той же цепи содержатся звенья различного состава. Например, у образцов вторичных ацетатов целлюлозы одни звенья могут быть проэтерифицированы полностью, а в других звеньях имеются свободные гидроксильные группы. Химический состав таких полимеров характеризует средним процентным содержанием имеющихся в них функциональных групп.

Число звеньев в цепи называется степенью полимеризации и обозначается буквой n . Произведение степени полимеризации n на молекулярную массу звена $M_{зв}$ равно молекулярной массе полимера $M_{пол}$.

$$M_{пол} = nM_{зв} \quad (11)$$

Величина степени полимеризации изменяется в широких пределах: от n , равного нескольким единицам, до n , равного 5000–10000 и больше. Не

существует таких полимеров, у которых все молекулы имели бы одинаковые размеры или одинаковую степень полимеризации. Полимеры с высокой степенью полимеризации называются высокополимерами, полимеры с низкой степенью полимеризации – олигомерами. Высокополимеры имеют большие значения молекулярных масс, порядка 10000–1000000, поэтому высокополимерные вещества одновременно являются и высокомолекулярными. Полимеры состоят как из больших молекул, так и небольших с молекулярной массой порядка 1000 и молекул промежуточных размеров. Процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров по активному центру по своей природе является стохастическим. Следовательно, конечный продукт будет являться статистической смесью макромолекул разной длины и может быть охарактеризован только статистически-заданием параметров распределения этой смеси, которые могут зависеть от условий синтеза. Эти две особенности полимеров обуславливают появление у них специфических физико-химических и физико-технических свойств, оказывающих влияние как на их потребительские качества, так и на методы их синтеза в реальных производственных условиях.

Макромолекулы разных размеров образуются вследствие неодинаковости технологических условий процессов полимеризации или поликонденсации, поэтому образуется полимергоммологический ряд, то есть ряд полимерных соединений одинакового химического строения, отличающихся только по молекулярным массам. Следовательно, любой полимер в той или иной мере неоднороден по величине молекулярной массы, то есть полимолекулярен. Поэтому в химии полимеров пользуются понятием среднечисловой молекулярной массы \overline{M}_n и средневесовой молекулярной массы \overline{M}_G .

Поскольку макромолекулы полимеров имеют разный размер, то было введено понятие о полидисперсности высокомолекулярного вещества. Такие физико-механические свойства полимеров, как прочность, эластичность, а также способность к растворению и набуханию зависят от их полидисперсности, молекулярной массы и от молекулярно – массового распределения. Полидисперсность полимеров характеризуют кривыми распределения для одного и того же полимера или по числу частиц или по массе макромолекул.

Как видно из рис. 1.3 имеется разница в форме кривых. Это объясняется тем, что малые макромолекулы, обычно присутствующие в продукте реакции в большом количестве, составляют сравнительно небольшую весовую фракцию. Для получения более однородных по степени полимеризации или по молекулярной массе высокомолекулярных продуктов обычно проводят их фракционирование методами растворения и осаждения.

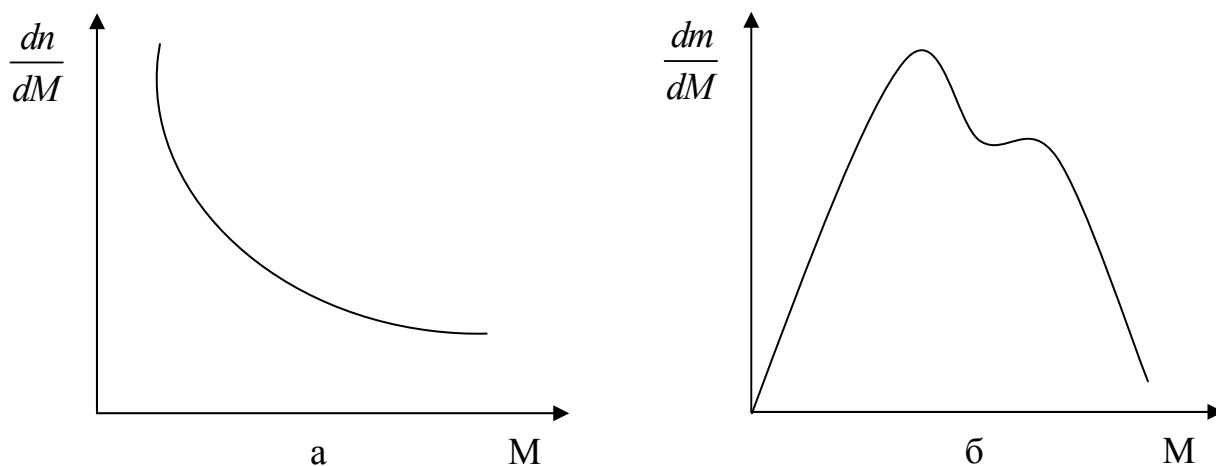


Рис. 1.3. Полидисперсность полимеров по числу частиц (а) и по массе макромолекул (б)

Среднее числовое значение молекулярной массы определяется по уравнению:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (12)$$

где n_i – число молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

Среднее весовое значение молекулярной массы находят по уравнению:

$$\overline{M}_G = \frac{\sum G_i \cdot M_i}{\sum G_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (13)$$

где G_i – масса фракции с молекулярной массой M_i .

Из уравнения (3) видно, что средневесовая молекулярная масса больше среднечисловой молекулярной массы. Это объясняется тем, что величина \overline{M}_G очень чувствительна к присутствию молекул более высокой молекулярной массы, а величина \overline{M}_n – от молекул более низкого молекулярного веса. Отношение $\frac{\overline{M}_G}{\overline{M}_n}$ является мерой полимолекулярности.

Величины средней степени полимеризации и показателя полидисперсности играют важную роль. Установлено, что зависимость таких важных для полимеров характеристик, как механическая прочность и термическая стабильность от средней степени полимеризации имеет вид кривой с насыщением, причем критические в этом отношении величины, зависят от типа мономера. Для полиамидов хорошие механические свойства наблюдаются уже при средней степени полимеризации порядка нескольких десятков – сотен (для поликапроликтама ПА-6 и для полигексаметилендиамида ПА-6,6 средняя молекулярная масса составляет 8-25 тыс. а.е.м.); для продуктов полимеризации замещенных олефинов требуются средние степени полимеризации, имеющие порядок тысяч-десятков тысяч: полиэтилен – 80...400; полипропилен – 35...150; полистирол – 50...200;

ПВХ – 100-2500 тыс. а.е.м.). С увеличением степени полимеризации возрастает термическая стабильность. Улучшаются механические и термические характеристики и с уменьшением полидисперсности полимера, поскольку наиболее термически нестабильны фракции низкой степени полимеризации. Однако при этом существенно ухудшается способность полимера к переработке в изделия различными методами: экструзией, выдуванием, литьем и т.п. Поэтому выработаны определенные требования к средней степени полимеризации и полидисперсности полимеров различного назначения.

Например, полиэтилен для получения пленочных материалов должен иметь показатель полидисперсности порядка 4-6, для эластамеров синтетических каучуков лучшее его значение около 2.

Сильно влияет на механические и эксплуатационные свойства полимеров степень разветвленности макромолекул. Разветвленность макромолекул полимеров, получаемых методами полимеризации, обуславливается протеканием побочных реакций передачи цепи на полимер. Это сопровождается и ростом средней молекулярной массы и значительным расширением ММР полимера за счет вовлечения в реакцию неактивных макромолекул. Это нежелательное явление, так как ограничивает допустимую степень превращения мономера.

Для полимеров, получаемых методами поликонденсации и полиприсоединения, регулирование степени разветвленности позволяет получать существенно различающиеся по свойствам продукты.

Примером являются полиуретаны. Если их получают из разветвленных полиэфиров и диизоцианатов, то образуются редко сшитые полиуретаны в виде пенопластов, известных как поролоны.

Если образуются густо сшитые полиуретаны – это конструкционный материал с большой механической прочностью.

Основными методами определения средних молекулярных масс полимеров являются осмометрический, вискозиметрический методы, методы светорассеяния и диффузии и др. При определении молекулярной массы нефракционированного образца полимолекулярного полимера разными методами получают разные числовые значения средней молекулярной массы. Осмометрический метод дает среднечисловое значение молекулярной массы, что связано с зависимостью осмотического давления от концентрации, то есть от числа молекул. Метод светорассеяния дает средневесовое значение молекулярной массы. Методом вискозиметрии определяют средневязкостную молекулярную массу \overline{M}_U , которая отклоняется от \overline{M}_G не более чем на 20%. Молекулярные массы образцов полимеров с широким молекулярно-весовым распределением могут различаться более чем в два раза.

Если разделить полимер на фракции и определить молекулярную массу каждой фракции и ее массу, можно построить интегральную кривую распределения по молекулярным массам, то есть интегральную кривую молекулярно-массового распределения строят в координатах:

$$W=f(M \cdot 10^{-3}).$$

На дифференциальной кривой распределение молекулярных масс в полимере представляется в более наглядной форме. Дифференциальную кривую распределения строят следующим образом: на интегральную кривую наносят точки через равные небольшие интервалы молекулярных масс, например, через каждые 25000. Измеряют разность ординат между каждыми двумя соседними точками; каждое значение разности ΔW делят на величину интервала, то есть на $25000 \left(\frac{\Delta W}{\Delta M \cdot 10^6} \right)$. Результаты записываются в таблицу и строят дифференциальную кривую в координатах: $\left(\frac{\Delta W}{\Delta M \cdot 10^6} \right) = f(M \cdot 10^{-3})$. Полученные значения $\frac{\Delta W}{\Delta M}$ наносят на график в зависимости от средней молекулярной массы в каждом интервале. В большинстве случаев дифференциальная кривая имеет только один максимум и характеризуется его положением и шириной. Чем шире кривая, тем шире молекулярно – массовое распределение.

1.4. Методы определения молекулярной массы высокомолекулярных веществ

От молекулярной массы высокомолекулярных соединений зависят такие их механические свойства, как прочность и эластичность, способность к набуханию и растворению. Поэтому очень важно уметь определять их молекулярную массу. Поскольку все высокомолекулярные вещества состоят из смеси молекул различного размера, но построенных по одному и тому же принципу из одних и тех же мономерных остатков, то есть представляют собой смесь полимергомологов, то приходится говорить лишь о его средней молекулярной массе.

Существенно, что это среднее значение зависит от того, какой экспериментальный метод применен для его определения. Обычно молекулярную массу полимеров выражают через так называемые числовые и весовые средние значения \overline{M}_n и \overline{M}_G . Среднее числовое значение молекулярной массы определяется по уравнению:

$$\overline{M}_n = \sum n_i \cdot M_i / \sum n_i, \quad (14)$$

где n_i – число молекул, имеющих молекулярную массу M_i .

Среднее весовое значение молекулярной массы находят по уравнению:

$$\overline{M_G} = \sum G_i \cdot M_i / \sum G_i = \sum n_i \cdot M_i^2 / \sum n_i \cdot M_i, \quad (15)$$

где G_i – масса фракции с молекулярной массой M_i .

1.4.1. Метод вискозиметрии

Впервые на связь вязкости разбавленных растворов полимеров с их молекулярной массой обратил внимание Штаудингер, установивший эмпирическую зависимость:

$$\eta_{уд} = KMC, \quad (16)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, зависящая от концентрации; K – константа; M – молекулярная масса растворенного полимера; C – концентрация полимера в растворе.

Для вычисления молекулярной массы по предыдущему уравнению необходимо определить удельную вязкость раствора заданной концентрации C и константу K . В своей работе Штаудингер применял растворы концентрации $\sim 0,25$ г/см³. Константа K вычислялась по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда, определенного криоскопическим методом:

$$K = \frac{\eta_{уд}}{M_{кр} \cdot C}. \quad (17)$$

Очевидно, правильность такого определения константы K основана на предположении о независимости ее от молекулярной массы в пределах полимергомологического ряда. Однако, уравнение для K является неточным. Во-первых, константа K не является постоянной величиной, а зависит от молекулярной массы полимера. Так, для полистирола с молекулярной массой 438 $K = 7 \cdot 10^{-4}$, а для полистирола с молекулярной массой 19300 $K = 1,25 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, константу K , определенную для растворов низкомолекулярных полимергомологов, нельзя подставлять в предыдущее уравнение для расчета молекулярной массы высокополимеров.

Во-вторых, уравнение Штаудингера неправильно отражает концентрационную зависимость удельной вязкости. Согласно этому уравнению $\eta_{уд}/C = KM$, то есть приведенная вязкость не зависит от концентрации. Однако, опытные данные показывают, что зависимость $\eta_{уд}/C = f(c)$ графически изображается прямой линией с определенным углом наклона.

По-видимому, правильно связать с молекулярной массой полимера не удельную вязкость, а величину вязкости, не зависящую от концентрации

раствора, то есть характеристическую вязкость. Поэтому широкое распространение получило другое уравнение:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (18)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора; M – молекулярная масса растворенного полимера; K и α – константы, характеризующие систему полимер-растворитель.

Характеристическую вязкость определяют по величине относительной вязкости разбавленных растворов полимеров. Затем рассчитывают удельные и приведенные вязкости и строят график зависимости $\eta_{уд}/C = f(c)$. Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации находят значение $[\eta]$. Определение K и α проводится следующим образом. Сначала получают несколько фракций одного и того же полимера, и осмометрическим методом или методом светорассеяния определяют их молекулярные массы (M', M'', M'''). Затем для этих же фракций находят описанным выше способом, значения характеристической вязкости $[\eta]'$, $[\eta]''$, $[\eta]'''$. Логарифмируя предыдущее уравнение получим:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M.$$

Следовательно, зависимость $\lg[\eta] = f(\lg \bar{M}_n)$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен α . Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный $\lg K$ (рис.1.4.1).

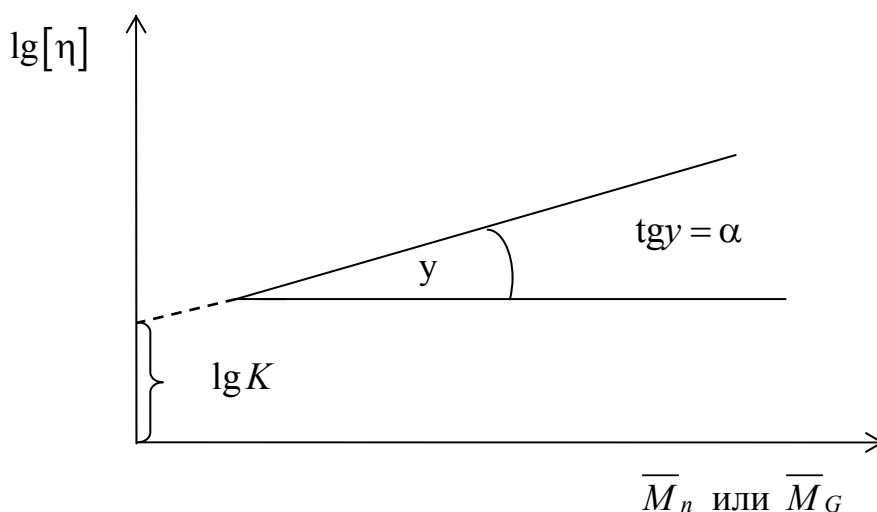


Рис.1.4.1. Зависимость логарифма характеристической вязкости от среднечисловой \bar{M}_n или средневесовой \bar{M}_G молекулярных масс

Таким образом, величины K и α можно определить графическим путем. Значения K и α в настоящее время определены для многих систем полимер-растворитель. Константа α колеблется обычно в интервале $0,5 < \alpha < 0,8$. Более высокие значения α иногда получаются для жестких или коротких молекул. Константа α связана с силой растворителя и параметром набухания «а». Она зависит от термодинамических взаимодействий между полимерными сегментами и молекулами растворителя. Для определения значений K и α необходимо использовать абсолютные определения молекулярной массы (\overline{M}_n или \overline{M}_G), например, осмометрию, светорассеяние или седиментационное равновесие. При этом соблюдаются следующие общие правила:

а) если полимерный образец, использовавшийся для определения констант K и α , имеет широкое межмолекулярновесовое распределение, то найденные значения K и α могут весьма неточными;

б) если полимерный образец имеет одинаковое отношение $\overline{M}_G/\overline{M}_n$, то правильной является лишь константа α , тогда как константа K будет ошибочной;

в) при построении зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg\overline{M}_n$ значение константы K получается завышенным;

г) при построении зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg\overline{M}_G$ значение константы K будет занижено.

Монодисперсные полимерные образцы, как правило, редко доступны, поэтому для определения K и α обычно используются тщательно выбранные фракции данного полимера.

Необходимо помнить, что для определения вязкости следует применять тот же растворитель, для которого найдены значения K и α . Метод определения молекулярной массы путем измерения вязкости очень удобен благодаря несложности применяемого оборудования.

Для измерения вязкости используются вискозиметры Убеллоде и Оствальда. Однако получаемые абсолютные значения молекулярной массы полимера не всегда достаточно точны. Это объясняется тем, что вязкость разбавленного раствора определяется размером молекул, а размер молекул и молекулярная масса – не одно и то же. При одной и той же молекулярной массе молекула может быть линейной и разветвленной, то есть она может иметь неодинаковый размер и форму, что по-разному отражается на значениях характеристической вязкости.

Если константы K и α были определены для полимера менее разветвленного, а затем они используются при исследовании более разветвленного полимера того же химического состава или наоборот, то молекулярные массы, вычисленные по уравнению для $\lg[\eta]$ могут быть

неверными. Поэтому вискозиметрический метод может быть рекомендован для определения не абсолютного значения молекулярной массы, а его изменения в различных процессах (при полимеризации, деструкции и т.д.).

Вискозиметрическим методом определяется средневязкостная молекулярная масса \overline{M}_v :

$$\overline{M}_v = \left[\sum N_i M_i^{\alpha+1} / N_i M_i \right]^{1/\alpha}. \quad (19)$$

Если $\alpha = 1$, то $\overline{M}_v = \overline{M}_G$. Средневязкостная молекулярная масса \overline{M}_v лежит между среднечисловой \overline{M}_n и средневесовой \overline{M}_G молекулярными массами: $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_G$. При этом \overline{M}_v ближе к \overline{M}_G , чем к \overline{M}_n .

1.4.2. Определение молекулярной массы полиметилметакрилата вискозиметрическим методом

Для определения молекулярной массы вискозиметрическим методом используется капиллярный вискозиметр Оствальда (рис.1.4.2).

Вискозиметр Оствальда представляет собой У-образную трубку с двумя шариками внизу и вверху. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку.

Порядок выполнения работы.

Приготавливают исходный 0,2%-й раствор полиметилметакрилата в хлороформе. Разбавлением этого раствора по 30 см³ приготавливают растворы, включая исходный, %: 0,02; 0,05; 0,10; 0,15. Измеряют время их истечения в вискозиметре Оствальда. Предварительно вискозиметр промывают хромовой смесью, затем дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Укрепляют вискозиметр в термостате при 20 °С. В шарик широкого колена вискозиметра Оствальда вводят пипеткой 10-15 см³ жидкости. Ее объем постоянный во всей серии испытания. После термостатирования отмечают время истечения раствора по секундомеру. Относительную вязкость $\eta_{отн}$ рассчитывают по уравнению:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot d}{\tau_0 \cdot d_0}, \quad (20)$$

где τ, τ_0 – время истечения раствора и растворителя хлороформа; d, d_0 – плотность раствора и растворителя.

Надевают длинную каучуковую трубку на конец узкого колена, грушей засасывают жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы при заполнении его мениск поднялся несколько выше метки a . При свободном истечении

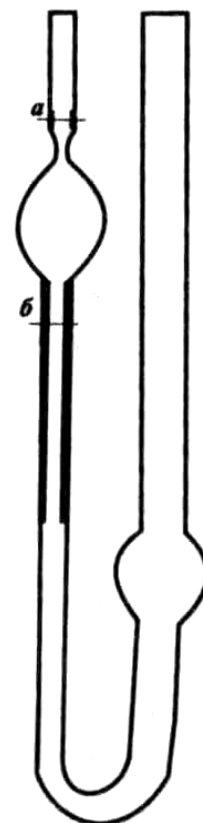


Рис.1.4.2. Капиллярный вискозиметр Оствальда: а, б – метки

отсчитывают время по секундомеру от момента, когда мениск проходит метку a , до момента, когда мениск проходит нижнюю метку b . Для определения молекулярной массы рекомендуется использовать вискозиметры со временем истечения воды 100-120 с при объеме шарика 3 см^3 и длине капилляра 4-5 см. Измерение повторяют 2-3 раза. Измерение начинают с наименее концентрированного раствора. Меняя раствор, каждый раз споласкивают им вискозиметр. Проталкивать растворы полиметилметакрилата через капилляр следует при помощи груши. По полученным экспериментальным данным рассчитывают относительную вязкость, приравнивая d, d_0 , затем удельную и приведенную. Строят график зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(c)$. По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, вычисляют характеристическую вязкость $[\eta]$. Молекулярную массу рассчитывают по уравнению:

$$\lg \bar{M} = \frac{\lg \frac{[\eta]}{K}}{a}. \quad (21)$$

По формуле Марка-Хувинка рассчитывают среднюю степень полимеризации:

$$\bar{P}_n = \bar{M} / M_i,$$

где M_i – молекулярная масса структурного (мономерного) звена.

Константы K и α находят из табл. 1.4.1.

Т а б л и ц а 1.4.1

Полимер	Растворитель	Температура , °C	Молекулярная масса, $\text{м} \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^4$, $\text{м}^3/\text{кг}$	α
Полиэтилен низкой плотности	Тетралин	120	50-1100	2,34	0,78
		130	3-110	5,1	0,725
		130	20-215	4,35	0,76
Полиэтилен высокой плотности	П-ксилол	75	1-76	1,35	0,63
		81	9-215	10,5	0,63
Полипропилен	Декалин	135	100-1000	1,0	0,80
Поливинилхлорид эмульсионный	Циклогексанон	25	19-150	0,204	0,56
Поливинилацетат, по- лученный полимери- зацией в растворе	Ацетон	30		52,8	0,67
		20	68-680	1,74	0,70
		20	185-715	1,58	0,69
		20		7,15	0,62
Полистирол	Хлороформ Толуол	20	68-680	1,58	0,74
		30	2-18	3,7	0,62
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,59-9,80	0,49	0,82
Полиизопрен (нату- ральный каучук)	Толуол	-	0,4-15,0	5,02	0,67
Поливиниловый спирт	Вода	30	0,44-1,10	5,9	0,67

1.4.3. Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом

Молекулярную массу поливинилового спирта определяют вискозиметрическим методом так же, как и молекулярную массу полиметилметакрилата. В качестве растворителя для поливинилового спирта применяют дистиллированную воду. Измерения относительной вязкости растворов производят при 20 °С. Среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n поливинилового спирта вычисляют по формуле

$$\overline{M}_n = \left(\frac{[\eta]}{k} \right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (22)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость;

$$k = 8,87 \cdot 10^{-4}, \quad \alpha = 0,62.$$

Степень полимеризации n вычисляют по формуле

$$n = \frac{\overline{M}_n}{M_1}, \quad (23)$$

где M_1 – молекулярная масса структурного звена поливинилового спирта, равная 44.

1.4.4. Осмометрический метод

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации разбавленных растворов полимеров выражается уравнением:

$$\frac{\pi}{C_2} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C_2 \right). \quad (24)$$

где $\frac{1}{M} = A_1$; π – осмотическое давление; C_2 – концентрация полимера в растворе, моль/см³; A_1 – первый вириальный коэффициент, непосредственно связанный с величиной молекулярной массы полимера; A_2 – второй вириальный коэффициент, характеризует наклон прямых.

Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации может быть представлена также графически (рис.1.4.3).

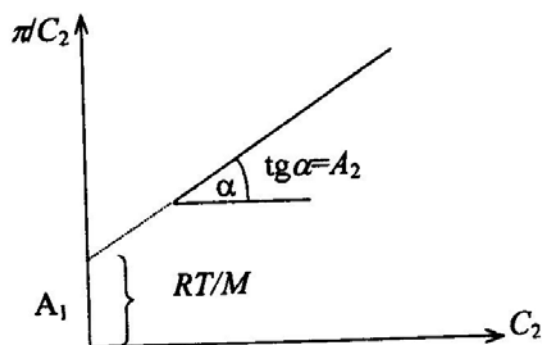


Рис.1.4.3. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации высокополимера

В соответствии с уравнением отрезок ординаты, отсекаемой прямой, равен приведенному осмотическому давлению при бесконечном разбавлении:

$$RTA_1 = \left(\lim_{C_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{C_2} \right). \quad (25)$$

Если предположить, что при бесконечном разбавлении справедливы законы идеальных растворов, то можно записать:

$$\pi = CRT, \quad (26)$$

где $C = n/V$ – концентрация раствора, моль/см³; n – число моль полимера; V – объем раствора, см³.

Так как $n = g_2/M$ (где g_2 – масса полимера, а M – его молекулярная масса), то величина π равна:

$$\pi = \frac{g_2}{VM} RT. \quad (27)$$

Величина g_2/M – концентрация полимера, выраженная в г/см³.

Отсюда

$$\left(\lim_{C_2} \frac{\pi}{C_2} \right) = \frac{RT}{M}. \quad (28)$$

Решая совместно два последних уравнения, получаем:

$$A_1 = \frac{1}{M}. \quad (29)$$

Следовательно, первый вириальный коэффициент зависит от молекулярной массы полимера и может быть рассчитан по величине отрезка ординаты, отсекаемой прямой $\pi/C_2 = f(c_2)$. Таким образом, для определения молекулярной массы полимера следует измерить осмотическое давление растворов при нескольких концентрациях и экстраполировать полученную прямую к нулевой концентрации.

Осмотическим методом можно измерять молекулярные массы от 10^4 до 10^6 . Для определения молекулярной массы этим способом служат приборы осмометры. Принцип действия осмометров заключается в том, что растворитель, отделенный от раствора полупрозрачной мембраной, проникает через нее в раствор, пока уровень последнего в капилляре не перестанет изменяться. Разность уровней в капилляре осмометра и в контрольном капилляре является мерой осмотического давления.

Обычно пользуются двумя методами: статическим и динамическим.

Статический метод состоит в том, что измеряется равновесная разность уровней в осмометре. Динамический метод основан на измерении скорости проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления.

Осмометры, предназначенные для измерения осмотического давления статическим методом, очень просты по устройству и в этом их преимущество перед другими осмометрами. Недостаток этих осмометров – длительность установления равновесия. Статический метод не рекомендуется для определения молекулярной массы полимеров, которые могут структурироваться.

Достоинством динамического метода является быстрота измерений. Надежность осмометрических измерений в значительной мере определяется правильным выбором мембран, проницаемых для растворителей и непроницаемых для растворенного вещества. Во-первых, мембрана не должна сильно набухать в растворителе, во-вторых она должна быть достаточно тонкопористой для того, чтобы свободно пропускать молекулы растворителя. В настоящее время для изготовления мембран применяется целлофан и соответствующим образом обработанные пленки из денитрованного нитрата целлюлозы. Применение целлофана в необработанном виде сопряжено с большими трудностями, связанными с очень малым радиусом пор, и, следовательно, с весьма длительным временем установления равновесия. Обработка целлофана раствором аммиака или другими реагентами очень незначительно увеличивает размер пор. Поэтому целлофан обычно применяется для измерения молекулярной массы очень низкомолекулярных полимеров. Вполне удовлетворительным качеством обладают мембраны из денитрованного нитрата целлюлозы.

При определении молекулярной массы осмометрическим методом полимер должен быть тщательно очищен от примесей. Это достигается его переосаждением. Из очищенного 1 %-го раствора разбавлением получают растворы различной концентрации: 0,5; 0,25; 0,75 %.

Для вычисления молекулярной массы полимера полученные величины осмотического давления растворов делят на соответствующие значения концентрации и найденные таким образом величины приведенного осмотического давления наносят на график зависимости π/C_2 от C_2 (см. рис.1.4.3). Прямую $\pi/C_2 = f(c)$ экстраполируют к нулевой концентрации

до пересечения с осью ординат) и полученное значение $A_1 = \left(\frac{\pi}{C_2} \right)_{c \rightarrow 0}$ представляют для вычисления молекулярной массы в уравнение для M :

$$M = 1/A_1. \quad (30)$$

Чтобы выразить осмотическое давление в атмосферах, величину TC , выраженную в сантиметрах столба раствора, следует умножить на плотность растворителя, разделить на плотность ртути и на 76. Поскольку концентрация раствора выражена в г/100 см³, числитель необходимо умножить на 10, чтобы получить концентрацию раствора, отнесенную к 1 дм³. Тогда:

$$M = \frac{0,082 \cdot T \cdot 13,6 \cdot 76 \cdot 10}{A_1 d_1}, \quad (31)$$

где T – температура опыта; d_1 – относительная плотность растворителя.

Метод трудоемок и не может быть применен для быстрого определения молекулярной массы.

1.4.5. Определение среднечисловой молекулярной массы полимеров осмометрическим методом

Молекулярную массу полимера можно определять, непосредственно измеряя осмотическое давление в интервале концентраций, при которых между отдельными макромолекулами исследуемого вещества отсутствует ассоциация. Особое внимание должно быть уделено подготовке образца для исследования. Низкомолекулярные примеси могут проникать через мембрану и увеличивать давление в сосуде с растворителем. Найденное значение молекулярной массы может быть заниженным. Наибольшую трудность при определении молекулярной массы этим методом представляет выбор и изготовление полупроницаемой мембраны. 1. Выбор и изготовление полупроницаемой мембраны. В большинстве случаев для полупроницаемых мембран используется целлофан, так как это наиболее

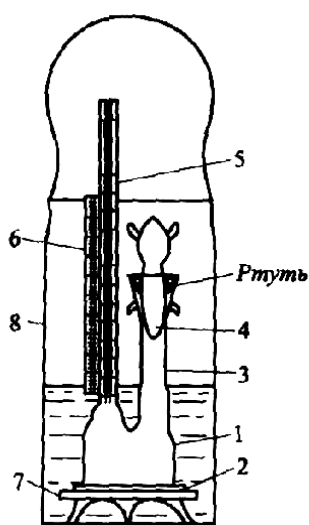


Рис.1.4.4. Осмометр Догадкина

доступный материал. Для изготовления мембраны пленку целлофана обрабатывают 60...65 % раствором $ZnCl_2$ при 20...40 °С в течение 20 минут. Затем пленку промывают водой и разбавленным раствором соляной кислоты до полного исчезновения $ZnCl_2$ и водой – до исчезновения HCl . При такой обработке целлофан набухает. Для удаления воды целлофан промывают спиртом, а спирт вытесняют растворителем, в котором производится определение молекулярной массы. Мембрану следует хранить в том растворителе, в котором предполагается проводить определение молекулярной массы.

Для определения осмотического давления используется стеклянный осмометр Догадкина (рис.1.4.4). Осмометр состоит из стеклянной

ячейки 1 емкостью около 15 см^3 , дном которой служит полупроницаемая мембрана.

Мембрану приклеивают к шлифовальному бортику 2 ячейки и шлифовальному кольцу 7 с ножками. Раствор наливают в ячейку через отводную трубку 3, закрывающуюся пришлифовальной трубкой 4. Полная герметичность создается ртутным затвором. Верхняя часть ячейки заканчивается градуированным капилляром 5 диаметром $0,7 \text{ мм}$ и длиной $120 \dots 150 \text{ мм}$. Другой капилляр 6 такого же диаметра прикреплен к первому таким образом, чтобы конец его был погружен в растворитель (для внесения поправки на капиллярность). Ячейку помещают в сосуд 8 с растворителем. Сосуд закрывают пришлифовальным колпачком. Вследствие разности через поры мембраны из стакана в ячейку. Чем выше концентрация раствора в ячейке, тем большее количество растворителя будет в нее проникать. Макромолекулы исследуемого вещества, большие по размерам, чем молекулы растворителя, не могут проникать через поры мембраны из ячейки в стакан. Внутри ячейки объем жидкости будет возрастать до тех пор, пока не уравнивается давление паров растворителя над жидкостью в стакане и в ячейке. Избыточная жидкость в ячейке поднимается по капилляру 5. Высота этого подъема показывает величину осмотического давления растворенного вещества. Для разбавленных истинных растворов приведенное осмотическое давление π/C_2 является величиной постоянной. Если молекулярная масса данной фракции полимера очень велика, и в исследуемом интервале концентраций не наблюдается постоянства приведенного осмотического давления, то по экспериментальным данным строят график зависимости $\pi/C_2 = f(c)$ и экстраполяцией определяют величину π/C_2 при $C_2 \rightarrow 0$. Определив величину приведенного осмотического давления π/C_2 , находят молекулярную массу из соотношения:

$$M = RT \frac{1}{\pi/C_2} \text{ г/моль.} \quad (32)$$

Если осмотическое давление выражают в атмосферах, а концентрацию раствора относят к 1 дм^3 , то молекулярную массу рассчитывают по предыдущей формуле.

2. Порядок выполнения работы

В коническую колбочку вместимостью 100 см^3 отвешивают около $0,05 \text{ г}$ исследуемой фракции полимера и приливают 50 см^3 растворителя. После полного растворения навески колбочку устанавливают на 15 минут в термостат при 20°C . Затем открывают отводную трубку осмометра и вливают в него такое количество раствора, чтобы уровень жидкости касался нижнего края шлифовальной поверхности отводной трубки: трубку закрывают втулкой, вытесняя ею избыток раствора из ячейки, и

затвор заливают ртутью. Осмометр сразу же помещают в стакан с растворителем, в котором поддерживается температура 20°C, при этом отмечают начальный уровень в обоих капиллярах. Стакан с ячейкой погружают в термостат при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Первый замер уровня жидкости в капилляре производят через 3-4 часа и повторяют замеры через каждые полчаса. Капилляр сообщается с ячейкой. Когда изменение уровня жидкости в капилляре прекратится, определяют разность между уровнем раствора в основном капилляре, помещенном в ячейке, и уровнем растворителя в боковом капилляре, опущенном в растворитель. Затем вынимают ячейку из раствора, осушают ее, осторожно выливают ртуть из затвора, протирают затвор фильтровальной бумагой, вынимают втулку и выливают раствор. Несколько раз промывают ячейку растворителем, следя за тем, чтобы не повредить мембрану, и повторяют испытание с тем же раствором вновь. При этом же количестве растворителя проводят опыты с навесками массой 0,075 г, 0,100 г и 0,125 г. Полученные экспериментальные данные помещают в табл.1.4.2.

Т а б л и ц а 1.4.2

Результаты исследования фракции № _____ осмометрическим методом
Растворитель _____

Номер определения	Концентрация исследуемого вещества, г/100 г	Высота столба раствора в капилляре, мм	Осмотическое давление, атм.	Приведенное осмотическое давление π/C_2

По полученным экспериментальным данным рассчитывают молекулярную массу для концентраций, при которых сохраняется постоянство значений приведенного осмотического давления π/C_2 и определяют среднее значение молекулярной массы. Если при выбранных концентрациях приведенное осмотическое давление π/C_2 не постоянно, то строят прямую в координатах $\pi/C_2 = f(c)$. Прямую продолжают до пересечения с осью ординат π/C_2 и полученную величину π/C_2 используют для вычисления молекулярной массы (см.рис.1.4.2).

1.5. Полярные и неполярные полимеры

Химическая связь делится на ковалентную и ионную. Ионная связь является предельно полярной связью. Ковалентная связь может быть полярной и предельно неполярной, если она образована одинаковыми атомами (Cl_2 , O_2 , N_2 и т.д.). Если атомы, образующие ковалентную связь,

имеют разные электроотрицательности, то ковалентная связь будет полярной и молекула, которую они образуют также полярна. Вследствие этого молекулы приобретает определенный дипольный момент

$$\mu_0 = q \cdot l, \quad (33)$$

где q – электрический заряд; l – расстояние между зарядами.

В связях C–OH; C–COOH; C–NH₂; C–Cl; C–F электронная плотность распределена неравномерно и смещена в сторону более электроотрицательного атома, поэтому это полярные связи. При введении в молекулу таких полярных связей соединение приобретает дипольный момент. Полимерные углеводороды, не содержащие полярных функциональных групп, неполярны. неполярными полимерами относятся полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полиизопрен, полиизобутилен. К полярным полимерам относятся поливиниловый спирт, целлюлоза, крахмал, содержащие большое число сильно полярных групп CN⁻; полиакриловые и полиметакриловые кислоты содержат полярную группу –COOH. Поливинилхлорид, содержащий связи C–Cl, ацетат и нитрат целлюлозы, содержащие ОСОСН₃ и ONO₂ по полярности занимают промежуточное положение. Еще менее полярны полимерные эфиры полиакрилаты и полиметакрилаты. Однако наличие в молекуле полярных групп не всегда свидетельствуют о полярности молекул в целом. Так, связь C–F полярна, но в молекуле политетрафторэтилена эти связи расположены симметрично, поэтому электрическое поле звена симметрично, и вся макромолекула неполярна, несмотря на большое количество связей C–F. Таким образом, о полярности полимера можно судить по степени полярности групп, входящих в его состав, с учетом симметрии расположения этих групп в пространстве, а также частоты их размещения вдоль цепи.

1.6. Функциональность полимеров

Функциональность полимеров характеризует число функциональных групп в макромолекуле. Понятие «функциональность» для высокомолекулярных соединений, как и понятие «молекулярная масса» имеет статический смысл и характеризуется значением среднечисловой функциональности \bar{f}_n (отношение суммарного числа функциональных групп к общему числу молекул в системе) и среднемассовой \bar{f}_G функциональности (определяет разброс функциональности в молекулах полимера):

$$\bar{f}_n = \sum n_i \cdot f_i / \sum n_i; \quad \bar{f}_G = \sum n_i \cdot f_i^2 / \sum n_i \cdot f_i; \quad (34)$$

где n_i – число молекул с функциональностью f_i .

Полимерные молекулы могут содержать в цепи как специально введенные реакционноспособные функциональные группы различного типа (ОН, СООН, NH₂, SH, CH=CH₂), так и любые другие группы (Cl, CH₂, CH₃ и др.). Система представлений о функциональности полимеров наиболее полно развита для олигомеров, содержащих реакционноспособные группы на концах цепи или в середине цепи молекул, и находящихся широкое применение при получении различных типов полимерных материалов в результате целенаправленного превращения функциональных групп. Для таких олигомеров среднечисловая функциональность $\overline{f_n}$ может быть определена экспериментально из отношения $\overline{M_n} / \overline{M_\Sigma}$, где $\overline{M_n}$ – среднечисловая молекулярная масса полимера, а $\overline{M_\Sigma}$ – эквивалентная или средняя молекулярная масса (ММ), приходящаяся на одну функциональную группу. Среднемассовую или средневесовую функциональность $\overline{f_G}$ определяют косвенным методом по точке гелеобразования при отверждении олигомеров. Для определения эквивалентности или средней $\overline{M_\Sigma}$ применяют инфракрасную или ультрафиолетовую спектроскопию, методы химического анализа, а также метод ЯМР. Для олигомеров, содержащих один тип функциональности (только моно-, ди- или *f*-функциональные) дисперсность по функциональным группам $\overline{f_G} / \overline{f_n} = 1$, а в случае набора молекул с различной функциональностью отношение $\overline{f_G} / \overline{f_n} > 1$. Наиболее полно функциональность олигомеров и полимеров отражает распределение по типам функциональности (РТФ), являющееся аналогом молекулярно-массового распределения ММР, и количественно характеризующее относительное содержание макромолекул с различным числом и типом функциональных групп. Универсальными методами количественного анализа РТФ являются высокоэффективная колоночная жидкостная хроматография и тонкослойная хроматография.

Одновременное использование для характеристики полимеров с функциональными группами РТФ и ММР позволяет разделить в известные полимеры на три типа: а) полимеры, а чаще олигомеры, со строго определенной функциональностью (би-, реже – три- и более функциональные). Для таких полимеров в идеальном случае $\overline{f_G} / \overline{f_n} = 1$, $\overline{M_G} / \overline{M_n} > 1$; б) полифункциональные линейные или разветвленные полимеры с регулярным чередованием функциональных групп в цепи; для таких полимеров характерна линейная зависимость f_i от M_i , а $\overline{f_G} / \overline{f_n} > 1$ и является функцией $\overline{M_G} / \overline{M_n}$; в) полифункциональные линейные или разветвленные полимеры с нерегулярным чередованием функциональных групп в цепи; зависимость f_i от M_i в этом случае может иметь различный вид, в том числе может иметь и экстремальный характер. Каждый тип

функциональности полимеров требует специфического подхода к выбору методов исследования его РТФ. Для олигомеров типов а) и б) с $f < 5$ оптимальным является использование высокоэффективных жидкостей хроматографии в критическом режиме разделения, то есть на границе эксклюзионного и адсорбционного режимов. Это позволяет за счет исчезновения деления по ММ проводить разделение непосредственно по числу и типу функциональных групп в макромолекуле. Для анализа ТРФ полимеров б) и в) типов применяют эксклюзионную хроматографию с детекторами комбинированного типа, например, рефрактометр, УФ- или ИК-спектрометр. Эксклюзионная хроматография позволяет одновременно и непрерывно измерять количество полимера определенного размера и концентрации в нем функциональных групп. Разделение полимеров по типу функциональности осуществляется в соответствии с размером их молекул при использовании равномерного высокопористого неионогенного геля. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера и удерживаются в ней, в то время как большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из хроматографической колонки.

Функциональность полимеров играет большую роль в химии высокомолекулярных соединений: характеризует реакционную способность полимеров, их способность к комплексообразованию и адсорбции, растворимость, ряд важных реологических и других физико-химических и физико-механических свойств. Для олигомеров параметры РТФ могут быть использованы для исследования процессов их синтеза и превращения, прогнозирования свойств полимерных продуктов на их основе. Параметры РТФ должны вводить как важнейшие характеристики в технические условия для полимеров с функциональными группами.

1.7. Методы получения полимеров

Полимеры получают из низкомолекулярных соединений – мономеров по реакции полимеризации и поликонденсации.

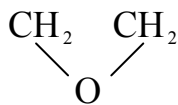
1.7.1. Полимеризация

Полимеризация – это реакция соединения нескольких молекул мономеров, которая не сопровождается выделением побочных продуктов и протекающая без изменения элементарного состава. Различают цепную и ступенчатую полимеризацию.

а) Цепная полимеризация

Цепная полимеризация характерна для соединений с двойными связями, например, для этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, винил-

хлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и для неустойчивых циклов, содержащих гетероатомы, например, для оксида этилена.



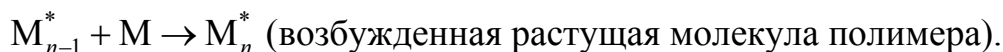
Процесс цепной полимеризации состоит из трех основных стадий:

1. Инициирование (возбуждение) молекул мономера: $\text{M} \rightarrow \text{M}^*$ (возбужденная молекула мономера или активный центр

2. Рост цепи:



.....



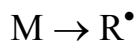
3. Обрыв цепи



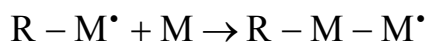
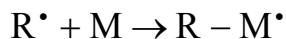
Активным центром при цепной полимеризации являются свободный радикал или ион и в зависимости от этого различают радикальную и ионную полимеризацию.

б) Радикальная полимеризация

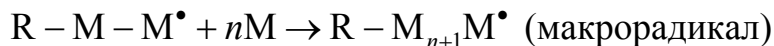
Радикальная полимеризация возникает под влиянием физического или химического воздействия вследствие чего появляется первичный свободный радикал:



Этот радикал реагирует с двойной связью невозбужденной молекулы мономера присоединяясь к ней образует новый радикал, способный к дальнейшему взаимодействию с исходными мономерами. Так происходит рост цепи:

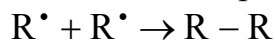


.....

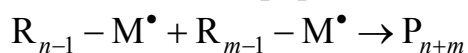


Полученный макрорадикал может превратиться в неактивную молекулу и оборвать цепь следующими путями:

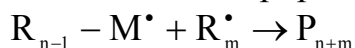
1) рекомбинация первичных радикалов



2) рекомбинация макрорадикалов:



3) рекомбинация макрорадикала с первичным радикалом:



4) реакция диспропорционирования.

1.7.2. Способы возбуждения мономеров

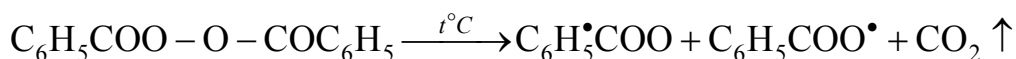
Процесс возбуждения мономера для превращения его в радикал требует затраты энергии. В зависимости от способа образования свободного радикала различают следующие виды возбуждения мономеров: термический, фотохимический, радиационный и под влиянием химических инициаторов.

Термическая полимеризация – это полимеризация, при которой возбуждение молекул мономера происходит под действием тепла. Этот вид полимеризации имеет большое значение, так как на практике часто процесс проводится при нагревании.

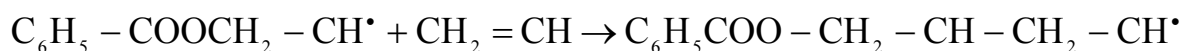
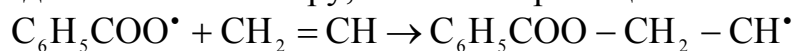
Фотохимическая полимеризация протекает за счет поглощения световой энергии. В результате прямого поглощения кванта света фотохимическая полимеризация может протекать при температурах, при которых полимеризация, инициируемая другими методами не протекает.

Радиационная полимеризация – это полимеризация, при протекании которой образование свободных радикалов происходит под действием ионизирующих излучений.

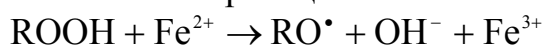
Полимеризация, протекающая под влиянием химических инициаторов, заключается в возбуждении молекул мономера веществами, способными при нагревании разлагаться с образованием свободных радикалов. К таким веществам относятся пероксид водорода, перекись бензоила, гидроперекиси, диазосоединения. Например, при нагревании перекись бензоила разлагается на два радикала:



Образовавшиеся радикалы являются активными центрами и присоединяясь к мономеру, вызывают рост цепи:



Часто используется окислительно-восстановительное инициирование, при котором свободные радикалы образуются в результате окислительно-восстановительной реакции:



Окислительно-восстановительные реакции протекают со значительно меньшей энергией активации по сравнению с термическим распадом перекисных соединений на свободные радикалы (~41,8 кДж/моль вместо 125,4-146,3 кДж/моль). Это позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

1.7.3. Ионная полимеризация

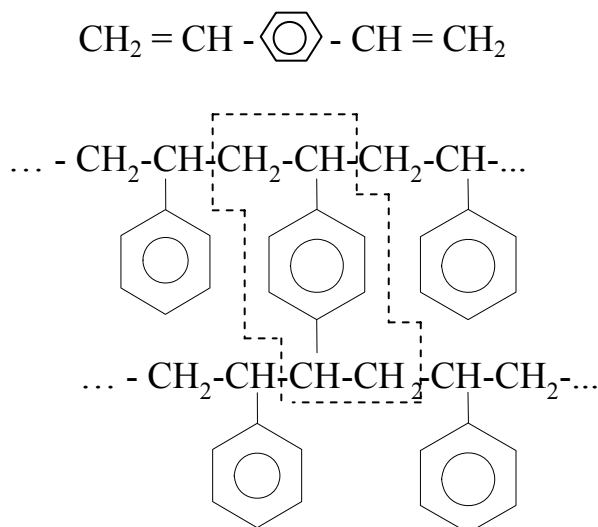
При ионной полимеризации активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает под воздействием возбудителей (катализаторов), имеющих ионную природу. В зависимости от знака заряда на конце растущей цепи ионную полимеризацию подразделяют на анионную, протекающую под влиянием катализаторов основного характера, и катионную, вызываемую кислотными реагентами. Анионная или карбанионная полимеризация протекает с образованием карбаниона – соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Анионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов – доноров электронов, таких как амид натрия, трифенилметилнатрий, щелочные металлы, алкилы щелочных металлов. Катионная или карбониевая полимеризация протекает с образованием иона карбонил – полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд. При карбониевой полимеризации катализаторами являются соединения, являющиеся акцепторами электронов. К ним относятся хлорид алюминия $AlCl_3$, четыреххлористое олово $SnCl_4$, четыреххлористый титан $TiCl_4$, фторид бора BF_3 и др. По анионному механизму полимеризуются акрилонитрил и метиметакрилат. По катионному механизму полимеризуется стирол с катализатором $SnCl_4$. Ионная полимеризация может протекать в присутствии не одного, а нескольких катализаторов (сокатализаторов), например в присутствии алкилметаллов и хлоридов металлов переменной валентности ($TiCl_3$, $TiCl_4$).

1.7.4. Сополимеризация

Сополимеризация или совместная полимеризация – это полимеризация двух или большего числа мономеров разного строения. Подбирая различные соотношения мономеров, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых полимеров. При совместной полимеризации получают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения.

Сетчатые полимеры образуются в том случае, если молекула одного из мономеров, прибавленного даже в незначительном количестве, содержит две двойные связи. Такие момеры называются сшивающими агентами. Если к стиролу прибавить незначительное количество дивинилбензола, то

при из совместной полимеризации образуется нерастворимый и неплавкий сополимер сетчатого строения:



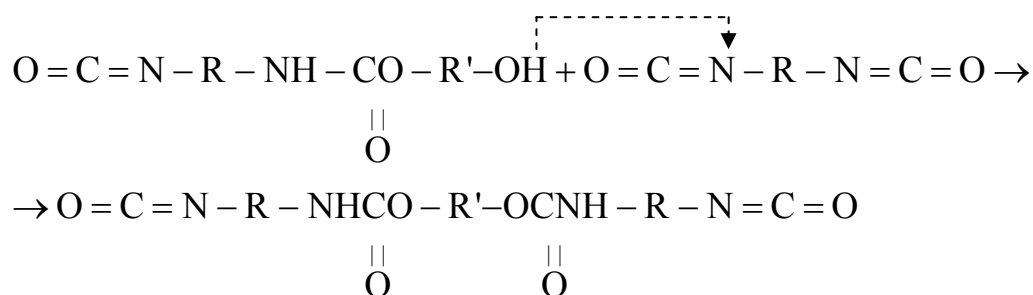
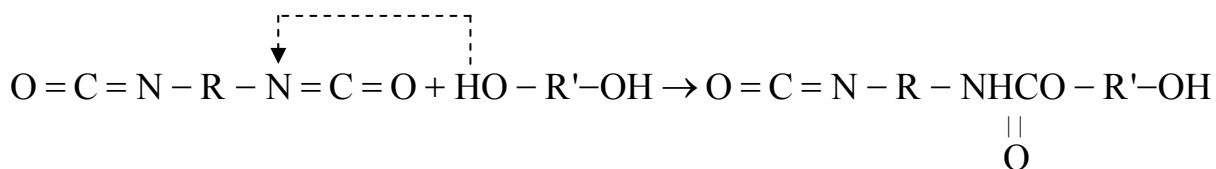
Полученный сополимер является ионообменной смолой.

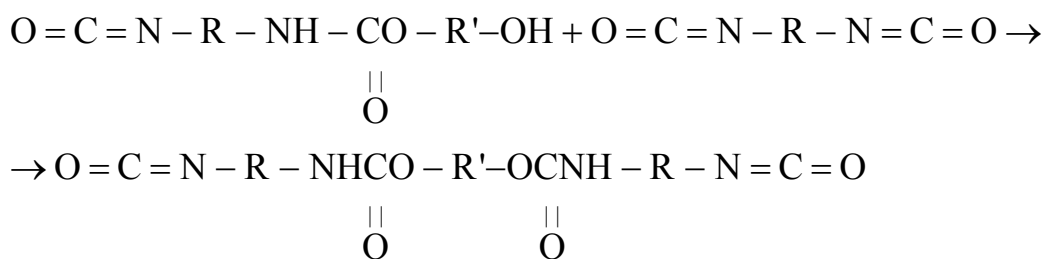
Стереоспецифическая полимеризация

Это полимеризация, при которой образуются стереорегулярные полимеры. Она может протекать как по радикальному, так и по ионному механизмам.

1.7.5. Ступенчатая полимеризация

Ступенчатой полимеризацией называется реакция соединения нескольких молекул, протекающая путем постепенного присоединения молекул мономера друг к другу. За счет миграции какого-либо подвижного атома (большой частью атома водорода) от одной молекулы к другой. Примером ступенчатой полимеризации является полимеризация диизоцианатов и двухатомных спиртов с образованием линейных полиуретинов:





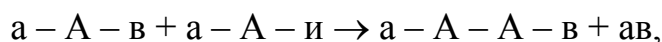
и т.д.

При взаимодействии диизоцианатов с трехатомными спиртами (глицерин или триметилпропан) получают полимеры сетчатого строения.

1.7.6. Поликонденсация

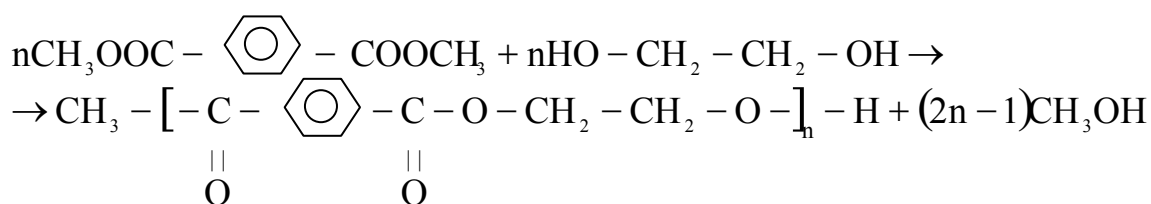
Поликонденсация – реакция образования макромолекул, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных веществ: воды H_2O , NH_3 , спирта, хлороводорода HCl и др. Для осуществления поликонденсации используется большое число реакций замещения или обмена между функциональными группами исходных веществ ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, галогены, подвижный водород). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее, чем бифункциональные.

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных макромолекул. Такую поликонденсацию называют линейной:

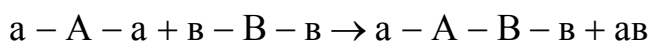


где a и v – атомы или группы атомов, отщепляющиеся после поликонденсации.

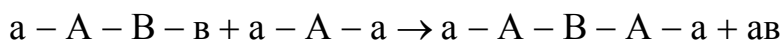
К таким процессам относится получение полиэтилентерфталата, который применяется для изготовления синтетического волокна лавсана:



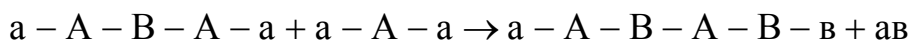
Поликонденсация, в которой участвуют молекулы с тремя или с большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвлённых или трёхмерных (сетчатых) структур. Такую поликонденсацию называют разветвлённой или трёхмерной.



|
a

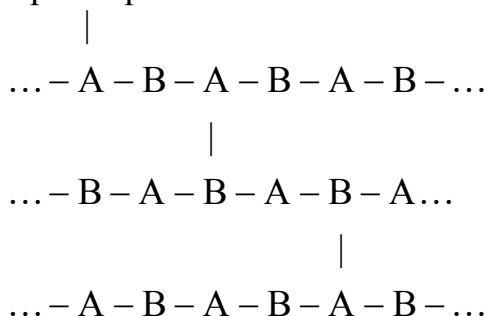


| | | |
a a a a

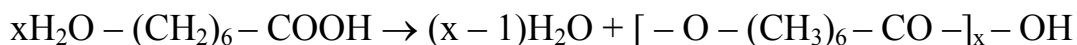


| | | | |
a a a a a

вплоть до образования трёхмерной сетки:



Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, называется гомополиконденсацией:



Поликонденсация с участием двух или более однотипных мономеров называется совместной поликонденсацией.

Для поликонденсации характерно несовпадение составов продуктов и исходных мономеров. При поликонденсации на всех стадиях роста макромолекул промежуточные соединения вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде.

1.7.7. Механизм и способы поликонденсации

а) Линейная поликонденсация. Её проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз, а также в твердом состоянии. При поликонденсации на границе раздела фаз образуются высокоплавкие полимеры с высокой молекулярной массой. Этим методом получают полиэферы, полиамиды, полиуретаны, полимочевины.

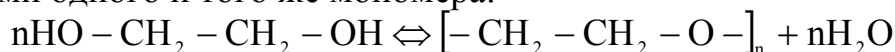
б) Совместная поликонденсация. Ее применяют для модификации свойств поликонденсационных полимеров, например, для получения полиамидов с повышенной термостойкостью, лучшей растворимостью, чем у соответствующих гомополимеров.

в) Трёхмерная поликонденсация. Характерной чертой ее является резкий переход системы в гель. Методы поликонденсации в этом случае определяется тем, что конечный продукт реакции не поддается никакой переработке, кроме механической.

1.7.8. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, мономеры делятся на:

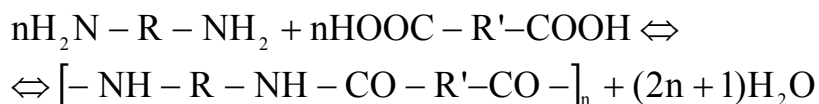
– мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами; реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:



– мономеры, содержащие в молекуле взаимодействующие разнородные функциональные группы:



– мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами; реакция поликонденсации протекает лишь при взаимодействии между собой мономеров, и имеющих функциональные группы одного типа:



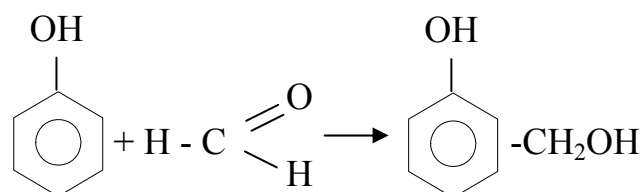
– мономеры с невзаимодействующими разнородными функциональными группами; они применяются редко.

Для процесса поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп в молекуле мономера, но и расстояние между ними. Дело в том, что при взаимодействии функциональных групп, отделенных друг от друга тремя или четырьмя атомами углерода, может образоваться вместо линейной молекулы устойчивое цилиндрическое соединение.

Процесс образования полимеров – поликонденсация также состоит из трех элементарных актов:

1. Образование активных центров – функциональных групп.

При поликонденсации образование функциональных групп должно происходить заранее, до проведения реакции. Однако бывает и так, что эти группы создаются непосредственно в процессе реакции поликонденсации. Например, при синтезе фенолоформальдегидных полимеров активные центры (метиловые группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом:



Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

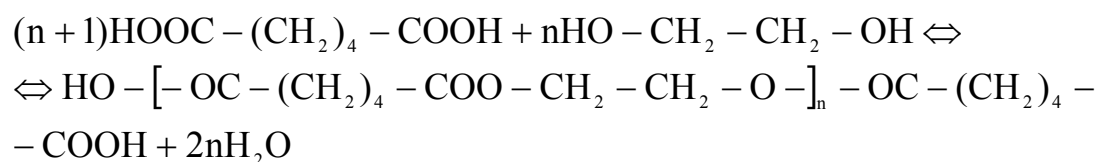
2. Рост цепи. В процессе роста цепи происходит выделение низкомолекулярных веществ. Это приводит к тому, что состав элементарных звеньев полимер не соответствует составу исходного мономера.

3. Прекращение роста и обрыв цепи.

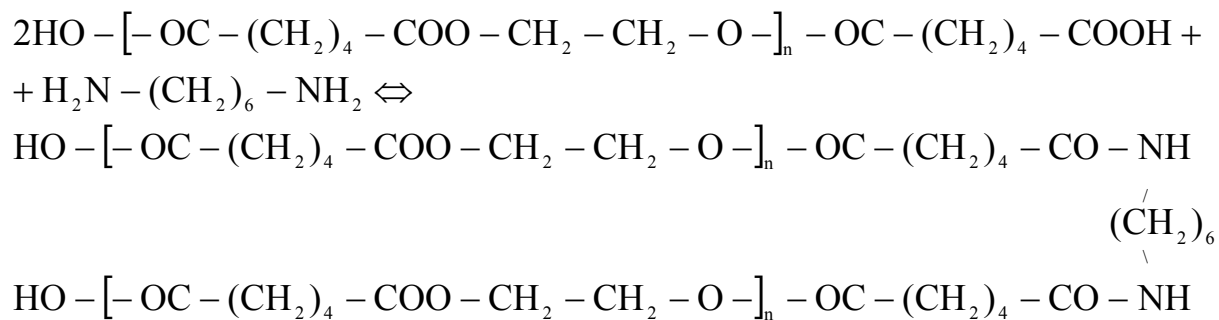
Реакция поликонденсации носит обратимый характер. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения или деструкции. Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо разрушать это равновесие, удаляя выделяющиеся низкомолекулярные продукты из сферы реакции. Для этого или повышают температуру или понижают давление. Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: установившегося равновесия, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности макромолекул. Продукты поликонденсации представляют собой сложную смесь. В ее состав входят фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, некоторое количество не вступивших в поликонденсацию мономеров и побочные продукты.

1.7.9. Сополиконденсация

Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется сополиконденсацией. В результате такой реакции образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих остатки все мономеров, взятых для проведения поликонденсации. Например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макроцепи карбоксильные группы:



Добавляя затем гексаметилендиамин, «сшиваются» эти блоки и получают блоксополимер – полиэфирамид:



1.7.10. Технологические синтезы полимеров

Основные свойства полимеров формируются в процессе их синтеза из низкомолекулярных мономеров и определяются как элементным составом и пространственным строением образующихся макромолекул, так и технологическими способами их получения в реальных условиях. Элементарный состав и пространственное строение макромолекул данного полимера задают однозначно определенный комплекс их свойств и относятся к группе химических факторов.

Технологический способ и условия синтеза полимеров также оказывают влияние на их свойства, но вследствие статистического характера образования макромолекул, образует вторую технологическую группу факторов. Таким образом, свойства синтезируемых полимеров формируются двумя типами процессов: химическими, независимыми от технологии их получения и технологическими, определяемыми способом их синтеза.

В отличие от синтеза низкомолекулярных веществ, синтез полимеров отличается большим технологическим многообразием. Это объясняется тем, что параметры, характеризующие молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров, зависят не только от физико-химических закономерностей их образования – скоростей инициирования, роста и обрыва цепи, но и от условий проведения процесса в конкретном реакторе. Большая длина макромолекул изменяет механизм их перемещения или течения в пространстве и влечет за собой сильное, до шести порядков в процессах полимеризации по массе изменение вязкости реакционной смеси. Это ведет к нарушению массо- и теплообмена в реальных аппаратах, появлению сложных концентрационных и температурных полей, что сразу же сказывается на скоростях элементарных реакций и на параметрах ММР образовавшегося полимера.

Процессы синтеза полимеров по фазовому состоянию реакционной смеси разнообразны. Значительную группу их составляют гомофазные процессы, среди которых есть и гомогенные, например синтез в массе

полимера, растворимого в своем мономере: (полистирол, полиметил-метакрилат) и гетерогенные (синтез полиолефинов на твердых хромовых катализаторах. Не менее распространены и гетерофазные процессы: гомогенные (эмульсионная полимеризация мономеров, растворяющих свой полимер) и гетерогенные (синтез в массе полимеров, нерастворимых в собственном мономере: поливинилхлорид, акрилонитрил).

Словесное описание всех условий, обеспечивающих получение полимера с заданными потребительскими свойствами в заданной товарной форме, представляет собой технологический регламент производства того или иного полимера.

1.7.10.1. Полимеризация в массе

Полимеризация в массе или блочная полимеризация является процессом синтеза полимеров из жидких мономеров, в которые вводят инициатор, а иногда и небольшое количество растворителя. Этот способ замечателен тем, что с его помощью производят самые чистые полимеры, не содержащие никаких примесей, кроме мономера. Именно этим способом получают оптически чистые прозрачные полимерв. Однако этому способу присущи технологические трудности, связанные с большим ростом вязкости в ходе реакции. Существуют и дополнительные осложнения, которые вызываются особенностями кинетики полимеризации при высоких степенях превращения мономера (гель-эффект и эффект появления твердой фазы). Это сопровождается нежелательными изменениями ММР получаемого полимера. В связи с этим цепная полимеризация в массе используется в технологической практике в основном для синтеза многотоннажных полимеров общего назначения с не слишком жесткими требованиями к параметрам ММР, таких, как поиэтилен низкой плотности, полистирол, поливинилхлорид и др.

1.7.10.2. Полимеризация в растворе

В данном способе полимеризации подвергается мономер, растворенный в подходящем растворителе. При этом полученный полимер может либо растворяться, либо не растворяться в этом же растворителе. (гомо- или гетерофазная системы). И с технологической, и с экономической точек зрения применение растворителей нежелательно. Это обусловлено не только тем, что вследствие уменьшения концентраций реагентов снижается удельная производительность аппаратуры, но и тем, что возникает необходимость выделения полимера из получаемого раствора и регенерации растворителя. Если протекает радикальная полимеризация, то следует учитывать возможность передачи цепи на растворитель с соответствующим влиянием на ММР полимера. Поэтому гомогенные гомофазные

процессы с радикальным иницированием применяется ограничено. Технологически и экономически обоснованными являются ограниченное число промышленных синтезов полимеров с участием растворителей; к ним можно отнести синтез поливинилацетата (ПВА) в растворе метанола, а также производство эпоксидных смол в водно-ацетановых или толуольных растворах. Метанольный раствор ПВА является и исходным сырьем для получения поливинилового спирта (ПВС). Побочным продуктом при этом является ценный растворитель – метилацетат. При синтезе эпоксидных смол применение растворителей обуславливает полноту отделения побочно образующихся солей, чем и обеспечивается высокое качество получаемого эпоксидного полимера.

1.7.10.3. Суспензионная полимеризация

Суспензионная или микроблочная, гранульная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимеров. Благодаря малому линейному размеру реакционной зоны (капля мономера) она позволяет очень точно регулировать важный для цепной полимеризации фактор – температуру. Кроме того, цепная полимеризация отличается простотой отделения полимера (фильтрованием). Невелико и загрязнение полимера. Суспензионная полимеризация осуществляется в присутствии инициаторов, растворимых в мономере (или малорастворимых), в водных дисперсиях, создаваемых интенсивным смешиванием жидкого мономера, также обычно нерастворимого в воде, в виде соотношения 1:1 (1–1,2). Такие дисперсии являются термодинамически неустойчивыми, и их динамическая метастабильность при перемешивании в ходе процесса полимеризации обеспечивается введением стабильных капель мономера. В качестве стабилизаторов используются растворимые в воде гидрофильные полимеры типа поливинилового спирта (ПВС), соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), сополимеры метакриловой кислоты и ее эфиров, а также нерастворимые в воде соли три- или полифосфата кальция с поверхностью, модифицированной ПАВ, различные глины.

Реакция полимеризации протекает в каплях мономера, где происходит зарождение, то есть распад инициатора и образование активного центра, рост и обрыв цепи. Каждая отдельная капля представляет собой периодический микрореактор смешения. Однако, реально эти микрореакторы не являются полностью изолированными друг от друга. В начале реакции их состав по всему реактору в целом усредняется за счет динамического равновесия конкурирующих процессов коалесценции (слипания или слияния) и редиспергирования, то есть дробления отдельных капель. С увеличением степени превращения мономера увеличивается вязкость внутри капли и процесс редиспергирования все более затрудняется и начинает превалировать процесс коалесценции капель. Наступает «липкая» стадия

суспензионной полимеризации, в которой и формируется распределение по размерам конечного продукта – полимерного бисера. Дальнейший рост степени превращения мономера в капле приводит к ее затвердеванию, соударения отдельных полимерно-мономерных капель становятся упругими, и коалесценция их друг с другом прекращается.

1.7.10.4. Эмульсионная полимеризация

Эмульсионная, латексная полимеризация осуществляется в дисперсионной водной среде, но в присутствии ПАВ, что определяет ее существенное отличие от других видов полимеризации. Так как при этой полимеризации используется растворимый в воде инициатор, то процессы зарождения, роста и обрыва цепи пространственно разделены. В результате протекания побочных процессов инициаторы увеличивают кислотность среды, а кислоты ускоряют распад инициатора, поэтому необходимо применять буферные растворы. Обычно используются слабощелочные фосфатные и карбонатные буферы. Зарождение цепи происходит в результате взаимодействия осколка инициатора с молекулой мономера в дисперсионной среде – воде, куда мономер должен продиффундировать из первоначально имеющейся и стабилизированной ПАВ капли мономера. Эта активная частица затем мигрирует через водную фазу к мицелле, образованной избытком ПАВ, и солубилизируется (захватывается) ею. Рост макромолекулы происходит по обычной реакции молекул мономера, но продиффундировавших через водную фазу в эту активную, то есть содержащую активную макромолекулу, мицеллу, а точнее в постепенно растущую полимерно-мономерную частицу (ПМЧ), содержащую как растущую макромолекулу, так и мономер. Далее весь мономер переходит в ПМЧ, где и завершается процесс образования полимера. Характерной особенностью эмульсионной полимеризации является место обрыва цепи и образования неактивной молекулы полимера. Обрыв цепи происходит в ПМЧ по механизму рекомбинации или диспропорционирования вследствие реакции активного центра с адсорбируемыми из водной фазы другими активными частицами, но не макромолекулярного типа. В результате заселенность активных ПМЧ активными частицами должна быть близкой к единице. Именно поэтому при эмульсионной полимеризации образуются наиболее высокомолекулярные полимеры – их средняя молекулярная масса достигает 10^6 . Эмульсионной полимеризацией получают водные дисперсии или латексы полиакрилатов в присутствии водорастворимых инициаторов и поверхностно-активных веществ (эмульгаторов).

1.7.10.5. Технология поликонденсации

Синтез полимеров методом поликонденсации проводят в массе, а именно в блоке и расплаве. Цепная поликонденсация не получила широкого распространения. Полиэфир, полиамиды получают поликонденсацией в массе. Макрокинетическая характеристика этих процессов сильно зависит от фазного состояния системы, включающей мономеры и образующийся полимер. Известные промышленные процессы синтеза поликонденсационных полимеров проводятся при температурах, превышающих температуру плавления образующегося полимера не менее чем на 10-20°C, для чего обычно требуются температуры порядка 200-300°C. В этих условиях реакционная система является гомофазной. Химические реакции этерификации, амидирования и др., лежащие в основе этих процессов, являются медленными даже при таких температурах, и именно они определяют брутто-скорость процесса в целом до достижения значительных степеней превращения мономера. Это является следствием особого характера изменения вязкости в поликонденсационных процессах. В завершающих стадиях, в которых происходит значительное повышение вязкости системы в целом, роль диффузионных факторов увеличивается. Скорость химической реакции сильно уменьшается не только вследствие замедления диффузии концевых реакционных центров друг к другу но также и отвода низкомолекулярного побочного продукта (НМП) из расплава полимера к его поверхности. Определяющей общую брутто-скорость процесса на этих стадиях часто оказывается скорость отвода НМП. Поэтому в периодических процессах такого типа используется сложный температурно-временной режим, а в непрерывных применяются реакторы специальной конструкции, разделенные на зоны, в каждой из которых поддерживаются определенные условия. Заключительные стадии синтеза проводят в специальных условиях: глубокий вакуум, повышение температуры.

1.7.10.6. Технология получения эпоксидных олигомеров

В реакции образования олигомеров участвуют n молекул дифенилолпропана и минимум $(n+1)$ молекул эпихлоргидрина. Чем больше избыток эпихлоргидрина по сравнению со стехиометрическим количеством, тем ниже степень поликонденсации и молекулярная масса олигомера. Низкомолекулярные эпоксиды с молекулярной массой 300-600 получают по технологической схеме, представленной на рис.1.7.10.6.

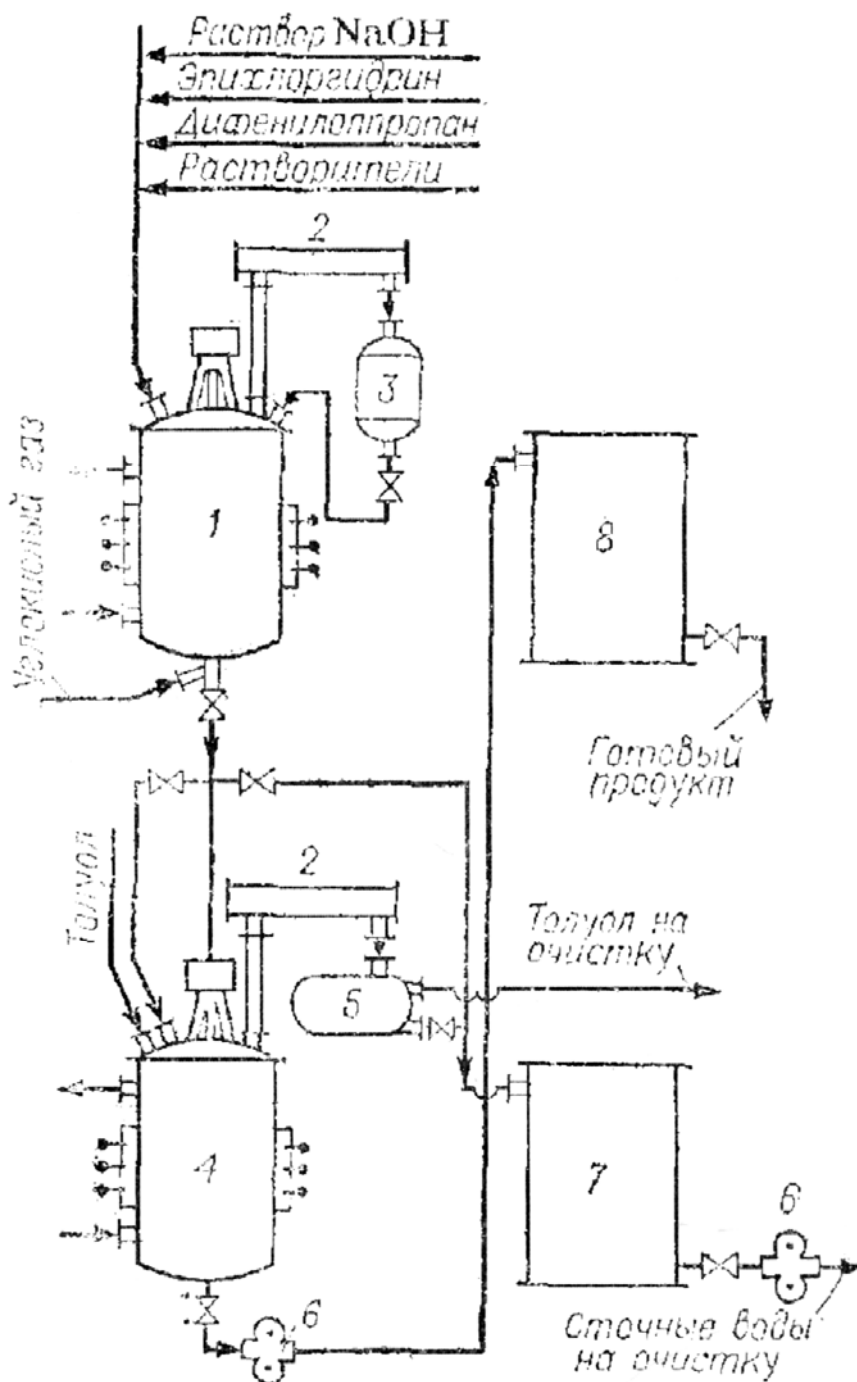


Рис.1.7.10.6 Технологическая схема получения эпоксидов:
 1,4 – реакторы; 2 – холодильники; 3 – сборник; 5 – разделительный сосуд;
 6 – насосы; 7 – бак-сборник сточных вод; 8 – емкость-типизатор

В реактор из нержавеющей стали 1 с рамно-якорной мешалкой, снабженной рубашкой для обогрева и охлаждения, подводом инертного газа (CO_2) и обратным холодильником 2, заливают эпихлоргидрин, а затем загружают дифенилолипропан. Включают мешалку, добавляют 15%-й

раствор NaOH (примерно 50% от рецептурного количества), негревают смесь до 65°C и в течение нескольких часов. Не прекращая перемешивания, постепенно повышают температуру до 75°C, после чего добавляют оставшееся количество щелочи. По окончании стадии синтеза проводят очистки продукта от NaCl, для чего массу 3-5 раз промывают горячей водой (50-60°C), а затем сливают в реактор 4, снабженный обратным холодильником с разделительной емкостью, добавляют толуол, включают обогрев и отгоняют водно-толуольную смесь. Конденсат из холодильника 2 поступает в разделительную емкость 5, откуда толуольный слой направляют на очистку и возвращают в процесс, а очищенный олигомер поступает в емкость 8, а затем в тару. сточные воды собирают в емкость 7 и направляют на очистку. Среднемолекулярные эпоксины получают по аналогичной схеме, но по другой рецептуре и при более высокой температуре, равной 95-100°C и с несколько иным порядком загрузки компонентов.

Высокомолекулярные эпоксины типа Э-44, Э-49 получают сплавлением низкомолекулярных эпоксинов, например ЭД-5 с дифенилолиропаном при 200°C в течение 1,5-2 часов. Горячий полимер сливают на противни, а после остывания «плав» размалывают в дезинтеграторах. При производстве и применении эпоксинов следует уделять внимание технике безопасности, так как эпихлоргидрин, частично остающийся в олигомере, обладает высокой токсичностью, вызывает отравление и дерматиты.

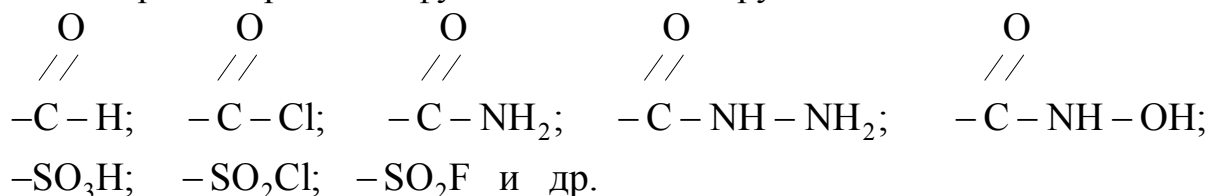
Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Для полимеров характерно несколько типов химических реакций, в которых они участвуют. Такими реакциями являются: реакции деструкции; реакции сшивания; реакции функциональных групп; реакции внутримолекулярных перегруппировок. Под влиянием каких-либо воздействий эти реакции могут протекать временно.

2.1. Реакции функциональных групп

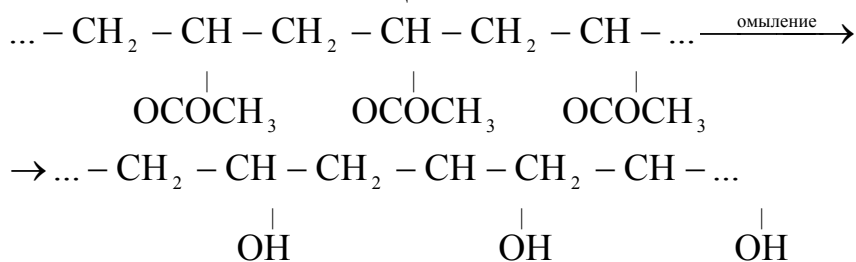
Многие полимеры невозможно получить из мономеров реакцией полимеризации или поликонденсации из-за того, что они или неизвестны или не полимеризуются. В таком случае полимеры получают из других высокомолекулярных соединений, содержащих реакционноспособные группы. Условия для проведения такого синтеза необходимо подбирать так, чтобы предотвратить возможность деструкции молекулярных цепей. В ходе химических превращений происходит изменение химического состава полимера без существенного уменьшения степени полимеризации.

Штаудингер назвал такие реакции полимераналогичными превращениями. В полимераналогичных превращениях участвуют соединения с самыми разнообразными функциональными группами:

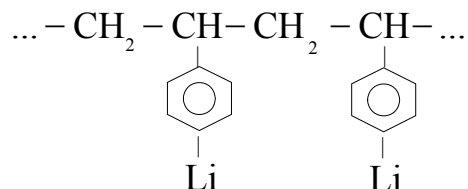


С помощью полимераналогичных превращений получают различные эфиры целлюлозы (ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы). Такими реакциями являются реакции этерификации. При этом гидроксильные группы целлюлозы замещаются на группы $-\text{OCOCH}_3$ и $-\text{ONO}_2$. Получены также фениловые эфиры целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OC}_6\text{H}_5]_n$, эфиры целлюлозы с аминокислотами $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]_n$, с фосфорсодержащими кислотами и др.

Поливиниловый спирт получают из готового полимера кислотным или щелочным омылением поливинилацетата:



Из полиакролеина получают полимерные оксимы, гидразон, фенилгидразон и другие аналоги соответствующих низкомолекулярных органических веществ. Известна реакция получения высокомолекулярных соединений, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы. Например, синтез поли-*n*-литийстирола. Сначала изотактический кристаллический полистирол превращают в поли-*n*-иодстирол, который реагирует с бутиллитием и образует поли-*n*-литийстирол:



Полимераналогичные превращения позволяют создавать новые классы полимеров и изменять в широком диапазоне их свойства и области применения готовых продуктов.

2.2. Реакции сшивания

Реакциями сшивания или структурирования называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к образованию полимеров сетчатого строения.

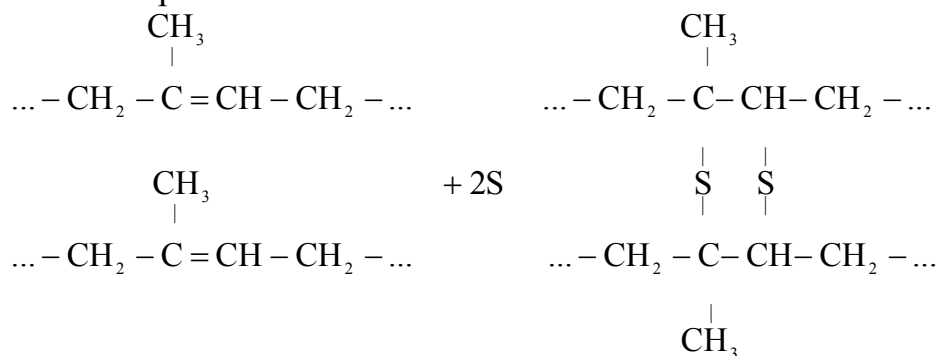
Реакции сшивания могут протекать как в процессе синтеза полимеров, так и при переработке уже готовых линейных полимеров. При синтезе полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом образуются нерастворимые и неплавкие продукты. При изготовлении изделий из полимеров линейного и разветвленного строения часто специально проводят реакции сшивания. При получении резины эти реакции называются вулканизацией, а при получении пластмасс – отверждением. Реакции вулканизации и отверждения протекают при нагревании или под действием ионизирующих излучений. Сшивание под воздействием ионизирующих излучений называется ионизирующим сшиванием. Механизм сшивания можно рассмотреть на примере полиэтилена. При действии на молекулу полиэтилена γ -лучей генерируются свободные радикалы, которые, реагируя с молекулой или с другим макрорадикалом, образуют разветвление или мостик (сшивка). В результате отрыва атомов водорода от метиленовой группы образуются двойные и поперечные мостиковые связи. По количеству выделившегося водорода определяют число сшивок. Радиационное сшивание имеет большое практическое значение, так как позволяет получать материалы с повышенной термостойкостью, нерастворимые в органических растворителях и обладающие другими ценными свойствами. Радиационно-химические превращения используются для получения привитых и блоксополимеров. Поперечные химические связи в полимерах могут образовываться непосредственно между атомами углерода соседних макромолекул

при помощи различных соединений, специально вводимых в систему. Такие вещества называются вулканизирующими агентами или отвердителями.

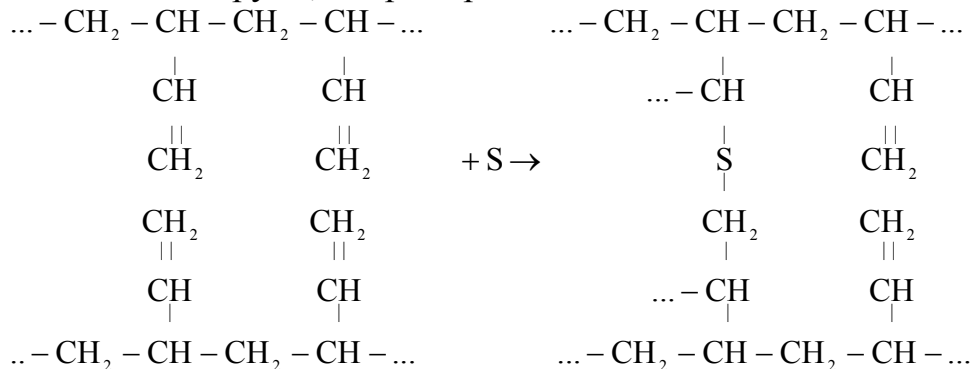
Полимеры, образующие пространственные сетки называются термоактивными. Полимеры, у которых при нагревании не образуется поперечных связей и которые при некоторой определенной температуре размягчаются и переходят из твердого в пластическое состояние, называются термопластичными. Иногда сам полимер не является термоактивным, но смесь такого полимера с вулканизирующим агентом термоактивна. При повышении температуры скорость большинства реакций сшивания резко увеличивается. Поэтому реакции вулканизации и отверждения проводят при нагревании.

2.3. Реакция вулканизации

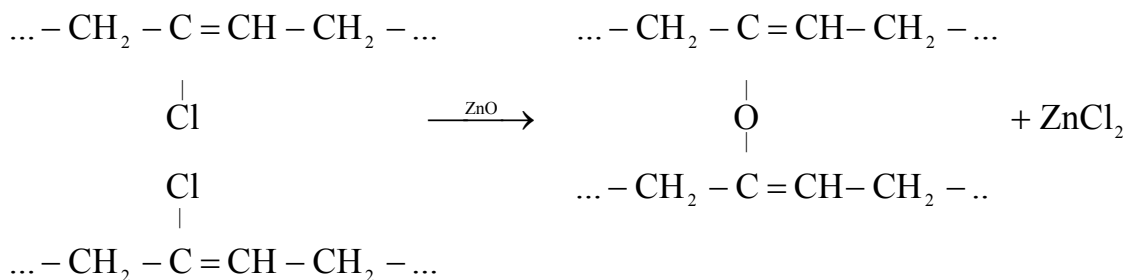
Каучуки как природные, так и синтетические не являются термоактивными материалами, поэтому для придания им пространственной структуры используют взаимодействие каучуков с вулканизирующими агентами (серой). При взаимодействии макромолекул каучука с серой происходит присоединение атомов серы по месту разрыва двойных связей с образованием серного мостика:



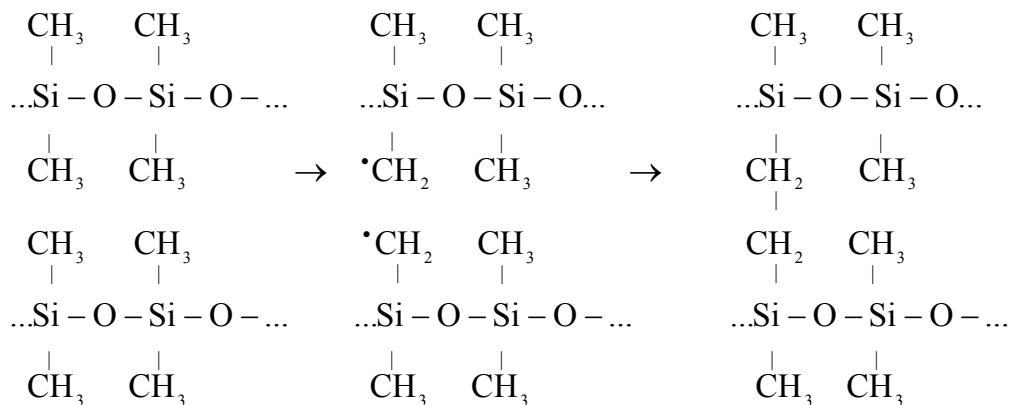
В качестве вулканизирующих агентов используются также селен, теллур, кислород. Вулканизация полибутадиена отличается от вулканизации натурального каучука. Если в молекуле полибудадиена звенья соединены в положении 1,2, то сер взаимодействует по месту разрыва двойных связей винильных боковых групп, например:



При взаимодействии макромолекул бутадиенового каучука с кислородом воздуха между винильными группами образуются кислородные мостики. Структурирование каучуков может происходить даже в отсутствие кислорода, в вакууме, при нагревании. На этом основано получение термоэбонита и эскапона – бутадиенового каучука сетчатого строения. Реакции сшивания могут протекать и без разрыва двойных связей. Примером такой реакции является реакция вулканизации полихлоропрена оксидами металлов:



Большой интерес представляет вулканизация силиконовых каучуков, которые серой не вулканизируются. Существует три способа их сшивания. По первому способу вулканизацию силиконовых каучуков проводят в присутствии перекиси бензоила, легко распадающейся при нагревании на свободные радикалы:



По второму способу вулканизацию силиконовых каучуков проводят путем радиационного сшивания.

По третьему способу вулканизацию силиконовых каучуков проводят на холоду с помощью тетраэтоксисилана и оловоорганических соединений общей формулы



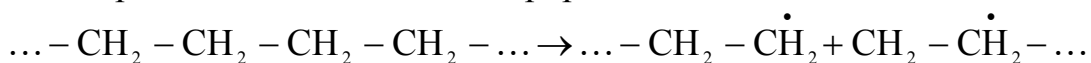
где R – этильный или бутильный радикал; Ac – ацетил, каприл или стеарил.

2.4. Реакции отверждения пластмасс

Для получения твердых изделий из пластических масс с частой пространственной частой отверждают главным образом продукты поликонденсации линейного строения невысокой молекулярной массы. Такие продукты при повышенных температурах представляют собой жидкости, переходящие при охлаждении в хрупкий твердый материал. Полученный материал измельчается в прессовочный порошок и загружается в форму. При нагревании этого порошка протекают реакции сшивания, в результате которых образуется твердый неплавкий и нерастворимый продукт. Например, феноло-формальдегидные смолы при нагревании легко переходят из резольной формы в резитолы – эластичные продукты с редкой пространственной сеткой, которые при дальнейшем нагревании превращаются в резиты – твердые продукты с частой сеткой. Для феноло-формальдегидных смол в качестве отвердителя используют гексаметиленetetрамин (уротропин). Для отверждения используются и реакции полимеризации. Например, можно проводить полимеризацию мономера в присутствии низкомолекулярных ненасыщенных полиэфиров. При этом растущие макро-радикалы взаимодействуют с двойными связями полиэфира, в результате образуются полимеры сетчатого строения.

2.5. Реакции деструкции

Это реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) деструкция может протекать по трем механизмам: радикальному, ионному и ионно-радикальному. Если главная цепь образована ковалентной связью, то при деструкции разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных макро-радикалов:



Различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция вызывается механическим, тепловым, световым и другими видами воздействия одновременно. На практике протекает сразу несколько реакций деструкции. Часто полимер окисляется и нагревается одновременно и протекает термоокислительная реакция.

Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов. Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолиз.

Образовавшиеся в процессе деструкции макро-радикалы могут вступать в различные реакции, в результате которых получают конечные продукты линейного, разветвленного или сетчатого строения. Свободные макро-радикалы могут инициировать реакцию деструкции. Если реакция

протекает в условиях, в которых макрорадикалы дезактивируются, то конечным продуктом деструкции являются более короткие цепи, то есть молекулярная масса полимера понижается. В зависимости от длительности и интенсивности воздействия можно получать макрорадикалы различной длины, следовательно, возможна разная степень деструкции.

Деструкция, в результате которой происходит отщепление мономера, называется деполимеризацией. Процессы деструкции имеют большое практическое значение, так как свойства полимеров зависят от длины цепи. Полимеры и полимерные материалы в процессе как переработки, так и эксплуатации подвергаются разным воздействиям, поэтому в результате деструкции может произойти резкое изменение его свойств. Однако реакции деструкции специально используют для получения продуктов с низкой молекулярной массой. Очень важно знать механизм и закономерности процессов деструкции, чтобы управлять ими.

2.5.1. Механическая деструкция

Это реакция разрыва цепи, протекающая под влиянием различных механических воздействий, которым подвергается полимер при его переработке и при эксплуатации изделий из него. Так, при интенсивном механическом измельчении целлюлозы, крахмала, полистирола, полиизобутилена и др. полимеров наблюдается уменьшение их молекулярной массы. Механическая деструкция полимеров и их разрушение под действием внешнего механического воздействия, обусловлена флуктуациями тепловой энергии. Приложенное к полимеру напряжение создает возможность накопления флуктуаций и обеспечивает направленность процесса разрыва химических связей в основной цепи полимера. Деструкция полимеров может происходить при самых разнообразных механических воздействиях, например при действии на полимер ультразвуковых колебаний высокой частоты. Образующиеся при этом макрорадикалы обладают высокой реакционной способностью и могут вступать в различные химические реакции, характерные для макрорадикалов. Конечными продуктами механической деструкции являются разные вещества – соединения с более низкой молекулярной массой линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

При механическом воздействии механическая энергия превращается в химическую энергию, вследствие чего происходят химические превращения полимеров.

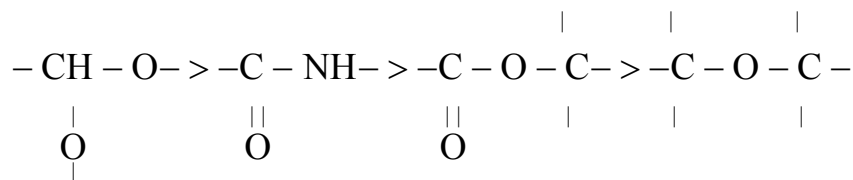
Механические превращения имеют большое значение при переработке и эксплуатации полимеров. С механическими превращениями связаны явления усталости полимерных материалов, получение привитых и блоксополимеров.

2.5.2. Химическая деструкция

Химическая деструкция протекает под действием таких химических агентов, как вода, кислоты, амины, спирты, кислород. Химическая деструкция делится на два вида: окислительную деструкцию и деструкцию под действием протонсодержащих веществ.

Окислительная деструкция полимеров – это деструкция, протекающая под действием кислорода и других окислителей. Из карбоцепных полимеров окисляются ненасыщенные углеводороды. Окислительная деструкция более интенсивно протекает на свету и при нагревании. Двойные связи в главных цепях более активны при окислении, чем двойные связи в боковых винильных группах, поэтому окислительной деструкции подвержены главным образом полиены линейного строения. Разветвленные полиены, полученные в результате присоединения диенов в положении 1,2, при окислении не деструктурируются, а образуют пространственную структуру. Сильным окисляющим агентом является озон, при действии его на натуральный каучук происходит его сильная деструкция. Карбоцепные насыщенные полимеры – полиэтилен, полиизобутилен, полистирол более устойчивы к окислению. При комнатной температуре эти полимеры практически не окисляются кислородом воздуха; они разрушаются только при нагревании. Если в состав полимера входят атомы хлора и фтора в качестве заместителей стойкость соединения к окислению повышается. Наиболее устойчив к окислению политетрафторэтилен. Гетероцепные полимеры, имеющие в составе макромолекул ацетальные связи (целлюлоза) деструктурируются под действием кислорода воздуха даже при комнатной температуре.

Под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей полимеры подвергаются реакции гидролиза, сопровождающейся присоединением молекул воды по месту разрыва химической связи. Наиболее чувствительны к гидролизу из гетероцепных полимеров соединения, содержащие ацетальные, амидные и эфирные связи. По степени подверженности гидролизу эти связи располагаются в ряд:

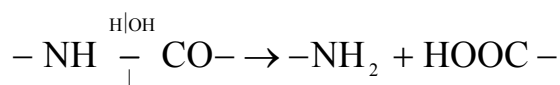


ацетальная амидная сложная эфирная простая эфирная

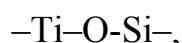
Из ряда видно, что легче всего подвергаются гидролизу целлюлозы и ее производные, а также белки. Для реакции гидролиза большое значение имеет природа гидролизующего агента. Так, целлюлоза в отсутствие кислорода практически не гидролизуется щелочью, тогда как разбавленные кислоты довольно агрессивны по отношению к ацетальной связи. Самыми

сильными гидролизующими агентами по отношению к целлюлозе являются серная, хлористоводородная, фтористоводородная кислоты, которые омыляют целлюлозы при взаимодействии целлюлозы со смесью уксусного ангидрида и серной кислоты сопровождается одновременным протеканием реакции ацетилирования и гидролиза. При длительном действии этой смеси на целлюлозу образуется октаацетат целлобиозы и пентаацетат глюкозы.

Второе место по чувствительности к гидролизу занимает амидная связь. При нагревании полиамидов в концентрированных растворах серной, соляной и муравьиной кислот протекает гидролиз амидной связи с образованием амино и карбоксильной групп:

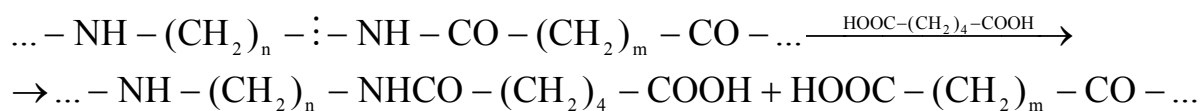


Элементоорганические и неорганические полимеры также подвергаются гидролизу. По отношению к действию 10-30%-го раствора соляной кислоты наиболее устойчива связь:



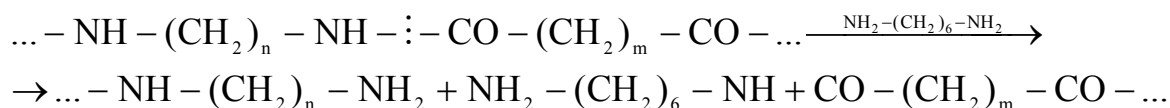
Затем связь $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$; наименее устойчива связь $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Si}-$. Связь $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ в полиалюмосилоксане расщепляется труднее, чем в алюмосиликате – каолине.

Ацидолиз – это деструкция полимеров под действием карбоновых кислот. Ацидолиз протекает с образованием более низкомолекулярных веществ. Например:



Степень деструкции продуктов ацидолиза пропорциональна количеству взятой для реакции дикарбоновой кислоты. Особенно подвержены ацидолизу наиболее длинные цепи. При ацидолизе получают продукты, близкие по молекулярным массам.

Аминолиз – это деструкция полимеров, протекающая под действием аминов. Примером реакции аминолиза является взаимодействие полиамидов при нагревании с гексаметилендиамином:



Степень деструкции в реакции аминолиза зависит от количества взятого для реакции диамина.

2.6. Действие на полимеры высоких температур

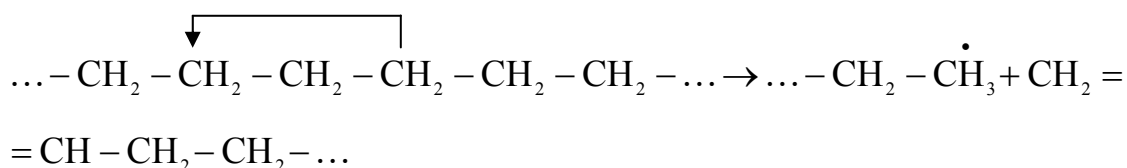
В процессе нагревания полимеры подвергаются разнообразным физическим и химическим превращениям, результатом которых является образование газообразных и жидких продуктов, изменения окраски. Устойчивость полимера к химическому разложению при повышении температуры определяет его термостойкость (термостабильность, термоустойчивость).

Термостойкость оценивается по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера, по продуктам разложения и по кинетике процесса. Химические реакции полимеров при повышенных температурах делятся на две основные группы: реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы и реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекулы.

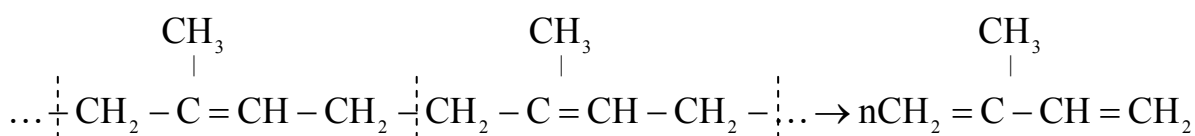
1. Реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы. При нагревании полимера вследствие флуктуаций тепловой энергии в некоторых местах структуры энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи и связь разрывается. Очень важным фактором, определяющим термостойкость полимера является величина энергии связи между атомами в главной цепи. Наиболее устойчивой к термическим воздействиям является углерод – углеродная (C–C) связь. Наличие атомов водорода в молекуле полимера сильно понижает энергию связи C–C.

Разрыв химических связей между атомами углерода протекает по двум механизмам:

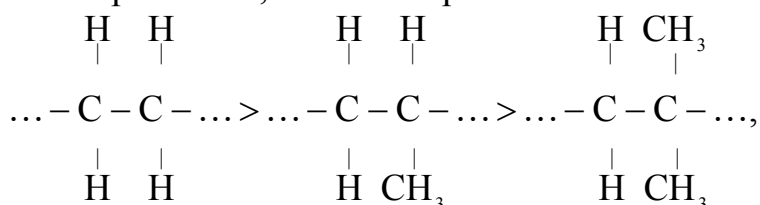
а) с внутримолекулярной миграцией атомов водорода, в результате которой образуются два осколка цепи: один с насыщенным концевым звеном, а другой с ненасыщенным. Такие случайные разрывы химических связей характерны для полиэтилена:



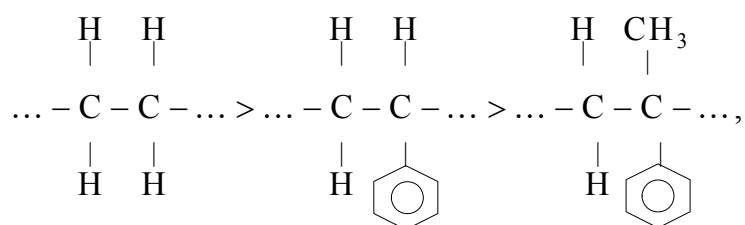
б) с разрывом цепи не в случайных местах, а у концов макромолекулы, в результате которого образуются мономеры или продукты, близкие по молекулярной массе к мономерам. Такой разрыв характерен для полиеновых соединений, таких как полистирол, полиметилметакрилат и др. Например, полиизопрен деструктируется до изопрена:



Механизм разрыва цепей предопределяется строением полимера и условиями процесса. На прочность связи С–С влияет степень разветвленности макромолекул полимера и наличие заместителей. У разветвленных полимеров связи С–С между боковыми цепями и главной цепью менее прочны, чем связи С–С в главной цепи, поэтому разветвленные полимеры менее термостойки, чем неразветвленные. По мере увеличения заместителей, например метильных групп, в цепи энергия связи С–С уменьшается. Полиэтилен более термостоек, чем полипропилен и полиизобутилен:



а полистирол более термостоек, чем поли- α -метилстирол:



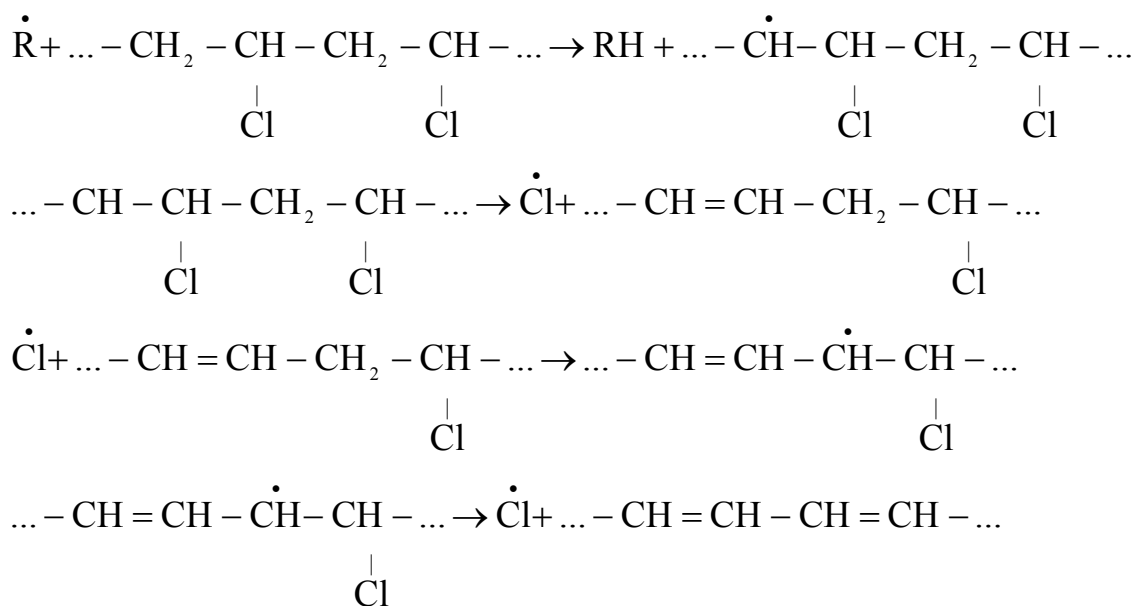
Однако не все заместители понижают термостойкость полимеров. Например, при замещении атомов водорода на атомы фтора термостойкость полимера повышается. Политетрафторэтилен – термостойкий полимер, не разлагающийся до 400°C. При наличии атомов кислорода в главной цепи скорость термической деструкции резко увеличивается.

Полимеры оксида этилена и оксида пропилена менее термостойки по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом. В общем случае более термостойкими являются менее разветвленные, и в особенности стереорегулярные полимеры.

Реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекул

При повышенной температуре многие полимеры претерпевают значительные химические и физические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в главной цепи. При нагревании таких полимеров происходит отщепление заместителей, находящихся в боковых цепях, приводящее к образованию более термостойких продуктов. Часто продукты термической обработки становятся нерастворимыми. Например, при нагревании поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, перхлорвиниловой смолы до температуры не более 130°C, происходит отщепление хлороводорода HCl. При нагревании этих продуктов в течение нескольких часов при температуре 170°C получают полностью нерастворимые продукты вследствие образования сетчатой структуры. Термический распад поливинилхлорида протекает по свободнорадикальному механизму. Реакция распада может

быть вызвана следами инициатора, использованного при полимеризации, или радикалами, возникающими в процессе нагрева. Эти радикалы отрывают атом водорода от метиленовой группы макромолекулы поливинилхлорида образуется свободный макрорадикал. Лабильный атом хлора, находящийся в β -положении по отношению к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, отщепляется в виде легкоподвижного радикала $\dot{\text{Cl}}$, способного передавать свой не спаренный электрон углеродному атому другой метиленовой группы. В результате нагревания поливинилхлорида образуется продукт, содержащий систему сопряженных двойных связей:

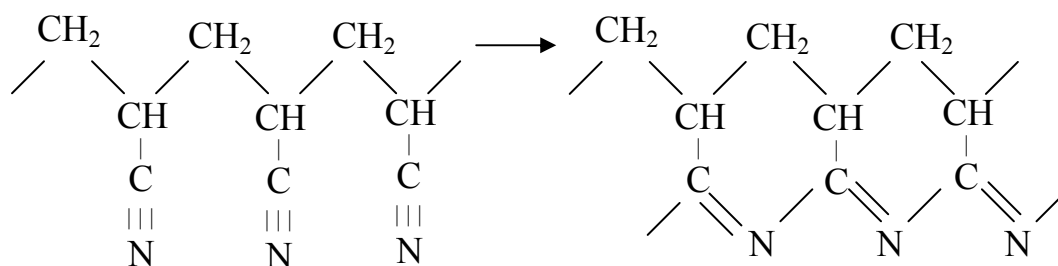


Реакция сшивания вследствие рекомбинации двух образовавшихся радикалов или взаимодействия полимерного радикала одной цепи с ненасыщенной связью другой цепи, также протекают по свободнорадикальному механизму.

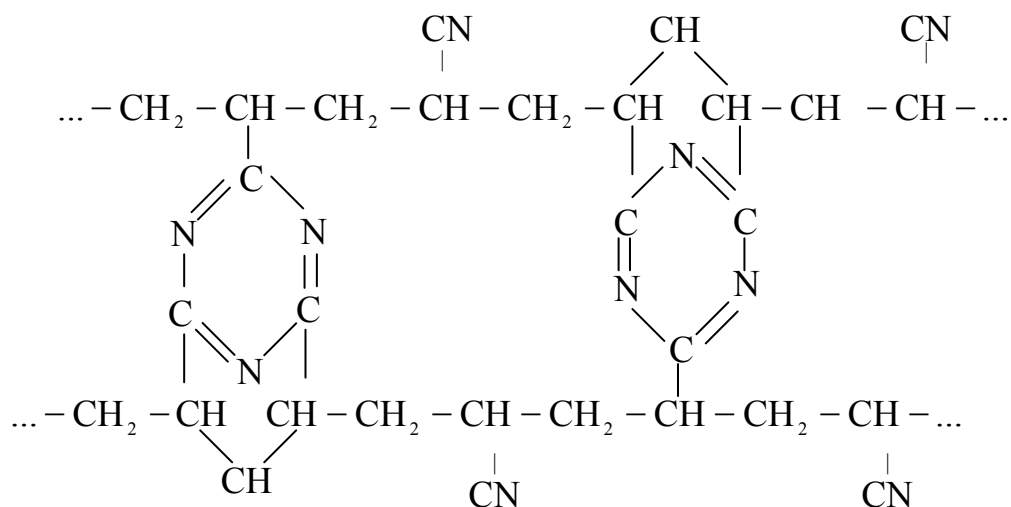
Реакции, не сопровождающиеся разрывом главной цепи, могут протекать и по внутримолекулярному механизму. Такой реакцией является термический распад поливинилацетата, который протекает с выделением уксусной кислоты. Возникающая двойная связь $\text{C}=\text{C}$ активировывает соседнюю метиленовую группу в молекуле поливинилацетата и в результате происходит образование системы сопряженных двойных связей.

При нагревании нитрильных производных протекают реакции иного типа. Так, при нагревании полиакрилонитрила на воздухе до температуры не выше 200°C заметных изменений не наблюдается. при дальнейшем повышении температуры происходит постепенное изменение окраски полимера (от желтой, красной, коричневой до черной), выделение небольших количеств аммиака NH_3 (до 210°C) и HCN при более высоких температурах и уменьшение растворимости материала в диметилфор-

мамиде. Можно предположить, что при повышенных температурах нитральные группы $-C\equiv N$ полиакрилонитрила могут реагировать между собой внутримолекулярно с образованием циклов:



или межмолекулярно с образованием сетчатых структур:



При внутримолекулярном образовании циклов полимер растворимость не теряет. Полиакрилонитрил при нагревании теряет растворимость только при образовании пространственной сетки.

Продукты внутримолекулярной циклизации обладают повышенной термостойкостью и полупроводниковыми свойствами. Наименее термостойкими карбоцепными полимерами являются полиизопрен, полиметилметакрилат, полиизобутилен. Более термостоек полистирол, а еще более термостоек полиэтилен. Одним из наиболее термостойких карбоцепных полимеров является политетрафторэтилен. Многие гетероцепные полимеры, содержащие связь $C-O$ (целлюлоза и ее эфиры) обладают невысокой термостойкостью. Для строительного производства представляют интерес термостойкие полимеры. Очень термостойкими являются многоядерные ароматические соединения типа поли- n -фениленов, полиарилаты, полиимиды; термостойкость таких полимеров достигает $800-900^{\circ}C$. Термостойкими являются полимеры, содержащие в главной цепи такие элементы, как Al, Sn, B, Ti.

2.7. Стабилизация полимеров

Полимерные материалы и пластические массы на их основе подвергаются переработке. Процесс переработки – это не только придание материалу определенной формы, это создание качества, которое в значительной степени зависит от химических процессов, протекающих под влиянием различных воздействий: механических, кислорода воздуха, света, нагревания. При этом протекают процессы деструкции, окисления, структурирования. Возникают свободные радикалы, которые вступают во вторичные реакции, вследствие чего образуются разветвления и сетки. Механохимические и термоокислительные превращения в процессе переработки неизбежны и вызывают резкое ухудшение качества полимера. Переработка полимеров всегда связана с их частичным разрушением и задача заключается в том, чтобы замедлить разрушительные химические процессы. Это достигается двумя способами: применением очень чистых мономеров и добавлением веществ – стабилизаторов. Вещества стабилизаторы являются акцепторами свободных радикалов, а значит, замедлителями цепных реакций распада. При разрушении полимеров основную роль играют цепные процессы окисления и распада молекул. Всевозможные примеси, содержащиеся в полимере, и легко распадающиеся на радикалы или ионы, также являются инициаторами процесса разрушения макромолекул. Однако при достаточно высоких температурах процессы разрушения протекают и в чистых полимерах. Область переработки полимера – это температурная область между плавлением и термическим разложением. Эту область следует расширять повышением температуры разложения полимера, то есть путем введения стабилизаторов. Стабилизаторы в процессе эксплуатации изделий из полимеров предотвращают их старение, то есть изменение свойств во времени.

В широком смысле слова стабилизация заключается в сохранении исходных свойств полимеров при самых различных воздействиях на них. Химические процессы разрушения полимеров многообразны, поэтому стабилизация всех полимеров не может быть осуществлена единым приемом. Для каждого полимера должен применяться свой специфический стабилизатор. Для замедления цепных реакций распада могут быть использованы три метода:

- 1) подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термо – термоокислительного распада;
 - 2) создание условий, при которых образующиеся при распаде вещества препятствуют более глубокому разложению полимера;
 - 3) создание условий, при которых распад протекает обратимо.
- Первый метод применяется чаще других.

Глава 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

3.1. Физико-химическая природа растворов полимеров

Растворы полимеров образуются при их взаимодействии с низкомолекулярными растворами. При этом могут образоваться как истинные растворы, так и коллоидные лиофильные системы; это зависит от сродства между полимером и растворителем. Даже для разбавленных растворов полимеров наблюдаются растворение с набуханием, высокая вязкость, отклонения от классических законов и уравнений термодинамики. Отклонения связаны со спецификой строения макромолекул, их большими размерами, сравнимыми с размерами коллоидных частиц. В тоже время растворы полимеров удовлетворяют основным критериям истинных растворов – самопроизвольность образования, термодинамическая устойчивость, равновесность и обратимость, постоянство концентрации во времени, однофазность, гомогенность. Изучение поведения макромолекул в растворе имеет особое значение в связи с тем, что всю основную информацию о свойствах индивидуальных макромолекул, их конформациях и размерах, молекулярных массах, молекулярно-массовом распределении можно получить только изучая их растворы.

Растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстоянии, большем чем их собственные размеры, называются разбавленными растворами полимеров. В разбавленных растворах полимеров существуют области, состоящие из одного растворителя и области набухших макромолекул. Макромолекулы стремятся занять свободные объемы, а не области в которых размещаются другие частицы. Для учета этого эффекта вводят понятие исключенного объема, как объема, из которого данная макромолекула вытесняет все другие. При изучении разбавленных растворов полимеров используют представление о координационной сфере, представляющую собой область той или иной формы и размера, занятую звеньями макромолекул. Поскольку раствор разбавленный, то координационные сферы не соприкасаются между собой. При увеличении концентрации растворов координационные сферы соседних макромолекул начинают перекрываться. На этом и основан структурный критерий разделения растворов на разбавленные и концентрированные. Чем больше макромолекула, тем при меньших концентрациях раствор можно считать концентрированным.

Такие ученые, как Штаудингер, Каргин, Папков, Роговин, Тагер и др. доказали, что растворение полимеров протекает самопроизвольно, с уменьшением ΔG , что растворы полимеров термодинамически устойчивы и обратимы, а для концентрированных растворов применимо правило фаз Гиббса, если принять, что давление пара для одного из компонентов равно нулю.

Правило фаз Гиббса:

$$C = K + 1 - \Phi, \quad (36)$$

где C – число степеней свободы; K – число компонентов раствора; Φ – число фаз; 1 – одна независимая переменная-температура.

Доказательством подчинения концентрированных растворов полимеров правилу фаз Гиббса является фазовая диаграмма, которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости в координатах температура – состав.

При смешивании полимера и растворителя наблюдается изменение суммарного объема раствора – контракция. Предельная растворимость полимера в растворителе может быть достигнута изменением температуры раствора и состава растворителя.

При изменении этих факторов полимер может терять растворимость, что проявляется в помутнении раствора. Температура, при которой возможно визуальное определение мутности, называется температурой осаждения. Температура осаждения полимера в данном растворителе как функция объемной доли растворенного полимера представлена фазовыми диаграммами на рис. 3.1.

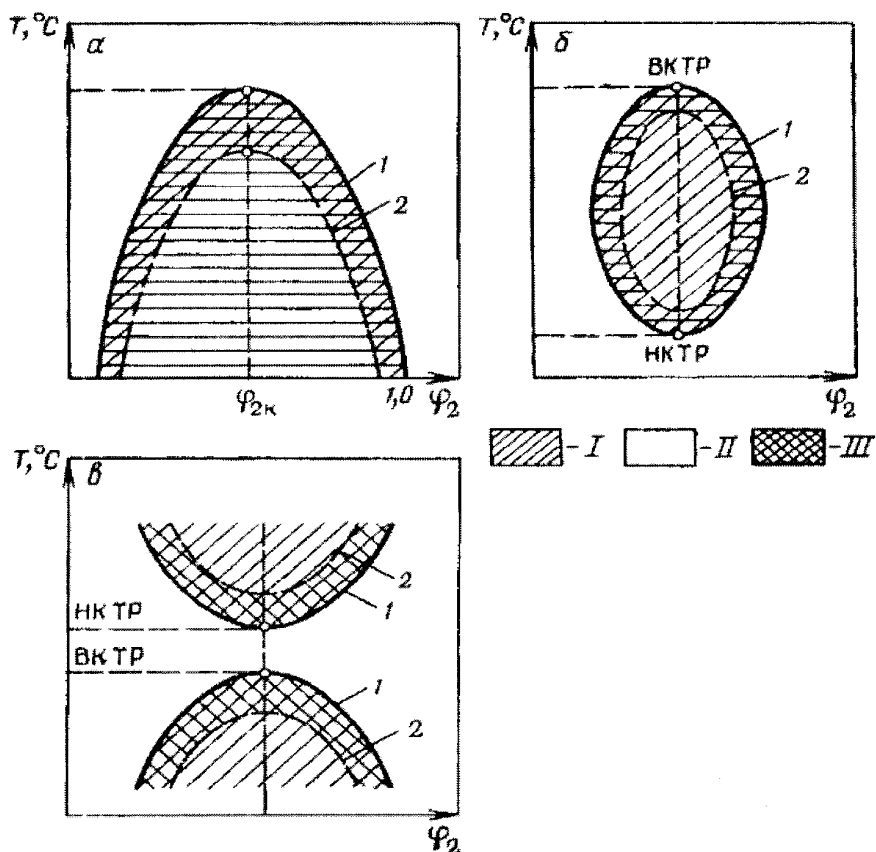


Рис. 3.1. Фазовые диаграммы состояния растворов полимеров температура – состав:
 I – двухфазная область; II – однофазная гомогенная область;
 III – метастабильная область

Область истинного раствора от области начала помутнения раствора (начала осаждения) отделяется кривой, которая называется бинодалию. Распад раствора на различные фазы происходит не скачкообразно, а постепенно и эта переходная область называется областью метастабильного состояния и ограничивается переходом в двухфазное состояние. Кривая, условно разделяющая эти две области, называется спинодалию. Максимум на бинодали называется верхней критической температурой растворения (ВКТР), а минимум на бинодали – нижней критической температурой растворения (НКТР).

Различные системы полимер–растворитель могут иметь совершенно непохожие фазовые диаграммы. Типы фазовых диаграмм определяются термодинамическими параметрами.

Растворение протекает самопроизвольно с убылью $\Delta G < 0$, а $\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T \cdot \Delta S_{см}$.

Если $\Delta H_{см} > 0$ и $\Delta S_{см} > 0$, диаграмма состояния имеет вид (а) и характеризуется ВКТР. Примером являются системы полистирол – циклогексан; триацетат целлюлозы – хлороформ. При $\Delta H_{см} < 0$ и $\Delta S_{см} < 0$ на диаграмме состояния (см. рис.3.1, в) появляется точка НКТР. Примером являются системы: поливиниловый спирт-вода, поликрилонитрил – диметилформамид. Для некоторых систем фазовая диаграмма имеет вид (см. рис. 3.1, б).

Между макромолекулами полимера и молекулами растворителя происходит сольватационное взаимодействие, которое существенно изменяет способность полимерных цепей к конформационным переходам, то есть влияет на их равновесную гибкость.

По величине термодинамического сродства к полимеру все растворители делятся на «хорошие» и «плохие». Для «хороших» растворителей характерно образование мощных сольватных оболочек вокруг макромолекул, что уменьшает возможность их конформационных переходов, то есть снижается их равновесная гибкость. В «хороших» растворителях размеры молекулярных клубков увеличиваются, что приводит к изменению их гидродинамических свойств, а количество кинетически независимых частиц, в роли которых выступают сегменты макромолекул, снижается. Это влечет за собой изменение количественных характеристик растворов полимеров.

В термодинамически «плохом» растворителе внутреннее взаимодействие преобладает над сольватационным и макромолекула стремится вернуться в плотный клубок.

Растворитель, в котором взаимное расположение элементарных звеньев полимерной цепи, в статическом клубке может быть описано вероятностно кривой Гаусса, называется тета-растворителем (θ -растворитель). Температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует, называется тета-температурой (θ -температура).

Небольшое снижение температуры ниже θ -температуры, а также небольшая добавка осадителя к раствору полимера в θ -растворителе вызывает начало разделения раствора полимера на фазы, то есть осаждение полимера. ВКТР соответствует θ -температуре раствора полимера, обладающего бесконечно большой молекулярной массой.

На рис.3.2 представлена объемная диаграмма растворимости системы полимер–растворитель–разбавитель: P_1 – хороший растворитель; Π – полимер; T – температура эксплуатации.

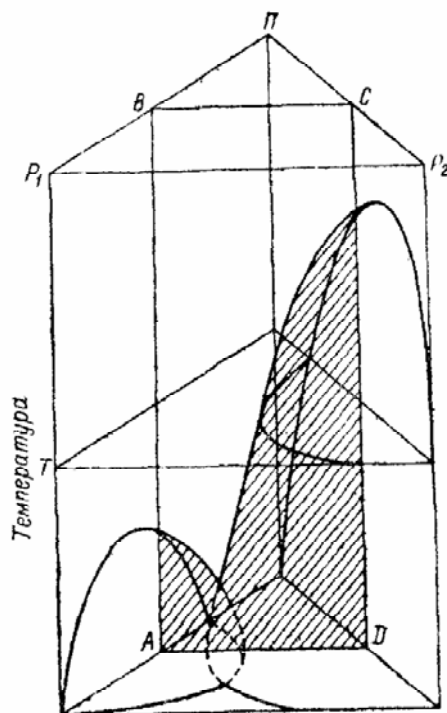


Рис.3.2. Объемная диаграмма растворимости системы полимер–растворитель–разбавитель

3.2. Термодинамика растворения

Растворение высокомолекулярных соединений рассматривают как процесс, аналогичный смешиванию двух жидкостей, в котором имеет значение как энергетическое взаимодействие между молекулами растворимого вещества (энергетический фактор), так и действие фактора, обуславливающего равномерное распределение молекул растворенного вещества в растворе (энтропийный фактор).

Движущей силой самопроизвольного растворения полимеров является убыль изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}^0 .

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (37)$$

Чтобы, произошло самопроизвольное растворение высокополимера необходимо, чтобы $\Delta G_{298}^0 < 0$, что возможно в двух случаях: а) при $\Delta H_{298}^0 < 0$; б) при $\Delta S_{298}^0 > 0$.

Первое условие выполняется только тогда, когда растворение сопровождается выделением тепла системой.

Это происходит в тех случаях, когда энергия образования сольватных оболочек из растворителя вокруг макромолекул больше количества энергии, необходимого для разрыва связей, как между молекулами растворяемого вещества, так и между молекулами растворителя.

Второе условие ($\Delta S > 0$) в процессе растворения выполняется всегда, так как энтропия смешения, как правило, положительна. При растворении высокополимеров энтропия смешения обычно значительно превышает идеальную энтропию смешения. Это объясняется тем, что при растворении высокополимеров возрастает возможность движения в растворе отдельных сегментов гибких цепных молекул, причем каждая может осуществлять большое число конфигураций.

В предельно разбавленном растворе, когда макромолекулы находятся на значительных расстояниях друг от друга, они могут принимать любые конфигурации.

При растворении полимеров система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние и вероятностная функция состояния – энтропия возрастает. Благодаря аномально большим значениям энтропии при растворении высокополимеров энтропийный фактор играет решающую роль, особенно при растворении полимеров с неполярными молекулами, когда растворение сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$).

3.3. Механизм растворения. Набухание

Первой стадией растворения полимеров с линейными молекулами является набухание. При набухании высокополимер поглощает низкомолекулярный растворитель, значительно увеличивается в весе и в объеме без потери микроскопической однородности. Объем высокополимеров при набухании может увеличиваться до 1000-1500%. С набуханием не следует смешивать процесс капиллярного поглощения растворителя, при котором жидкость заполняет микропустоты, имеющиеся в твердом теле. Размеры твердого тела при этом не увеличиваются.

Причиной набухания является диффузия молекул растворяемого вещества в растворитель и, наоборот молекул растворителя в высокополимер. Последнее связано с тем, что молекулы аморфных полимеров обычно упакованы неплотно, расстояния между ними в результате теплового движения увеличиваются и в пустоты могут проникнуть маленькие молекулы растворителя.

Так как последние более неподвижны, то сначала происходит диффузия молекул растворителя в высокополимер. Это сопровождается увеличением объема последнего, и когда связь между макромолекулами ослабляется, они такие начинают диффундировать в среду, и образуется однородный истинный раствор. Так набухают каучуки в бензоле, нитроцеллюлоза в ацетоне, белок в воде. Чем больше молекулярная масса полимера тем медленнее идет процесс набухания и растворения. Имеют значения и форма и размеры макромолекул. Высокополимеры со сферическими молекулами при растворении не набухают или набухают очень слабо.

Это значит, что диффузия не является единственным фактором, управляющим набуханием. Малая когезионная энергия полимеров со сферическими частицами облегчает их растворение. Описанный процесс набухания полимеров с линейными макромолекулами имеет место тогда, когда энергетическое взаимодействие между молекулами полимера растворителя незначительно или практически равно нулю, то есть когда растворение и набухание носит чисто энтропийный характер. Если молекулы растворителя энергетически взаимодействуют с молекулами полимеров, то механизм растворения усложняется. В этом случае первой стадией является сольватация макромолекул в результате диффузии в полимер растворителя. Эта стадия сопровождается выделением тепла и упорядоченным расположением молекул растворителя около макромолекул. В результате упорядоченного расположения молекул растворителя в первой стадии растворения энтропия системы даже понижается. На этой стадии растворения происходит разрушение связей между отдельными макромолекулами, вследствие чего цепи становятся свободными и способными совершать тепловое движение в целом.

Второй стадией является набухание или растворение, обусловленное чисто энтропийными причинами.

Набухание, однако, не всегда завершается растворением. Во многих случаях после достижения известной степени набухания процесс прекращается. Причиной такого явления является то, что полимер и растворитель способны смешиваться ограниченно. После установления равновесия такая система состоит из двух фаз: насыщенного раствора высокополимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенного раствора растворителя в высокополимере (гель, студень). Примером ограниченного набухания является набухание при комнатной температуре поливинилхлорида в ацетоне, желатины и целлюлозы в воде. При изменении условий ограниченное набухание переходит в неограниченное.

Например, желатин и агар-агар в холодной воде набухают ограниченно, а в теплой воде – неограниченно.

Количественно набухание характеризуется степенью набухания α , величина которой определяется количеством жидкости в граммах, поглощае-

мой на данной стадии набухания и при данной температуре одним граммом высокополимера:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (38)$$

где m_1 – масса полимера до набухания; m_2 – масса полимера после набухания.

Степень и скорость набухания высокополимеров зависят от ряда факторов: температуры, давления, величины рН среды, присутствия посторонних веществ, в особенности электролитов, степени дисперсности полимера и «возраста» полимера. При повышении температуры скорость набухания растет, а степень предельного набухания уменьшается, если процесс набухания сопровождается выделением тепла. При повышении внешнего давления степень набухания повышается, что вытекает из принципа Ле Шателье, если учитывать, что суммарный объем системы из растворителя и растворенного вещества при набухании уменьшается. Влияние рН среды на набухание изучено для белков и целлюлозы. Минимум набухания лежит в области изоэлектрической точки (для желатина при рН = 4,7) по ту и другую сторону от которой степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь начинает уменьшаться. Такое влияние рН на набухание связано с тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белков минимален, а вместе с этим минимальна и степень гидратации ионов белка. На процесс набухания оказывают влияние и электролиты, причем влияют главным образом анионы. Влияние последних своеобразно. Одни из них усиливают набухание, другие ослабляют.

Это дало возможность все анионы расположить в закономерный ряд, получивший название лиотропного ряда набухания или ряда Гофмейстера:

Родонит > иодид > бромид > нитрат > хлорат

Хлорид > ацетат > цитрат > тартрат > сульфат

Верхний ряд анионов усиливает набухание в нисходящем порядке, то есть максимальное усиление дают родонит CNS^- и иодид I^- -ионы, а наименьшее – хлорат ион ClO^- .

Во втором ряду первый анион – хлорид Cl^- занимает переходное положение, а последующие анионы не только не усиливают набухания, а наоборот, все более тормозят этот процесс, причем максимальное торможение оказывает сульфат ион SO_4^{2-} .

Такое действие анионов на набухание проявляется только тогда, когда растворы электролитов достаточно концентрированы, а среда является нейтральной или слабощелочной. В кислой среде все анионы уменьшают набухание. Измельчение высокополимера, приводящее к увеличению его общей поверхности, увеличивает и скорость набухания. Набухание –

процесс экзотермический. Тепловой эффект процесса набухания называется теплотой набухания. Определение теплоты набухания имеет большое значение для характеристики степени сольватации высокополимеров.

В набухших высокополимерах растворитель существует в нескольких формах. Для воды, как растворителя, различают две формы ее существования в набухших полимерах: связанную или гидратационную и свободную, несвязанную – капиллярную. Особую разновидность связанной воды представляет кристаллизационная вода в кристаллогидратах. В зависимости от природы полимера, температуры, давления изменяется не только общее количество связанной воды при набухании, но связанная вода в высокополимерах обладает и особыми физическими свойствами, отличными от свойств обычной воды.

Плотность связанной воды достигает 2 г/см^3 , то есть почти в два раза больше, чем у обычной воды; диэлектрическая проницаемость вместо 81 имеет значение 2,2, что обуславливает ее повышенную способность растворять электролиты и полярные не электролиты. Изменяются также давление насыщенного пара и температура замерзания.

Набухание высокополимеров сопровождается характерным явлением – давлением набухания, которое иногда достигает десятков и сотен атмосфер. Это давление эквивалентно внешней по отношению к системе силе, которую нужно приложить, чтобы задержать увеличение объема набухающего полимера. Давление набухания обладает разрушительным действием. Корни растений, которые произрастают в горах и предгорьях, проникают в трещины в породах, в результате чего трещины пород увеличиваются и они разрушаются. Набухание играет важную роль в повседневной жизни человека и во многих технологических процессах. Приготовление пищевых продуктов в усвояемое человеком состояние сводится в основном к процессам набухания. Благодаря набуханию поддерживается определенное состояние клеток в организме.

3.4. Поверхностные явления в растворах полимеров

3.4.1. Адсорбция. Основные понятия и определения

Адсорбцией называется самопроизвольный процесс концентрирования какого-либо вещества в поверхностном слое в результате самопроизвольного перехода его из объема фазы. При адсорбции происходит перераспределение компонентов системы между объёмными фазами и поверхностным слоем, что влечет за собой изменение их химических потенциалов в системе, поэтому адсорбцию можно рассматривать как превращение поверхностной энергии в химическую энергию.

Адсорбция – одно из проявлений более общего процесса сорбции. Сорбцией называют поглощение паров, газов или растворенных веществ

каким-либо телом. Поглощение веществ объёмом фазы называется абсорбцией. На границе раздела фаз происходит поглощение в результате физической адсорбции и хемосорбции, при которой поглощение вещества сопровождается образованием химических соединений. Различают два случая адсорбции: в поверхностном слое жидкости и на твердой поверхности. В первом случае поверхность предполагается однородной с известной площадью. Во втором случае следует учитывать энергетическую неоднородность поверхности и неопределенность её оценки.

Адсорбция – это процесс, происходящий вследствие стремления системы к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения. В многокомпонентных дисперсных системах в процессе адсорбции происходит перераспределение компонентов, причем в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное натяжение. В однокомпонентной дисперсной системе при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры – сгущение, уплотнение, которое называется автоадсорбцией. Адсорбция происходит не только из-за стремления поверхностной энергии к уменьшению. Адсорбция может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества, и тогда поверхностная энергия может даже возрасти на фоне уменьшения энергии всей системы. Вещество, на поверхности которого концентрируется другое вещество, называется адсорбентом. Адсорбент может быть жидким и твердым. Вещество, которое концентрируется на поверхности адсорбента и которое находится в газообразной или жидкой фазе, называется адсорбатом. Таким образом, адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объём фазы называется десорбцией.

Количественно адсорбция описывается двумя величинами. Одна измеряется числом моль или граммов, приходящимся на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента. Её обозначают буквой A . Другая величина адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объёме фазы, также отнесенным к единице площади поверхности или единице массы адсорбента. Эта величина адсорбции называется Гиббсовской адсорбцией и обозначается буквой Γ (гамма) – моль/см², г/см², см³/см², моль/г, г/г, см³/г.

Различают: а) адсорбцию газов на твердых адсорбентах; б) адсорбцию растворенных веществ на границах раздела «твердое тело – жидкость» и «жидкость – жидкость»; в) адсорбцию на границе раздела «жидкий раствор – газ».

3.4.2. Адсорбция на однородной плоской поверхности «жидкий раствор – газ»

Запишем объединённое уравнение первого и второго начал термодинамики для внутренней энергии поверхности с учетом поверхностной и химической энергии, считая, что объём поверхности равен нулю:

$$\partial U = T \cdot \partial S + \sigma \cdot \partial S + \sum_i \mu_i \cdot \partial n_i. \quad (39)$$

Внутренняя энергия поверхности пропорциональна экстенсивным величинам, поэтому можно записать:

$$U = T \cdot S + \sigma \cdot S + \sum_i \mu_i n_i. \quad (40)$$

Продифференцируем выражение (40):

$$\partial U = T \cdot \partial S + S \cdot \partial T + \sigma \cdot \partial S + S \cdot \partial \sigma + \sum_i \mu_i \partial n_i + \sum_i n_i \cdot \partial \mu_i.$$

Подставим значение ∂U из выражения (39):

$$S \cdot \partial T + S \cdot \partial \sigma + \sum_i n_i \cdot \partial \mu_i = 0. \quad (41)$$

При постоянной температуре ($T = \text{const}$) уравнение (41) принимает вид:

$$S \cdot \partial \sigma + \sum_i n_i \cdot \partial \mu_i = 0. \quad (42)$$

Уравнения (41) и (42) называются уравнениями Гиббса для поверхностного слоя.

Если разделить уравнение (42) на площадь поверхности, получим:

$$-\partial \sigma = \sum_i \Gamma_i \cdot \partial \mu_i. \quad (43)$$

Выражение (43) называется фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса.

Если химический потенциал в выражении (43) отнесен к 1 молю вещества, то величина Гиббсовской адсорбции выражается в молях на единицу площади.

Поскольку адсорбция сопровождается уменьшением поверхностного натяжения, то, измерив поверхностное натяжение σ раствора с концентрацией C в моль/дм³, можно вычислить величину адсорбции Γ , моль/см², на поверхности раздела «жидкость – газ». Выведем уравнение Гиббса, связывающее адсорбцию с изменением поверхностного натяжения. Возьмём раствор с концентрацией C (моль/дм³) и поверхностным натяжением σ . Пусть поверхность раздела «жидкость – газ», равная S , см², содержит избыток адсорбата, в моль. Тогда $\Gamma = \frac{1}{S}$ моль/см².

Если перевести в поверхность раздела фаз бесконечно малое количество вещества, то поверхностное натяжение раствора изменится на величину $\delta\sigma$, а прирост свободной поверхностной энергии будет: $\delta F = \delta\sigma \cdot S$. Этот прирост получен за счет работы против сил осмотического давления π при переносе вещества из объема раствора, где концентрация его меньше, на поверхность раздела фаз. Если объем раствора V , а изменение осмотического давления $\delta\pi$, то произведена работа, равная $-V \cdot \delta\pi = \delta\sigma \cdot S$. Осмотическое давление $\delta\pi = RT \cdot \delta C$, а объём $V = \frac{1}{C}$. Следовательно,

$\delta\sigma \cdot S = -RT \frac{\delta C}{C}$. Откуда следует, что

$$\Gamma = -\frac{\partial\sigma}{\partial C} \cdot \frac{C}{RT}. \quad (44)$$

Это и есть уравнение Гиббса, отражающее зависимость величины адсорбции Γ от поверхностного натяжения и концентрации адсорбата.

Производная $\frac{\partial\sigma}{\partial C}$ называется поверхностной активностью при $C \rightarrow 0$.

Она отражает влияние природы адсорбата на адсорбцию. Эта производная определяет и знак Гиббсовской адсорбции. $\frac{\partial\sigma}{\partial C}$ служит характеристикой поведения веществ при адсорбции.

Если производная $\frac{\partial\sigma}{\partial C}$ отрицательна, то адсорбция положительна и поверхностное натяжение понижается. Уменьшение поверхностного натяжения тем больше, чем больше концентрация раствора. Чтобы знаки поверхностной активности и Гиббсовской адсорбции совпадали, в уравнении (24) перед производной ставят знак минус.

Уравнение (24) показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбата, тем больше его поверхностная активность, которая представляет собой силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу Гиббсовской адсорбции.

Зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации адсорбата выражается графиком, который можно легко получить экспериментально, например, используя метод «наибольшего давления пузырьков» академика Ребиндера (рис. 3.3).

По этому графику $\frac{\partial\sigma}{\partial C}$ определяется графически как отрицательный тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой $\sigma = f(C)$ в точке пересечения её с осью ординат.

Зависимость адсорбции от концентрации выражается также уравнением Лангмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{1 + KC}, \quad (45)$$

где Γ_{∞} – предельное значение адсорбции, отвечающее полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата, когда толщина адсорбционного слоя равна одной молекуле.

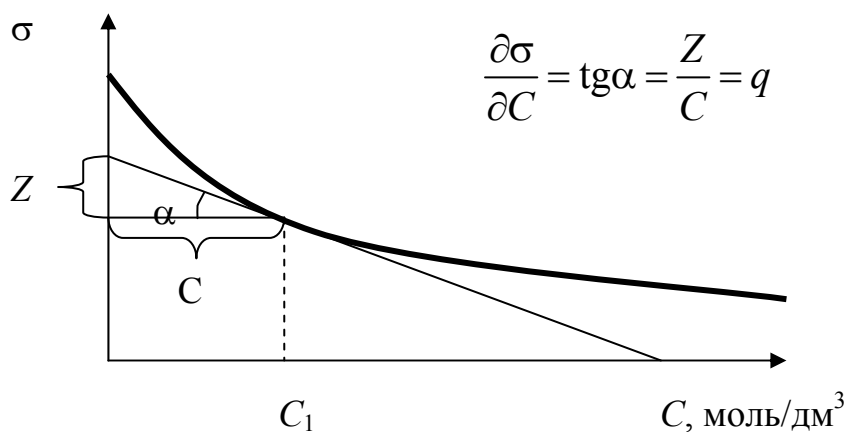


Рис. 3.3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации

На рис.3.4 представлен график уравнения Лангмюра, показывающий, что адсорбция Γ растет с увеличением концентрации C до предельного значения Γ_{∞} , после чего дальнейшее увеличение концентрации не изменяет адсорбцию.

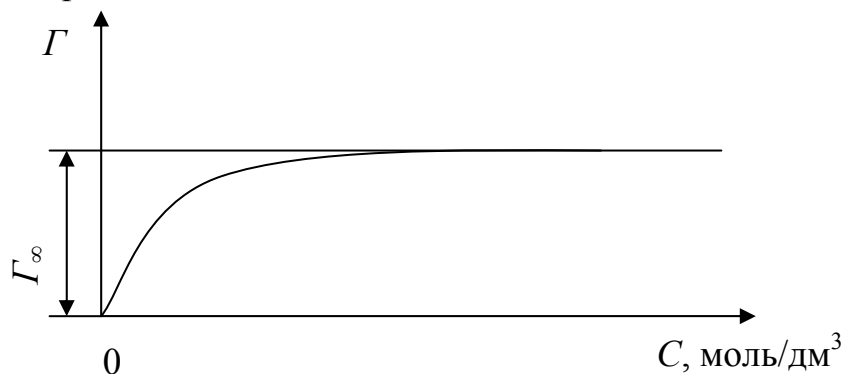


Рис. 3.4. Зависимость адсорбции от концентрации (изотерма адсорбции)

Зная Γ_{∞} , можно рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое. Γ_{∞} – это количество моль адсорбированного вещества на 1 см^2 поверхности воды. Если Γ_{∞} умножить на число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ и затем разделить 1 см^2 на это произведение,

то получим площадь S_0 , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}, \text{ см}^2. \quad (46)$$

Зная Γ_∞ , молекулярную массу адсорбированного вещества M и его плотность d , можно определить толщину адсорбционного слоя δ , соответствующую осевой длине ориентированной молекулы:

$$\Gamma_\infty \cdot M = d\delta, \text{ откуда } \delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{d}. \quad (47)$$

Значение Γ_∞ определяют графически, для чего уравнение Лангмюра представляют в линейной форме:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} C + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K} \quad (48)$$

и строят зависимость $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$. Прямая линия отсекает на оси ординат отрезок, равный $\frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K}$, а Γ_∞ на этом графике находят как котангенс угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, к оси абсцисс ($\Gamma_\infty = \text{ctg}\varphi$) (рис. 3.5).

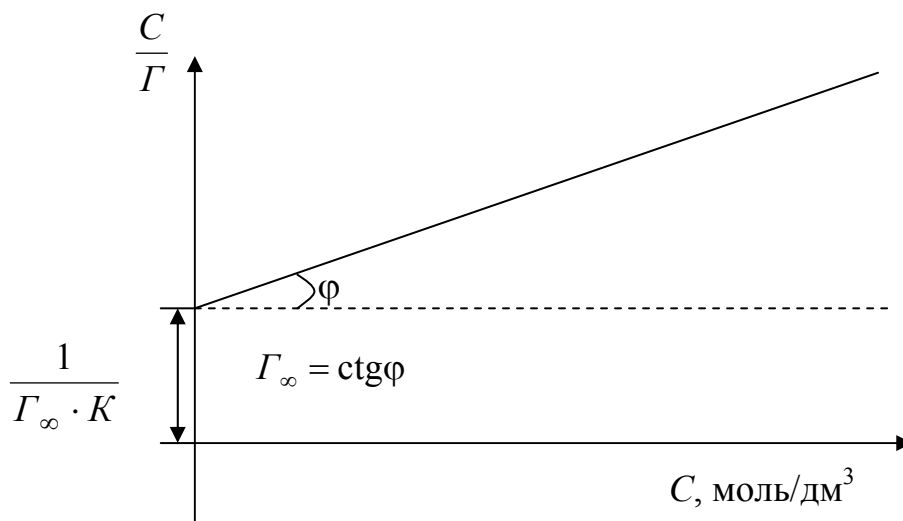


Рис. 3.5. Графическое определение величины Γ_∞

3.4.3. Адсорбция на однородной твердой поверхности.

Молекулярная адсорбция

Адсорбция как газов так и растворенных веществ на твердой поверхности протекает сложнее, чем адсорбция на жидкой поверхности. Здесь приходится учитывать влияние на адсорбцию структуры твердой поверхности адсорбента и природы растворителя. Адсорбция на твердых адсорбентах имеет большое практическое значение, так как почти все адсорбенты и катализаторы, применяемые в промышленности – твердые тела. При помощи разнообразных методов была установлена адсорбционная неоднородность поверхности твердого тела. Так, было показано, что теплота адсорбции первых небольших порций газа значительно больше, чем последующих порций. Например, при адсорбции кислорода на угле теплота адсорбции падает от ≈ 920 кДж/моль до $167...210$ кДж/моль. Это объясняется тем, что первые порции газа адсорбируются на более активных участках поверхности. Следует считать, что адсорбция происходит не на всей поверхности твердого адсорбента, а лишь на её активных центрах. Как показал Лангмюр, каждый активный центр поверхности обладает лишь молекулярной сферой действия, так как адсорбция определяется остаточными валентностями на поверхности.

С этой точки зрения адсорбция является химическим процессом, и насыщенный адсорбционный слой имеет мономолекулярный характер. При адсорбции адсорбируемые молекулы остаются некоторое время связанными на активных центрах и затем вновь отрываются. Состояние равновесия при адсорбции определяется равенством скоростей адсорбции и десорбции. Обозначим часть поверхности адсорбента, занятой молекулами адсорбата, через θ , а часть свободной поверхности – через $(1-\theta)$. Величина θ равна отношению адсорбированного количества вещества Γ к максимальной адсорбции Γ_{∞} при полном заполнении поверхности:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}. \quad (49)$$

Число столкновений молекул с поверхностью (при $T = \text{const}$) пропорционально давлению P или объемной концентрации C . По Лангмюру, молекулы могут образовывать на поверхности только мономолекулярный слой и не могут адсорбироваться на уже занятой поверхности. Поэтому скорость их адсорбции V на поверхности пропорциональна концентрации C и свободной части поверхности:

$$V = k \cdot C(1 - \theta), \quad (50)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Десорбция молекул происходит лишь с занятой части поверхности, поэтому скорость этого процесса V' пропорциональна θ :

$$V' = k'\theta.$$

В состоянии адсорбционного равновесия скорости обоих процессов равны:

$$kC(1 - \theta) = k'\theta \quad (51)$$

или

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{kC}{kC + k'} = \frac{C}{C + \frac{k'}{k}} = \frac{C}{C + a}. \quad (52)$$

Для поверхности с равномерным распределением однородных активных центров и при отсутствии взаимодействий между адсорбированными молекулами Лангмюр нашел следующее уравнение:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C + a}, \quad (53)$$

где a – отношение скоростей десорбции и адсорбции.

Уравнение (53) называется уравнением изотермы адсорбции Лангмюра. Оно показывает, что при малых концентрациях (при $C \ll a$) величина адсорбции пропорциональна концентрации, а при высоких концентрациях ($C \gg a$) величина адсорбции стремится к Γ_{∞} . Уравнение изотермы адсорбции Лангмюра остается справедливым и при адсорбции из растворов. При неравномерном расположении активных центров, различной их природе или при заметных силах взаимодействия между адсорбированными атомами или молекулами уравнение изотермы адсорбции усложняется. Рогинский разработал методы расчета распределений активных центров по теплотам адсорбции на основании экспериментальных изотерм адсорбции. Зельдович, предполагая экспоненциальное распределение активных центров по энергиям адсорбции, теоретически получил уравнение, которое было ранее эмпирически выведено Фрейндлихом (1906 г.):

$$X = \beta \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (54)$$

где X – величина адсорбции на единицу веса адсорбента; C – концентрация газа или растворенного вещества; β и $\frac{1}{n}$ – константы.

На рис.3.6 представлена изотерма адсорбции Фрейндлиха. Изотерма адсорбции Фрейндлиха отличается от изотермы адсорбции Лангмюра отсутствием зоны насыщения. Уравнение (54) хорошо согласуется с многими опытными данными в области слабых и средних концентраций. Уравнение

изотермы Лангмюра охватывает также и области концентраций насыщения при условии образования мономолекулярного адсорбционного слоя.

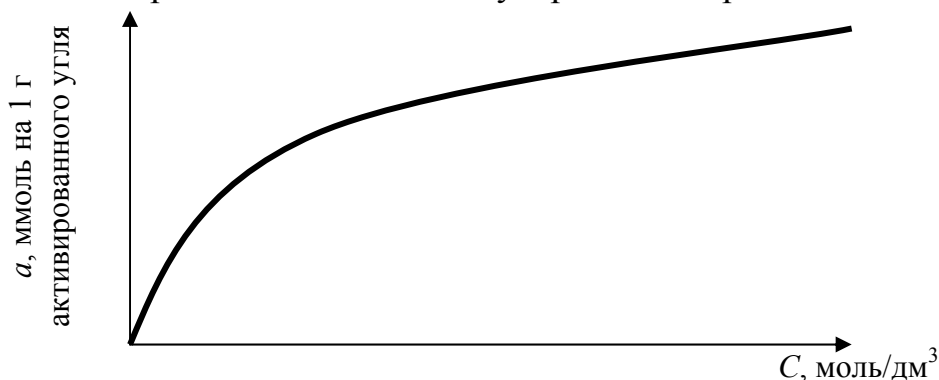


Рис. 3.6. Изотерма адсорбции пропионовой кислоты на активированном угле при 25°C

Однако, другой ученый, Поляни, считал, что адсорбция определяется силами Ван-дер-Ваальса, радиус действия которых больше, чем остаточных валентностей в теории Лангмюра. Поэтому адсорбция не локализуется в первом молекулярном слое, а приводит к образованию полимолекулярного слоя. Исследования изотерм адсорбции на различных адсорбентах, особенно при адсорбции паров, показали, что наиболее общим типом являются не лангмюровские изотермы, а так называемые *S*-образные изотермы, в которых адсорбция не останавливается на образовании мономолекулярного слоя, а продолжается до образования полимолекулярного слоя. Общую теорию *S*-образных изотерм разработали Брунауэр, Эммет и Теллер (БЭТ).

На рис.3.7 представлена *S*-образная изотерма.

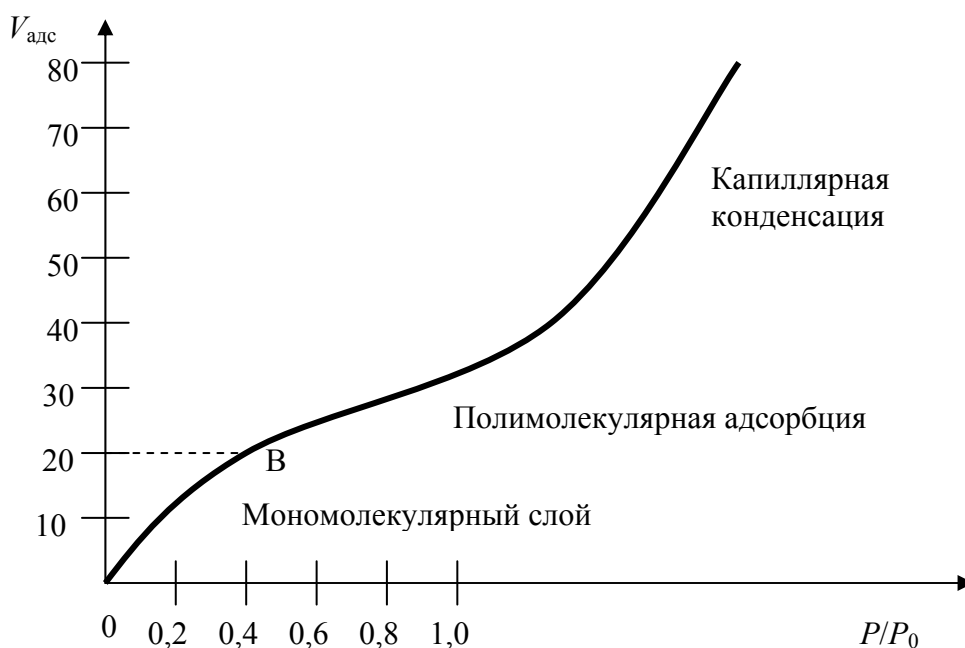


Рис. 3.7. *S*-образная изотерма адсорбции паров воды на коллагене при 25°C

Брунауэр, Эммет и Теллер показали, что зона образования монослоя или лангмюровской адсорбции охватывает участок кривой от начала координат до первого перегиба кривой в точке «В», в дальнейшем происходит полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация, объясняющая второй подъем кривой. Авторы вывели уравнение БЭТ:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (55)$$

где P_0 – упругость насыщенного пара; V – объем адсорбированного газа при данном давлении газа P ; V_m – объем адсорбированного газа в монослое и $C = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{RT}}$ ($\Delta\varepsilon$ – разность между теплотой адсорбции газа в первом слое и теплотой сжижения газа).

Находя зависимость $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ от $\frac{P}{P_0}$, получают прямую линию, наклон которой равен $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат – $\frac{1}{V_m \cdot C}$.

Отсюда определяют величины V_m и C . Из величины V_m может быть вычислена полная адсорбирующая поверхность адсорбента S , а из величины C вычисляется теплота адсорбции газа в монослое. Обычно она равна около 8,4...10,5 кДж/моль. Например, адсорбирующая поверхность 1 г силикагеля составляет 500 м². Хорошие адсорбенты обладают значительной удельной поверхностью, например, активированный уголь – до 1000 м²/г.

Экспериментально адсорбцию растворенных веществ на твердых адсорбентах изучают, измеряя концентрацию раствора до того, как раствор был в контакте с адсорбентом (начальная концентрация C_0 , моль/дм³), и после наступления адсорбционного равновесия (равновесная концентрация C_p , моль/дм³). Количество адсорбированного вещества на единицу массы (1 г) твердого адсорбента вычисляют по формуле

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{1000}, \text{ моль/г}, \quad (56)$$

где V – объем раствора, см³; m – навеска адсорбента, г; X – количество адсорбированного вещества, моль.

Если известна удельная поверхность адсорбента, то можно найти истинную адсорбцию Γ , равную $\frac{X}{mS}$. Так как поверхность пористого

адсорбента S обычно не известна, то при изучении адсорбции растворенных веществ на твердых адсорбентах пользуются значением только $\frac{X}{m}$.

Методы измерения концентрации могут быть любыми, но следует иметь в виду, что адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро только на гладких поверхностях, где можно ускорить процесс перемешиванием. Твердые адсорбенты в большинстве своем пористы и скорость адсорбции на них зависит от скорости диффузии вещества в порах. Поэтому адсорбционное равновесие для мелкопористых адсорбентов устанавливается в течение нескольких суток. Для крупнопористых адсорбентов равновесие устанавливается гораздо быстрее – менее чем через час. Адсорбция молекул растворенного вещества на твердых адсорбентах – процесс обратимый. Разбавление раствора вызывает десорбцию. Адсорбция из растворов на твердых адсорбентах хорошо описывается, как было показано, уравнениями Фрейндлиха, Гиббса и Лангмюра. Чем больше вещество адсорбируется на твердой поверхности, тем оно больше понижает поверхностную энергию на границе раздела твердого адсорбента с раствором. На этой границе могут адсорбироваться не только рассмотренные выше поверхностно-активные вещества, но и другие вещества. Например, такие сахара, как глюкоза, сахароза, фруктоза, мальтоза, не являются поверхностно-активными, не адсорбируются на границе раздела «жидкость – газ», но хорошо адсорбируются из растворов на твердых адсорбентах, а, значит, понижают поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – раствор», хотя измерить это невозможно.

Все изложенные выше явления относятся к случаям адсорбции недиссоциирующих или слабо диссоциирующих веществ, когда вещество адсорбируется в виде целых молекул. Это так называемая молекулярная адсорбция.

Молекулярная адсорбция различных веществ из растворов на твердых адсорбентах зависит от природы растворенного вещества, от структуры твердой поверхности, от полярности поверхности адсорбента и жидкости, из которой происходит адсорбция, то есть – от природы растворителя. Существует одно общее правило: чем лучше данный растворитель смачивает поверхность данного адсорбента, тем меньше адсорбция молекул растворенного вещества из данного растворителя, и наоборот. Если растворитель хорошо смачивает поверхность данного адсорбента, то он достаточно сильно понижает поверхностное натяжение твердого адсорбента. Значит, поверхность твердого адсорбента уже покрыта адсорбционным слоем молекул растворителя, а для молекул растворенного вещества не остается места. Неполярные гидрофобные адсорбенты, такие как уголь и сажа, хорошо адсорбируют растворенные вещества из водных растворов, так как вода – полярный растворитель и плохо смачивает эти адсорбенты. Из

углеводородных растворов уголь адсорбирует молекулы растворенного вещества гораздо хуже, так как углеводородные растворители, такие как бензол и другие растворители, сами хорошо смачивают уголь, и поверхность угля оказывается занятой преимущественно молекулами углеводородного растворителя. Полярные гидрофильные адсорбенты – минеральные вещества, такие как глина и силикагель, наоборот, лучше адсорбируют молекулы растворенного вещества из углеводородной среды, поэтому их используют для очистки углеводородных растворителей. Чем ближе по своей природе твердый адсорбент к растворителю, тем меньше адсорбируется вещество из этого растворителя на данном адсорбенте. Это правило называется правилом уравнивания полярностей академика Рединдера. Зависимость адсорбции на поверхности твердого адсорбента от природы адсорбируемого вещества очень сложна, так как одно и то же вещество по-разному адсорбируется на разных твердых поверхностях и из разных растворителей. Например, на угле адсорбция жирных кислот с увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду возрастает. На других адсорбентах и в других растворителях этого не наблюдается. На адсорбентах с очень малыми порами иногда мало адсорбируются крупные молекулы органических соединений, так как их размеры мешают им проходить в достаточном количестве в эти узкие капилляры.

Для молекулярной адсорбции растворенных веществ на поверхности твердых адсорбентов общими закономерностями являются её обратимость и зависимость от температуры. При повышении температуры молекулярная адсорбция уменьшается, так как молекулярно-тепловое движение становится более интенсивным и затрудняет фиксацию молекул на поверхности раздела фаз.

Адсорбция молекул углеводородов битумного связующего на поверхности минерального материала имеет свои особенности. При соприкосновении битумного связующего с частицами минерального материала в первую очередь адсорбируются содержащиеся в битуме поверхностно-активные вещества (ПАВ). На основании правила уравнивания полярностей можно заранее сказать, что ПАВ должны адсорбироваться на поверхности раздела «твердое тело–жидкость» тем больше, чем больше между ними разность полярностей, чем больше будет оказываемое обеими фазами ориентирующее влияние на адсорбируемые молекулы. На величину адсорбции оказывает большое влияние компонентный состав битума. В соответствии с правилом Траубе–Дюкло, согласно которому адсорбция молекул органических веществ из раствора тем больше, чем больше размер молекул растворенного вещества, адсорбция асфальтенов значительно больше, чем других компонентов битума. Интенсивность адсорбции битума на поверхности минеральных заполнителей, наполнителей и песка зависит от структуры, химического и минералогического состава послед-

них, а также от температуры и кинетики взаимодействия. Наибольшей адсорбционной активностью обладают минеральные материалы из основных горных пород, содержащих карбонаты кальция и магния и оксиды железа. Адсорбция битумов на поверхности минералов кислых пород, содержащих кремнезём, происходит в меньшей степени. Структура минерального материала представляет собой атомную кристаллическую решетку, в которой каждый атом связан с другими атомами ковалентно-ионными химическими связями. Частицы расколотого камня имеют на своей поверхности атомы с разорванными связями. Эти атомы стремятся образовать новые связи. Формирование этих связей может происходить двумя путями. Если образующиеся связи направлены наружу от поверхности и проявляют тенденцию повернуться вокруг и соединиться с внутренними атомами горной породы, то это сопровождается искривлением кристаллической решётки, так как атомы поверхности притягиваются сильнее атомами, находящимися в объёме структуры. Если все химические связи направлены внутрь, то минеральный компонент асфальтобетонной смеси не будет иметь сродства с битумным связующим. Все вновь образованные свежие поверхности минерального наполнителя адсорбируют в разной степени слои и плёнки покрывающего их вещества.

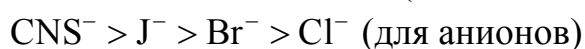
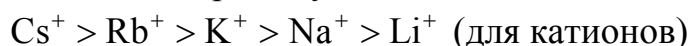
Наиболее распространённой адсорбционной плёнкой является вода, так как водяной пар всегда присутствует в воздухе на расколоте поверхности скальных пород. В обычных условиях на поверхности кварца присутствует несколько адсорбционных слоев воды. Дробленый кварц с поверхностью $22 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет насыщенный адсорбционный слой воды при 25°C и влажности, равной 80%. Адсорбированная вода находится в порах и трещинах и удерживается в них капиллярными силами. Наиболее удаленный от поверхности слой пленки воды находится в равновесии с водяным паром окружающего воздуха и приблизительно имеет свойства обычной воды при 25°C в нормально влажном воздухе. Поверхностное натяжение адсорбированной пленки воды равно $7,4 \cdot 10^{-6} \dots 7,8 \cdot 10^{-6}$ Дж, что сравнимо с $7,2 \cdot 10^{-6}$ Дж обычной свободной воды при 25°C . Таким образом, битумное связующее на частицах минерального материала распределяется по тончайшему слою воды, а скорость распространения пленки углеводородов в значительной степени зависит от вязкости битума.

3.4.4. Адсорбция электролитов на однородной твердой поверхности

Адсорбция сильных электролитов или ионная адсорбция из водных растворов на твердых адсорбентах – более сложное явление, чем молекулярная адсорбция. В большинстве случаев ионная адсорбция необратима: разбавление раствора не вызывает десорбции. При повышении температуры адсорбция ионов возрастает. Это говорит о том, что между ионами и поверхностью твердого адсорбента действуют не только

молекулярные силы сцепления, но и химические силы. Ионная адсорбция часто представляет собой не адсорбцию в полном смысле слова, а химическую реакцию между ионами растворенного вещества и твердой поверхностью. Образующееся соединение обычно находится в поверхностном слое, а состав внутренних слоев твердой фазы не изменяется. При ионной адсорбции на угле также образуются поверхностные химические соединения. Согласно Шилову, активированный уголь покрыт оксидами, вследствие чего в растворах сильных электролитов он становится способным к поверхностным химическим реакциям.

На минеральных полярных адсорбентах при ионной адсорбции большую роль играет химическая природа адсорбента. Ионы адсорбируются в разной степени, и почти всегда преимущественно адсорбируется один из ионов. Это так называемая избирательная адсорбция. Песковым и Фаянсом были сформулированы правила избирательной адсорбции ионов. Согласно первому правилу, на всякой твердой поверхности преимущественно будут адсорбироваться ионы, имеющие с данной поверхностью общую атомную группировку или изоморфную с ней. Поливалентные ионы адсорбируются лучше одновалентных независимо от состава адсорбента. Ионы одинаковой валентности адсорбируются различно, что связано с их размерами и различной степенью их гидратации. Ионы с самым большим радиусом проявляют наибольшую адсорбционную способность. Это объясняется тем, что такие ионы больше поляризуются и больше притягиваются полярной поверхностью твердого адсорбента. Кроме того, чем больше радиус иона, тем меньше степень его гидратации. Это также усиливает адсорбцию крупного иона, потому что гидратная оболочка ослабляет электростатическое притяжение. Ионы одинаковой валентности располагаются в так называемые лиотропные ряды, в которых каждый последующий ион адсорбируется меньше, чем предыдущий:



Для электролитов характерно неравенство адсорбции катиона и аниона. Твердая поверхность минеральных адсорбентов в водных растворах сильных электролитов имеет на себе электрический заряд, который возникает как в результате диссоциации собственных ионогенных групп, так и в результате избирательной адсорбции ионов одного знака заряда.

Влияние заряда твердой поверхности адсорбента на ионную адсорбцию отражено во втором правиле Пескова – Фаянса: данный ион будет адсорбироваться твердой поверхностью, если заряд поверхности противоположен по знаку заряду иона, и если образующееся поверхностное соединение труднорастворимо.

На твердой поверхности минеральных адсорбентов наблюдается очень интересное явление – ионный обмен или обменная адсорбция ионов.

Обменная адсорбция заключается в том, что твердое вещество, нерастворимое в воде, поглощает из раствора катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество собственных катионов или анионов. Обменная адсорбция – явление специфическое, в ней большую роль играет химическая природа твердого адсорбента и адсорбируемого иона.

3.4.5. Теплота адсорбции

При повышении температуры равновесное значение адсорбции всегда уменьшается, так как повышается интенсивность теплового молекулярного движения, которое затрудняет фиксацию молекул на поверхности раздела фаз и способствует равномерному распределению вещества в объеме фазы.

При повышении температуры адсорбционное равновесие смещается в сторону десорбции. Отсюда, согласно принципу Ле-Шателье, следует, что адсорбция должна сопровождаться выделением тепла. Выделяющееся при адсорбции тепло Q называется теплотой адсорбции. Теплота адсорбции есть энергетический эквивалент работы, совершаемой адсорбционными силами. Его относят к единице массы адсорбента:

$$q = \frac{Q}{m}, \text{ Дж/г}, \quad (57)$$

где q – интегральная теплота адсорбции.

3.5. Размеры и форма макромолекул в растворах полимеров

Термодинамические характеристики растворов полимеров тесно связано с цепным строением, размерами и гибкостью макромолекул, а также с энергией их взаимодействия с растворителем. Эти основные параметры определяют также многие другие свойства растворов полимеров, по которым можно судить о строении и свойствах макромолекул. Например, гибкость макроцепей отражается не только на высоких значениях энтропии смешивания, но и на условиях передвижения молекул в растворах при диффузии, течении и др. Влияние гибкости цепей в полной мере проявляется только при достаточной длине цепей. Слишком короткие цепи слегка изгибаются, но вследствие ограничения изгибов валентными углами, они все же не отклоняются сильно от формы вытянутых палочек. По мере удлинения цепей. То есть увеличения молекулярной массы, изгибы цепей все более приближают молекулы к свернутой форме, вначале довольно рыхлой, со многими просветами, через которые может протекать растворитель. Затем изгибы цепей все более экранируют внутренние участки молекулы, и в конце концов, образуется модель беспорядочно свернутого клубка, через который растворитель уже не может протекать,

он лишь обтекает такую молекулу, подобно тому, как он обтекает (Дебай и Кирквуд).

Размеры клубка характеризуются квадратом гидродинамического радиуса \bar{r}^2 , который приблизительно равен $\frac{1}{6}\bar{h}^2$, где \bar{h}^2 – средний квадрат расстояния между концами цепи; для вытянутых частиц \bar{h}^2 и \bar{r}^2 больше, чем для свернутых молекул. Гибкие цепи образуют непроницаемые для растворителя клубки меньшей длины цепи и меньше молекулярной массе, чем жесткие цепи.

Цветков показал, что многие гибкие макромолекулы уже при молекулярной массе ниже 500000 образуют непроницаемые клубки. Размеры и форма клубка могут изменяться в зависимости от состава среды, так как взаимодействие с растворителем (гидратация или сольватация) изменяет гибкость цепи. От гибкости цепей, размеров и формы молекулярного клубка в растворе зависит осмотическое давление растворов полимеров.

Изменение энергии Гиббса ΔG растворов полимеров связано с осмотическим давлением и с активностью компонентов раствора:

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \ln a_1, \quad (58)$$

отсюда следует, что осмотическое давление равно

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \ln a_1. \quad (59)$$

Из статической теории растворов полимеров $\ln a_1$ можно определить по уравнению

$$\frac{\pi}{C^2} - \frac{RT\rho_1 \cdot C_2^2}{3M_1 \cdot \rho_2^3} = \frac{RT}{M_3} + \frac{RT\rho_1}{M_1 \cdot \rho_1^2} \left(\frac{1}{2} - \mu_1 \right) C_2, \quad (60)$$

где C – концентрация, г/см³; ρ_1 и ρ_2 – плотности; M_1 и M_2 – молекулярные массы, а индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и полимеру. При небольших концентрациях последнее уравнение приобретает вид:

$$\frac{\pi}{C^2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1 \cdot \rho_1^2} \left(\frac{1}{2} - \mu_1 \right) C_2. \quad (61)$$

Данное уравнение является основным уравнением, характеризующим осмотическое давление растворов полимеров.

Строят зависимость $\frac{\pi}{C^2} = \frac{RT\rho_1}{3M_1\rho_2^3} \cdot C_2 = \varphi(C, \%)$. Полученную прямую экстраполируют до бесконечного разбавления ($C \rightarrow 0$) и по отрезку, отсе-

каемому прямой на оси ординат определяют молекулярную массу. По наклону кривой к оси абсцисс определяют, $\frac{RT\rho_1}{M_1 \cdot \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu_1 \right)$, откуда легко найти константу μ_1 . Величина μ_1 для полимеров одного гомологического ряда или фракций его мало зависит от молекулярной массы, но заметно изменяется с природой растворителя. Величина μ_1 отражает не только энергию, но и энтропию взаимодействия с растворителем, то есть включает влияние гибкости.

Если μ_2 известно, и определено по осмотическим данным, то можно рассчитать величину $\ln a_1$, а, зная $\ln a_1$ можно рассчитать и $\Delta G = RT \ln a_1$. По уравнению $\Delta \bar{G}_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_1^0}$ можно рассчитать и относительную упругость пара растворов полимеров. Расслоение раствора полимера или выпадение его из раствора при добавлении не растворяющей жидкости (что изменяет μ_1) происходит только при некотором критическом значении $\mu_1 > \mu_{\text{критич}}$:

$$\mu_{\text{критич}} = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} \right)^{1/2} \right]^2, \quad (62)$$

где (\bar{v}_1, \bar{v}_2) – отношение парциальных объемов компонентов раствора.

В табл. 3.4.1 приведены значения констант взаимодействия полимера с растворителем.

Т а б л и ц а 3.4.1

Значения констант взаимодействия полимера с растворителем μ_1

Полимер	Растворитель	μ_1
Натуральный каучук	Бензол	0,43
Натуральный каучук	Хлороформ	0,37
Натуральный каучук	CCl_4	0,28
Гуттаперча	Толуол	0,36
Полистирол	Толуол	0,44
Этилцеллюлоза	Этилацетат	0,35
Бензилцеллюлоза	Анилин	0,40

По Флору и Кригбауму, зависимость π/C от концентрации раствора дается уравнением

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} (1 + A_2 C + A_3 C^2 + \dots), \quad (63)$$

где A_2 и A_3 – коэффициенты расположения в ряд по C .

Коэффициент A_2 включает в себя величину μ_1 и является параметром, зависящим от взаимодействия между полимером и растворителем. Для макромолекул, имеющих форму непроницаемого для растворителя клубка, $A_3 = (5/8)A_2^2$. В плохих растворителях значение A_3C^3 мало. Приведенное выше уравнение Флора и Кригбаум сопоставляют с уравнением концентрационной зависимости светорассеяния:

$$\frac{H_c}{\tau} = \frac{1}{M} (1 + 2A_3C + 3A_3C^2 + \dots), \quad (64)$$

где H – константа, включающая члены, постоянные для данной серии измерений и данной комбинации полимера и растворителя; τ – мутность раствора.

Зависимость π/C от концентрации также подобна зависимости диффузии от концентрации по Флору и Манделькерну:

$$D = \frac{D_0(1 + 2A_2C + \dots)}{(1 + K_1C)}. \quad (65)$$

Последние два уравнения позволяют установить общие коэффициенты зависимости от концентрации раствора полимера различных их свойств, и все они показывают отсутствие линейной зависимости от концентрации. Величину гидродинамического радиуса клубка определяют путем сопоставления коэффициентов поступательной D_t и вращательной D_2 диффузии

$$\bar{r}^2 = \frac{D_t}{D_r}. \quad (66)$$

Для проницаемости клубка, через который растворитель протекает, трение f пропорционально числу звеньев в клубке, то есть молекулярной массе, в этом случае коэффициент диффузии D_t обратно пропорционален молекулярной массе. Для непроницаемого клубка, обтекаемого растворителем, трение зависит от внешних размеров клубка в целом; в этом случае величина D_t обратно пропорциональна \sqrt{M} . Для ряда линейных полимеров Цветковым было предложено соотношение

$$(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}} = 10,6 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{T}{\eta_0 \cdot D}, \quad (67)$$

где η_0 – вязкость растворителя.

Это уравнение позволяет определить гидродинамический радиус макромолекул на основании измерения коэффициента диффузии D_t .

В растворителях с более высокой растворяющей способностью молекулярные клубки обладают более вытянутой формой, чем в плохих растворителях.

Много исследований, касающихся, размеров и формы макромолекул, было произведено методом измерений вязкости. Результаты измерений выражают рядом условно принятых характеристик: относительной вязкостью, то есть отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя

$$\eta_0 \left(\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} \right); \text{ удельной вязкостью, то есть величиной, равной } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{уд}},$$

приведенной вязкостью или числом вязкости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$.

Приведенную вязкость часто измеряют при нескольких концентрациях, причем измерения производят в разбавленных растворах, и затем экстраполируют результаты к $C \rightarrow 0$; таким путем получают величину

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right) = [\eta], \text{ которая называется предельной приведенной вязкостью}$$

или характеристической вязкостью.

Штаудингер показал, что удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$ разбавленных растворов полимеров пропорциональна молекулярной массе M и концентрации C выраженной в молях мономера цепи H 1 дм³ раствора:

$$\eta_{\text{уд}} = K \cdot M \cdot C \quad (68)$$

или

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = K \cdot M, \quad (69)$$

где K – константа, характерная для данного гомологического ряда полимеров в данном растворителе.

Например, ряда парафинов в CCl_4 $K = 1,07 \cdot 10^{-4}$; для ряда полистиролов в CCl_4 $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$; для ряда полиоксиметиленов в хлороформе $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$.

Уравнение Штаудингера позволяет просто определить молекулярную массу полимеров, но это уравнение справедливо только для сравнительно коротких цепей или более длинных, но жестких цепей, которые сохраняют форму вытянутых или слегка изогнутых полочек. В широком диапазоне молекулярных масс и при изменении растворителя константа K изменяется.

При удлинении цепи свертывание молекулы в клубок уменьшает ее сопротивление течению, вследствие чего зависимость вязкости от молекулярной массы отклоняется от прямой пропорциональности

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где α – величина, характеризующая свертывание макромолекул в растворе, то есть гибкость цепей.

Для жестких молекул, близких к палочкообразной форме, $\alpha \approx 1$, для гибких молекул, близких к сферической форме $\alpha = 0,5$; у сильно заряженных молекул полиэлектролитов $\alpha \approx 2$.

Константы K и α определяются для данного ряда полимергомологов в данном растворителе на основании точных измерений величины $[\eta]$ и молекулярной массы при помощи методов осмотического давления, светорассеяния и др. нескольких высокоочищенных фракций данного полимера; затем, при известных K и α определяют молекулярную массу M непосредственно из измерений вязкости по формуле $[\eta] = KM^\alpha$.

В табл.3.4.2 приведены значения $[\eta]$ для некоторых полимеров.

Т а б л и ц а 3.4.2

Зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы для некоторых растворов полимеров

Полимер	Растворитель	Температура, °С	$[\eta]$	Область молярных масс $M \cdot 10^5$
Полиизобутилен	Диизобутилен	20	$3,6 \cdot 10^4 M^{0,64}$	0,05-13,0
Натуральный каучук	Толуол	-	$5,02 \cdot 10^4 M^{0,67}$	0,4-15,0
Полистирол	Толуол	-	$1,28 \cdot 10^4 M^{0,70}$	5,5-20,5
Поливиниловый спирт	Вода	50	$5,9 \cdot 10^4 M^{0,67}$	0,44-1,1
Поливинилацетат	Ацетон	50	$2,8 \cdot 10^4 M^{0,67}$	0,77-8,5
Поливинилацетат	Бутанол	25	$4,2 \cdot 10^4 M^{0,62}$	0,17-12,0
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	$1,49 \cdot 10^4 M^{0,82}$	0,33-3,9
Целлюлоза	Моноаммиачный раствор	25	$0,85 \cdot 10^4 M^{0,81}$	0,33-

Из табл.3.4.2 следует, что для гибких каучуков $\alpha \approx 0,64$, а для жестких молекул целлюлозы и ее производных $\alpha \approx 0,81$. Найдено, что для растворов нитроцеллюлозы в ацетоне $\alpha \approx 1,0$. Для более низких молекулярных масс, чем указано в табл.3.4.2, значения α приближаются к 1,0. Флору и Фокс указали, что если производить измерения вблизи критической температуры смешивания θ , когда молекулы полимера находятся на грани выпадения в предельно «плохом» растворителе и поэтому наиболее свернуты, то

$$[\eta_0] = K \cdot M^{0,5},$$

где $K = 2,1 \cdot 10^{21} \left(\frac{\bar{r}_\theta}{M} \right)^{3/2}$, а \bar{r}_θ – гидродинамический радиус молекулярного клубка при температуре θ .

В этом случае величина r_0 уже не зависит от природы растворителя, поскольку растворы исследуются в соответствующем состоянии.

Если подставить в уравнение для $[\eta]$ значение K , получаем:

$$\bar{r}_\theta = \left(\frac{[\eta_\theta]}{2,1 \cdot 10^{21}} \right)^{2/3}. \quad (70)$$

Отношение r_θ , измеренного по последнему уравнению, к теоретическому радиусу r_0 сферической свернутой молекулы с данной молекулярной массой характеризует асимметрию клубка, обусловленную неполной гибкостью молекулярной цепи и природой растворителя. Гибкая цепь в «плохом» растворителе должна давать $\frac{r_\theta}{r_0} \approx 1,0$; фактически для полиизо-бутилена в хорошем растворителе – циклогексане было получено отношение, $\frac{r_\theta}{r_0} = 1,5$, для большинства виниловых полимеров $\frac{r_\theta}{r_0} = 2,1 \dots 2,3$; для жестких молекул трибутиратцеллюлозы в метилэтилкетоне отношение $\frac{r_\theta}{r_0} = 3,5$, а для тринитроцеллюлозы – равно 4,2.

Значения молекулярной массы, определенные по вязкости и светорассеянию, дают усредненную по массе частиц средневесовую молекулярную массу \bar{M}_G , а значения молекулярной массы, определенные по осмотическому давлению дают усредненную среднечисловую молекулярную массу \bar{M}_n . Для высокоочищенных фракционированных препаратов полимеров $\bar{M}_G = \bar{M}_n$; для неоднородных полимеров $\bar{M}_G > \bar{M}_n$.

3.6. Реология растворов полимеров

3.6.1. Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров

Вязкость разбавленных растворов полимеров зависит от приложенного напряжения сдвига или градиента скорости. Это значит, что разбавленные растворы полимеров могут вести себя как ньютоновские жидкости. Под влиянием приложенного напряжения длинные макромолекулы выпрямляются и ориентируются в потоке. Но тепловое движение нарушает ориентацию макромолекулы, вследствие чего степень ориентации зависит от

соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения сдвига или величины градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньше роль теплового движения, тем больше влияние ориентации и тем меньше вязкость. При постоянной температуре интенсивность теплового движения тем больше, чем разбавленнее раствор. Поэтому эффект понижения вязкости с увеличением напряжения сдвига нагляднее выражен в более концентрированных растворах полимеров, в которых степень ориентации молекул больше. Коэффициент вязкости с увеличением градиента скорости уменьшается до определенного значения, соответствующего предельной ориентации цепей.

На рис. 3.8 представлена зависимость логарифма вязкости от напряжения сдвига для разбавленных растворов полимеров.

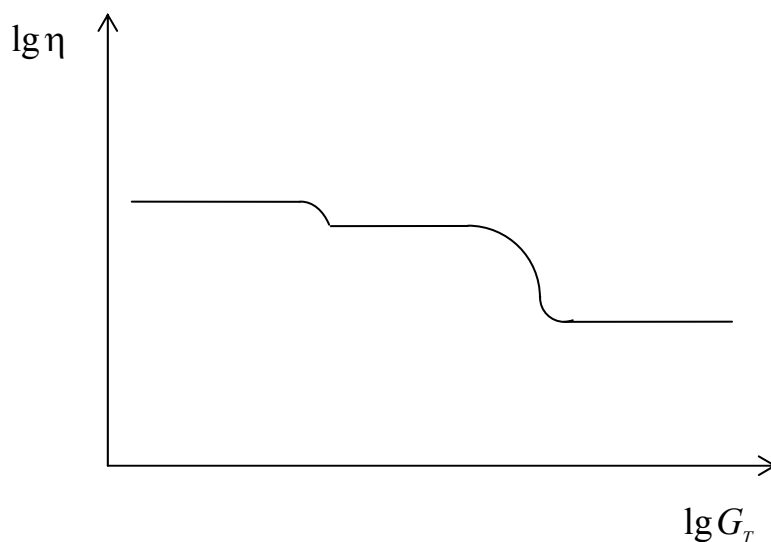


Рис.3.8. Зависимость логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига $\lg G_T$

Начальный участок на полной кривой течения отвечает наибольшей ньютоновской вязкости, а конечный – наименьшей ньютоновской вязкости при определенной ориентации макромолекул. Средний участок соответствует структурной вязкости. При определении характеристической вязкости необходимо проводить измерения в ньютоновских режимах течения. Это достигается проведением опытов при очень малых напряжениях и скоростях сдвига или экстраполяцией полученных зависимостей $\lg \eta = f(\gamma)$ или $\lg \eta = f(G_T)$ к нулевой скорости или к нулевому напряжению сдвига.

3.6.2. Механизм течения разбавленных растворов полимеров

Ранее предполагалось, что высокая вязкость растворов полимеров обуславливается большими сольватными оболочками растворителя, образующимися вокруг мицелл. В настоящее время установлено, что в растворах полимеров мицеллы и полисольватные оболочки отсутствуют.

Современная трактовка природы вязкости разбавленных растворов полимеров основывается на анализе их гидродинамических свойств, то есть свойств, связанных с их движением в растворе. Макромолекулы могут двигаться относительно молекул растворителя поступательно. Это движение может быть броуновским, то есть хаотическим; направленным, то есть диффузией или движением в центробежном поле, то есть седиментацией. В ламинарном потоке при определенном градиенте скорости различные части макромолекулы передвигаются с различной скоростью, в зависимости от того, расположены ли они в зоне быстрого или в зоне сравнительно медленного течения.

В результате этого макромолекула подвергается воздействию пары сил, которая заставляет ее вращаться в потоке. При вращении макромолекул в потоке и их передвижении происходит трение сегментов макромолекул о молекулы растворителя, что проявляется в увеличении вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя. Увеличение вязкости, вызванное вращением отдельных макромолекул, оценивается характеристической вязкостью $[\eta]$, то есть приведенной вязкостью, экстраполированной к нулевой концентрации.

В разбавленных растворах полимеров длинные гибкие макромолекулы сворачиваются в клубок. Существует две противоположные точки зрения на поведение таких клубков при течении. Согласно первой точки зрения, клубок макромолекулы рассматривается как образование, через которое свободно протекают молекулы растворителя. Это значит, что движение среды не зависит от движения сегментов или что каждый сегмент испытывает такое трение в окружающей среде, как если бы других сегментов не было. Согласно второй точки зрения, макромолекула, свернутая в клубок, удерживает внутри себя определенное количество растворителя и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной массы растворителя сферическую частицу с эффективным радиусом R_c – радиусом сферы набухшего клубка. Для сферических частиц, не взаимодействующих с молекулами растворителя, Эйнштейн вывел уравнение:

$$\eta_{уд} = 2,5\varphi,$$

где φ –объемная доля сферических частиц.

Под влиянием напряжения сдвига клубок с содержащимися в нем растворителем ведет себя подобно Эйнштейновской сфере, а значит, удельная вязкость должна подчиняться уравнению

$$\eta_{\text{уд}} = 2,5\varphi = 2,5 \cdot \frac{v}{V} = 2,5 \frac{n \frac{4}{3} \pi R_e^3}{V}, \quad (71)$$

где v – объем сферических частиц; V – объем раствора; R_e – эффективный радиус сферы; n – число сферических частиц.

Если разделить число сферических частиц на число Авогадро N_A , то получим число моль полимера и можно записать:

$$\frac{n}{N_A} = \frac{g_2}{M} \quad \text{или} \quad n = \frac{g_2 \cdot N_A}{M_3}, \quad (72)$$

отсюда $\eta_{\text{уд}} = 2,5 \cdot \frac{g_2 \cdot N_A}{MV} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3$,

где M – молекулярная масса полимера.

Отношение $g_2/v = G$ выражает концентрацию полимера в растворе в г/см³, поэтому

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3. \quad (73)$$

При экстраполяции к нулевой концентрации получаем

$$[\eta] = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right) \frac{R_e^3}{M}. \quad (74)$$

Если считать, что эффективный радиус клубка пропорционален \sqrt{M} , то

$$[\eta] = \frac{(\sqrt{M})^3}{M} = \sqrt{M}. \quad (75)$$

Таким образом, для клубков, обтекаемых растворителем, характеристическая вязкость пропорциональна \sqrt{M} .

Известно, что $[\eta] = K \cdot M^\alpha$, однако, если реальный клубок в α раз больше идеального, то $[\eta] = K \cdot \alpha^3 \cdot M^{1/2}$.

Величина характеристической вязкости и тангенс угла наклона прямой $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = f(c)$ зависит от природы растворителя. В различных растворителях молекулярные клубки имеют неодинаковые размеры, поэтому и характеристическая вязкость растворов полимеров в разных растворителях

разная. В хороших растворителях клубки набухают больше, поэтому в хороших растворителях характеристическая вязкость больше.

Очень жесткие цепи даже в разбавленных растворах в клубки не сворачиваются и в различных растворителях имеют близкие формы и размеры, поэтому для таких полимеров наблюдаются одинаковые значения характеристической вязкости в растворах в разных растворителях.

3.6.3. Вязкость концентрированных растворов полимеров

Растворы, в которых наблюдаются взаимодействие молекул полимера, называются концентрированными. Взаимодействие молекул друг с другом приводит к увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Концентрированными являются растворы, относительная вязкость которых составляет величину порядка 100. В концентрированных растворах нижний предел концентрации полимера в них может колебаться от доли процента для длинных жестких цепей до 10% для гибких полимеров с низкой молекулярной массой; верхним пределом является неразбавленный полимер. Концентрированные растворы полимеров условно делят на умеренно концентрированные и высококонцентрированные. Объемная доля полимера в высококонцентрированных растворах составляет примерно 0,3 и выше. Технология переработки полимеров и их концентрированных растворов требует знания их реологических свойств. Исследование упруго-вязких свойств концентрированных растворов полимеров имеет большое значение не только для технологии, оно может дать ценные сведения о структуре полимерных растворов.

Аномально-вязкий характер течения полимерных растворов, как и самих полимеров, связан с наложением на вязкое необратимое течение эластических обратимых деформаций. Концентрированные растворы полимеров представляют собой упруго-вязкую систему, и изучение их требует разделения обратимых и необратимых деформаций, а также исследования зависимости скорости течения от напряжения сдвига в широком интервале заданных величин. Для высококонцентрированных растворов полимеров полные кривые течения получить очень трудно.

Наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов полимеров изучена лучше всего. Наибольшая ньютоновская вязкость является характеристикой течения системы с не разрушенной структурой и является методом оценки структуры концентрированного раствора полимера.

Наибольшая ньютоновская вязкость растворов полимеров зависит от концентрации, молекулярной массы растыренного полимера, температуры и природы растворителя.

Вязкость раствора полимера сильно изменяется с концентрацией: от значений порядка сотых долей пуаза (вязкость растворителя) до $\sim 10^{13}$ пз (вязкость полимера). Измерение таких величин является нелегкой задачей

и требует использования разных приборов. Например, для построения графика зависимости $\lg \eta$ от концентрации для раствора полиизобутилена в толуоле измерения проводились на двух приборах: на сдвиговом пластометре и ротационном вискозиметре. На рис. 3.9 представлена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации ($\lg \eta = f(\varphi_2)$).

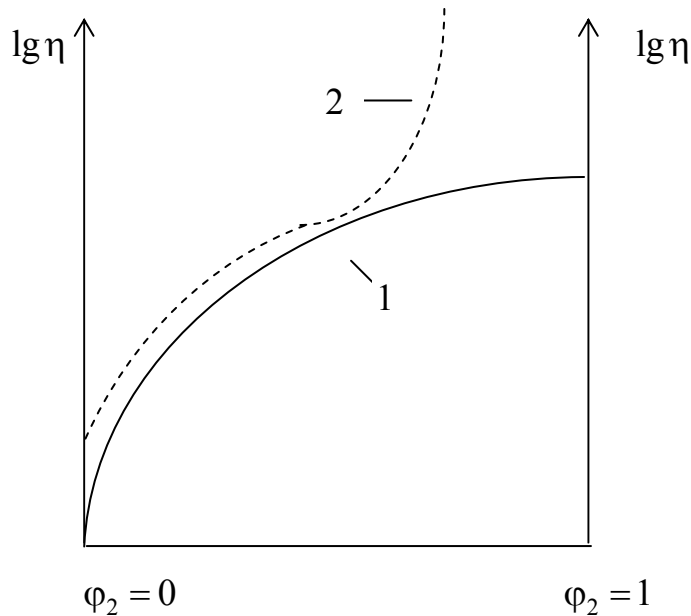


Рис.3.9. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации:
 1 – для растворов эластичных полимеров;
 2 – для растворов стеклообразных полимеров

В настоящее время предложены теоретические уравнения, устанавливающие связь между вязкостью и концентрацией раствора полимера. В качестве примера можно привести уравнение Фуджита и Кисимото:

$$-\frac{1}{\ln a_c} = f(T_1\varphi_1^*) + \frac{f(T_1\varphi_1^*)}{\beta^1(T)} \cdot \frac{1}{\varphi - \varphi_1^*}, \quad (76)$$

где

$$a_c = \frac{\eta(T_1\varphi_1)(1 - \varphi_1^*)}{\eta(T_1\varphi_1^*) \cdot (1 - \varphi_1)}, \quad (77)$$

где $\eta(T_1\varphi_1)$ и $\eta(T_1\varphi_1^*)$ – коэффициенты вязкости растворов с объемной долей растворителя φ_1 и φ_1^* при температуре T . Второй раствор выбран в качестве стандартного; $f(T_1\varphi_1^*)$ – относительный свободный объем раство-

ра стандартной концентрации; $\beta^1(T)$ – функция взаимодействия растворителя с полимером.

Из уравнения следует, что зависимость $\frac{1}{\ln a_c} = f\left(\frac{1}{\varphi_1 - \varphi_1^*}\right)$ должна выражаться прямой линией, по наклону которой можно определить $\beta^1(T)$, а по отрезку, отсекаемому на ординате – значение $f(T, \varphi_1^*)$.

За стандартное состояние принимается раствор, любой концентрации или чистый полимер ($\varphi_1^* = 0$). Рассмотренное уравнение было проверено для многих систем «полимер-растворитель» и было показано хорошее совпадение с опытом в особенности для растворов с $\varphi_2 < 0,5$.

Ферро и Бикки показали, что зависимость логарифма вязкости для концентрированных растворов полимеров от логарифма степени полимеризации P выражается так же, как и для самих полимеров. Для перемещения всей макромолекулы в полимере необходимо кооперативное перемещение многих сегментов. Это значит, что сопротивление, оказываемое макромолекулой в потоке, зависит от ее молекулярной массы. С увеличением молекулярной массы вязкость полимера сильно возрастает. На основании изучения течения большого числа полимеров была показана общая для многих полимеров зависимость вязкости от молекулярной массы, которая в двойных логарифмических координатах представляется двумя пересекающимися прямыми, как показано на рис.3.10.

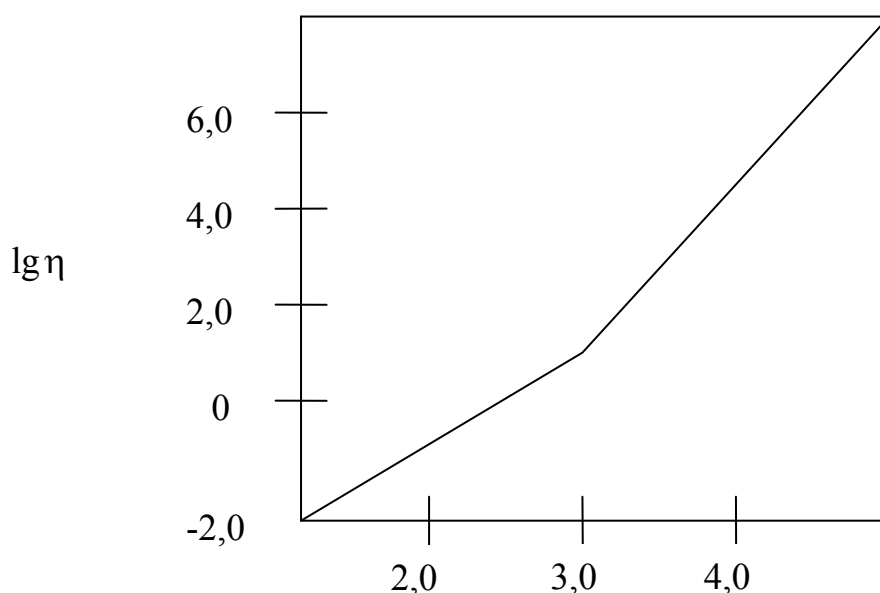


Рис.3.10. Зависимость вязкости от молекулярной массы фракции полиизобутилена (217 °C)

Значение молекулярной массы, отвечающей точке пересечения этих прямых, получило название критической молекулярной массы $M_{\text{крит}}$, а соответствующая ей степень полимеризации – критической степени полимеризации $P_{\text{крит}}$. Фокс и Флоре для линейных полимеров опытным путем установили зависимость:

$$\eta_{\text{нб}} = K_1 \cdot \bar{P}^{3,4} \text{ при } \bar{P} > \bar{P}_{\text{крит}}$$

$$\eta_{\text{нб}} = K_2 \cdot \bar{P} \text{ при } \bar{P} < \bar{P}_{\text{крит}}$$

где \bar{P} – средняя степень полимеризации; $\bar{P}_{\text{крит}}$ – критическое значение степени полимеризации; K_1 и K_2 – константы, связанные с плотностью полимера и такими параметрами, характеризующими макромолекулы, как среднеквадратичный радиус инерции, молекулярная масса, микроскопический коэффициент трения групп, образующих цепь.

Тангенс угла наклона прямых на рис.3.10 при $P > P_{\text{крит}}$ во всех случаях равен 3,4. По Бикки при уменьшении концентрации раствора полимера точки пересечения прямых смещается в область значений $P_{\text{крит}}$. Однако произведение критической величины длины цепи на концентрации раствора ($P_{\text{крит}} \cdot c$) остается примерно постоянным и зависящим от природы растворенного полимера: чем жестче цепь полимера, тем меньше значение ($P_{\text{крит}} \cdot c$). Так, для растворов полиизобутилена оно равно 180; для растворов поливинилового спирта – 80. С увеличением температуры произведение ($P_{\text{крит}} \cdot c$) увеличивается незначительно.

Постоянное значение этого произведения означает, что интенсивное структурообразование в растворе полимера начинается при тем меньшей концентрации, чем больше длина цепи.

При повышении температуры наибольшая ньютоновская вязкость растворов полимеров уменьшается. Зависимости $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в небольшом интервале температур выражается прямыми линиями, а в широком диапазоне температур эти зависимости нелинейные, что объясняется природой жидкого состояния. Концентрированный раствор полимера, являясь многокомпонентной жидкостью, представляет собой единую систему, отличающуюся от самого полимера меньшими временами релаксации.

В растворах полимеров ближайшими соседями полимерных сегментов являются молекулы растворителя, вследствие чего происходит их трение друг от друга и перескоки, как сегментов, так и малых молекул. Величину

энергии активации, затрачиваемую в этом процессе можно рассчитать по тангенсу угла наклона прямой $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Наклон прямой энергия активации течения зависят от природы растворенного полимера, его межмолекулярного взаимодействия с растворителем. В широком диапазоне концентраций энергия активации течения с концентрацией изменяется нелинейно. Особенно резко возрастает энергия активации при больших концентрациях для растворов, которые при данной температуре приближаются к температуре стеклования. Энергия активации течения раствора зависит от молекулярной массы полимера только в области очень низких молекулярных масс. Например, при изменении молекулярной массы полиизобутилена от 10^2 (в изооктане) до $9 \cdot 10^2$ энергия активации изменяется от 7,94 до 60,61 кДж/моль; увеличение молекулярной массы от $9 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$ приводит к повышению энергии активации течения всего на величину 6,27 кДж/моль. Дальнейшее увеличение молекулярной массы не оказывает влияния на энергию активации течения. Независимость энергии активации течения концентрированных растворов полимеров от молекулярной массы в области их высоких значений, соблюдение уравнения $\lg \eta = 3,4 \lg P + A$ от общности механизма течения полимеров и их концентрированных растворов, которое осуществляется путем перескоков отдельных сегментов цепи или отрезков более сложных надмолекулярных образований.

Большое значение имеет влияние растворителя на наибольшую ньютоновскую вязкость концентрированных растворов полимеров. Изменяя природу растворителя, можно изменять межмолекулярное взаимодействие, а значит, можно установить влияние растворителя на все реологические свойства раствора. Добавление малых, легкоподвижных молекул растворителя в полимер приводит к резкому увеличению текучести системы и свободного объема. Однако вязкость растворов полимеров не определяется только объемной долей растворителя, а зависит от химической природы обоих компонентов. Чем жестче цепь растворенного полимера и чем ближе находится температура опыта к температуре стеклования раствора, тем больше проявляется влияние растворителя. При сравнении любых свойств растворов в разных растворителях концентрацию раствора следует выражать в мольных или объемных долях, а не в весовых, величины которых зависят от плотности взятой жидкости. В первом случае сравниваются свойства при одинаковой степени заполнения объема различными по природе растворителями.

Во втором случае сравниваются свойства растворов при одном и том же содержании молекул растворителя. Вязкость растворов полимеров вернее сравнивать при равных объемных долях. Показано, что вязкости растворов полихлорбутилена в различных растворителях различаются на

один десятичный порядок. Для растворов полимеров, находящихся при температуре опыта в стеклообразном состоянии, наблюдаются значительно большие различия вязкости, достигающие при некоторых концентрациях трех десятичных порядков. Это характерно для растворов полистирола и ацетата целлюлозы в разных растворителях. Энергия активации вязкого течения также зависит от природы растворителя. При этом наблюдается корреляция между концентрационной зависимостью вязкости и энергией активации течения; чем больше энергия активации, тем больше вязкость раствора. Для растворов полимеров, находящихся при температуре выше температуры стеклования T_c найдена следующая закономерность: чем меньше вязкость растворителя и чем больше гибкость цепи полимера в данном растворителе, тем меньше вязкость раствора. Вязкость растворов полимеров, T_c которых выше температуры опыта, а особенно для растворов полимеров с полярными заместителями, сильно взаимодействующими между собой, определяется структурными особенностями раствора, которые в еще большей степени влияют на неньютоновскую вязкость.

3.6.4. Неньютоновское течение концентрированных растворов полимеров

В широком интервале напряжений и скоростей сдвига концентрированные работы полимеров ведут себя как неньютоновские жидкости. В зависимости от гибкости цепи полимера, природы растворителя и температуры для концентрированных растворов полимеров можно получить полные кривые течения или кривые, состоящие только из двух участков: наибольшей ньютоновской и структурной вязкости. Например, для концентрированных растворов полистирола в плохих растворителях (циклогексан, декалин) при комнатных температурах наблюдаются полные кривые течения; в хороших растворителях (бензол, этилбензол) кривые течения состоят из двух участков: наибольшей ньютоновской и структурной вязкости.

При малых напряжениях сдвига для всех растворов наблюдается ньютоновская вязкость, постоянство которой сохраняется в некотором диапазоне напряжений. С увеличением напряжения сдвига вязкость всех растворов уменьшается, что указывает на разрушение структуры в растворах под действием внешнего механического поля. При очень больших напряжениях сдвига вязкость этилбензольных растворов понижается, а вязкость декалиновых растворов достигает постоянного значения, не зависящего от величины напряжения и скорости сдвига. Сказанное говорит о том, что в концентрированных растворах полимеров имеются два типа структур, одна из которых сравнительно легко разрушается под действием сдвига, а другие более прочные не разрушаются.

Более прочными являются первичные надмолекулярные структуры самого полимера, то есть пачки цепей, а менее прочными – структурные образования, обусловленные их взаимодействием. Когда полимер соприкасается с хорошим растворителем, то молекулы растворителя проникают внутрь пачек цепей и последние разрушаются, вследствие чего в растворах полимеров в хороших растворителях пачки сильно разупорядочены. Взаимодействие таких пачек приводит к образованию пространственных сеток, которые называют флюктуационными. Эти сетки легко разрушаются под действием напряжения сдвига. Плохой растворитель может проникать только между пачками, поэтому в растворах полимеров в плохих растворителях присутствуют не разрушенные пачки, взаимодействие которых друг с другом приводит к возникновению пространственных сеток, состоящих из пачек цепей. Сетки могут разрушаться под действием напряжения сдвига, а пачки остаются не разрушенными и являются элементами течения с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Хороший растворитель вызывает распад первичных надмолекулярных структур. Нагревание оказывает точно такое же влияние. Если система имеет верхнюю критическую температуру смешивания, то есть взаимная смешиваемость компонентов улучшается с повышением температуры, то надмолекулярные структуры разрушаются и это приводит к исчезновению третьего участка на кривой течения и плохой растворитель ведет себя как хороший. В отличие от других растворов полимеров для растворов полистирола характерно то, что влияние природы растворителя сказывается сильнее при больших, чем при малых напряжениях сдвига, а именно при переходе от наибольшей к структурной и к наименьшей ньютоновской вязкости. Совершенно другое наблюдается для растворов полимеров с очень гибкими и очень жесткими цепями. Для концентрированных растворов полиизобутилена с гибкоцепными макромолекулами, как в плохих, так и в хороших растворителях третий участок на кривых течения отсутствует. Это свидетельствует о малой прочности и легкости разрушения первичных надмолекулярных структур, образованных очень гибкими цепями. Структурная вязкость растворов, так же как и наибольшая ньютоновская вязкость, в разных растворителях различается незначительно.

В растворах жесткоцепных полимеров (растворы ацетатов целлюлозы) пачечные структуры отличаются особенно большой прочностью и не разрушаются ни под действием напряжения сдвига, ни при сильном взаимодействии с растворителем. Для растворов ацетата целлюлозы в хорошем растворителе – диметилформамиде – имеются три участка на кривой течения, то есть растворы этого полимера всегда сильно структурированы.

Все изложенное позволяет считать, что реологические исследования концентрированных растворов полимеров могут дать ценную информацию об их структурных особенностях. При этом высокоэластичная деформация

концентрированных растворов полимеров, особенно сильно структурированных полимеров, может достигать очень больших величин, значительно больших, чем у самих полимеров. Установившееся течение нужно характеризовать медленно, поэтому течение следует характеризовать не только коэффициентом вязкости, но и величиной модуля.

3.6.5. Самоорганизация полимеров в растворах

Макромолекулы полимеров содержат на концах макроцепей и вдоль цепей атомные группы различной химической природы и вследствие этого способны самопроизвольно образовывать сложные трехмерные ансамбли. Это явление называется самоорганизацией. В предыдущем разделе мы показали самоорганизацию в водных растворах низкомолекулярных амфифильных (дифильных) ПАВ. Простейшим агрегатом была мицелла. Синтетические полимеры тоже способны образовывать сложные структуры. Способность полимерных дифильных молекул к самоорганизации определяется несколькими факторами. Главным фактором является ярковыраженная конкуренция различных взаимодействий между частями макромолекул или атомными группировками, которые для удобства обозначаем буквами А и В. Группы А и В входят в состав одной и той же молекулы и характер их взаимодействия определяет поведение системы в целом. Макромолекулы, содержащие группы А и В называются молекулами с тандемным взаимодействием. В водных полярных растворах и низкомолекулярных амфифильных ПАВ, и полимеров основными являются гидрофобные и электростатические взаимодействия. Гидрофобные взаимодействия обусловлены силами эффективного притяжения между окруженными водой неполярными органическими группами А. Эти силы имеют энтропийную природу. Происхождение этих сил объясняется нарушением характерной для воды сетки водородных связей при внедрении в нее чужеродной или атомной группировки. Гидрофобные взаимодействия распространяются на небольшие расстояния - порядка нескольких атомных диаметров.

Электростатические силы – это дальнедействующие силы. Согласно закону Кулона эти силы медленно убывают с увеличением расстояния r между зарядами. Заряженные группы имеют как амфифильные низкомолекулярные ПАВ, так и природные и синтетические полимеры, относящиеся к классу ионсодержащих макромолекул. В воде низкомолекулярные ПАВ, являющиеся солями жирных кислот, диссоциируют на катионы Na^+ , K^+ и длинный углеводородный радикал, содержащий заряженную группу – CO_2 .

Для примера: в полярных водных средах такие полимеры как полиакрилат натрия и полиметакрилат натрия ведут себя аналогичным образом. При сильной диссоциации их звенья приобретают отрицательные

заряды и каждая макромолекула является полианионом. Если диссоциируют катионоактивные полимеры, то образуются цепи поликатионов с положительно заряженными звеньями. Так как в полимерах заряд имеет каждое звено цепи, то электростатические взаимодействия приводят к отталкиванию одноименно заряженных звеньев. Кулоновские силы преобладают над гидрофобным притяжением. Благоприятного баланса между гидрофобными и электростатическими силами можно добиться, если понизить долю заряженных звеньев путем сополимеризации диссоциирующих и недиссоциирующих мономеров, или используя макромолекулы, суммарный заряд которых зависит от pH среды. К числу зависимых от pH полиэлектролитов относятся полиакриловая и полиметакриловая кислоты. При низких значениях pH звенья их не заряжены, однако при добавлении щелочи NaOH цепи макромолекул приобретают заряд, величину которого легко можно регулировать, изменяя концентрацию NaOH.

Супрамолекулярные агрегаты из амфифильных макромолекул возможно и в неполярных средах. В неполярных средах группировки типа $-\text{CO}_2$ и $-\text{K}^+$ не диссоциируют на ионы и между диполями разных молекул возникает диполь-дипольное короткодействующее взаимодействие. Взаимное притяжение полярных «голов» и стремление гидрофобных углеводородных «хвостов» попасть в окружение неполярного растворителя приводит к формированию инвертированных мицелл, в которых полярные части молекул составляют плотное мицеллярное ядро, а неполярные «хвосты» экранируют его от гидрофобного растворителя. Полимеры, содержащие ионы и растворенные в малополярных растворителях или находящиеся в виде расплава, ведут себя подобным образом. Формирование устойчивых ассоциатов возможно не только за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий, но и за счет образования межмолекулярных водородных связей, комплексов с переносом зарядов, координационных комплексов. Природа взаимодействий, приводящих к агрегированию и в растворах ПАВ и в растворах полимеров одинакова. Однако между этими соединениями есть очень важное отличие. Макромолекулы полимеров состоят из большого числа звеньев $n \gg 10^3-10^5$, которые из-за связанности ковалентными силами не могут двигаться независимо друг от друга. И это обстоятельство является главной причиной способности полимеров к структурообразованию. Установлено, что два различных полимера А и В с большими длинами цепей n_A и n_B в большинстве случаев не смешиваются друг с другом ни при каких температурах. Даже очень малые отличия в величине ван-дер-ваальсовых взаимодействий звеньев А и В достаточны для расслоения смеси полимеров на две макроскопические фазы. Сильная тенденция к сегрегации связана с аномально низким значением энтропии смешения полимеров благодаря чему энергетические факторы, направленные на разделение компонентов, преобладают над

тепловым движением, способствующим перемешиванию молекул. В блочном сополимере цепи А и В химически соединены в одну макромолекулу, поэтому раствор или расплав таких макромолекул не может расслоиться на две макроскопические фазы. В этом случае сегрегация блоков А и В приводит к микрофазному расслоению, в результате которого является формирование разных типов организационных структур. В зависимости от количества типов мономерных звеньев сополимеры разделяются на двойные и тройные или терполимеры. Однако 90% всех производимых сополимеров приходится на двойные. В блок-сополимерах все звенья одного типа расположены в одной или нескольких частях цепи. В зависимости от числа частей цепи, состоящих из одинаковых звеньев, говорят о двух, трех и мультиблочных сополимерах. В привитых сополимерах основная цепь содержит мономерные звенья одного типа, ветви основной цепи – звенья другого типа. В чередующихся сополимерах звенья двух типов регулярно чередуются. В статистических сополимерах звенья двух типов расположены в цепи хаотически и именно они составляют основу промышленного производства сополимеров.

Блочные сополимеры могут иметь различную архитектуру. Мультиблочные макромолекулы имеют как регулярное, так и случайное чередование блоков. В градиентных сополимерах в основной цепи распределение блоков плавно меняется от одного конца цепи до другого. Кроме линейных сополимеров, известны гребнеобразные сополимеры, к основной цепи которых, построенной из однотипных звеньев, присоединены в виде зубцов гребенки блоки, состоящие из звеньев другого типа. Боковые блоки содержат различные функциональные группы, способные к ассоциации за счет диполь-дипольных взаимодействий, образования водородных связей. Очень интересные картины самоорганизации показывают гребнеобразные комплексы, возникающие в результате нековалентного связывания молекул ПАВ с полимерными цепями. Препятствием к макроскопической сегрегации в системе двух несмешивающихся полимеров А и В могут служить поперечные ковалентные связи, возникающие между однотипными цепями.

Блочные сополимеры могут образовывать взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) в том случае, если оба полимера синтезируют при химическом сшивании в присутствии друг друга. В результате получаются два сеточных каркаса, между которыми нет химических связей, но которые соединены в единую конструкцию за счет топологической связи. Сетки неспособны разделиться, поэтому конфликт между сетками частично устраняется микрофазным расслоением. ВПС могут быть построены и на основе ионсодержащих (полярных) полимеров. Организованные трехмерные структуры в растворах сополимеров многообразны. Одна из таких периодически организованных трехмерных структур представляет собой

кубическую мезофазу с элементами симметрии кубической объемноцентрированной решетки (ОЦК-решетки). В этом случае блоки А образуют сферические подобные мицеллам домены с размером ~ 10 нм, которые составляют каркас структуры, а блоки типа В заполняют междоменное пространство. Изменяя длину блоков, можно регулировать размеры микродоменов и период ОЦК-решетки. Такая нанометровая морфология характерна и для расплавов блочных сополимеров с нейтральными блоками, и для слабо заряженных полиэлектролитов в водных растворах, когда имеется конкуренция между тенденцией к сегрегации незаряженных звеньев на малых масштабах и дальнедействующим кулоновским отталкиванием, которое стабилизирует регулярную микродоменную структуру. Подобные структуры эквивалентны обычным кристаллам, только их решетка построена не из атомов, а из микродоменов. Для монодисперсных блочных сополимеров характерна сложная биконтинуальная суперструктура, которая называется гидроидной. Она состоит из двух идентичных взаимопроникающих сеток, однако из каждого узла сетки исходит не четыре, а три рукава. Десять таких рукавов образуют замкнутую петлю.

Мезофазы обладают периодичностью структуры и характеризуются той или иной пространственной группой симметрии. Однако в мире полимеров есть и такие объекты, для описания которых обычных геометрических понятий оказывается недостаточно. Эти полимеры имеют внутреннюю организацию, но не обладают периодичностью структуры. Их называют фрактальными. Примером полимерных фракталов являются случайно разветвленные макромолекулы, которые синтезируют их трехфункциональных мономеров. Фрактальные агрегаты возникают и при нековалентном связывании молекул иономеров с сильно ассоциирующими группами. В системе не очень длинных цепочек, каждая из которых имеет одну концевую ионную пару, возможно образование причудливых агрегатов, подобных кораллам. Ветви этого коралла представляют собой изогнутые цилиндры, сердцевина которых построена из ассоциатов ионных пар-мультиплетов, а внешняя оболочка- из неполярных групп.

Если на обоих концах цепи находятся сильно притягивающиеся группы, то такую макромолекулу называют телехеликом, и возникает сетчатая структура, в которой сферические мультиплеты играют роль узлов сетки, а узлы соединены неполярными участками цепей. В отличие от химических сеток ассоциативная сетка обладает свойством термообратимости- она разрушается при небольшом повышении температуры и вновь возникает при понижении температуры. При сложном распределении сильно ассоциирующих групп в цепи образуются разного рода фрактальные агрегаты с сетчатой структурой.

На рис.3.11 представлены надмолекулярные структуры в полимерах.

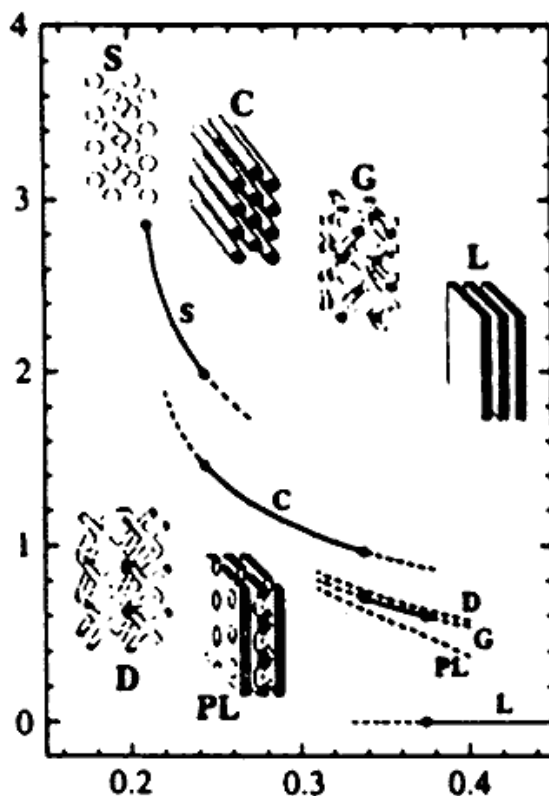


Рис.3.11. Надмолекулярные структуры в полимерах

3.6.6. Нарушение устойчивости в растворах полимеров

Растворы полимеров, если они находятся в термодинамически равновесном состоянии, обладают, как и истинные растворы, абсолютной агрегативной устойчивостью. Однако под влиянием ряда фактов – введения электролитов, изменения температуры – в растворах полимеров может происходить помутнение, уменьшение осмотического давления, изменение вязкости, то есть явления, сходные с теми, которые наблюдаются при скрытой коагуляции типичных коллоидных систем. Явления, протекающие в растворах высокомолекулярных веществ, не следует отождествлять с коагуляцией, так как природа этих изменений высокополимеров совершенно иная. Коагуляция лиотробных золь происходит в результате сжатия двойного электрического слоя полного уничтожения электрического заряда, являющегося для данных систем основным фактором устойчивости. Выделение же из растворов высокополимера при добавлении большого количества электролита объясняется уменьшением растворимости высокомолекулярного вещества в концентрированном растворе электролита. Это явление называется высаливанием. Высаливающее действие соответствует тому положению иона, которое он занимает в лиотропном

ряду. Катионы и анионы по мере уменьшения их высаливающего действия могут быть расположены в следующие ряды:

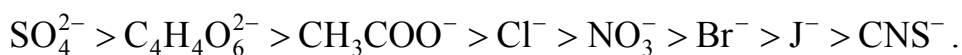
Ряд катионов: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Pb}^+ > \text{Cs}^+$

Ряд анионов: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

Чем сильнее ион способен связывать растворитель, тем больше он будет уменьшать способность среды растворять высокополимер, то есть лучше высаливать. Высаливание имеет большое практическое значение во многих технологических процессах, например, в мыловарении, в высаливании красок и канифоли, в производстве искусственных волокон – фракционировании эфиров целлюлозы.

Электролиты обычно способствуют процессам ассоциации макромолекул и структурообразования высокополимеров. За счет слипания макромолекул в отдельных местах могут образоваться сетки, превращающие раствор в студень или гель. В растворах высокомолекулярных веществ с линейными макромолекулами, длина которых намного превышает их размеры в двух других направлениях, условия для образования структуры более благоприятны. Неоднородные поверхности частиц в таких системах определяются их химическим составом и строением.

В растворах высокополимеров даже с относительно небольшой концентрацией, особенно при понижении температуры, когда интенсивность теплового движения молекул ослабевает, силы притяжения между молекулами оказываются больше сил отталкивания, и частицы сцепляются друг с другом, образуя рыхлый каркас. При достаточной концентрации высокополимера структурообразование распространяется на весь объем, в результате чего раствор теряет текучесть, сохраняя однородность. Самопроизвольный изотермический процесс перехода раствора высокомолекулярного вещества в структурированную систему называется застудневанием, а образовавшаяся система – студнем. Переходу раствора полимера в студень способствует ряд факторов: увеличение концентрации раствора, понижение температуры и добавка к раствору электролитов, которые уменьшают гидратацию веществ и снижают вследствие устойчивость раствора. На процесс перехода раствора полимера в студень оказывает влияние, главным образом, анионы. Все анионы по их способности влиять на скорость застудневания можно расположить в лиотропный ряд такого же вида, который был рассмотрен при изучении высаливающего действия анионов. Чем больше ион проявляет способность гидратироваться, тем интенсивнее в его присутствии происходит дегидратация частиц полимера, что облегчает соединение их между собой и образование структуры. По действию на скорость застудневания анионы располагаются в ряд:



Ионы, стоящие в начале ряда. Ускоряют застудневание, а ионы, стоящие в конце ряда – замедляют его.

В растворах высокомолекулярных веществ при изменении температуры или рН при введении низкомолекулярных веществ наблюдается так называемая коарцевация. Это явление присуще только неравновесным системам, заключается в разделении системы на две фазы; из которых одна представляет собой раствор высокополимера в растворителе, а другая – раствор растворителя в высокомолекулярном веществе. Раствор более богатый высокополимером, выделяется в виде мельчайших капелек, которые в дальнейшем образуют сплошной слой. Когда растворителем является полярная жидкость, например вода, капельки, могут при определенных условиях приобретать заряд, и они оказываются способными к электрофорезу.

Если мельчайшие капельки коарцеватов не обладают достаточной агрегативной устойчивостью, то они соединяются друг с другом, образуя флоккулы.

Флоккулы способны всплывать или опускаться на дно в виде рыхлого осадка. Флокуляция имеет большое значение в биологии и медицине.

3.6.7. Взаимодействие полимеров с жидкостями и газами

В процессах формирования готовых изделий, модификации свойств полимерных материалов, а также в условиях эксплуатации изделий в различных жидких и газообразных происходит взаимодействие полимеров с низкомолекулярными жидкостями и газами. Взаимодействие выражается в поглощении полимером жидкости и называется сорбцией. Если поглощение происходит в поверхностных слоях, то процесс называется адсорбцией; если сорбция протекает в объеме полимера, то процесс называется абсорбцией. Процесс адсорбции обусловлен поверхностным натяжением на границе раздела полимер-среда. Поверхностные молекулы испытывают взаимодействие со стороны объема полимера и со стороны молекул среды. Эти силы неравны, со стороны среды силы меньше, вследствие чего полимер стремится втянуть свои поверхностные молекулы в объем. Молекулы полимера, лежащие на поверхности полимера, обладают избыточной энергией, находятся в неустойчивом энергетическом состоянии, поэтому происходит адсорбция паров газов и ионов или молекул низкомолекулярных веществ. Полимер выполняет роль адсорбента, а адсорбируемые вещества – адсорбата.

На рис. 3.12 представлена схема возникновения поверхностного натяжения.

Величина адсорбции Γ зависит в первую очередь от удельной поверхности адсорбента. Количественно величина адсорбции выражается числом моль адсорбированного газа или жидкости на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента. (X/S и $X/(n)$ соответственно, где X – число

моль адсорбированного вещества; S – удельная поверхность в см^2 ; m – масса адсорбента – полимера, г.

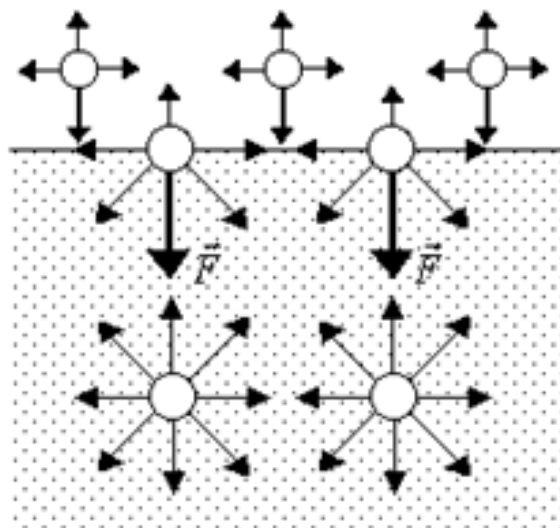


Рис.3.12. Схема возникновения поверхностного натяжения

Адсорбция – это процесс, происходящий вследствие стремления системы к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения. В многокомпонентных системах в процессе адсорбции происходит перераспределение компонентов, причем в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное натяжение. Адсорбция происходит не только из-за стремления поверхностной энергии к уменьшению, она может быть результатом химического взаимодействия.

Газопроницаемость полимеров и полимерные пленки имеют место в процессе адсорбции полимером адсорбируемого вещества. Так как структура полимера неоднородна, то поглощенное низкомолекулярное вещество распределяется в структуре неравномерно. Это приводит к возникновению градиента концентрации dn/dx частиц в полимере и возникает поток частиц j , выравнивающий их концентрации. Процесс концентрации частиц атомов, молекул, ионов, электронов в среде называется диффузией. Связь между потоком и коэффициентом диффузии D выражается первым законом Фика.

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (78)$$

Это соотношение справедливо, когда размер системы в направлении градиента концентрации много больше длины свободного пробега частиц в среде, а изменение концентрации на расстоянии длины свободного пробега много меньше характерного значения концентрации частиц. Кроме того, предполагается отсутствие внешних полей, градиента температуры и давления.

Коэффициент диффузии является функцией концентрации молекул диффундирующего вещества – второй закон Фика, который в декартовых координатах выражается как:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \exp \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right). \quad (79)$$

Коэффициент диффузии D зависит от температуры и с ее ростом увеличивается по закону:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_d}{RT} \right), \quad (80)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E_d – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Диффузную кривую для данного полимера можно представить по-разному:

1) в виде кривой зависимости адсорбции или десорбции адсорбированного вещества – пенетрата, от корня квадратного из времени диффузии;

2) кривой зависимости абсорбции или десорбции пенетрата от отношения корня квадратного из времени диффузии к толщине сухой полимерной пленки l такую кривую называют приведенной кривой абсорбции или десорбции.

На рис. 3.13 представлены кривые абсорбции и десорбции сорбированного или десорбированного вещества полимером.

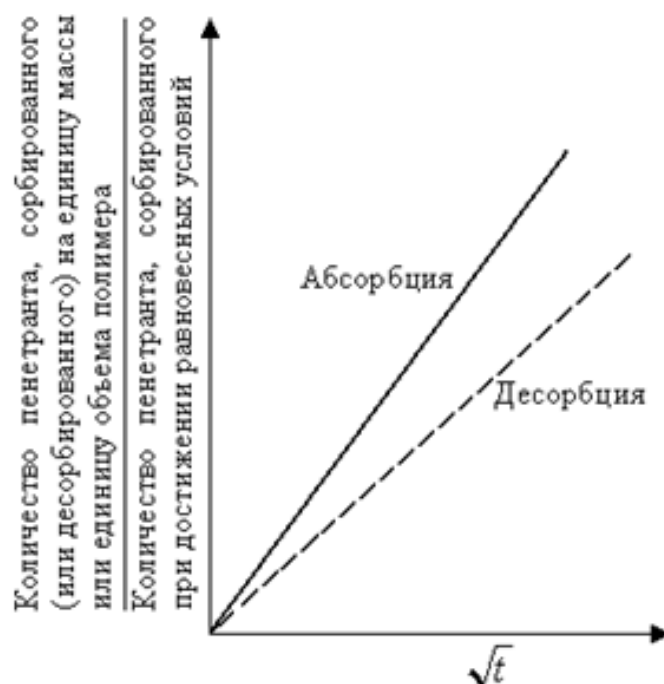


Рис.3.13. Кривые абсорбции и десорбции вещества полимером

На рис. 3.14 представлены приведенные кривые абсорбции или десорбции вещества полимером.

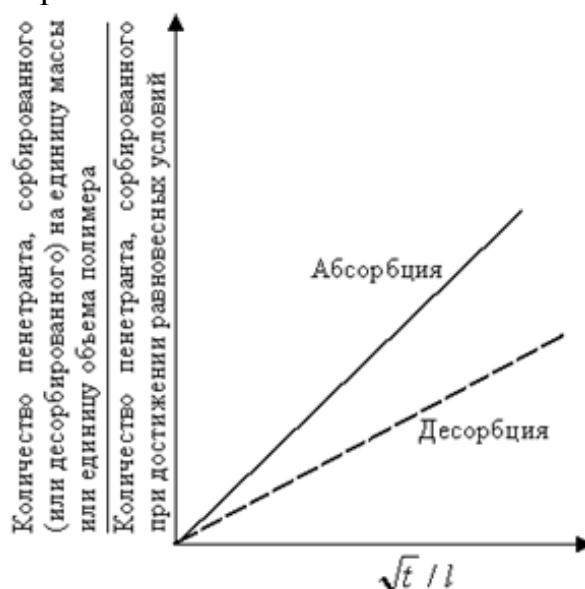


Рис.3.14. Приведенные кривые абсорбции или десорбции

Диффузия молекул небольшого размера – органических жидкостей и паров – в полимерах происходит при переносе их из одной дырки в другую. Термин «дырка» означает вероятность образования центров сорбции для молекул пенетранта или диффузных каналов в полимере, через которые поглощенное в объеме полимера вещество может переходить из одного места в другое. Если зависимость между абсорбцией или десорбцией пенетранта и корнем квадратным из времени диффузии линейная, то диффузия подчиняется закону Фика. Однако не любую диффузию в полимере можно описать в рамках законов Фика. Такая диффузия называется нефиковской. Нефиковской диффузией обладают полимеры при температурах, лежащих ниже температуры стеклования, а также сшитые и кристаллические полимеры при температурах выше температуры стеклования.

Аномально-диффузное поведение проявляется в наличии существенных отклонений от линейной зависимости между абсорбцией пенетранта и корнем квадратным из времени диффузии. При нефиковской диффузии скорости абсорбции неравны между собой.

На диффузионный процесс оказывают влияние следующие факторы:

1. Скорость диффузии уменьшается при понижении сегментальной подвижности из-за кристаллизации, повышения жесткости цепи или сшивания цепей. Модифицированный коэффициент диффузии для частично-кристаллической двухфазной (сферолитной) системы выражается уравнением:

$$D = D_a \frac{\Phi}{B}, \quad (81)$$

где D_a – коэффициент диффузии для полностью аморфного полимера; B – фактор блокирования, характеризующий блокирование диффузных путей через аморфные слои прилегающими непроницаемыми кристаллическими ламелями; Φ – фактор иммобилизации, характеризующий уменьшение подвижности цепи, обусловленное закреплением аморфных цепей между кристаллитами.

Факторы, которые способствуют увеличению фракционного свободного объема, например деформация. При упругой деформации в направлении, перпендикулярном кристаллической ламели, возрастают толщина и удельный объем аморфных слоев между ламелями. Это показано на рис.3.15.

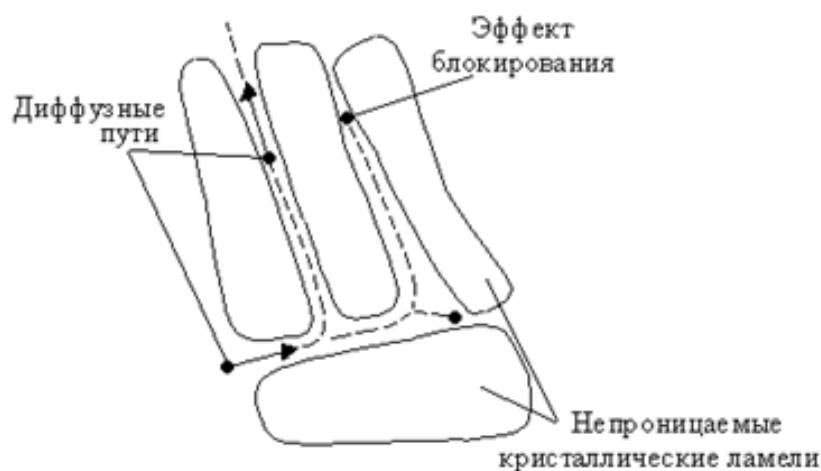


Рис.3.15. Схематическое изображение диффузного пути и эффекта блокирования в аморфной фазе частично кристаллического полимера

И фиковская и нефиковская диффузия могут быть характерны для одного и того же полимера. Так, некоторые газы-пенетранты в данном полимере проявляют свойства в соответствии с законом Фика, тогда как другие проявляют нефиковские поведение. При увеличении плотности сшивки диффузия переходит от фиковской и нефиковской.

Проницаемость газа через полимерную пленку складывается из трех стадий: а) растворение газа или пара на одной поверхности пленки; б) диффундирование через пленку при градиенте концентрации и в) испарение с другой поверхности при пониженной концентрации или пониженном давлении.

Если по толщине пленки разность давлений постоянная, то газ будет диффундировать через нее с постоянной скоростью в соответствии с первым законом Фика. Под потоком j понимается количество газа, диффундирующего через единицу поверхности пленки в единицу времени и выражает поток при стандартных температуре и давлении. По всей тол-

щине пленки количество газа, продиффундировавшего через полимерную пленку составляет:

$$j = D \frac{n_1 - n_2}{l}, \quad (82)$$

где n_1 и n_2 – концентрация газа на двух поверхностях пленки. Согласно закону Генри.

$$n = Sp, \quad (83)$$

где n – концентрация газа в полимере; S – коэффициент растворимости газа в полимерной пленке.

При постоянных температуре и давлении S выражают по формуле:

$$S = \frac{m_{\text{газа}}}{m_{\text{полимер}} (P_1 - P_2)}, \quad (84)$$

где $m_{\text{газа}}$ – количество газа; $m_{\text{полимер}}$ – количество полимера; $(P_1 - P_2)$ – разность давлений газа.

Отсюда, поток j будет равен:

$$j = DS \frac{P_1 - P_2}{l}. \quad (85)$$

Коэффициент проницаемости P определяется выражением:

$$P = jl. \quad (86)$$

Коэффициенты диффузии D , проницаемости P и растворимости S зависят от температуры, концентрации, размера и формы молекул газа, взаимодействия между полимером и продиффундировавшим веществом, морфологии и молекулярной подвижности полимера.

3.6.7.1. Тепловые эффекты взаимодействия полимеров с жидкостями

Процесс растворения полимеров в жидкостях всегда начинается со смачивания их жидкостью, поэтому одной из важнейших физико-химических характеристик процесса взаимодействия полимеров с жидкостью являются теплота смачивания и теплота растворения полимера в этой жидкости.

Тепловой эффект процесса растворения полимера в жидкости, отнесенный к 1 моль растворяемого вещества, называется молярной теплотой растворения. Тепловой эффект, отнесенный к 1 кг растворяемого вещества, называется удельной теплотой растворения.

Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения. Интегральной теплотой растворения называется тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения называется тепловой эффект, сопровож-

дающий процесс растворения 1 моля или 1 кг вещества в данном количестве растворителя. Дифференциальной теплотой растворения называется тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения навески вещества в единице объема раствора. Экспериментально, как правило, определяют интегральные теплоты растворения, для измерения которых используют изотермические калориметра. На рис.3.16 представлена схема изотермического калориметра.

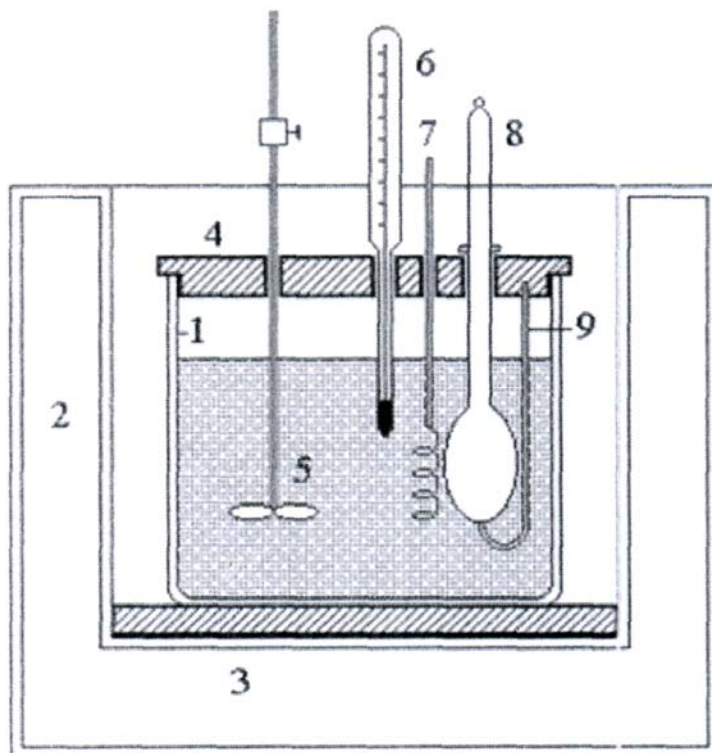


Рис.3.16. Схема изотермического калориметра

Калориметр состоит из калориметрического стакана 1, который помещается в ампуле в исследуемое вещество, и защитной оболочки 2, уменьшающей тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. Температура оболочки поддерживается постоянной или меняется в заданном режиме, например с постоянной скоростью. Калориметрический стакан заполняется калориметрической жидкостью, например керосином, ставится на теплоизолирующую прокладку 3 и закрывается теплоизолирующей крышкой 4. Заданный температурный режим в калориметрическом стакане поддерживается с помощью нагревателя 7, термометра Бекмана 6 и пропеллярной мешалки 5; 9 – пипетка для введения вещества.

На рис.3.17 представлено изменение температуры калориметрической жидкости во времени.

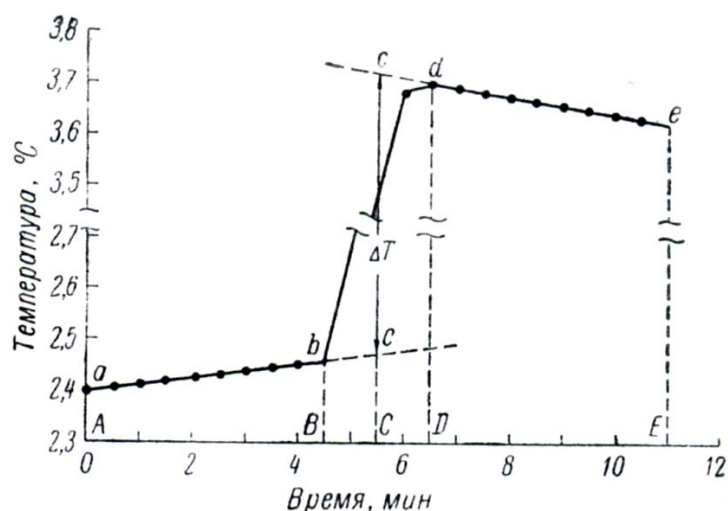


Рис.3.17. Зависимость температуры от времени $t=f(\tau)$ при экзотермическом тепловом эффекте

Из графика видно, что опыт определения теплового эффекта можно разделить на три периода: начальный, главный и конечный. В начальном периоде устанавливается теплообмен калориметра с окружающей средой. В главном периоде изменение температуры происходит за счет исследуемого процесса. Его продолжительность и величина определяются графически. В конечном периоде снова должно наблюдаться равномерное падение или подъем температуры. Опыт по определению теплового эффекта начинают после того, как установится равномерный ход температуры, то есть когда за каждые 30 с изменения температуры станут почти одинаковыми. По истечении 5 мин равномерного изменения температуры включают нагреватель или вводят исследуемое вещество в калориметрическую жидкость и начинается главный период опыта. Во время главного периода продолжают регистрацию температуры хотя бы с меньшей точностью, чем обычно, если температура меняется настолько быстро, что невозможно отсчитывать сотые и тысячные доли градуса.

Смешивать исследуемые вещества следует быстро, но без поспешности. Даже если один – два отсчета температуры в главном периоде будут пропущены. Это не скажется на точности опыта, если при построении графика для определения ΔT учесть этот пропуск.

Конец главного периода обнаруживают по вновь установившемуся продолжительному равномерному ходу температуры. Он отвечает заключительному периоду. На рисунке АВ – предварительный период, ВD – главный и DE – заключительный период. Окончание предварительного периода и начало главного периода отмечают при проведении опыта. В этот момент производят включение нагревателя или смешивание исследуемых веществ, и начинается резкое изменение температуры.

Продолжительность главного периода зависит от скорости протекания исследуемого процесса и не может быть задана заранее. Эту величину определяют по графику, принимая за конец главного периода ту точку, которая ложится на прямую, проходящую через все точки заключительного периода. Считая, что в первой половине главного периода теплообмен калориметра с окружающей средой происходит с такой же скоростью, как и в предварительном периоде, а во второй половине – как в заключительном периоде, экстраполируют, то есть продолжают прямые ab и de к середине графика. Время главного периода BD делят пополам и из полученной точки C проводят перпендикуляр до пересечения с обеими экстраполированными прямыми. Отрезок перпендикуляра между этими прямыми CC , выраженный в градусах, дает искомое изменение температуры ΔT . Интегральную теплоту процесса рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_m = \frac{C_k \Delta T M}{g} . \quad (87)$$

где C_k – теплоемкость калориметра; M – молекулярная масса исследуемого вещества; g – масса исследуемого вещества, г.

Глава 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ) И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ-РЕГУЛЯТОРЫ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ

4.1. Общие свойства

Это системы, которые в одних условиях могут быть истинными растворами, а в других – становятся золями или обнаруживают более грубую дисперсность. Взаимные переходы:

истинный раствор \rightleftharpoons золь \rightleftharpoons гель

можно осуществить путем изменения концентрации дисперсной фазы, температуры, рН или введением в систему электролита. Системы, в которых происходят такие переходы, называются полукolloидами. Полукolloидами являются водные растворы мыл, таннидов, некоторых красителей и сантехнических поверхностно-активных веществ. Полукolloиды характеризуются следующими специфическими особенностями:

1) способностью понижать поверхностное и межфазное натяжение в очень разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхностях раздела;

2) незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме;

3) образованием мицелл выше определенной, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), связанным с уменьшением свободной энергии системы;

4) солюбилизацией водонерастворимых веществ внутри мицелл.

Мылами, обладающими перечисленными свойствами, называют соли одноосновных высокомолекулярных жирных кислот, обладающих поверхностной активностью, и, следовательно, моющим действием. Мылами называют и другие соединения, обладающие аналогичными физико-химическими и технологическими свойствами, например, неионогенные поверхностно-активные вещества, не диссоциирующие в водных растворах. Молекулы мыл, как и всех поверхностно-активных веществ, имеют дифильное строение коротких полярных, гидрофильных функциональных групп.

С учетом строения их молекул, мыла делят на следующие группы:

а) обычные мыла – соли предельных и некоторых непредельных жирных кислот с числом углеродных атомов не меньше 10 и не больше 22, которые обладают моющим действием. Наибольшее значение имеют натриевые мыла – натриевые соли пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Моющим действием обладают и соли нафтеновых кислот, представляющие собой алициклические соединения;

б) соли сульфокислот, хорошо растворимые в воде и образующие растворы со всеми характерными для мыл свойствами.

Носителем поверхностно-активных свойств мыла как солей карбоновых кислот, так и сульфокислот является анион. Анионы имеют большие размеры и при их адсорбции поверхность приобретает отрицательный заряд. Такие мыла называются анионоактивными. В последнее время широко применяют и катионоактивные мыла, носителем свойств мыла у которых является катион. К катионоактивным мылам относятся соли четырех замещенных аммониевых оснований, пирадиновых соединений и др. Эти мыла в водных растворах диссоциируют на длинный углеводородный радикал – катион и маленький, типа Cl^- , анион.

Наряду с ионогенными мылами, существуют не ионные мыла, то есть, молекулы которых неспособны к диссоциации. Молекулы таких мыл состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными гидроксильными или эфирными, но неионогенными группами на конце, обуславливающими растворимость этих мыл.

4.2. Состояние ПАВ в растворах. Самоорганизация ПАВ

Измерения осмотического давления, электропроводности, рН, чисел переноса, показателя преломления и других физико-химических свойств растворов мыл позволили установить, что ионные мыла могут существовать в растворе в виде неионизированных молекул (RCOOMe), ионов RCOO^- , Me^+ , продуктов гидролиза мыла и в виде агрегатов неионизированных и ионизированных молекул и молекул жирной кислоты.

В объеме раствора, где отсутствуют поверхности раздела, на которых может происходить адсорбция, длинноцепочечные молекулы (ионы) мыл выше определенной концентрации образуют агрегаты, называемые мицеллами. Мицеллообразование происходит при концентрации, при которой электрохимические потенциалы длинноцепочечных молекул или ионов в растворенном состоянии и в мицеллярном состоянии равны. Возникновение мицелл из углеводородных цепей, в которые не может проникать вода, связано с уменьшением свободной энергии системы по сравнению с энергией, связанной с существованием молекул в изолированном состоянии.

Компромисс между взаимным отталкиванием молекул воды и углеводородных цепей, с одной стороны, и растворимостью гидрофильных групп молекул – с другой. Осуществляется путем агрегирования их по олеофильным участкам, которые группируются так, чтобы с внешней стороны агрегат состоял из гидрофильных частей молекул. Поэтому чем

короче цепь, тем меньше будет понижение свободной энергии системы в результате мицеллообразования и тем выше будет концентрация, при которой образуются мицеллы.

Важным и достаточно сложным является вопрос о строении агрегатов молекул, присутствующих в достаточно концентрированных растворах мыла. По вопросу, касающемуся формы и размеров мицелл, существуют разногласия между исследователями. Наиболее простой моделью мицеллы мыла в водном растворе является модель Гартли. По Гартли мицеллы имеют сферическую форму и по своему внутреннему строению и неупорядоченному характеру распределения ионов в объеме близки к жидкому парафину. При этом гидрофильные группы ионов располагаются на поверхности мицелл.

После того как мицеллы достигнут постоянного размера, дальнейшее увеличение концентрации мыла приводит к увеличению числа мицелл и к очень небольшому возрастанию числа не агрегированных поверхностно – активных ионов.

На рис. 4.1 представлена сферическая мицелла по Гартли.

Согласно Мак-Бену раствор мыл содержит как высокопроводящие ионные мицеллы, так и практически не проводящие тока пластинчатые мицеллы.

Пластинчатая мицелла состоит из чередующихся слоев воды и двойных рядов дифильных молекул, углеводородные цепи которых расположены параллельно друг другу, причем упаковка их соответствует не кристаллическому, а жидкому состоянию. Толщина слоя равна длине двух полностью выпрямленных углеводородных цепей, обращенных концами друг другу.

На рис. 4.2. представлена пластинчатая мицелла по Мак-Бену.

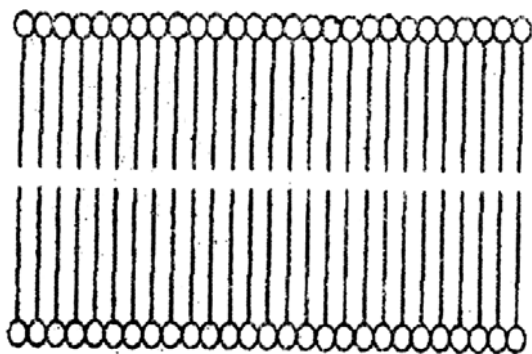


Рис. 4.2. Пластинчатая мицелла по Мак-Бену

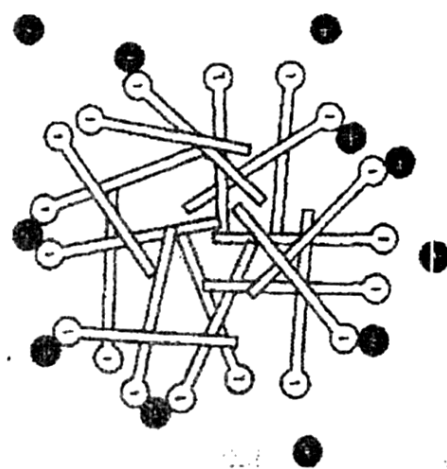


Рис.4.1. Сферическая мицелла по Гартли

Вследствие образования пластинчатых мицелл достаточно концентрированные мыла способны переходить в гель.

Существуют и другие модели строения мицелл.

Таким образом, коллоидные поверхностно-активные вещества – мыла – образуют два типа растворов: истинные и мицеллярные.

4.3. Факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ)

Мицеллообразование рассматривается как явление разделения фаз, где ККМ представляет собой концентрацию насыщения. ККМ зависит от длины углеводородной цепи и от числа зарядов и концентрации противоионов. Было установлено, что величина ККМ с увеличением числа углеводородных атомов m в углеводородной цепи уменьшается по логарифмическому закону и связана с ним соотношением

$$\lg C = A - B \cdot m, \quad (88)$$

где A и B – константы, характерные для разных гомологических рядов и температуры.

Величина A приблизительно постоянна для гомологов с различным числом углеродных атомов, но зависит от природы и числа гидрофильных групп или заместителей в углеводородной цепи. Величина B приблизительно равна $\lg 2$ для всех коллоидных электролитов, имеющих одну ионогенную группу, но отлична от этого значения при большем числе ионогенных групп и у коллоидных ПАВ с неионогенными группами.

Изменение ККМ в зависимости от длины углеводородной цепи m и концентрации противоионов выражают уравнением:

$$\ln C = -\frac{1}{1 + K_g} \left(\frac{m \cdot \omega}{k \cdot T} \right) + K_0, \quad (89)$$

где K_g – экспериментальная константа для данного коллоидного мыла; $m \cdot \omega$ – энергия когезии; K_0 – константа для данного гомологического ряда.

Эта же зависимость выражается и таким уравнением

$$\ln C = -\frac{m \cdot \omega}{k \cdot T} - K_g \cdot \ln C_i + K_1, \quad (90)$$

где C_i – концентрация противоионов; K_g – экспериментальная константа, примерно равная 0,4-0,6.

В отсутствие добавок соли $C_i = C$.

Для неионогенных мыл изменение ККМ в зависимости от длины углеводородной цепи выражается уравнением

$$\ln C = -\frac{m \cdot \omega}{k \cdot T} + \text{const}. \quad (91)$$

Для коллоидных ПАВ с двумя ионогенными группами в молекуле

$$\ln C = -2 \cdot K_g \cdot \ln C_i + \text{const}. \quad (92)$$

ККМ двойных смесей коллоидных ПАВ имеют промежуточные значения по отношению к ККМ чистых ПАВ. Чем больше различия в величине ККМ компонентов смеси, тем сильнее понижается первоначальное значение ККМ короткоцепочечного компонента от введения длинноцепочечного в одной и той же мольной доле. В случае смеси неионогенных мыл, в которых отсутствует электрическое взаимодействие, ККМ выражается как функция молярного состава смеси

$$\sum C_{mi} \cdot x_i = C_{\text{смеси}}.$$

При введении добавок спирта в раствор мыла логарифм скорости изменения ККМ с изменением концентрации спирта является линейной функцией как числа атомов углерода в молекуле спирта, так и числа атомов углерода в углеводородной цепи мыла. Это соответствует уравнению

$$\ln\left(-\frac{dC}{dC_a}\right) = -0,69m' + 1,1m + \text{const}, \quad (93)$$

где $\ln\left(-\frac{dC}{dC_a}\right)$ – скорость изменения ККМ с концентрацией спирта; $m \cdot m'$ – числа атомов углерода в углеводородных цепях длинноцепочечных спиртов и солей соответственно.

Возможно, отклонение величины $-\frac{dC}{dC_a}$ от указанной зависимости для длинноцепочечных спиртов в смеси с мылами, имеющими более короткие цепи, что указывает на неполноту проникновения углеводородных цепей молекул спирта внутрь мицелл.

Молекулы спирта проникают внутрь ориентированной структуры мицеллы.

Это проникновение зависит от плотности заряда на поверхности мицеллы G_n .

Зависимость между ККМ и плотностью заряда на поверхности мицеллы дается уравнением

$$\ln C = K_g (\ln G_n^2 - \ln C_i) + \text{const}, \quad (94)$$

где G_n – плотность поверхности заряда; C_i – концентрация противоионов в г-экв/дм³, равная ККМ в отсутствие добавок соли.

Добавки углеводородов типа бензола или гептана способны сольбулизироваться внутри мицелл. Сольбулизированный углеводород при этом увеличивает объем мицеллы и слегка изменяет кривизну ее поверхности и относительные размеры. Изменение кривизны уменьшает электрический потенциал мицеллы и вследствие этого электрическую работу мицелло-

образования на один мицеллообразующий ион. С другой стороны, благодаря присутствию солюбилизированного углеводорода внутри мицеллы может несколько увеличиваться снижение свободной поверхностной энергии углеводородной цепи ПАВ при мицеллообразовании. Оба эти фактора способствуют уменьшению ККМ, которое может составлять 5-30%.

При уменьшении pH раствора мыла добавкой неорганической кислоты ККМ заметно снижается, но увеличивается при этом солюбилизующая способность мыла.

При высоких концентрациях добавок щелочи происходит незначительное понижение поверхностного натяжения и уменьшение ККМ, то есть избыток щелочи действует подобно простому электролиту.

Влияние таких добавок, как диоксан, гликоль и метанол на ККМ очень мало, так как эти не электролиты хорошо растворимы в воде, и поэтому только небольшое число их молекул может проникать в мицеллу в результате равновесного межфазного распределения. Только большие количества этих веществ могут изменить свойства среды, окружающей мицеллы, например, ее растворяющую способность и тогда:

1) изменение свободной энергии, связанное с переносом углеводородной цепи мицеллообразующего иона в раствор будет меньше;

2) диэлектрическая проницаемость среды несколько уменьшится, что в обоих случаях приведет к повышению ККМ.

Однако оба этих эффекта очень малы по сравнению с влиянием высших спиртов или солей, понижающих плотность заряда и электрический потенциал на поверхности мицелл.

4.4. Образование мицелл в неводных растворах

4.4.1. Теория мицеллообразования

В основу теории мицеллообразования положено явление разделения фаз, где ККМ, как известно, представляет собой концентрацию насыщения.

Подтверждением указанной точки зрения о фазовом превращении при мицеллообразовании является зависимость поверхностного натяжения и коллигативных свойств растворов ПАВ (мыл) от концентрации. Кроме того, характер зависимости растворимости различных посторонних веществ от концентрации ПАВ в процессе солюбилизации также свидетельствует о том, что в растворе происходит нечто подобное фазовому переходу. Однако следует отметить, что число агрегации большинства мицелл, особенно в неводных растворах, хотя и не настолько велики, чтобы рассматривать мицеллу как фазу, но достаточны для того, чтобы назвать их «псевдофазой».

Барии с сотрудниками, применив закон действия масс к равновесию между молекулами и мицеллами, показал, что резкого изменения свойств

системы можно ожидать, если в мицелле будет связано очень большое число молекул.

Однако против фазовой теории имеются серьезные возражения. Эти возражения вызывает то обстоятельство, что при этом не учитывается изменение величины коэффициента активности с концентрацией, который во всех случаях принимается равным единице.

Активность молекул и мицелл должна определяться для одинакового стандартного состояния. Для раствора коллоидного не электролита (ПАВ) с общей концентрацией X_2 , существующего частично в виде отдельных молекул с концентрацией ${}_1X_2$ и частично в виде мицелл, состоящих из n молекул с концентрацией ${}_nX_2$, закон действия масс принимает форму

$$\frac{{}_1f_2^n \cdot {}_1X_2^n}{{}_nf_2 \cdot {}_nX_2} = K = 1 \quad (95)$$

или

$$\frac{{}_1f_2 \cdot {}_1X_2}{{}_nf_2 \cdot {}_nX_2} = K' = 1, \quad (96)$$

где K , K' – константы равновесия процесса агрегирования; ${}_1f_2$, ${}_nf_2^{1/n}$ – коэффициенты активности свободных молекул и молекул в мицеллах.

Из термодинамики следует, что химические потенциалы простых и агрегированных молекул в условиях равновесия одинаковы. Поэтому K или K' при равновесии в случае ассоциации равно единице.

И тогда можно записать

$${}_1f_2 \cdot X_2 = {}_1a_2 = {}_na_2 = ({}_nf_2 \cdot {}_nX_2)^{1/n}, \quad (97)$$

где ${}_1a_2$, ${}_na_2$ – активности отдельных молекул и молекул, входящих в состав мицелл соответственно.

Так как активность ПАВ выше ККМ и почти постоянна, а изменение концентрации мицелл определить трудно, то в качестве стандартного состояния лучше выбрать концентрированный раствор. При этом условии для выбранной концентрации активности ПАВ в молекулярно-дисперсном и мицеллярном состояниях будут равны единице. Коэффициент активности ПАВ в мицеллярном состоянии, которое сходно с его состоянием в виде частот жидкости, равен единице. А коэффициент активности молекул составляет приблизительно $1/\text{ККМ}$ (ККМ выражается в мольных долях).

Вводя эти величины, получим:

$${}_1f_2 \cdot X_2 = ({}_nX_2)^{1/n}, ({}_1f_2 = 1/\text{ККМ}). \quad (98)$$

Если ${}_1X_2 + n \cdot {}_nX_2 = X_2$, то ${}_1X_2 + n \cdot ({}_1f_2 \cdot {}_1X_2)^n = X_2$.

Если известно число агрегации мицеллы и коэффициент активности простых молекул, то можно вычислить концентрации молекулярно-диспергированного вещества ${}_1X_2$ и агрегированного вещества ${}_nX_2$ как функции общей концентрации; если число агрегации бесконечно велико, то ${}_1X_2 = X_2$ при ККМ. Так как n велико (от 50 и выше), то если ${}_1f_2 \cdot X_2$ заметно меньше единицы, ${}_nX_2$, то есть растворенного вещества, находящимся в виде мицелл, будет ничтожно мала и только, когда ${}_1f_2 \cdot X_2$ становится сравнимой с единицей, концентрация мицелл будет заметной. При приближении ${}_1f_2 \cdot X_2$ к единице ${}_nX_2$ будет увеличиваться очень быстро с ростом ${}_nX_2$. Более или менее четко определяемая концентрация, при которой происходит этот переход, и называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Чем больше число n , тем более резким должно быть изменение любого физико-химического и физического свойства, происходящее при ККМ.

4.5. Физико-химические свойства ПАВ

4.5.1. Смачивающая способность

Смачивающая способность коллоидных ПАВ зависит от класса, к которому принадлежит ПАВ и от их структуры. По данным Штюпеля, наименьшей смачивающей способностью обладают растворы мыл, более высокой – алкилсульфаты и наилучшей – алкилсульфонаты. Хорошей смачивающей способностью обладают растворы вторичных алкилсульфатов.

В гомологическом ряду любых ПАВ оптимум смачивающей способности достигается раньше оптимума моющего действия. Если углеводородная цепь разветвляется, то оба максимума смещаются в направлении большего числа углеродных атомов.

Вторые гидрофильные группы в молекуле ПАВ уменьшают смачивающую способность так же, как и моющее действие. Чем больше к центру молекулы расположена полярная гидрофильная группа, тем лучше смачивающая способность ПАВ.

Смачивающая способность растворов полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенола с 10,13 и 30 молями окиси этилена понижается с увеличением числа присоединенных молей окиси этилена. Смачивающая способность анионоактивных моющих ПАВ в меньшей степени зависит от температуры, чем смачивающая способность неионогенных веществ. Смачивающая способность неионогенных ПАВ минимальная в интервале температур между 50 и 70°C. Неионогенные вещества с небольшим числом молей окиси этилена обладают хорошей смачивающей способностью при относительно низкой температуре и плохой – при температуре выше 60°C.

Неионогенные ПАВ с большим числом моль окиси этилена характеризуются низкой смачивающей способностью уже при 20°C.

Растворы натриевых солей нормальных жирных кислот от C_{10} и ниже обладают плохой смачивающей способностью. У растворов натриевых солей более высокомолекулярных жирных кислот наблюдается максимум на кривой смачивающей способности, после которого с возрастанием концентрации смачивающая способность понижается. Натриевые соли разветвленных жирных кислот характеризуются лучшей смачивающей способностью при температуре 20°C, чем соответствующие соли нормальных жирных кислот. Смачивающая способность не находится в прямой зависимости от поверхностной активности ПАВ.

Таубман считает, что молекулярная структура типичных эффективных смачивателей должна характеризоваться сильно разветвленными цепями, поэтому лучшая смачивающая способность присуща соединениям, у которых гидрофильная группа находится не на конце, а в середине молекулы. Для проявления смачивающей способности важным является не коллоидная структура растворов, а возможно полное покрытие поверхности адсорбционным слоем.

4.5.2. Эмульгирующая способность

Мыла и другие синтетические ПАВ при образовании эмульсий выполняют две функции:

1) понижают межфазовое натяжение между маслом и водой в результате положительной адсорбции (при межфазном натяжении ниже 10^{-8} - 10^{-9} Дж/см² происходит самопроизвольное эмульгирование);

2) стабилизируют эмульсии. Они образуют вокруг каждой капли защитный слой в результате адсорбции на поверхности раздела фаз. Защитные адсорбционно-сольватные слои должны обладать упругостью и механической прочностью.

Стабилизаторами эмульсий типа м/в являются гидрофильные коллоиды, а эмульсией типа в/м – олеофильные коллоиды. Хорошими эмульгаторами являются первичные алкилсульфаты, в том числе додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), триэтаноламинсульфаты первичные, сульфат (натрий алкансульфонат), сульфонаты карбоновых кислот, их эфиры и амиды, кальций и аммоний алкилбензолсульфонаты, алкилбензолсульфонат триэтаноламина, эмульсионные воски калий диалкилфосфат $(C_nH_{2n+1}O)_2POOK$, где $n = 16 - 18$) и другие ПАВ.

В загрязнениях содержатся большие количества жировых и масляных веществ. Удаление таких загрязнений осуществляется эмульгированием их моющими средствами – коллоидными ПАВ.

4.5.3. Пенообразующая способность

Пенообразующая способность и пеноустойчивость коллоидных мыл зависит от их молекулярной массы и структуры, а также концентрации, температуры, величины рН растворов и содержания кальциевых и магниевых солей.

В гомологическом ряду натриевых солей нормальных жирных кислот пенообразовательная способность повышается с увеличением молекулярной массы и повышением температуры в пределах до 50°C. При температуре 20°C наибольшая пенообразовательная способность и пеноустойчивость присущи растворам натриевой соли миристиновой кислоты. Растворы стеарата натрия при температуре 50°C характеризуются хорошей пеноустойчивостью, но средней пенообразовательной способностью вследствие малой растворимости стеарата натрия при данной температуре. Умеренная разветвленность высокомолекулярных жирных кислот положительно влияет на пенообразовательную способность растворов соответствующих мыл. У алкилбензолсульфонатов пенообразующая способность зависит от длины алкильной цепи, ее структуры и положения сульфогруппы по отношению к алкильной цепи. С увеличением длины нормальной цепи пенообразующая способность повышается, но если при этом растворимость соединения уменьшается, то и пенообразовательная способность также уменьшается.

Умеренная разветвленность алкильной цепи повышает пенообразующую способность растворов соединений с длинной алкильной цепью, но большая разветвленность ухудшает эту способность растворов алкилбензолсульфонатов. Наилучшей пенообразовательной способностью в жесткой воде обладают алкилбензолсульфонаты с алкильной цепью в 11-12 атомов углерода при умеренной разветвленности цепи.

У алкилсульфатов и алкилсульфонатов пенообразующая способность зависит не только от длины и структуры цепи, но и от положения полярной группы. Пенообразующая способность первичных алкилсульфонатов в воде возрастает по мере увеличения молекулярной массы до известного максимума с последующим понижением. В случае вторичных алкилсульфатов и алкилсульфонатов пенообразовательная способность понижается по мере перемещения полярной группы к центру молекулы.

Пенообразовательная способность и пеноустойчивость неионогенных соединений (полиэтиленгликолевых эфиров нонилфенола) зависят от числа присоединенных молей окиси этилена, температуры, концентрации, но не зависят от жесткости воды. При количестве присоединенных молей более десяти дальнейшего изменения пенообразовательной способности не наблюдается.

Пенообразовательная способность растворов мыл характеризуют объемом или высотой столба пены, образуемой при определенных усло-

виях, а также пеноустойчивостью. В случае использования мыльных растворов в пену переходит только 10-13% загрязнений, остальное количество находится в растворе. В случае применения алкилсульфатов в пену переходит 5-6% загрязнений, а при использовании растворов алкилсульфонатов – 8-11%.

4.5.4. Солюбилизирующая способность

В растворах мыла и других ПАВ при определенной их концентрации происходит растворение жидких или твердых веществ, нерастворимых в чистой воде. Это явление носит название коллоидной растворимости или солюбилизации.

Солюбилизация – это самопроизвольный переход молекул нерастворимого в воде вещества в водный раствор мыла или синтетического ПАВ с образованием устойчивого раствора. Солюбилизируемое вещество называют солюбизатом, а поверхностно-активное вещество, обуславливающее солюбилизацию нерастворимых в воде веществ, – солюбилизатором. Образование такой системы сопровождается уменьшением свободной энергии, что обуславливает ее термодинамическую устойчивость.

В случае солюбилизации углеводородов они внедряются в мицеллу, в слой ППАВ, при этом происходит расширение мицеллы, соответствующее толщине масляного слоя.

В случае, например, солюбилизации бензола при толщине слоя воды в мицелле 4,2 нм (42 \AA) толщина слоя солюбилизированного бензола составляет 3,6 нм (36 \AA).

Солюбилизация зависит от ряда факторов: от структуры солюбилизатора, от температуры и добавок. На солюбилизацию оказывают влияние: длина цепи, замещение в цепи, положение гидрофильной группы в солюбилизаторе.

Установлено, что эффективным моющим веществом может быть только такое, 0,1 н раствор которого солюбилизирует не менее 0,2-0,4 моль толуола или ксилола на 1 моль моющего вещества.

Солюбилизирующая способность натриевых солей нормальных предельных жирных кислот, как и натриевых солей синтетических жирных кислот, увеличивается с повышением молекулярной массы.

Теплота смачивания растворов натриевых солей жирных кислот и их солюбилизирующая способность изменяются симбатно.

По солюбилизирующей способности растворять углеводороды различные ПАВ можно расположить в следующей убывающей ряд: стеарат натрия > нафтената натрия (молекулярная масса 326) > пальмитата натрия > олеата натрия > мирилата натрия > рицинолеата натрия > дибутилнафталинсульфоната натрия > лаурата натрия > абистата натрия. Двойная связь понижает солюбилизирующую способность. При повыше-

нии концентрации моля солюбилизующая способность их увеличивается. У сульфатов и сульфонов солюбилизующая способность увеличивается с увеличением числа углеродных атомов в цепи.

Катионактивные вещества обладают большей солюбилизующей способностью, чем анионактивные, причем она изменяется в зависимости от аниона в следующем порядке: $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{OSOCH}_3$.

Соединения с разветвленной цепью обладают лучшей солюбилизующей способностью, чем нормальные соединения, с эквивалентной длиной цепи.

На солюбилизацию оказывают влияние: полярность, молярный объем, длина цепи, разветвленность, замещение солюбилизата.

Увеличение длины цепи у нормальных парафинов или алкильной группы в бензольном кольце ведет к заметному снижению солюбилизации. Ненасыщенные соединения более растворимы, чем соответствующие им насыщенные соединения; разветвленные насыщенные соединения имеют примерно такую же растворимость, как их нормальные изомеры. Циклизация повышает растворимость. Полициклические углеводороды менее растворимы, чем нормальные парафины с примерно такой же молекулярной массой.

Для серии солюбилизаторов повышение растворимости в зависимости от изменения полярной группы происходит в следующем порядке: $\text{COO}- < -\text{OH} < \text{NH}_2 < -\text{SH}$.

Влияние изменения температуры на солюбилизующую способность различно для разных мыл.

Прибавление более растворимого мыла в больших концентрациях повышает ККМ и понижает, следовательно, солюбилизующую способность. Прибавление мыла с более длинной цепью производит противоположное действие. Длинноцепочечные спирты и амины значительно повышают солюбилизацию углеводородов, а наличие солюбилизированных углеводородов повышает солюбилизацию полярных соединений. Добавки электролитов повышают солюбилизацию и спиртов, но только до определенной концентрации.

4.5.5. Стабилизирующее действие

В моющем процессе следует различать два противоположных явления, а именно: отделение загрязнения от очищаемой поверхности и повторное осаждение загрязнений на поверхность.

Следовательно, моющее ПАВ должно не только удалять загрязнения с поверхности, но и удерживать их в растворе, препятствуя их повторному осаждению, то есть обладать стабилизирующим действием. Синтетические моющие ПАВ более гидрофильны, чем обычные жировые мыла, они

образуют адсорбционные слои с меньшей структурной прочностью и потому обладают меньшей стабилизирующей способностью. Количество повторно осаждающихся загрязнений зависит от поверхностно-активного вещества, электролитов и жесткости воды.

Анионактивные ПАВ при достаточной концентрации инактивируют ионы жесткости воды. Неионогенные ПАВ не могут инактивировать ионы жесткости воды. Минимум поверхностно-активных веществ наблюдается при более низких концентрациях, чем у анионактивных веществ. Это находится в соответствии с их величинами ККМ. Вообще, повторное осаждение загрязнений в случае неионогенных ПАВ меньше. Это объясняется различием в молекулярной структуре анионактивных и неионогенных веществ. Неионогенные ПАВ обладают большей «покрывающей» способностью. Гидрофильная часть молекулы неионогенного вещества составляет около трех четвертей молекулы, а у анионактивных веществ она значительно меньше. Это дает основание предполагать, что гидрофильная поверхность, образовавшаяся за счет адсорбции неионогенного вещества, представляет большой барьер для повторного осаждения загрязнений, чем силы отталкивания, образующиеся за счет адсорбции анионактивного вещества.

Для предупреждения повторного осаждения загрязнений имеет большое значение наличие адсорбированных веществ, которое обеспечивает физический барьер для повторного осаждения загрязнений.

У алкилбензолсульфонатов стабилизирующее действие повышается с увеличением длины алкильной цепи.

Электролиты, входящие в состав моющих средств понижают стабилизирующее действие моющих ПАВ, особенно в случае анионных ПАВ.

4.6. Система гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)

Чтобы ПАВ было эффективным эмульгатором, пенообразователем, моющим реагентом, в его молекуле должен быть определенный баланс между полярными и неполярными группами. Вначале система ГЛБ была предложена для отличия эмульгаторов первого ряда, стабилизирующих эмульсии м/в, от эмульгаторов второго ряда, стабилизирующих эмульсии в/м, а затем получила распространение и в других областях применения ПАВ.

Система ГЛБ имеет шкалу от 0 до 40. ПАВ с выраженными липофильными свойствами, растворимые в органических растворителях, имеют низкие значения ГЛБ, а гидрофильные вещества – высокое.

В табл.4.1 приводятся примерные пределы чисел ГЛБ и соответствующие им применения ПАВ.

Т а б л и ц а 4.1

Числа ГЛБ ПАВ

Числа ГЛБ	Применение ПАВ
3,5-6	Эмульгаторы второго рода
7-9	Смачиватели
8-18	Эмульгаторы первого рода
13-15	Моющие агенты
15-18	Солубилизаторы

Чтобы найти число ГЛБ для конкретного ПАВ,

Необходимо испытать его в сравнении с уже известными веществами и найти ему место на шкале. Операции испытаний трудоемкие и дают лишь приблизительное значение числа ГЛБ исследуемому ПАВ.

В настоящее время разработаны инструментальные методы оценки чисел ГЛБ: по коэффициенту растекания, по коэффициенту распределения, с помощью газожидкостной хроматографии, хроматографии на бумаге и др. методов, которые трудоемки и недостаточно надежны. Первая теория ГЛБ была создана Дэвисом, который каждой группе, входящей в молекулу ПАВ, приписал групповое число. При сложении этих чисел получается ГЛБ ПАВ по формуле

$$\text{ГЛБ} = \sum \text{гидрофильных групп чисел} + \sum \text{гидрофобных групповых чисел} + 7.$$

В табл.4.2 приводятся значения групповых чисел ГЛБ по Дэвису.

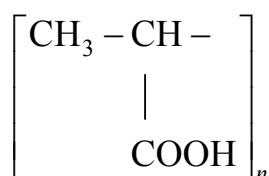
Т а б л и ц а 4.2

Групповые числа ГЛБ

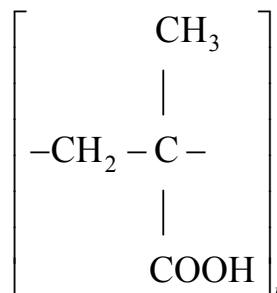
Группы	Групповое число
<u>Гидрофильные группы</u>	
-SO ₃ Na	38,7
-COOK	21,1
-COONa	19,1
-N (четвертичных аминов)	9,4
Эфир (сорбиновое кольцо)	6,8
Эфир (свободный)	2,4
-O-	1,3
-COOH-	2,1
-OH (свободный)	1,9
-OH (свободное кольцо)	0,5
<u>Липофильные группы</u>	
-CH-, -CH ₂ -, -CH ₃ , =CH-	-0,475
<u>Производные группы</u>	
-CH ₂ CH ₂ O	0,33
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-	-0,15

4.7. Полимерные электролиты-полиэлектролиты

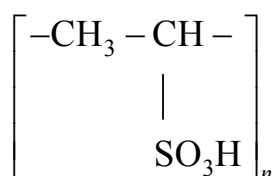
Это полимеры, звенья которых содержат ионогенные функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. Также как и низкомолекулярные электролиты, полиэлектролиты делятся на сильные и слабые. К сильным полиэлектролитам относятся:



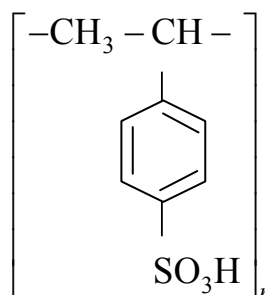
Полиакриловая кислота



Полиметакриловая кислота

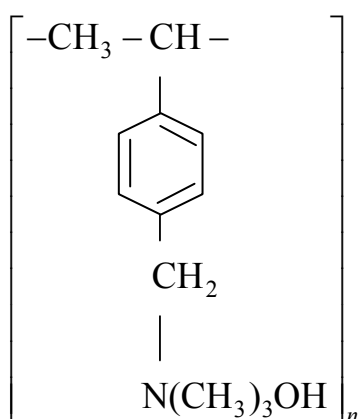


Поливинилсульфоновая кислота

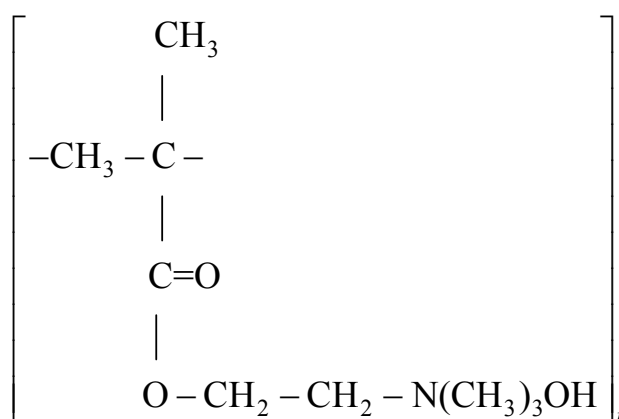


Полистиролсульфоновая кислота

Сильные полиоснования:

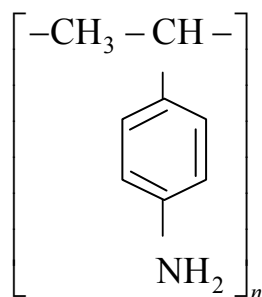


Поливинил-*n*-толилтриметил-аммоний

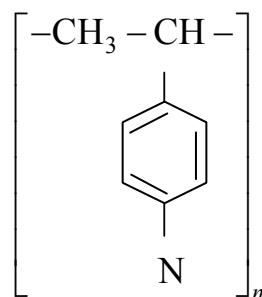


Политриметиламмонийэтилметакрилат

Слабые полиоснования:



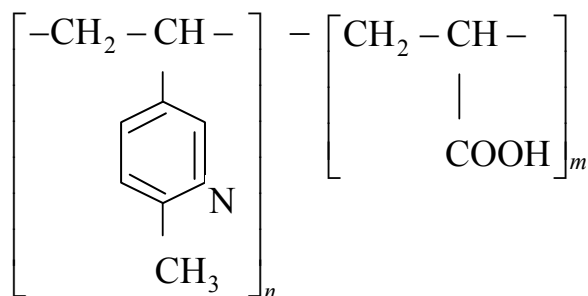
Поли-*n*-аминостирол



Поли-4-винилпиридин

Соли поликислот и полиоснований являются сильными электролитами.

Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы называются полиамфолитами. Примером полиамфолита является сополимер 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты:



В макромолекулах полиэлектролитов заряженные функциональные ионогенные группы оказывают большое влияние на их свойства. В результате электростатического отталкивания заряженных групп макромолекулы полиэлектролита больше растягиваются в растворе и дают большую вязкость, нежели незаряженные двойники. В сильно заряженных макромолекулах ионизирована большая часть звеньев, поэтому их свойства и определяются только электрическими взаимодействиями. В слабо заряженных макромолекулах ионизирована гораздо меньшая часть звеньев, поэтому их свойства определяются как электростатическими, так и неэлектростатическими взаимодействиями. В водных растворах неэлектростатическим взаимодействием является гидрофобное взаимодействие. В разбавленных растворах сильного полиэлектролита макромолекулы похожи на вытянутые нити, а в растворах слабого электролита – на

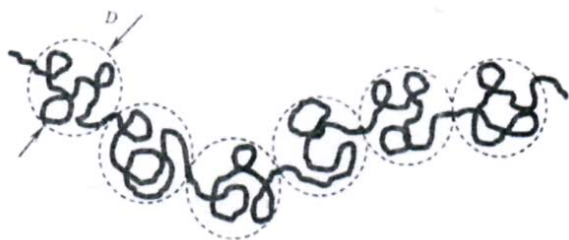
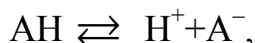


Рис.4.3. Клубок, состоящий из блобов

вытянутые эллипсоиды. В случае слабо заряженных макромолекул можно представить рассматриваемый клубок в виде последовательности клубков меньшего размера – субклубков или блобов, как показано на рис. 4.3.

Для слабых полиэлектролитов количество противоионов, связанных с заряженными макромолекулами, сильно зависит от термодинамического качества растворителя. В хороших растворителях «прилипания» ионов к макромолекулам практически не происходит. При ухудшении качества растворителя, вызванного изменением температуры или добавками осадителя, начинается процесс поглощения противоионов, сопровождаемый переходом «ожерелья» глобов в шарообразную глобулу. Полиэлектролиты сочетают в себе некоторые свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы полиэлектролитов обладают аномально высокой вязкостью, и в то же время хорошо проводят электрический ток. Однако полимерные кислоты и основания заметно слабее своих низкомолекулярных аналогов и в противоположность последним их значения констант диссоциации K не являются характеристическими величинами, но зависят от степени диссоциации α .

Для низкомолекулярной слабой кислоты процесс диссоциации можно записать:



а рН такого электролита запишется:

$$\text{pH} = \text{pK}^0 + \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right),$$

где K^0 – константа диссоциации.

Если макромолекула слабой поликислоты содержит P ионогенных групп, а в каждом мономерном звене присутствует только одна ионогенная группа, то при диссоциации такой кислоты P совпадает со степенью полимеризации n .

На рис.4.4 представлена схема диссоциации такой кислоты:

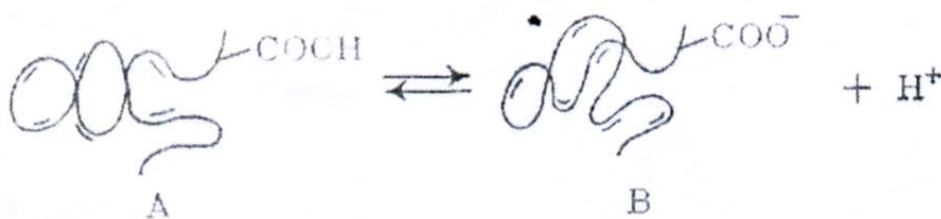


Рис.4.4. Схема диссоциации слабой поликислоты

Из схемы следует, что степень диссоциации α равна:

$$\alpha = \frac{z}{n}, \quad (99)$$

где n – число ионогенных групп в мономерном звене; z – общий заряд макроиона.

Удаление первого протона от нейтральной макромолекулы описывается константой диссоциации K_0 ионогенной группы, входящей в состав мономерного звена. Эта величина близка к константе диссоциации низкомолекулярного аналога звена полиэлектролита. Но для ионизации каждой последующей группы полимерной цепи необходимо совершить дополнительную работу против сил электростатического поля, создаваемого уже заряженными группами. Эта дополнительная работа зависит от степени диссоциации макромолекулы. При титровании поликислоты щелочью она ведет себя как все более слабый полиэлектролит. Эта зависимость учитывается в виде суммы pK_0 и дополнительного члена ΔpK в уравнении pK :

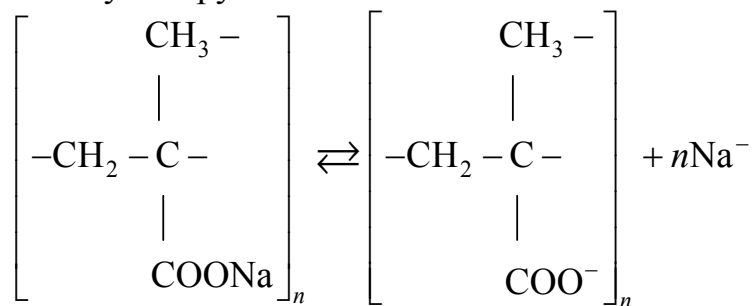
$$H = pK^0 + \Delta pK + \lg \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right), \quad (100)$$

где $pK = pK_0 + \Delta pK$.

Изменение степени полимеризации при достаточно больших n не оказывает влияние на ΔpK , так как электростатическое взаимодействие в длинной цепи определяется не суммарным зарядом макромолекулы, а его линейной плотностью на полиионе. По мере роста pH среды степень диссоциации и заряд макроаниона постепенно увеличиваются.

Это увеличение α вызывает резкое возрастание вязкости полиэлектролита.

Например, при диссоциации полиметакрилата натрия вместо карбоксильных групп окажутся группы COO^- :



Одинаково заряженные группы COO^- , взаимно отталкиваясь, вызовут выпрямление свернутой цепи. При $pH=2,7$, когда электролитическая диссоциация практически отсутствует и $\alpha=0$ характеристическая вязкость $[\eta]=KM^{0,5}$, где 0,5-значение «а» в обобщенном уравнение Штаудингера. Когда $\alpha=0$, а $a=0,5$ макромолекулы полностью свернуты в клубок. При $pH=6$ ($\alpha=0,4$) макромолекула в значительной части покрыта зарядами; в этих условиях $a=1,9$ и цепи при этом значении a предельно вытянуты.

Таким образом, под влиянием среды полиэлектролиты способны менять форму своих макромолекул и это отличает их от других полимеров.

Для незаряженных макромолекул приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации растворов, стремясь при экстраполяции к нулевой концентрации к своему пределу – характеристической вязкости. Для растворов ионизированных макромолекул при низких ионных силах приведенная вязкость, равная отношению удельной вязкости, к концентрации, с уменьшением концентрации полиэлектролита возрастает нелинейно. Возрастание приведенной вязкости при разбавлении раствора полиэлектролита объясняется полиэлектролитным набуханием, то есть увеличением объема к линейным размерам макромолекулярных клубков из-за увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи.

Удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении уменьшается. Возрастает при разбавлении именно приведенная вязкость, которая как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе. Полиэлектролитное набухание можно устранить путем введения в раствор полиэлектролита низкомолекулярного электролита или путем поддержания постоянной ионной силы раствора при разбавлении. Полианион электростатически взаимодействует с ионом водорода. С учетом этого выражение для рН в растворе полиэлектролита принимает вид:

$$\text{pH}=\text{pK}_0+\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)+0,43\left(\frac{G_{\text{эл}}}{RT}\right), \quad (101)$$

где $G_{\text{эл}}$ – специальный член, чувствительный к конформации макромолекулы, но не зависящий от молекулярной массы полианиона. Во многих случаях $G_{\text{эл}}$ пропорционален $\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ в области $0,1>\alpha>0$, (и кривые потенциметрического титрования растворов полиэлектролитов описываются уравнением:

$$\text{pH}=\text{pK}_0+n \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right), \quad (102)$$

где $n<1$ и величина отклонения n от единицы является величиной электростатического эффекта.

Специфичным свойством для растворов полиэлектролитов является мембранное равновесие или равновесие Доннана. Равновесие Доннана устанавливается в системах, имеющих границу раздела и содержащих ионы, способные и неспособные переходить через эту границу. Такими ионами являются полиионы и органические ионы большого размера. Равновесие Доннана с участием полиионов возникает в двух типах систем:

1) раствор полиэлектролита M^+R^- разделен с раствором низкомолекулярного электролита M^+R^- полупроницаемой перегородкой;

2) ограниченно набухший «сшитый» полиэлектролит M^+R^- (гель) находится в растворе низкомолекулярного электролита.

Полиэлектролитами, в которых устанавливается равновесие Доннана по второму типу, являются ионообменные смолы.

Ионообменные смолы (ИС) – синтетические нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты, способные обменивать свои подвижные концы при контакте с растворами электролитов. Матрица ИС представляет собой сетчатый полимер, в котором закреплены ионогенные группы: SO_3H , $COOH$, PO_3H_2 , OH , N^+R_3 , NH_2 и др., несущие электронные заряды, уравновешенные подвижными ионами, имеющими противоположный заряд, сплетаясь, цепи полимеров образуют плотный клубок. Структура ИС имеет неупорядоченную основу, напоминающую губку с более или менее равномерно расположенными отверстиями.

Существует несколько классификаций ИС:

1. По типу ионогенной группы:

- а) катионообменные смолы (содержат кислотные группы);
- б) анионообменные смолы (содержат основные группы);
- в) амфотерные смолы (содержат и кислотные и основные группы);

К специфическим относятся:

- а) комплексообразующие ИС, обладающие селективными свойствами;
- б) окислительно-восстановительные ИС, включающие системы типа Cu^{+2}/Cu ; Fe^{+3}/Fe^{+2} , способные к обратимому окислению-восстановлению.

2. По однородности ионогенных групп ИС, одновременно содержащие различные кислотные или различные основные группы, называются полифункциональными; ИС содержащие только один тип ионогенных групп, называются монофункциональными.

3. По константе диссоциации ионогенных групп в растворе. ИС делятся на сильно-, средне- и слабо- кислотные или основные. К сильнокислотным относятся катионы, содержащие, например, сульфогруппы, остатки фосфорной или фосфиновой кислот; к слабокислотным относятся ИС, содержащие карбоксильные, сульфгидрильные, оксифенильные группы. В сильноосновных анионитах имеются группы аммониевых или сульфониевых оснований, а в слабоосновных – аминокгруппы различной степени замещения.

4. По структуре:

- а) гелевидные, имеющие трехмерную макромолекулярную сетку;
- б) макропористые, твердая фаза которых пронизана порами.

Наиболее важное значение имеют искусственные полимерные иониты-ИС, которые отличаются высокой поглощательной способностью, механической прочностью и химической устойчивостью. ИС – это аморфные полимеры с сетчатой структурой; присутствие в макромолекулах

ионогенных групп придает полимеру гидрофильность. В растворителях иониты только набухают, так как цепочки макромолекул в ионитах сшиты друг с другом в пространственную сетку. Величина набухания определяется структурой полимера, типом и концентрацией ионогенных групп и составом раствора электролита.

Иониты на основе искусственных смол – олигомеров получают по реакциям полимеризации или поликонденсации. И по одной и другой реакции процесс проводится в три стадии:

1. Образование линейных полимеров;
2. Образование из отдельных линейных полимеров сетчатый структуры с помощью мостикообразователей;
3. Введение активных ионогенных групп.

В табл. 4.3 представлен метод, сырье для основы полимера и ионогенные группы.

Т а б л и ц а .4.3

Получение ионообменных смол

Метод	Сырье для основы полимера	Мостикообразователи	Ионогенные группы в катионитах	Ионогенные группы в анионитах
1	2	3	4	5
Поликонденсация	Многоатомные фенолы, алифатические и ароматические амины, мочевины и ее производные	Формальдегид, галогтнопроизводные углеводов, эпоксисоединения	-SO ₃ H -PO ₃ H ₂ -COOH - гидроксильные группы -ОН и др.	Первичные, вторичные, третичные амины; Группы аммониевых оснований
Полимеризация	Вещества, содержащие винильные группы (стирол, акриловые соединения)	Ди- и поливиниловые соединения (дивинил- и тривинилбензол)		

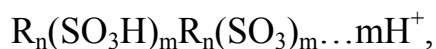
Иониты, получаемые поликонденсацией, полифункциональны, сетчатость их структуры трудно регулировать. Их механическая прочность и химическая устойчивость недостаточны. Поэтому все иониты получают главным образом процессом полимеризации. Сетчатая структура ионита образуется при сополимеризации мономера, к которому в последствии можно присоединить ионогенные группы, с мономером, имеющим две двойные связи и поэтому выполняющим функцию мостикообразователя. Сетчатость сополимера и его набухаемость регулируют соотношением основного компонента и мостикообразователя.

Примером реакции сополимеризации является реакция получения слабокислотного катионита сополимеризацией метакриловой кислоты с дивинилбензолом.

Присоединяя к сополимерам ионогенные группы получают иониты разнообразных типов. Чаще всего используют сополимеры стиролы с дивинилбензолом; в этот сополимер вводят ионогенные группы и превращают его в сетчатый полимер. Иониты, способные к реакциям электронного обмена, то есть к окислительно-восстановительным реакциям получают, присоединяют к полимеру одновременно и кислотные и аминогруппы, то получают амфотерный ионит; близко располагая в звеньях полимера ионогенных и полярных групп, получают комплексы с поглощаемых ионом.

Иониты в зависимости от их кислотного и основного характера могут реагировать как катиониты или как аниониты.

Общая формула катионов в водородной форме:



где R – полимерная матрица смолы;

Если на катионит подействовать NaCl, то можно получить катионит в натриевой форме:



Схема катионного обмена :

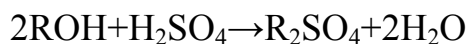


Регенерация смолы:



Аниониты обменивают анионы своих ионогенных групп на анионы солей или кислот, находящихся в растворе.

Схема анионного обмена:



Каждый ионит обладает способностью поглощать определенное количество ионов. Эта величина называется емкостью ионита. Емкость ионита выражают в миллиграммах или миллиграмм – эквивалентах сорбируемого иона на 1 ч ионита. Обменная емкость ионитов определяется встряхиванием их навески с титрованными растворами кислоты или щелочи, а также фильтрованием этого раствора через слой ионитов, с последующим титрованием отфильтрованной пробы раствора щелочью или кислотой.

Емкость большинства ионитов составляет от 1 до 6-8 мч-экв/ч. Емкость ионита зависит от условий обмена: природы сорбируемого иона, pH, а также способа обработки ионита. Ионный обмен осуществляют в

статистических и динамических условиях. В первом случае ионит помещают в исследуемый раствор и между содержанием определяемых ионов в растворе и в ионите возникает равновесие.

Во втором случае исследуемый раствор пропускает через слой ионита, при этом равновесие не наступает, так как по мере продвижения вниз раствор встречает свежие порции ионита. Нанообменные смолы применяют для умягчения или обессоливания воды, удаления солей из сахарных сиропов, молока, продуктов гидролиза отходов сельскохозяйственного сырья, для извлечения и разделения разнообразных ионов, для извлечения органических веществ из растворов с низкой диэлектрической проницаемостью.

4.7.1. Ионообменные смолы

Они представляют собой высокомолекулярную углеводородную матрицу, которая рассматривается как сетка полимерных цепей, причем каждая из цепей состоит из жестких, цилиндрических сегментов, несущих ионогенную группу. Ионообменные смолы способны обменивать ионы, входящие в состав ионогенных групп, на ионы, находящиеся в растворе, если ионообменные смолы имеют отрицательно заряженные группы, то они называются катионитами; если положительно заряженные, то – анионитами. Присутствие малых ионов противоположного заряда обеспечивает электронейтральность.

Ионообменные смолы, как полиэлектролиты, имеют достаточное количество поперечных мостиков, так что не могут растворяться, но частицы смолы набухают. Между равновесием набухания и осмотическим равновесием имеется тесная связь. Растворитель проникает внутрь частиц смолы вследствие осмоса, так как внутри сетчатой структуры концентрация ионов больше; однако упругая реакция сетки препятствует проникновению растворителя.

Катионообменную смолу R можно рассматривать как большой, нерастворимый и многовалентный анион.

Катионит получают конденсацией фенолсульфокислоты с формальдегидами, а также конденсацией стирола и дивинилбензола.

Вместо ионов водорода в катионообменную смолу могут быть введены другие группы: $-SH$, $-SO_3H$, $-COOH$, PO_3H и др. При взаимодействии катионита с катионами, находящимися в растворе, идет процесс обмена $HR + Me^+ \rightarrow MeR + H^+$.

Если катионообменную смолу обработать большим избытком хлорида натрия, то она превращается в «натриевую форму» и ионы натрия могут замещаться, например, на ионы кальция $2NaR + Ca^{2+} \rightarrow CaR_2 + 2Na^+$. Анионообменную смолу R можно рассматривать как большой, нерастворимый

и многовалентный катион. Если при конденсации сульфогруппу заменить группой $-\text{NH}_2$, $-\text{N}$ или другой подобной, то образуется смола, способная вступать в реакцию с анионами $\text{RNH}_3\text{OH} + \text{A}^- \rightarrow \text{RNH}_3\text{A}^- + \text{OH}^-$. Анион удерживается смолой.

Каждый ионит обладает способностью поглощать определенное количество ионов. Эта величина называется емкостью ионита. Емкость ионита выражают в миллиграммах или миллиграмм – эквивалентах сорбируемого иона на 1 г ионита. Емкость большинства ионитов составляет от 1 до 6-8 мг-экв/ч. Емкость зависит от условий обмена: природы сорбируемого иона и pH, а также способа обработки ионита. Ионный обмен осуществляют в статических и в динамических условиях. В первом случае ионит помещают, в исследуемый раствор и между содержанием определяемых ионов в растворе и в ионите, возникает равновесие. Во втором случае исследуемый раствор пропускает через слой ионита; при этом равновесия не наступает, так как по мере продвижения вниз раствор встречает свежие порции ионита.

Система ГЛБ дает только общее представление о свойствах ПАВ и удовлетворительно объясняет качественно поведение ПАВ. Однако она не позволяет осуществить количественных расчетов и в этом ее основной недостаток. Система ГЛБ не отвечает на многие вопросы, например, а) почему разветвленные изомеры стабилизируют обратные эмульсии, а линейные – прямые и не отвечает на вопрос, сколько времени проживет эмульсия, стабилизированная данным ПАВ.

4.8. Гребнеобразные полимеры-поликарбоксилаты

Полиэлектролитами являются и карбоцепные сополимеры, макромолекулы которых по форме являются «гребнеобразными». Макромолекулы состоят из основной цепи с подвесными боковыми цепями, напоминающими зубья расчески. Это показано на рис. 4.5.

Такую форму имеют макромолекулы поликарбоксилатов, получивших название гиперпластификаторов (ГП). ГП в последние годы получили широкое применение в строительной практике при изготовлении бетонов нового поколения. Основная цепь макромолекулы поликарбоксилата выполняет две функции: место размещения точек связывания с адсорбционными центрами поверхности частиц неорганического вяжущего (цемента) и предоставление точек закрепления для боковых цепей молекулы. ГП карбоксилатного типа являются высокоэффективными диспергаторами цемента. Подвесные боковые цепи являются физическими преградами для повторного группирования рассеянных частиц цемента. Поликарбоксилаты редуцируют воду, то есть уменьшают В/Ц – отношение. Молекулы воды, попадая между «зубьями» макромолекул ГП, превращаются в наноклапты и

процесс гидратации протекает локально между нанокляпями воды и наночастицами цемента. ГП не только диспергируют цемент, но и воду, превращая ее в химически активные нанокластеры, которые полностью, все участвуют в реакции взаимодействия с наночастицами цемента; свободной, не участвующей в реакции практически нет. Именно диспергирование воды ГП позволяет уменьшить В/Ц – отношение. Механическое перемешивание бетонной смеси диспергирует ее компоненты, но это диспергирование протекает на макроуровне; диспергирование же с помощью поликарбоксилатных ГП протекает на наноуровне. Чтобы получить из бетонной смеси изделия, необходимо, чтобы она обладала определенной подвижностью, для этого необходимо замедлять процесс твердения.

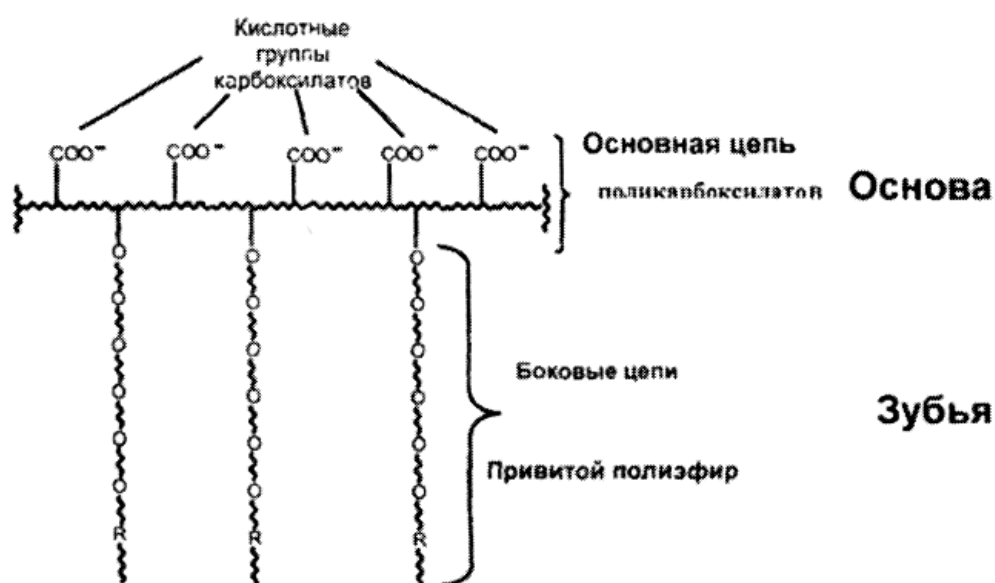


Рис. 4.5. «Гребнеобразная» макромолекула

Однако слишком сильное замедление отрицательно влияет на начальную прочность при сжатии. И гиперпластификаторы должны обеспечить и более длительную подвижность бетонной смеси и высокую начальную прочность при сжатии. Следовательно, поликарбоксилаты должны быть полифункциональными добавками. Природа химического состава, позволяющего создавать поликарбоксилаты, богата возможностями; состав обладает высокой степенью гибкости.

Проектирование и синтез поликарбоксилатов должны базироваться на разумном манипулировании всех параметров поликарбоксилата и индивидуально составленных смесей. Гиперпластификаторы оказывают пластифицирующее действие на бетонную смесь. Главным в действии поликарбоксилатов как добавок лежит стерическое отталкивание боковых цепей адсорбированных макромолекул ГП. Макромолекулы поликарбоксилатов адсорбируются преимущественно на активных центрах гидросульфидолю-

минатов с определенной скоростью. Одновременно с адсорбцией протекает конкурирующий с адсорбцией процесс формирования новых фаз в следствие протекания реакции гидратации с большей скоростью, чем процесс адсорбции и пластифицирующее действие макромолекул ГП подавляется.

Химическая структура поликарбоксилатов должна быть оптимальной и обеспечивать диспергирование частиц цемента и воды; редуцировать воду, то есть понижать В/Ц – отношение, сохранять более длительную подвижность бетонных смесей и высокую начальную прочность при сжатии. Оптимизировать структуру макромолекул ГП можно только сборкой молекул заданного строения, что возможно за счет применения нанотехнологий.

Поликарбоксилаты относятся к блок – сополимерам, макромолекулы которых состоят из звеньев различного химического строения, соединенных в блоки. Впервые изучение гребнеобразных блок – сополимеров началось в 50-е годы XX века, когда был открыт метод анионной полимеризации получения «живых» полимерных цепей. Основными требованиями при синтезе гребнеобразных блок – сополимеров с определенной заданной структурой является использование «живой или контролирующей цепной полимеризации и отсутствие примесей, которые могли бы приводить к реакциям обрыва и передачи цепи. Современные методы синтеза позволяют синтезировать полимеры с очень узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w / \bar{M}_n < 1,1$, где \bar{M}_w – средневесовая молекулярная масса, \bar{M}_n – среднечисловая молекулярная масса).

Анионная полимеризация является единственным возможным методом для синтеза полимеров с малой полидисперсностью и заданным строением. Недостаток метода заключается в необходимости создания специфических экспериментальных условий, соответствующих «живой» полимеризации и метод применим к относительно небольшому числу типов мономеров.

«Живую» катионную полимеризацию реализовать трудно, так как карбокатионы склонны к реакции передачи цепи на мономер и противоион. В настоящее время карбокатионы стабилизируют с помощью кислот Льюиса.

Данный метод называется катионной псевдоживой полимеризацией. Проведение катионной псевдоживой полимеризации возможно в более широком интервале экспериментальных условий. К гораздо большему числу мономеров используется радикальная полимеризация, к недостаткам которой относится слабый контроль за молекулярной массой, большая полидисперсность и невозможность синтеза молекул сложного строения. Сочетание «живой» полимеризации и радикальной полимеризации дает положительные результаты.

Гребнеобразные полимеры синтезируют тремя способами:

а) «пришивка на». Синтез основной и боковой цепей производится отдельно при помощи «живой» полимеризации. Точки ветвления синтезируются либо модификацией основной цепи, либо ее сополимеризацией с мономером необходимой функциональности. На рис. 4.6 представлено схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров «пришивка на».

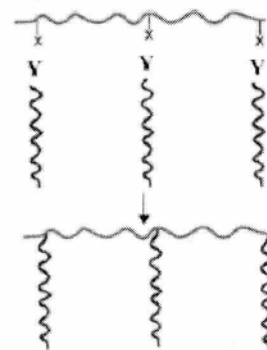


Рис. 4.6.
Схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров «пришивка на»

б) «пришивка от». При синтезе гребнеобразного сополимера данным методом после синтеза основной цепи производится синтез активных центров вдоль цепи. Затем происходит рост боковых цепей из другого типа звеньев. Это показано на рис. 4.7.

в) «пришивка через» или «макромономерный метод». Сначала синтезируют будущие боковые цепи – макромономеры. На второй стадии проводится сополимеризация макро-

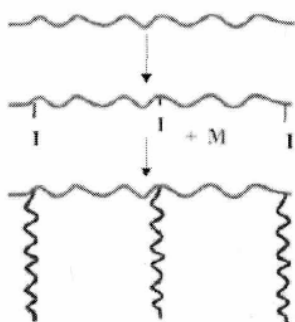


Рис. 4.7.
Схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров «пришивка от». М – мономер, I – места иницирования

мономеров и мономеров, образующих основную цепь. Данный метод является перспективным методом синтеза привитых молекул, так как не требуется проводить фракционирование для разделения привитого сополимера как от основной цепи, так и от боковых. При правильном выборе условий метод позволяет синтезировать различные молекулы с заданной структурой. На рис. 4.8 представлена схема этого метода.

Боковые цепи обычно распределены случайно вдоль основной цепи, но в последнее время удалось получить сополимеры с равномерным распределением точек ветвления.

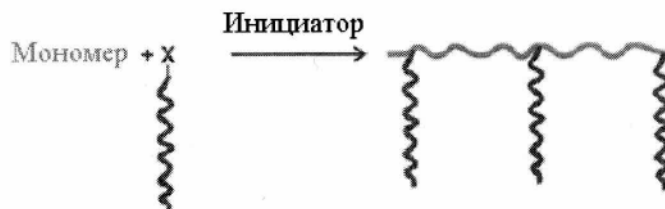


Рис. 4.8. Схематическое изображение метода синтеза привитых сополимеров «пришивка через»

Фазовое поведение расплавов $(AB)_n$ (n характеризует архитектуру, пространственное расположение различных блоков) блок – сополимеров

определяется тремя экспериментально контролируемыми параметрами: степенью полимеризации или молекулярной массой; пространственным расположением блоков (n) и параметром взаимодействия Флори – Хаггинса χ звеньев А и В. Характерным свойством блок – сополимеров является возможность образования пространственно – регулярных наноструктур с характерными периодами 10–100 нм и различными типами симметрии. Тип возникающей наноструктуры определяется строением молекул, параметрами взаимодействия и количеством различных блоков. При экспериментальном изучении объемных макрофазных структур применяют три основных метода: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), малоугловое рентгеновское рассеяние, малоугловое нейтронное рассеяние. В расплавах двойных гребнеобразных сополимеров наблюдается самоорганизация, заключающаяся в микрофазном расслоении расплава сополимера, то есть в формировании доменной структуры. На рис. 4.9. Представлено изображение доменной структуры, взятое из википедии.

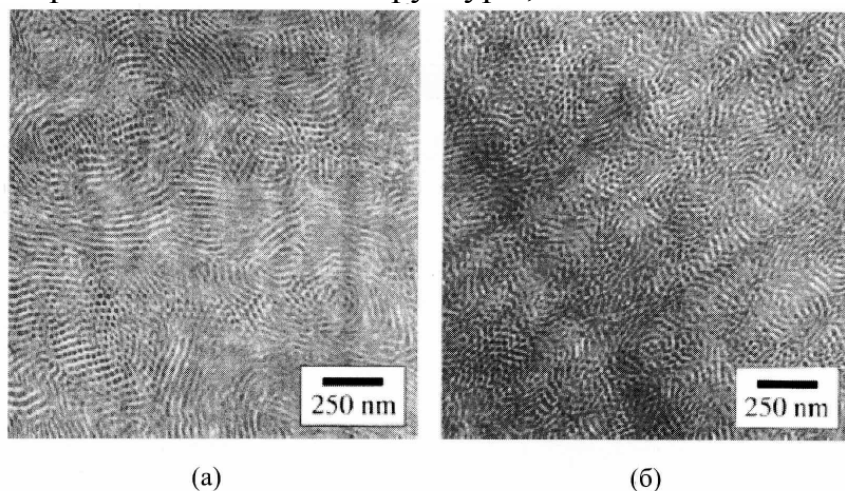


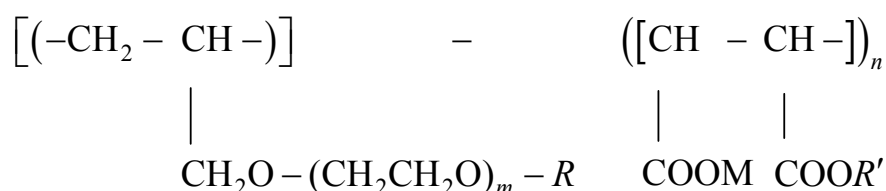
Рис. 4.9. Изображение доменной структуры (гексагональные морфологии для полимеров с различным числом боковых звеньев), полученное с помощью ПЭМ

Гребнеобразные сополимеры могут быть применены в нанотехнологических приложениях. Характерным свойством макромолекул гребнеобразных сополимеров является наличие «врожденной» упругости: за счет стерического отталкивания боковых цепей наблюдается значительное увеличение жесткости цепи как целой. Данный эффект наблюдается и в растворах, и при адсорбции гребнеобразных полимеров на поверхности, причем в последнем случае вытягивание основной и боковых цепей более сильное. Воздействие на боковые цепи позволяет использовать гребнеобразные сополимеры для создания молекулярных систем, способных переводить энергию внешних воздействий (электромагнитную, тепловую) в механическую работу. Наличие боковых цепей двух видов в макромолекулах гребнеобразных сополимеров дает возможность изменять харак.

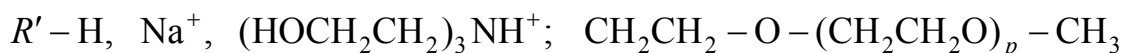
тер взаимодействий между химически различными мономерными звеньями. Это позволяет использовать двойные гребнеобразные полимеры для создания новых надмолекулярных структур и улучшения характеристик уже известных структур. Плотность пришивки боковых цепей оказывает влияние на конформацию адсорбированных макромолекул. Эффект спонтанного искривления полимерного «гребня» (щетki) наблюдается для молекул с густо пришитыми боковыми цепями и для молекул с длинными боковыми цепями. Эта кривизна возникает за счет уменьшения вытяжки боковых цепей при их асимметричном расположении по отношению к основной цепи. Макромолекула с редкой пришивкой боковых цепей или с достаточно короткими боковыми цепями при изгибе проявляют упругие свойства.

В сверхтонких пленках двойных гребнеобразных полимеров наблюдается самоорганизация в них возникают надмолекулярные структуры в виде дисков, полос и дырок.

Первые поликарбоксилаты были получены в начале 80-х годов XX века. Основой этих карбоцепных полимеров служили акрилаты и метакрилаты. Химический состав современных поликарбоксилатных суперпластификаторов, используемых в технологии бетона, смешанный. Российскими исследователями синтезированы поликарбоксилаты – сополимеры оксиэтилированного аллилового спирта и малеиновой кислоты, имеющие структурную формулу



где $R - \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$



Оптимизацию химического состава, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения карбоксилсодержащих суперпластификаторов осуществляют, используя при синтезе бинарных сополимеров как индивидуальные производные оксиэтилированного аллилового спирта с различным числом звеньев окси этилена, так и смеси этих производных, взятых в разных молекулярных соотношениях. На рис. 4.10 представлено схематическое изображение поликарбоксилатов [40-44].

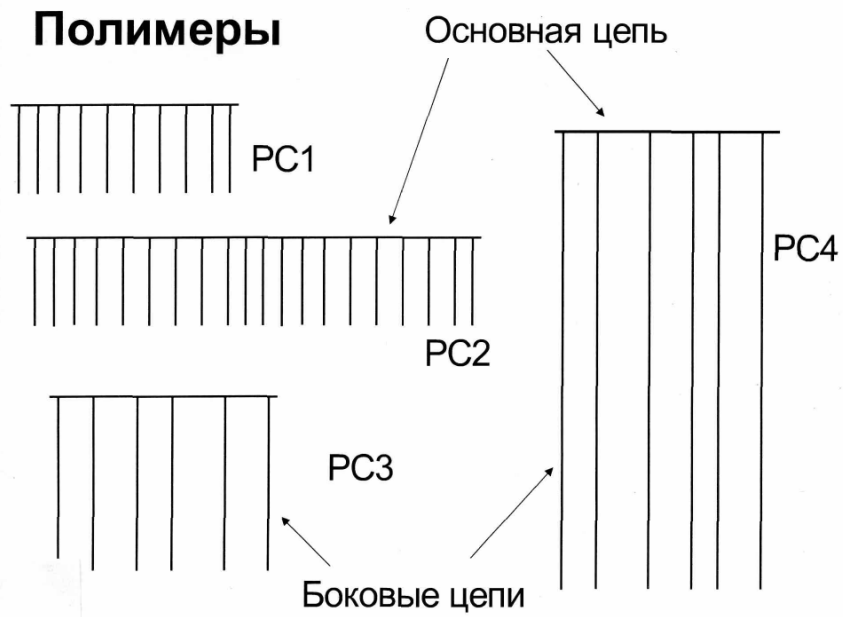


Рис.4.10. Схематическое изображение поликарбоксилатов (PC)

На рис. 4.11 представлена макромолекула поликарбоксилата на поверхности частицы цемента.

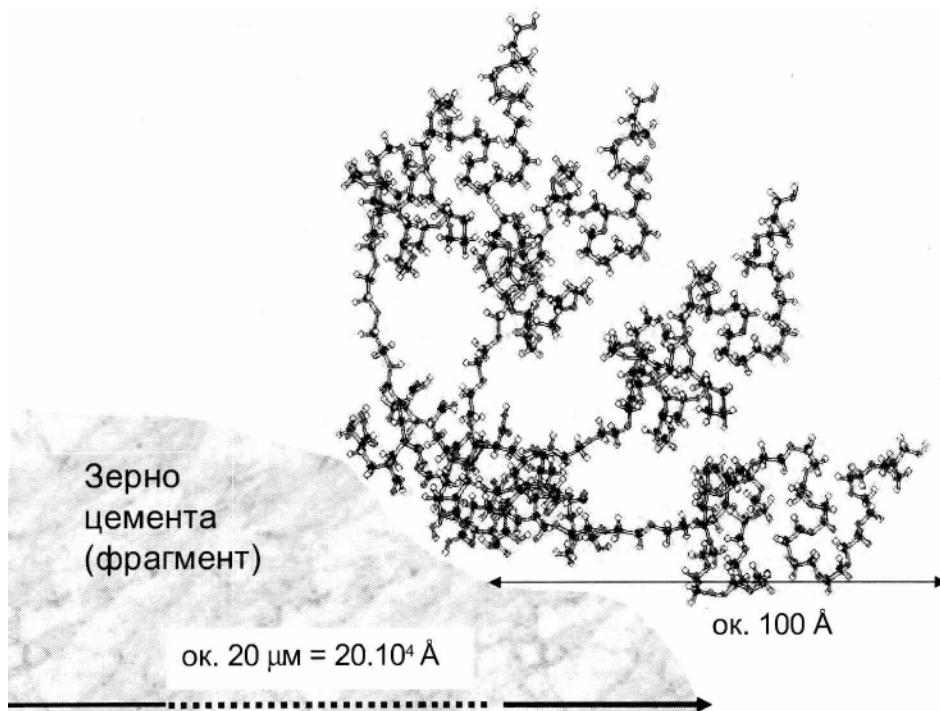


Рис. 4.11. Макромолекула поликарбоксилата на поверхности частицы цемента

Таким образом, гребнеобразные сополимеры – поликарбоксилаты, введенные в бетонные смеси, оказывают следующие действия:

- 1) сокращают количество воды;
- 2) сохраняют растекаемость цементной пасты и сохраняют обрабатываемость бетонной смеси;
- 3) повышают прочность бетона.

Недостатки:

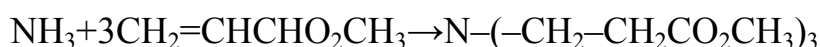
- 1) вовлечение воздуха;
- 2) замедление процесса твердения бетонной смеси.

Перед использованием поликарбоксилатов в качестве добавок необходимо проанализировать состав и свойства цемента, структуру поверхности, так как адсорбционная способность поликарбоксилатов зависит не только от структуры, строения гибких макромолекул, но и от структуры поверхности. Необходимо рассматривать также взаимодействие макромолекул поликарбоксилата с водой [40-44].

4.9. Каскадные полимеры-дендримеры

Дендримеры – это высокомолекулярные соединения, синтезируемые в виде трехмерных суперразветвленных полимеров и олигомеров, называемых также каркасными. Этот класс полимеров интересен тем, что при их получении с каждым элементарным актом роста молекулы количество разветвлений увеличивается в геометрической прогрессии. С увеличением молекулярной массы таких соединений изменяются форма и жесткость молекул, что сопровождается изменением физико-химических свойств дендримеров, таких как характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др. Дендримеры имеют принципиально иное строение, напоминающее строение кораллов или дерева. Те полимеры, в которых ветвление имеет регулярный характер, в соответствии с химическим графом, показанным на рисунке, и называются дендримерами (от греческого слова Dendron – дерево). Слово дендример применяется для обозначения одной каскадно – разветвленной цепи (кроны) макромолекулы.

Дендримеры получают методами контролируемого многоступенчатого синтеза. Первый такой синтез был осуществлен группой Томалиа в 80-х годах XX века. Для формирования ядра макромолекулы был использован аммиак NH_3 , который количественно реагирует при комнатной температуре с метилакрилатом (А) по реакции Михаэлиса:



Образовавшееся трехфункциональное соединение после очистки было подвергнуто обработке избытком диамин (Б) при комнатной температуре, в результате чего формируется зародыш макромолекулы:

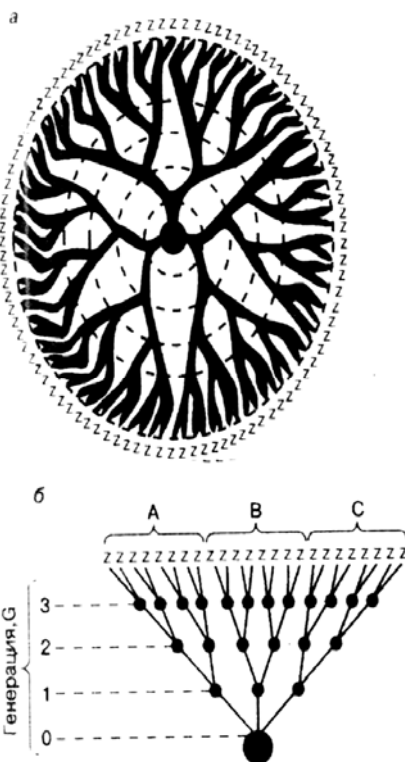
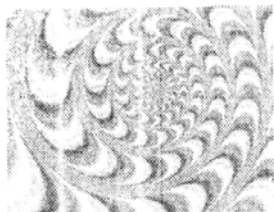
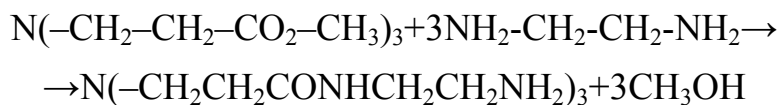


Рис.4.12. Химический граф (б) и изображение молекулы дендримера (а), относящийся к классу тридендронов:

1 – ядро; G – генерации или поколения ветвлений; А, В, С – дендроны; z – терминальные функциональные группы

Далее путем последовательно повторяющихся операций:

Очистка – А – очистка – Б – очистка и т.д. получают дендример с молекулярной массой $7 \cdot 10^5$. На рис.4.13 представлена схема получения полиаминоамидного дендримера.

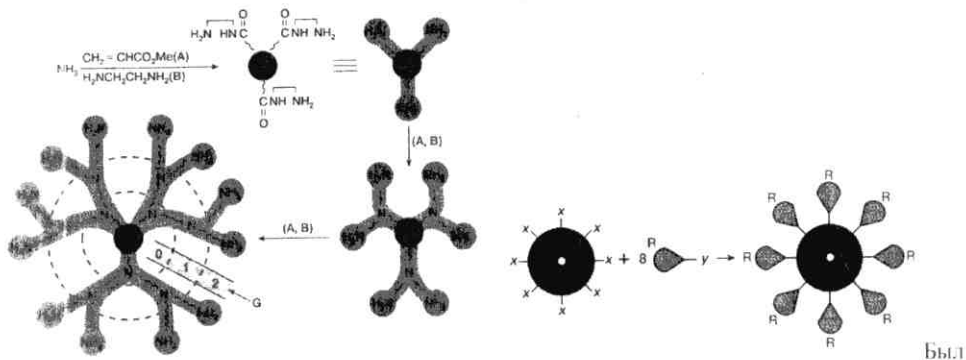


Рис.4.13. Схема получения аминоамидного дендримера

X и y – реакционно способные группы исходных олигомерных дендримера и монодендрона.

Представленный синтез дендримера проведен по дивергентной схеме, представляющей собой многократное повторение выбранной последовательности реакций, что позволяет ступенчато наращивать новые слои – поколения элементарных фрагментов вокруг центрального атома, называемого начальным ядром дендритной молекулы. Достоинство этой схемы – высокая функциональность в поверхностном слое. Существует и другая схема синтеза дендримеров – ковергентная схема. При ковергентной схеме синтеза формирование молекулы начинается с ее периферии и протекает с увеличением размеров интермедиатов – дендронов на каждой стадии, имеющих условную форму конуса и лишь на последней стадии дендроны присоединяются к ядру. В результате образуется законченная дендритная макромолекула. Достоинство ковергентной схемы синтеза – возможность синтезировать монодендроны – идеальные строительные блоки для капсулирования конкретного центра внутрь дендритной структуры.

Предельные размеры, конфигурация и молекулярно-массовые распределения регулярных дендримеров могут быть предсказаны теоретически. Так как рост ветвей макромолекулы во всех направлениях равновероятен, то они уже после 3-4 генераций ветвлений принимают форму, близкую к сферической. Поскольку все макромолекулы на каждой стадии контролируемого синтеза увеличивают молекулярную массу (ММ) на одинаковую величину, то образующиеся полимеры являются монодисперсными, то есть содержат макромолекулы одинакового размера и ММ. Так, для полиаминоамидного дендримера отношение среднемассовой \bar{M}_m к среднечисловой молекулярных масс, найденное методом гель-проникающей хроматографии, очень близко к единице. Главными параметрами, определяющими строение и размер макромолекул дендримера, являются N_c – индекс ветвления ядра, то есть число дендронов (крон), растущих из ядра макромолекулы; N_B – индекс ветвления звеньев – число ветвей, образуемых каждой повторяющейся единицей; G – номер генерации. Для аминоамидного дендримера $N_c=3$; $N_B=2$; $G=0$, приписывается слою, окружающему ядро дендримера, на котором находятся три терминальные группы.

Степень полимеризации или число повторяющихся единиц:

$$n = N_c \frac{N_B^{G+1} - 1}{N_B - 1}. \quad (104)$$

Число терминальных (конечных) групп:

$$z = N_c N_B^G. \quad (105)$$

Молекулярная масса:

$$M = M_c + N_c \left[\frac{M_i (N_B - 1)}{N_B - 1} + M_t N_B^{G+1} \right], \quad (106)$$

где M_c , M_i , M_t – молекулярные массы ядра, повторяющейся единицы, образованной из исходных соединений; терминальной (конечной) группы.

Наилучшие результаты получены для полиаминоамидного дендримера, где эффективность ветвления достигает 95%. Это означает, что лишь 5% способных к ветвлению групп реагирует не в соответствии с химическим графом или не реагирует вообще. У каскадных полимеров, получаемых одностадийным методом, эффективность ветвления терминальных групп не более 70%. У этих каскадных полимеров наблюдается большая полидисперсность, так как для них $1 < \bar{M}_m / \bar{M}_n < 3$ и даже $\bar{M}_m / \bar{M}_n = 10$. Однако, нарушение регулярности ветвления в макромолекулах дендримеров существенно не влияют на размеры макромолекул.

Дендримеры, как и большинство линейных полимеров, представляют собой в зависимости от состава и молекулярной массы вязкие жидкости, аморфные порошки, либо стеклообразные смолы, хорошо растворимые в большинстве известных органических растворителей. Вязкость их растворов на несколько порядков ниже, чем у линейных полимеров с близкой молекулярной массой. В отличие от цепных полимеров для дендримеров не характерно кристаллическое состояние. Однако для дендримеров возможно жидкокристаллическое упорядочение в растворах и расплавах полимеров, содержащих мезогенные группы. Механические свойства дендримеров ниже, чем у обычных полимеров, однако они более эффективны в качестве модифицирующих добавок и повышают сопротивление разрыву резиновых композиций, исполняя при этом роль усиливающего активного наполнителя. Термическая устойчивость дендримеров выше, чем у их линейных аналогов, поэтому их добавление к обычным полимерам, значительно повышает термостойкость последних.

Предсказуемые, контролируемые и воспроизводимые с большой точностью размеры макромолекул дендримеров делают их идеальными стандартами в масс-спектрометрии, электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации. Наличие каналов и пор в макромолекулах дендримеров позволяет использовать их для капсулирования и иммобилизации гостевых низкомолекулярных молекул. Такие композиции, построенные по типу гость-хозяин перспективны не только в медицине и биологии, но и в строительной технологии для капсулирования воды затвердения и др. добавок. Высокая степень функциональности создает неограниченные возможности для дальнейших превращений макромолекул, которые могут привести к конструированию новых наноразмерных структур, модификации поверхности макромолекул с целью придания им

ярко выраженных лиофобных или лиофильных свойств, к созданию нового типа нанесенных катализаторов. Совершенная сферическая форма, жесткость молекулярного каркаса макромолекул регулярных дендримеров позволяет предположить у них наличие антифрикционных свойств и возможность использования их в качестве компонентов смазочных материалов и лубрикантов. Так как дендримеры способны к жидкокристаллическому упорядочению, то область применения дендримеров несомненно будет расширена. Ответственные за жидкокристаллическое упорядочение мезогенные группы могут быть расположены как внутри, так и на периферии дендронов. Большой интерес представляют дендримеры, в которых функцию ядра выполняет атом металла с вакантными орбиталями. Во внутренних полостях, образованных соприкасающимися «ветвями» разветвленной макромолекулы, могут располагаться и прочно удерживать небольшие молекулы, химически не связанные с дендримером (такие системы называют «хозяин-гость»). Введенное вещество удерживается прочнее, когда синтез дендримера проводят непосредственно в присутствии «соединения-гостя». Матрица дендримера, играющая роль своеобразной капсулы, и содержащая люминесцентные добавки, позволяет изготавливать люминофорные пленочные материалы.

При одинаковом числе звеньев диаметр макромолекулы дендримера в 4-6 раз меньше по сравнению с диаметром макромолекулярных клубков аналогичного по химическому составу линейного полимера. На два порядка отличаются соответствующие объемы, поскольку они пропорциональны радиусу сферы в кубе. Макромолекулярные клубки гибкоцепных полимеров рыхлые, плотность собственных звеньев в них составляет менее 1%, остальное приходится на звенья других цепей и молекулы растворителя. Поэтому плотность собственных звеньев в макромолекулах дендримеров на два порядка выше, чем в рыхлых клубках, и соизмерима с плотностью звеньев в сухом полимере. Это исключает взаимопроникновение и перепутывание макромолекул дендримеров и в связи с их нецепным строением можно считать, что такие свойства как волокно- и пленкообразование, набухание, высокая вязкость растворов, для дендримеров не характерны. Некоторые из дендримеров образуют пленки, но они менее прочны по сравнению с пленками линейных цепных полимеров.

Для разбавленных растворов полимеров наиболее показательна характеристическая вязкость полимера, определяемая уравнением:

$$[\eta] = \lim(\eta_{уд})/c \quad \text{при } c \rightarrow 0; \quad \eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{c}, \quad (107)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора полимера; $[\eta_{уд}]$ – удельная вязкость раствора полимера; η – вязкость раствора полимера; η_0 – вязкость растворителя.

Характеристическая вязкость связана с размером и молекулярной массой макромолекул.

Характеристическая вязкость дендримеров на два порядка меньше по сравнению с линейными полимерами, для которых $0,1 < [\eta] < 1$ при $10^5 < M < 10^6$. Еще больше отличается вязкость концентрированных растворов дендримеров от вязкости линейных полимеров. Для растворов линейных полимеров $\eta \sim C^n$ (степенная зависимость вязкости от концентрации), где n определяется концентрацией и молекулярной массой полимера ($1 < n < 10$). Для концентрированных растворов дендримеров характерна более слабая линейная зависимость, которая описывается известным уравнением Эйнштейна для вязкости суспензий:

$$\eta = \eta_0 (1 + k \phi), \quad (108)$$

где ϕ – объемная доля дисперсной фазы, k – константа.

Существующие данные позволяют сделать вывод, что гидродинамический радиус макромолекул дендримеров существенно меньше по сравнению с макромолекулярными клубками гибкоцепных полимеров, а по реологическим свойствам растворы дендримеров более напоминают суспензии, чем растворы гибкоцепных полимеров.

Все сказанное относится к дендримерам с регулярным и достаточно жестким каркасом макромолекулы с высокой плотностью разветвлений и относительно короткими звеньями, примером которых является полиаминоамидный дендример, представленный на рисунке.

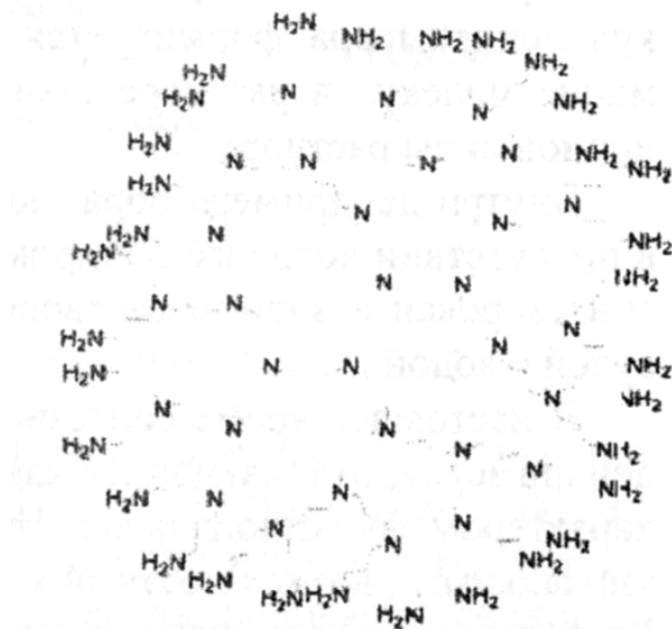


Рис.4.14. Структура дендримера

Реакции, используемые при синтезе дендримеров, не являются цепными. Это хорошо известные реакции конденсации, замещения и присоединения по кратным связям. В настоящее время синтезированы карбо-

цепные, карбосилановые, карбосилоксановые, карбонильные, феноксильные, фенилэтинильные, фосфиновые, фосфониевые, фениленовые дендримеры и дендритоподобные сверхразветвленные полимеры, ароматические полиэфиры и полиамиды; а также полимеры, содержащие мезогенные группы, атомы металлов, фурилены, высокоспиновые полирадикальные фрагменты, краун-эфиры.

4.10. Жидкокристаллические полимеры

Жидкокристаллические полимеры (ЖКП) – это высокомолекулярные соединения, способные при определенных температуре, давлении, концентрации в растворе переходить в жидкокристаллическое состояние. Жидкокристаллическое состояние – это равновесное фазовое состояние, занимающее промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состоянием, поэтому его называют мезоморфным состоянием или мезофазой (от греч. Слова мезос – промежуточный). Основными особенностями мезофазы являются наличие ориентационного порядка в расположении макромолекул или их фрагментов и анизотропии физических свойств при отсутствии внешних воздействий. Жидкокристаллическая фаза образуется самопроизвольно, ориентационный же порядок легко наводится путем простого растяжения образца за счет высокой анизотропии, то есть асимметрии макромолекул. Полимеры, переходящие в жидкокристаллическое состояние, в результате термического воздействия, то есть при нагревании или охлаждении, называются термотропными. Полимеры, переходящие в жидкокристаллическое состояние при растворении их в определенных растворителях, называются лиотропными жидкокристаллическими полимерами. Научный и практический интерес к этим жидкокристаллическим полимерам диктуется возможностью создания новых типов конструкционных и функциональных полимерных материалов, удачно сочетающих уникальные свойства низкомолекулярных жидких кристаллов и высокомолекулярных соединений.

Особенность низкомолекулярных жидких кристаллов связана с асимметрией формы жестких стержнеобразных, диско- и планкообразных молекул. Жесткие фрагменты таких молекул, в роли которых выступают одно или несколько бензольных колец, а также многоядерные ароматические и гетероциклические группировки называемые мезогенными группами. Наличие мезогенных групп предопределяет тенденцию молекул к преимущественно параллельному расположению относительно друг друга и сопровождается спонтанным появлением значительной анизотропии всех физических свойств. В отличие от жестких молекул жестких кристаллов макромолекулы полимеров имеют ценное строение и обладают значительной гибкостью, которая определяется способностью полимерных це-

пей менять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев. Самой простой мерой гибкости или жесткости цепи является некоторая эквивалентная величина – сегмент Куна, которая как бы заменяет определенный участок реальной цепи, а сама молекула может быть представлена эквивалентной цепью из гипотетических свободно сочлененных сегментов, способных ориентироваться в пространстве независимо друг от друга. Величина сегмента Куна A может быть выражена либо его длиной в нм, либо числом мономерных звеньев S , соответствующих длине сегмента. Чем больше длина сегмента Куна A или чем больше S , тем более жесткой является полимерная цепь. В зависимости от жесткости или гибкости цепи макромолекул все полимеры условно можно разделить на: а) гибкоцепные, для которых сегмент Куна $A=1,5-5,0$ нм; и $S=10-15$; б) жесткоцепные с $A=10-100$ нм, и $S=100$. Величина сегмента A много больше толщины цепи a , то есть параметр асимметрии формы макромолекулы A/d велик. Гибкоцепными полимерами являются полиэтилен, полипропилен, полиметилсилоксан.

Жесткоцепными полимерами являются ароматические полиамиды, полиизоцианаты, биополимеры, имеющие спиральную конформацию. Макромолекулы таких полимеров могут быть представлены в виде длинных жестких стержней. Полимеры, имеющие значения сегмента Куна A , промежуточные между указанными выше, называются полужесткоцепными. На рис.4.15 представлено схематическое изображение макромолекул полимеров с различной жесткостью.

Сравнивая макромолекулы гибко- и жесткоцепных полимеров, ясно, что именно жесткоцепные полимеры должны в максимальной степени удовлетворять условиям образования жидкокристаллической фазы и всю жесткую, стержнеобразную макромолекулу можно рассматривать как мезогенную. Однако большинство жесткоцепных полимеров характеризуются высокими температурами плавления, лежащими в области их химического разложения, и это не только ограничивает, но и часто исключает возможность образования термотропной мезофазы. Такие полимеры образуют только лиотропные жидкие кристаллы, за счет их растворения в определенных, достаточно агрессивных растворителях. Макромолекулы гибкоцепных полимеров в расплавах имеют конформацию статистических свернутых клубков (см. рис. 4.15, а); это существенно затрудняет образование областей спонтанной упорядоченности фрагментов цепей и препятствует формированию мезофазы. Направленное создание термотропных ЖК полимеров достигается путем химического связывания жестких и гибких фрагментов и единую макромолекулу, которая может иметь линейное или гребнеобразное (разветвленное) строение. В качестве жестких фрагментов используют молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов или их мезогенные группы, ответственные заобразованные ЖК

фазы. Гибкие фрагменты называются развязками (по-английски – спейсер), они понижают жесткость макромолекул за счет их своеобразного разбавления, снижают температуру плавления полимеров, придавая жестким мезогенным группам высокую автономию, необходимую для их кооперативного взаимодействия с образованием мезофазы. Вместо гибких фрагментов можно использовать другие химические группировки, нарушающие линейное строение жесткоцепных макромолекул. Снижение жесткости достигается также введением объемных заместителей, включением шарнирных атомов кислорода и серы или введением химических групп, способствующих появлению изгибов в цепи и нарушению их симметричного линейного строения (наличие фениленовых или нафталиевых ядер, включаемых в цепь в мета- и орто-положения).

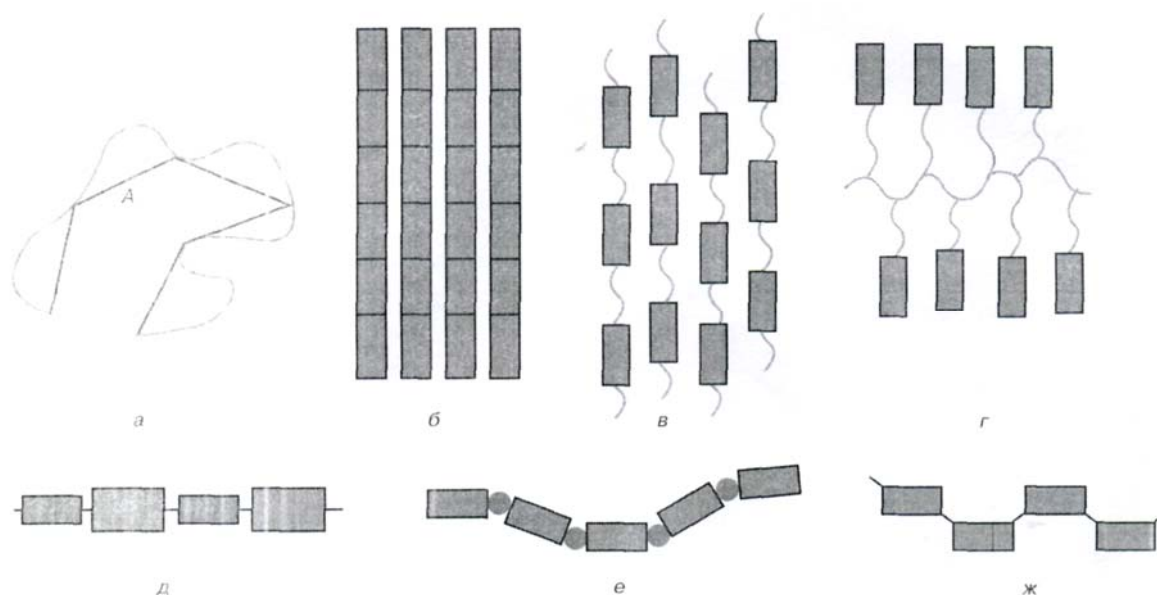


Рис.4.15. Схематическое изображение полимеров с различной жесткостью: а – гибкоцепные; б – жесткоцепные; в – полимеры с мезогенными группами и гибкими развязками в основной цепи; г – тоже, но с развязками и в основной и в боковой цепях; д – жидкокристаллические полимеры с объемными заместителями; е – то же, но с шарнирными атомами в цепи; ж – жидкокристаллические полимеры с нарушенным линейным строением в цепи

На рис.4.16 представлены различные типы ЖК полимеров со стержневыми и дискообразными мезогенными группами

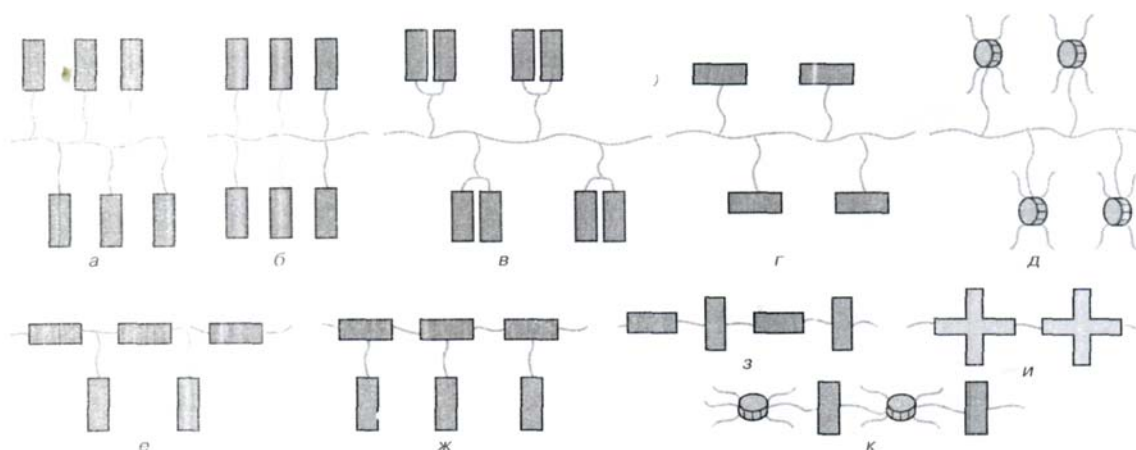
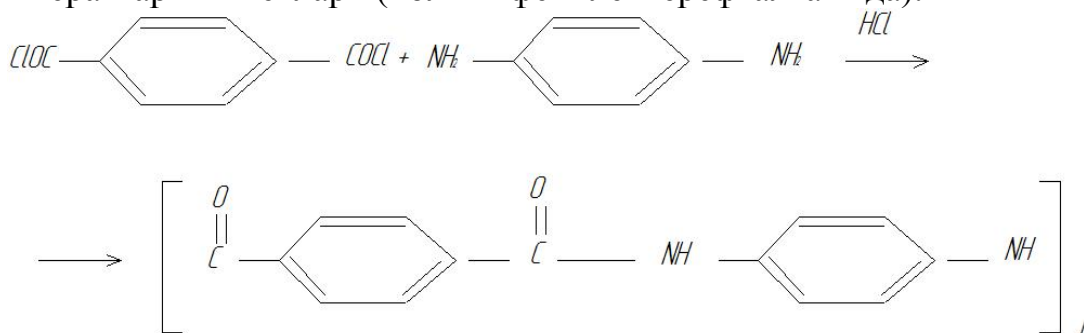


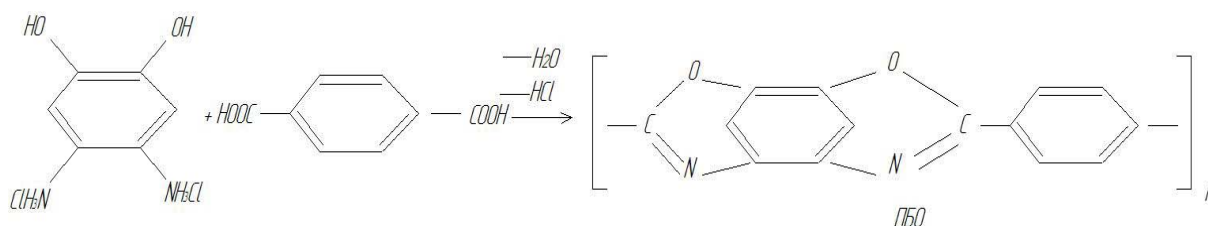
Рис.4.16. Различные типы макромолекул ЖКП

Основными структурными единицами жесткоцепных полимеров линейного строения являются ароматические-бензольные или нафталиевые ядра, а также гетероциклические, фрагменты, соединенные друг с другом коллинеарно с помощью таких мостичных группировок, как: $-\text{C}-\text{O}-$; $-\text{CH}=\text{N}-$; $-\text{N}=\text{N}-$; $=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$; $=\text{N}-\text{N}=\text{N}-$; $-\text{O}-$;

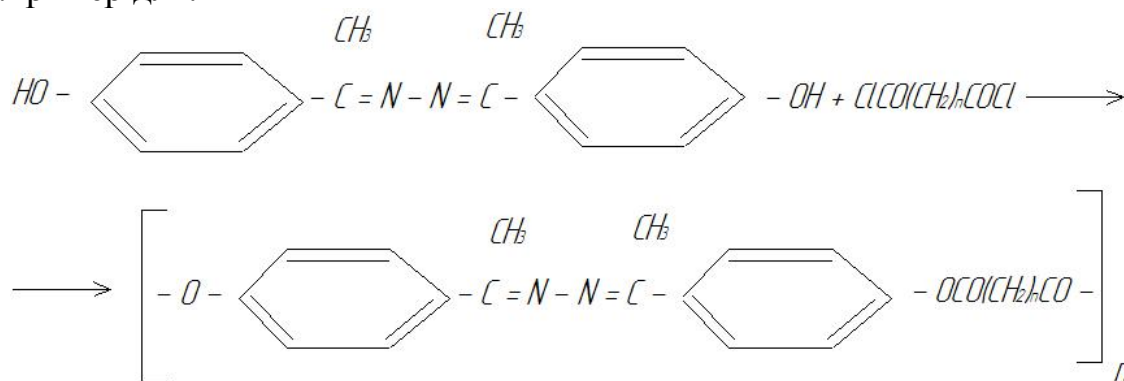
Жесткоцепные полимеры, образующие лиотропные ЖК растворы получают поликонденсацией или сополиконденсацией одинаковых или разных бифункциональных производных. Примером является синтез полимера марки «Кевлар» (поли-*n*-фенилентерефталамида):



При взаимодействии аминопроизводного резорцина с терефталевой кислотой образуется гетероциклический полимер поли-*n*-фениленбензо-бисокзол (ПБО):

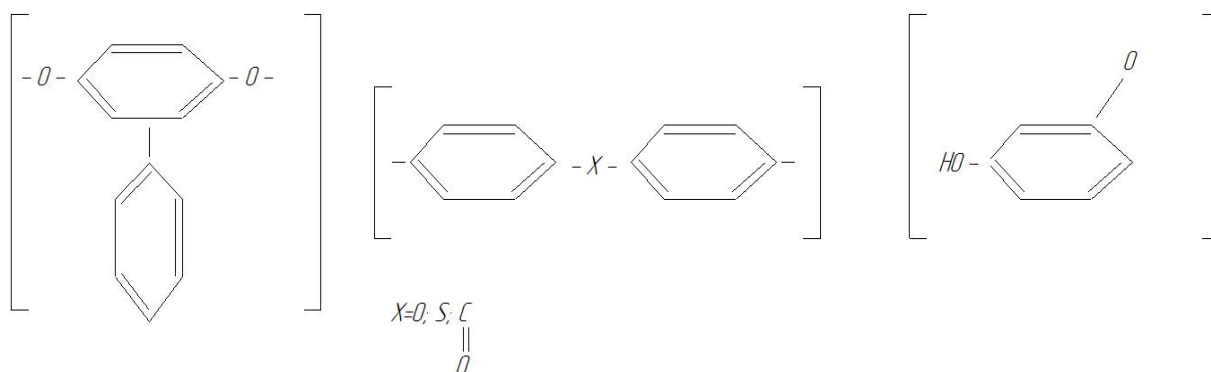


Оба названных полимера отличаются высокой жесткостью макромолекул; сегмент Куна А лежит в интервале 40-60 нм; температуры плавления высокие (400-500°C) и лежат вблизи температурного интервала их химического разложения. Это исключает возможность появления термотропной мезофазы. Однако жесткоцепные полимеры образуют лиотропные ЖК системы в высокополярных растворителях – серной и хлорсульфатной кислотах, диметилацетамиде с хлоридом лития. Жидкокристаллические термотропные полимеры в зависимости от характера расположения мезогенных групп разделяются на две большие группы: ЖК полимеры с мезогенными группами в основных цепях и ЖК полимеры с мезогенными группами в боковых цепях. Термотропные ЖК полимеры с мезогенными группами в основной цепи получают либо а) путем поликонденсации различных бифункциональных соединений, состоящих из жестких мезогенных и гибких фрагментов, либо б) путем сополиконденсации разнородных ароматических бифункциональных соединений, например для:



Использование в качестве одного из компонентов бифункционального соединения, выполняющего роль нарушителя линейного строения цепи, является наиболее эффективным вариантом методом а) и б).

Ниже приводятся примеры звеньев – нарушителей, имеющих объемные заместители (а), шарнирные атомы (б) и несимметричные группы (в):



Получение ЖК гребнеобразных полимеров с боковыми мезогенными группами заключается в: 1 синтезе мономеров с ЖК мезогенными группами и их дальнейшей гомополимеризации или сополимеризации с мезогенными или с немезогенными соединениями; либо: 2 в присоединении молекул низкомолекулярных жидких кристаллов к полимерной цепи. Во втором случае необходимо, чтобы вступающие в реакцию как мезогенные молекулы, так и полимер содержали, функциональные группы А и В способные к взаимодействию. В обоих случаях необходимо наличие развязки, разделяющей основные группы. Это представлено на рис.4.17.

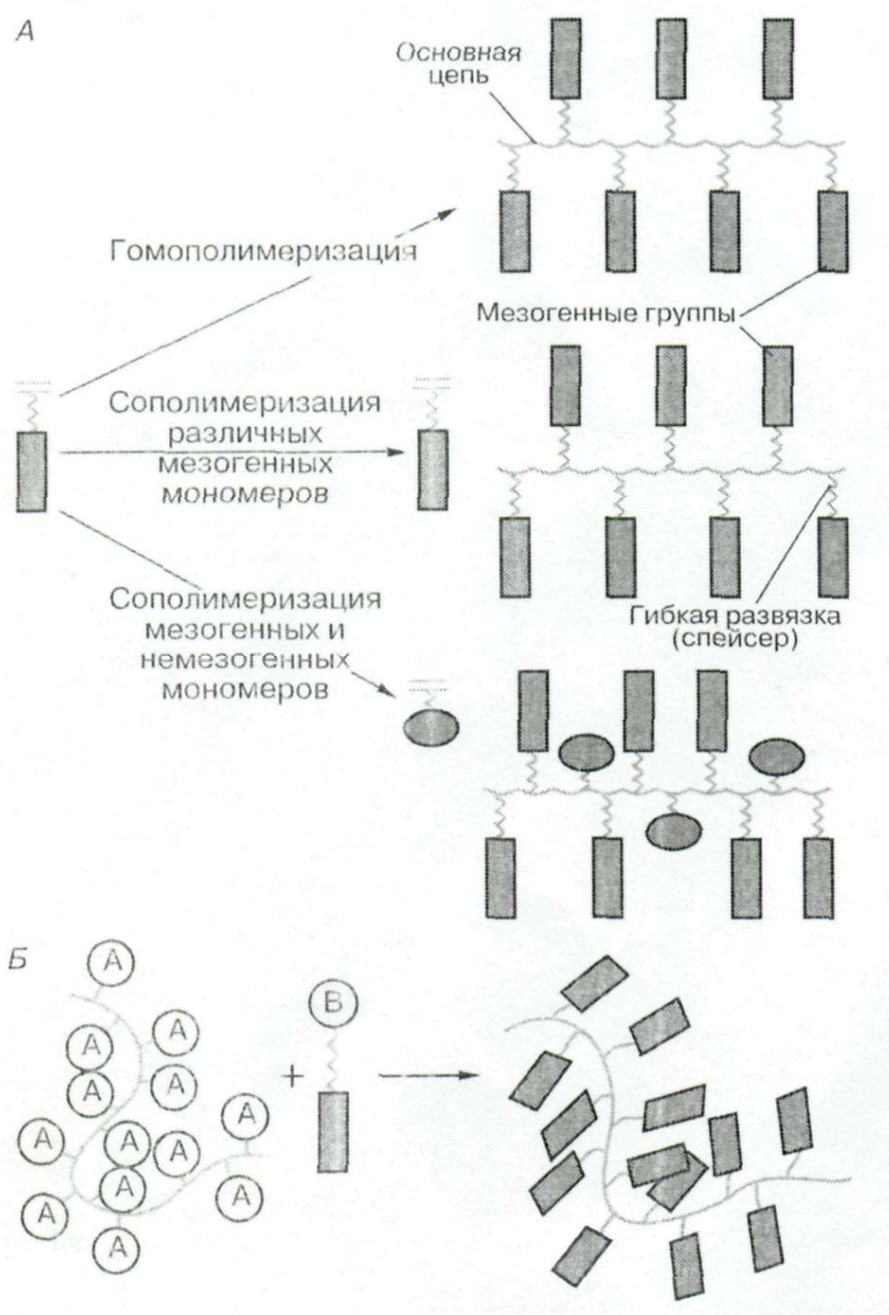
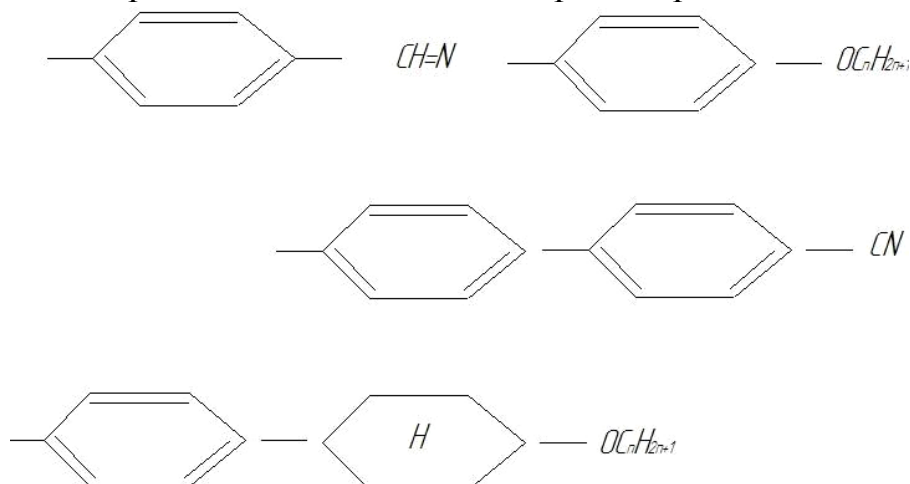


Рис.4.17. Схема получения гребнеобразных ЖК полимеров

Ниже представлены типичные стержнеобразные мезогенные группы:



Входящие в состав макромолекулу как мезогенные, так и немезогенные группы в случае сополимеров могут обладать определенными функциональными свойствами, определяющими области практического применения ЖК полимера.

В зависимости от структуры ЖК полимеры делятся на три группы:

- а) нематические с наличием только ориентационного порядка;
- б) смектические с наличием слоевого порядка;
- в) холестерические с наличием спиральной структуры, определяющей особые оптические свойства. Это представлено на рис. 4.18.

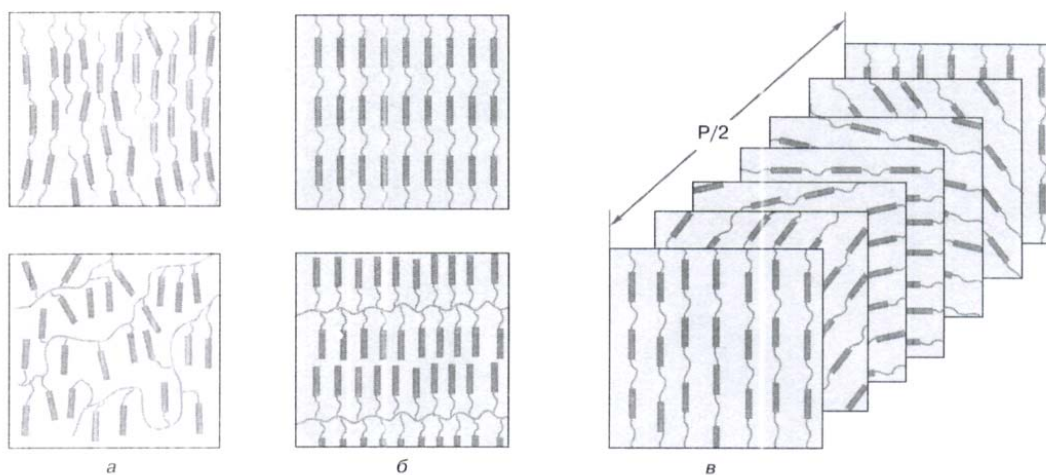


Рис.4.18. Расположение молекул в нематических (а), смектических (б) и холестерических (в) ЖК полимерах:
 Р – шаг спирали холестерической структуры

Главная особенность ЖК полимеров – их двойственная природа, позволяющая сочетать в едином материале свойства высокомолекулярных соединений с их способностью образовывать пленки, стекла, волокна, покрытия и мезоморфные уникальные свойства жидких кристаллов, которые также обладают двойственностью свойств ЖК термотропные полимеры переходят в ЖК состояние выше их температуры, плавления $T_{пл}$ или выше

их температуры стеклования T_c (размягчения, если исходный полимер некристаллизуется). Эти температуры соответствуют нижней границе образования ЖК фазы, верхней же границей является температура просветления или изотропизации T_{cp} , выше которой полимер переходит в изотропный расплав. Именно в температурном интервале T_c или $(T_{пл}-T_{пр})$ мезогенные фрагменты ЖК полимера самопроизвольно организуются, формируя определенный структурный тип мезофазы: нематической (N), смектической (S), холестерической СН в соответствии с молекулярным строением и молекулярной массой полимера. В лиотропных ЖК полимерах, образующихся в растворах, определенный структурный тип мезофазы реализуется при строго фиксированных значениях температуры и концентрации полимера в растворе. Применение ЖК полимеров основано на эксплуатации их высокоупорядоченной ЖК структуры, которая легко, но медленно поддается управлению с помощью различных методов внешнего воздействия с последующей фиксацией ориентированной структуры; в твердом теле, предварительно заданной в ЖК фазе. Для примера можно рассмотреть управление электрическими полями ЖК структуры с целью получения тонкопленочных оптических материалов. Электрические получения тонкопленочных оптических материалов. Электрические или магнитные поля традиционно применяются для ориентации низкомолекулярных жидких кристаллов, поэтому можно управлять структурой ЖК полимеров в мезофазе, заставляя мезогенные группы ориентироваться в нужном направлении. Тип ориентации мезогенных групп в этом случае определяется знаком величины анизотропии диэлектрической проницаемости

$$\Delta\xi_{11}=\xi_n-\xi_1,$$

где ξ_{11} и ξ_1 – диэлектрические постоянные, измеренные при параллельной (11) и перпендикулярной ориентации длинных осей мезогенных групп.

При $\Delta\xi>0$ длинные оси мезогенов ориентируются вдоль электрического поля; при $\Delta\xi<0$ – перпендикулярно ему. Процесс ориентации нематического гребнеобразного полимера при $\Delta\xi>0$ можно наблюдать, если поместить его образец между двумя токопроводящими прозрачными стеклянными пластинами под действием электрического поля. Процесс ориентации мезогенных групп можно наблюдать по изменению интенсивности поляризованного света J , прошедшего через полимерную пленку. Мутный, сильно рассеивающий свет вначале полимер постепенно превращается в прозрачную пленку, структура которой может быть заморожена при охлаждении полимера и отключении электрического поля.

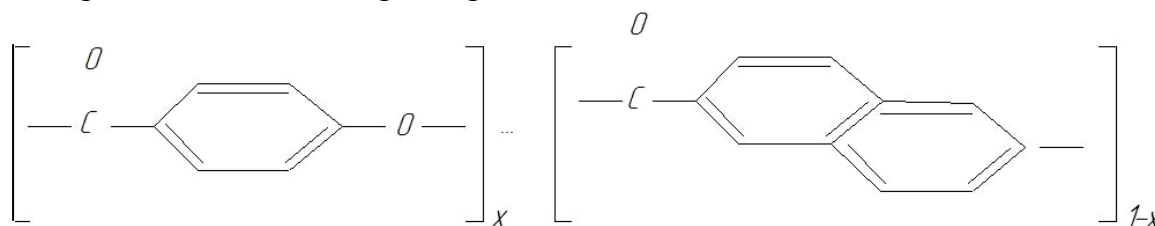
Особый интерес представляют холестерические пленки, образуемые холестерическими гребнеобразными сополимерами, которые получают сополимеризацией мезогенных мономеров и оптически активных, то есть хиральных, но не обязательно мезогенных мономеров. Хиральные

структуры асимметричны и не могут быть совмещены со своим зеркальным отображением путем наложения друг на друга. Эти структуры вращают плоскость поляризации поляризованного света. Оптически активные звенья в составе макромолекул стимулирует закручивание мезогенных групп и формирование надмолекулярной спиральной структуры, селективно отражающей свет определенного диапазона длин волн, N_{\max} в соответствии с шагом спирали P .

Варьируя состав сополимера, можно менять шаг спиральной структуры и область селективного отражения света, поскольку $\lambda_{\max} = P \bar{n}$, где \bar{n} – показатель преломления холестерического ЖК полимера. Чем больше концентрация хиральных звеньев в сополимере, тем сильнее закручена спираль. Так, меняя концентрацию хиральных звеньев можно в широких пределах λ_{\max} (от 300 до 10^4 нм), получая спектрально-оптические фильтры и отражатели для ИК-, видимой и УФ – областей спектра. Преимущество ЖК полимеров по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами является возможность получения многослойных тонкопленочных материалов с необычными оптическими свойствами. И еще одна особенность жидкокристаллических полимеров – это сочетание оптических свойств кристаллов и текучесть.

Высокая степень порядка в расположении жесткоцепных и полужесткоцепных макромолекул в лиотропных и термотропных ЖК полимеров соответственно используется для получения высокопрочных волокон, пленок и различных изделий из ЖК полимеров. Использование лиотропных ЖК растворов, таких как поли-*n*-бензамид, поли-*n*-фенилентерефталтамид и других ароматических полиамидов позволило создать индустрию нового поколения высокопрочных, высокомодульных, имеющих высокие значения модуля растяжения, волокон. В исходной анизотропной ЖК фазе достигается более совершенная упаковка макромолекул по сравнению с изотропным расплавом за счет формирования в мезофазе доменных областей, в которых агрегация макромолекул параллельна. Волокна, полученные из таких растворов, обладают более высокими прочностными характеристиками, что определяется как химической структурой полимеров, так и совершенной ориентацией их макромолекул. Прочность таких волокон в 2,5 раза, а модуль упругости в 10-20 раз выше, чем у самых прочных нитей из алифатических полиамидов типа нейлон. Прочность на разрыв волокон «кевлар» и «ПБО» составляет 2,8 и 3,4 ГПа, а модуль упругости при растяжении – 180 и 450 ГПа соответственно. Эти ароматические волокна имеют низкий удельный вес, поэтому их удельная прочность в 2-4 раза превосходит стальные и стеклянные волокна. Большой интерес для строительной технологии представляют самоармирующиеся пластики, когда за счет продавливания анизотропных расплавов ЖК термотропных полимеров через капилляры литьевых машин образуют-

ся фибриллярные волокнистые структуры, выполняющие роль армирующих материалов. В данном случае и матрица и армирующий материал одинаковы по составу. Примером таких ЖК полимеров является полимер «Вектра», состоящий из разнородных звеньев:



Прочность этого и других подобных термотропных ЖК полимеров очень высока и в несколько раз превосходит соответствующие величины для изотропных пластиков, что дало основание считать их новым поколением самоармированных молекулярных композитов для использования в качестве конструкционных материалов. Кроме отличных механических свойств эти пластики обладают низким коэффициентом линейного расширения термотропных ЖК полимеров α_0 . Значение α для них составляет величину порядка $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, что сопоставимо с величиной α для неограниченного стекла ($5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$). Это позволяет использовать такие ЖК полимеры в качестве защитных оболочек для световодов. Полное отсутствие светопотерь наблюдается в температурном интервале от -80 до $+80^\circ\text{C}$. Таким образом, высокие механические характеристики, термостойкость, удобство переработки обеспечат широкое практическое применение ЖК полимеров в виде конструкционных и армирующих материалов в производстве композиционных строительных материалов на молекулярной полимерной основе, найдут применение в строительной технологии и пленки и волокна из ЖК полимеров.

4.11. Взаимодействие ПАВ с полимерами

Способность уменьшать поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор и любая другая фаза является важнейшим свойством низкомолекулярных ПАВ. Это свойство существенно зависит от присутствия в растворе полимера. Влияние полимера на поверхностное натяжение водных растворов зависит от концентрации ПАВ. При низких концентрациях ПАВ и в зависимости от поверхностной активности полимера, поверхностное натяжение понижается. При некоторой концентрации на изотермах поверхностного натяжения наблюдается излом и достигается постоянное значение поверхностного натяжения, и в некотором концентрационном интервале, зависящем от концентрации полимера, поверхностное натяжение остается постоянным. Далее поверхностное натяжение уменьшается до величины, характерной для раствора ПАВ, но без полимера. Это можно объяснить следующим образом. При некоторой

концентрации ПАВ, которую называют критической концентрацией ассоциации (ККА), происходит ассоциация ПАВ и полимера. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ его активность не увеличивается и поверхностное натяжение постоянно. При насыщении полимера молекулами ПАВ концентрация последнего и активность снова увеличиваются, а поверхностное натяжение при этом уменьшается вплоть до ККМ ПАВ, после чего формируются обычные мицеллы ПАВ. На рис.4.19 представлена изотерма связывания ПАВ полимером.

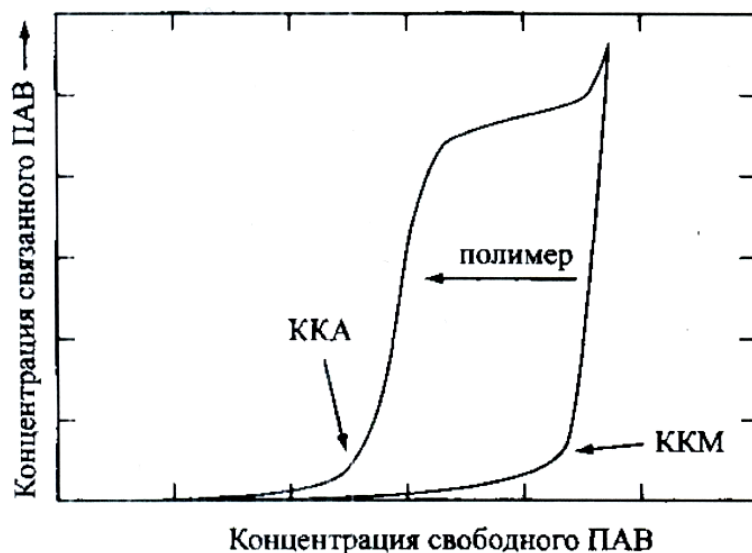


Рис.4.19. Изотерма связывания ПАВ полимером, не имеющим выраженных гидрофобных остатков

Результаты исследований ассоциации в смешанных растворах ПАВ и полимеров объясняются следующим образом:

1. ККА и ККМ очень слабо зависят от концентрации полимера в широком ее диапазоне;

2. ККА и ККМ не зависят от молекулярной массы полимера. При очень низкой молекулярной массе взаимодействие между ПАВ и полимером ослабевает;

3. Протяженность плато на изотермах связывания увеличивается линейно с увеличением концентрации полимера. Это показано на рис.4.20.

4. Анионоактивные ПАВ взаимодействуют со всеми гомополимерами, взаимодействие же катионоактивных ПАВ выражено слабее. Неионогенные и цвиттерионные ПАВ, которые в зависимости от условий (рН, растворитель) образуют или анионоактивные или катионоактивные вещества; с гомополимерами не взаимодействуют. Взаимодействие молекул ПАВ с полимером представляет собой сильную кооперативную ассоциацию. Взаимодействие – это мицеллообразование ПАВ на полимерной гидрофильной цепи или вблизи нее. Если полимер содержит гидрофобные группы, то взаимодействие рассматривается в рамках сильной кооператив-

ной ассоциации. Структура агрегата, образованного в смешанных растворах ионных ПАВ и гомополимеров, представляет собой «жемчужное ожерелье». Это представлено на рис.4.21.

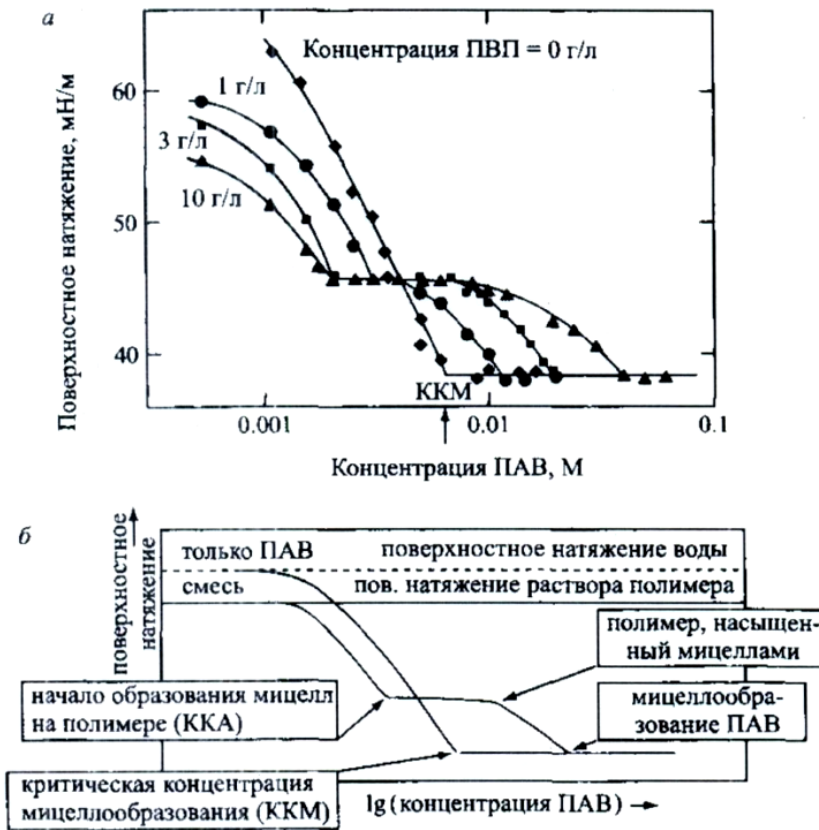


Рис.4.20. Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от концентрации полимера

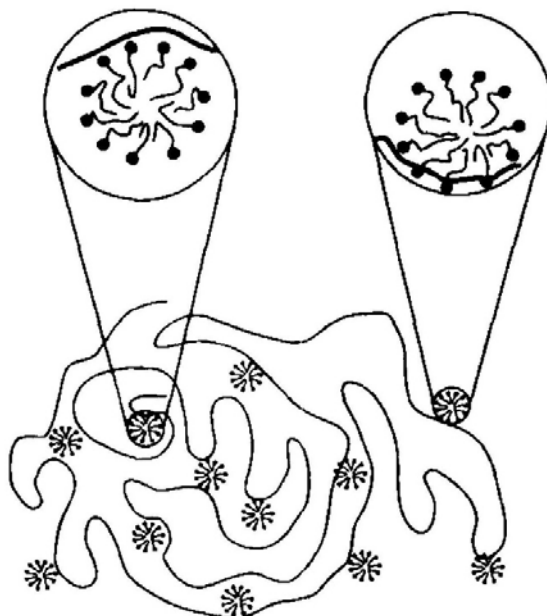


Рис.4.21. Модель «жемчужного ожерелья», описывающая ассоциацию ПАВ с полимером

Как следует из рис. 4.21 молекулы ПАВ образуют вдоль полимерной цепи мицеллоподобные кластеры. Размер мицелл на полимере совпадает с размерами, характерными для мицелл в водных растворах ПАВ, не содержащих полимер. В растворе смеси ПАВ и полимера химический потенциал ПАВ понижен по сравнению с водными растворами ПАВ без полимера. За мицеллообразование ПАВ на полимерной цепи отвечают взаимодействия различной природы. Во многом эти взаимодействия аналогичны взаимодействиям, приводящим к мицеллообразованию в растворе в отсутствие полимера. Изменение свободной энергии системы при ассоциации определяется главным образом гидрофобными взаимодействиями алкильных цепей с гидрофобными группами полимеров. Если макромолекулы полимеров имеют протяженные гидрофобные участки или гидрофобные группы, то гидрофобные взаимодействия возникают между соответствующими участками полимера и гидрофобными «хвостами» молекул ПАВ. Такие взаимодействия сильны для блок-сополимеров с гидрофобными и гидрофильными блоками и для привитых сополимеров, в которых гидрофобные группы привиты к гидрофильной основной цепи. Если молекулы ПАВ и полимера заряжены, в смешанном растворе ПАВ и полимера происходит электростатическое взаимодействие, которое приводит к сильной ассоциации компонентов, но следует учитывать и отталкивание между молекулами заряженного полимера и между заряженными молекулами ПАВ. Молекулы полимера могут различно влиять на изменение энтропии в системе. Если молекулы полимера заряжены и несут такой заряд, в системе будет проявляться умеренный электролитный эффект. Если заряд полимера противоположен по знаку, он действует как многовалентный электролит. Взаимодействие между компонентами усиливается, так как в результате ассоциации полимера с мицеллами ПАВ высвобождаются противоions и полимера и мицелл. Точно такой же эффект наблюдается при взаимодействии двух противоположно заряженных полимеров.

Ионогенные ПАВ взаимодействуют с водорастворимыми полимерами разных типов. Анионоактивные ПАВ взаимодействуют с полимерами сильнее, чем катионоактивные, что объясняется более прочным связыванием мицеллами этих ПАВ противоions. Неионогенные ПАВ характеризуются слабой склонностью к взаимодействию с гидрофильными гомополимерами из-за отсутствия дополнительной стабилизации мицелл. Если макромолекулы полимеров имеют гидрофобные участки, то неионогенные ПАВ связываются с ними за счет гидрофобных взаимодействий.

Модифицирование водорастворимых гомополимеров прививкой таких гидрофобных групп, как алкильные цепи (вступает в реакцию 1% мономерных звеньев) приводит к гидрофильным полимерным молекулам, склонным к самоассоциации за счет гидрофобных взаимодействий. Слабое агрегирование макромолекул сопровождается увеличением вязкости и

других реологических параметров. Это так называемый эффект «ассоциирующих загустителей», который используется при производстве ЛКМ для модифицирования их реологических свойств. На рис.4.22. представлена самоассоциация гидрофобизированных водорастворимых полимеров в присутствии ПАВ.

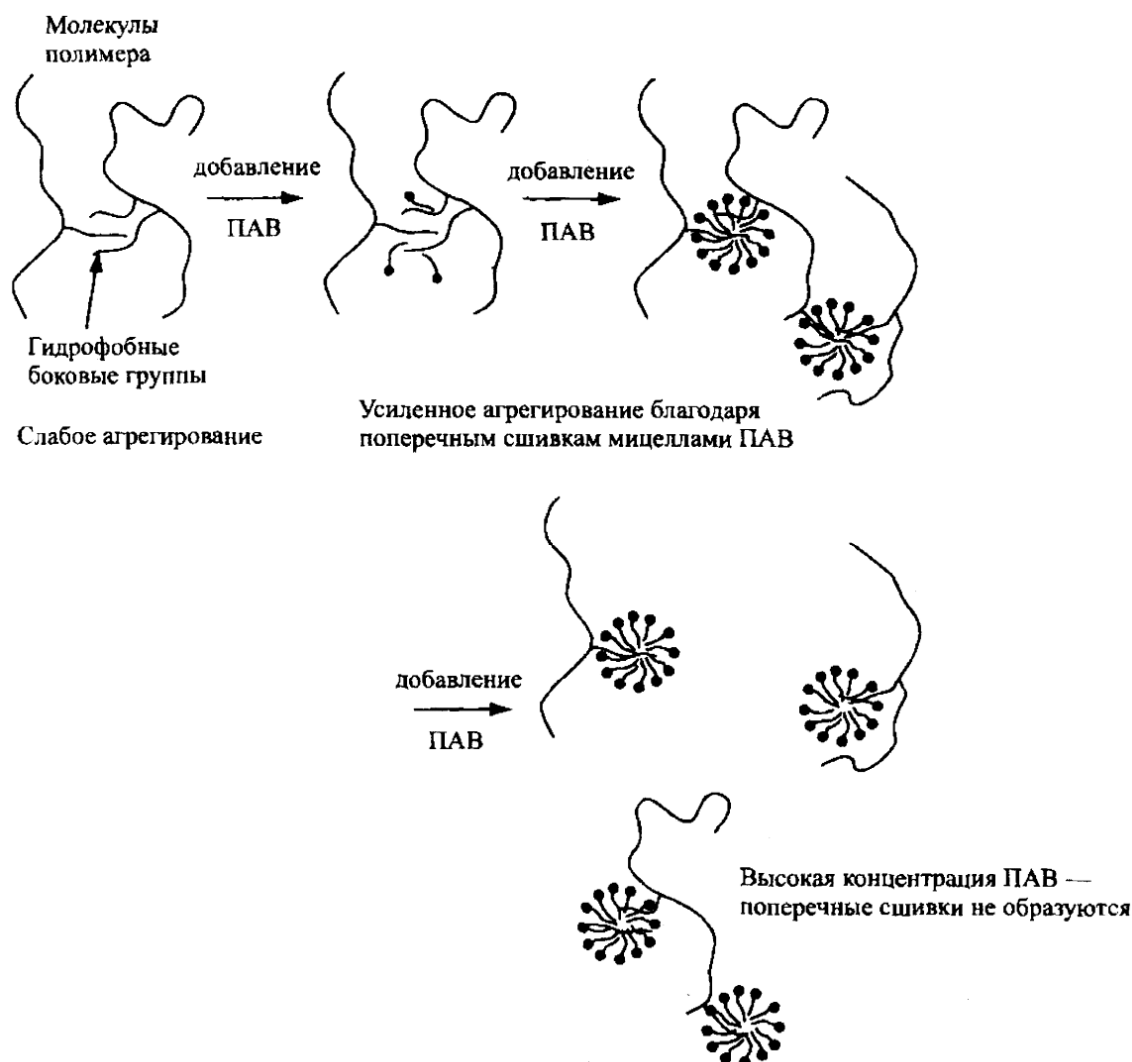


Рис.4.22. Самоассоциация гидрофобизированных водорастворимых полимеров в присутствии ПАВ

Вводимые в растворы полимеров ПАВ сильно взаимодействуют с гидрофобными группами полимера, что усиливает ассоциацию полимерных цепей и увеличению вязкости. При большой концентрации ПАВ вязкостный эффект исчезает. Данные эффекты объясняются образованием смешанных мицелл ПАВ и дифильных полимеров. Для образования поперечных сшивок и проявления вязкостного эффекта необходимо, чтобы в мицеллообразовании принимало участие большое число гидрофобных групп полимера. При больших концентрациях ПАВ только одна гидрофобная группа полимера входит в состав смешанной мицеллы, что и приводит к исчезновению вязкостного эффекта. В растворных смесях ПАВ и

полимеров, имеющих точку помутнения и полярность которых уменьшается при повышении температуры, могут образовываться термообратимые гели. Повышение температуры приводит к гелеобразованию; при охлаждении гель плавится. Такие же эффекты характерны для смесей неионогенных ПАВ и гидрофобизированных водорастворимых полимеров, так как повышение температуры индуцирует рост мицелл или переход от мицелл к везикулам или другим самоассоциированным структурам.

Гидрофобизированный водорастворимый полимер ГП можно рассматривать как модифицированное ПАВ. Такой полимер сам по себе образует мицеллы или гидрофобные микродомены при очень низких концентрациях, а при бесконечном разбавлении внутримолекулярные мицеллы, которые могут сольубизировать неполярные вещества.

И ГП и ПАВ стремятся образовывать смешанные мицеллы подобно смесям двух ПАВ.

Свойства систем ГП–ПАВ определяются двумя стехиометрическими соотношениями: стехиометрией алкильных цепей и стехиометрией зарядов. Образование смешанных мицелл в системах ПАВ–полимер превалирует, поэтому концентрация свободных молекул ПАВ понижается и мицеллы, состоящие из индивидуального ПАВ, не образуются до тех пор, пока концентрация ПАВ не превысит концентрацию гидрофобных групп полимера.

При достижении концентрации свободного ПАВ, равной критической концентрации ассоциации (ККА), начинается самоассоциация ионогенного ПАВ в мицеллы на полимере. Этому соответствует область кооперативного связывания. ККА является величиной критической концентрации мицелл образования для смешанных мицелл в системе ПАВ–полимер.

На рис.4.23 представлена изотерма связывания ПАВ гидрофобизированным полимером.

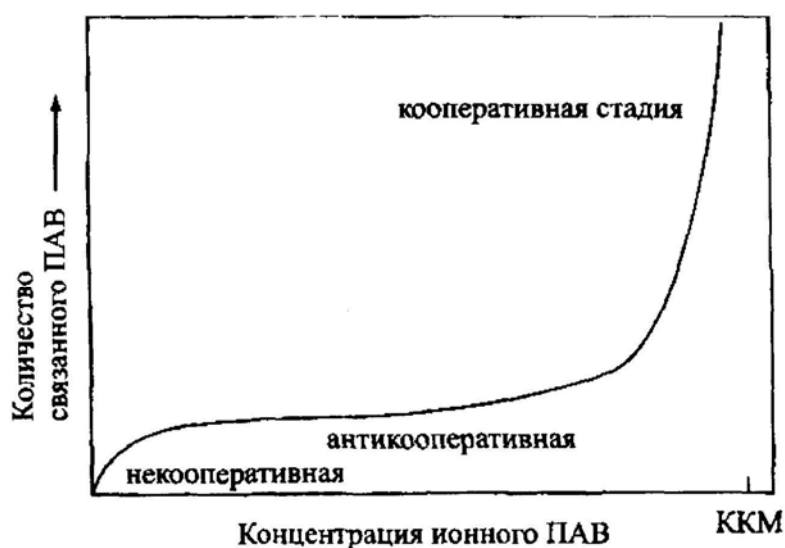


Рис.4.23. Изотерма связывания ПАВ гидрофобизированным полимером

Глава 5. ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

5.1. Фазовые состояния полимеров

Полимеры существуют в двух фазовых состояниях: кристаллическом и аморфном.

Кристаллическое состояние – это устойчивое состояние твердого тела, для которого характерен трехмерный дальний порядок в расположении атомов, ионов, молекул, обладающее анизотропией физических свойств.

Аморфное состояние характеризуется только ближним порядком, в аморфной фазе имеются только отдельные области с более или менее упорядоченным расположением отрезков макромолекул. К кристаллизации склонны стереорегулярные достаточно гибкие полимеры. Например, при температуре 70-80°C из 0,01%-го раствора полиэтилена в ксилоле выделяются плоские ромбовидные кристаллы с длиной грани в несколько микрон и толщиной около 10 нм. По данным рентгеноструктурного анализа, макромолекулы расположены перпендикулярно плоскости пластины кристалла. Поскольку контурная линия макромолекулы на 1-2 порядка превышает толщину пластины, то это означает, что макромолекулы в монокристаллах или ламелях находятся в складчатой конформации. Это положение является фундаментом морфологии полимерных кристаллов. На рис.5.1 представлена складчатая конформация полимера.

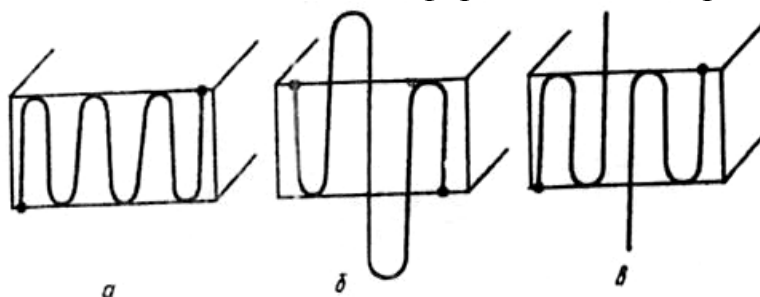


Рис.5.1. Складчатая конформация полимера

Как видно из рисунка складывание может быть регулярным (а, макромолекула не выходит за пределы одного монокристалла) и нерегулярным, которое бывает чаще (б, в, в данном случае речь идет о проходных цепях: в изотактическом полипропилене с $M_n=1,54 \cdot 10^6$ макромолекула складывается в одном монокристалле в среднем 25 раз и участвует в построении 18 монокристаллов). Складчатость макромолекул и наличие проходных цепей может быть доказано обработкой кристаллических полимеров концентрированной азотной кислотой или озоном. При этом участки макромолекул, находящиеся вне монокристалла, окисляются и разрушаются.

Это дает возможность выделить монокристаллы из общей полимерной матрицы. ММР кристаллической фазы после такой обработки становится дискретным, причем степень полимеризации кратна степени полимеризации, отрезка цепи длиной, равной толщине микрокристалла α .

Процесс кристаллизации полимеров является достаточно сложным процессом. На этот процесс влияют условия кристаллизации, стереорегулярность и гибкость макромолекул. Например, максимальная скорость кристаллизации натурального каучука наблюдается при температуре -20°C . В разбавленных растворах полимеров с небольшой молекулярной массой в маловязких растворителях подвижность макромолекул достаточно высока. В таких условиях складывание оказывается регулярным. Пластинчатые монокристаллы образуют структуры типа ступенчатых террас.

5.1.1. Кристаллизация полимеров

В процессе кристаллизации полимер переходит из менее термодинамически устойчивого состояния в более устойчивое. Процесс сопровождается выделением энергии $\Delta H_{\text{кр}}$, равной по величине энтальпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. Процесс кристаллизации протекает при условии убыли свободной энергии Гиббса $\Delta G < 0$. Согласно законам термодинамики:

$$\Delta G = G_{\text{кр}} - G_{\text{ж}} \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (109)$$

где ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия процесса кристаллизации.

Последние уравнения характеризуют макроскопический процесс кристаллизации полимера в целом. Однако одних термодинамических условий для кристаллизации полимеров недостаточно; необходимы и технологические условия, а именно кристаллизация может протекать самопроизвольно только в среде переохлажденного пара или переохлажденной жидкости и является фазовым переходом I рода из нестабильного некристаллического состояния в стабильное кристаллическое. Наиболее термодинамически устойчивой структурой является монокристалл. Однако при кристаллизации полимеров образование монокристаллов сильно затруднено, поэтому реально достижимой структурой является поликристаллическая, находящаяся в менее термодинамически устойчивом состоянии, чем монокристалле. В процессе кристаллизации различают две его независимые стадии: образование зародышей и рост кристаллов. По механизму возникновения первичного зародыша зародышеобразование делят на самопроизвольное гомогенное образование зародышей путем случайного флуктуационного соединения многих молекул или групп молекул при тепловом движении их в растворе или расплаве и гетерогенное, когда образование зародышей инициируется внесением извне в раствор или расплав коллоидных частиц, способных адсорбировать на себе кристаллизующее вещество. Иногда для инициирования процесса кристаллизации в

раствор или расплавов вносят готовые зародыши. Однако, в любом случае кристаллизация полимера может происходить только при достаточном переохлаждении, не меньшем некоторого порогового значения $T_{\text{пор}}$:

$$\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{пор}}, \quad (110)$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления полимера; ΔT – переохлаждение.

Образование кристаллов начинается с образования маленького кристаллика, обладающего большой удельной поверхностной энергией или поверхностным натяжением σ . Зародышеобразование приводит к возникновению поверхности раздела S и к увеличению поверхностной энергии F , которая равна произведению $\sigma \cdot S$. В связи с этим свободная энергия Гиббса процесса кристаллизации запишется в виде:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \sigma \cdot S, \quad (111)$$

где ΔG_v – убыль объемной свободной энергии Гиббса без учета вклада поверхности.

Однако, не все возникшие зародыши растут и кристаллы, приобретают свойственную им многогранную форму. Чтобы зародыш рос, он должен достигнуть некоторого критического размера $R_{\text{кр}}$, равного $\Delta G/4\sigma$. По достижении зародышем критического размера, молекулы полимера захватываются поверхностями роста, мигрируют по этим поверхностям, пока не находят места для окончательного встраивания в кристаллическую структуру. Чем медленнее растет кристалл, тем ближе его состояние к равновесному. Чем быстрее растет кристалл, тем более далек от состояния равновесия. При тепловом или механическом воздействии неравновесные кристаллы способны к рекристаллизации с увеличением размеров и устойчивости крупных кристаллов за счет более мелких или к полиморфному превращению.

Известно, что условием термодинамического равновесия фаз является равенство их химических потенциалов. Потенциал жидкой фазы $\mu_{\text{ж}}$, а потенциал кристаллической фазы $\mu_{\text{кр}}$; вблизи плоской поверхности при фазовом равновесии эти потенциалы равны

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{кр}}.$$

Термодинамической движущей силой фазового превращения является отклонения от равновесия, мерой которого является разность $\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{кр}}$. При $\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{кр}} > 0$ растут кристаллы; при $\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{кр}} < 0$ идет обратный процесс декристаллизации: плавление, растворение, испарение. При кристаллизации из расплава разность $\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{кр}}$ зависит от следующих факторов:

$$\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{кр}} = q_{\text{кр}} \cdot \frac{T_{\text{пл}}^0 - T}{T_{\text{пл}}^0}, \quad (112)$$

где T – истинная температура; $T_{\text{пл}}^0$ – равновесная температура плавления; $q_{\text{кр}}$ – теплота кристаллизации на один элемент.

В гомогенной среде, если $\mu_{\text{ж}} > \mu_{\text{кр}}$, происходит образование более выгодной кристаллической фазы. Объединение атомов или молекул в агрегат с объемом V и поверхностью S ведет при постоянном давлении P и температуре T к изменению свободной энергии Гиббса на величину:

$$\Delta G = -(\mu_{\text{ж}} - \mu_{\text{кр}}) \frac{V}{V_0} + \sigma \cdot S, \quad (113)$$

где V_0 – удельный объем одной частицы в кристалле; σ – поверхностное натяжение.

Первый член в уравнении отражает энергетический выигрыш, сопровождающий образование устойчивой кристаллической фазы и пропорциональный кубу линейного размера зародыша R . Вторым членом отражается проигрыш в энергии из-за появления границы раздела. При малых значениях R ΔG растет с его увеличением, а при больших R – уменьшается, проходя через максимум, характеризующийся критическим размером зародыша $R_{\text{кр}}$.

Начальный процесс, приводящий к образованию кристаллов из аморфного состояния, называется первичной кристаллизацией, аморфного состояния, называется первичной кристаллизацией. Прежде чем кристалл достигнет размеров, при которых он становится термодинамически устойчивым, он проходит через стадию образования первичного зародыша и предварительно через стадию положительного изменения ΔG . При $\Delta G < 0$ зародыши называются стабильными или маленькими кристаллами. Начало кристаллизации полимера связано с преодолением энергетического барьера, свободной энергии Гиббса ΔG . Преодолеть этот барьер можно только в результате случайных локальных флуктуаций порядка в размещении молекул полимера. Если в расплаве или растворе полимера нет зародышей, которые образовались ранее, или посторонних частичек, то зародышеобразование гомогенно.

Если кристаллизация начинается на поверхности посторонних частичек, то размер зародышей, с которого начинается возрастание кристалла, уменьшается, так как образование границы раздела между кристаллом и подложкой менее затруднено, чем между кристаллом полимера и его расплавом или раствором. В гетерогенной системе примеси снижают поверхностное натяжение, уменьшают работу образования зародыша, способствуя тем самым его образованию.

В 1930 г. Генгросс и Герман предположили первую модель структуры частично-кристаллического полимера – «бахромчатую мицеллу». Авторы модели предполагали, что отдельные участки соседних макроцепей при сближении могут образовывать микрокристаллиты, которые играют роль узлов в общей аморфной сетке. Однако модель «бахромчатой мицеллы» не допускает возможности формирования больших полимерных монокристаллов, что противоречит эксперименту. В 1957 году независимо Келлер и

Фишер получили неопровержимые доказательства складчатой, ламеллярной структуры полимерных кристаллов. Ламеллярный монокристалл представлен на рис. 5.1.1.

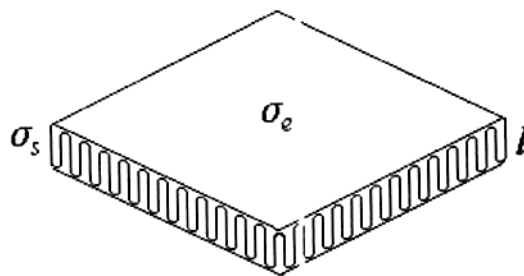


Рис.5.1.1. Ламеллярный монокристалл

Существуют две теории, в которых делаются попытки количественной оценки процессов кристаллизации аморфных полимеров, равновесная и кинетическая. В основе обоих видов этих теорий лежит одно из фундаментальных свойств полимеров: зависимость толщины ламелей и периода складывания l от температуры кристаллизации $T_{кр}$. Равновесная теория исходит от определяющей роли $T_{кр}$ и степени приближения к равновесному состоянию системы при этой температуре. Период складывания определяется минимумом плотности свободной энергии кристалла при данной температуре кристаллизации.

Кинетическая теория также рассматривает свободную энергию системы, но делает вывод, что l зависит от обратной величины степени переохлаждения $1/\Delta T$. Наиболее вероятные значения периода складывания определяются кинетическими требованиями максимальной скорости роста кристалла при выбранном значении ΔT , а весь процесс контролируется энергетикой образования зародышей кристаллизации, которые характеризуются линейными размерами и значениями свободной энергии боковых σ_s и торцевых σ_e граней.

Для первичного зародыша длиной l со стороной квадратного сечения «а» выражение для ΔG^* примет вид:

$$\Delta G^* = -\Delta g_{пл} \times a^2 \times l + \Delta l \sigma_s + 2a^2 \sigma_e, \quad (114)$$

где $\Delta g_{пл}$ – термодинамический потенциал единицы объема без учета вклада поверхности.

После дифференцирования последнего уравнения, получаем:

$$a^* = \frac{4\sigma_s}{\Delta q_{пл}}; \quad l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta q_{пл}}, \quad (115)$$

где a^* и l^* – значения критических размеров первичного зародыша.

Критический размер зародыша пропорционален обратной величине переохлаждения – $1/\Delta T$.

На рис.5.1.2 представлены типы зародышей кристаллов.

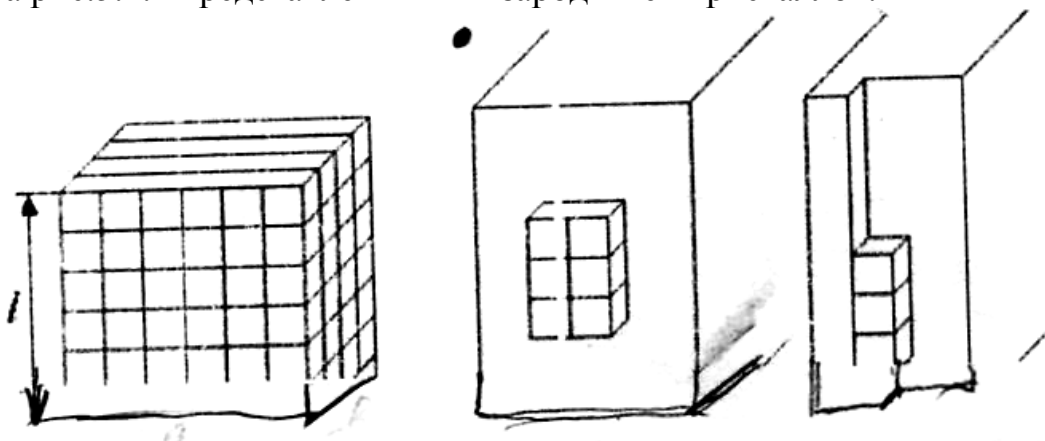


Рис.5.1.2. Типы зародышей кристаллов:
а – первичный зародыш; б – вторичный зародыш; в – третичный зародыш

Для вторичного зародыша, формирующегося на поверхности растущей ламели, нет прироста поверхностной энергии для граней, параллельных поверхности роста, и тогда:

$$\Delta G = -a \times b_0 \times l \times \Delta g_{\text{пл}} + 2 \times b_0 \times l \times \sigma_s + 2 \times a \times b_0 \times \sigma_e, \quad (116)$$

где $b_0 = n \times a$; n – число складок.

Критическое число складок $n^* = \frac{2\sigma_e}{b_0 \Delta q_{\text{пл}}} = \frac{2\sigma_e T_{\text{пл}}^0}{\Delta h_{\text{пл}} \Delta T}$, а

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma_s \sigma_e b_0 T_{\text{пл}}^0}{\Delta h_{\text{пл}} \Delta T}. \quad (117)$$

Согласно кинетической теории кристаллизации, в ходе последующей кристаллизации высота растущего ламеллярного кристалла вначале повышается до значения:

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta q_{\text{пл}}} + \sigma \cdot l, \quad (118)$$

$$\text{где } \sigma l = \frac{kT}{2b_0 \sigma_s} \cdot \frac{2 + (1 - 2\Psi) a \Delta q / (2\sigma_s)}{[1 - a \Delta q \Psi / (2\sigma_s)] \cdot [1 + a \Delta q (1 - \Psi) / (2\sigma_s)]},$$

параметр Ψ может меняться в пределах $1 < \Psi < 0$.

Конечная толщина кристаллита пропорциональна первичной:

$$L = \gamma \times l^0. \quad (119)$$

При малых степенях охлаждения и при $2\sigma_e / \Delta q \gg \sigma l$ наблюдается линейная зависимость:

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left(l - \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{T_{\text{кр}}}{\gamma}, \quad (120)$$

где γ – коэффициент.

Экспериментально установленная зависимость применяется для нахождения $T_{\text{пл}}^0$. При кристаллизации из раствора $\gamma=4$, а из расплава – $\gamma=2$. Конечная толщина ламеллярного кристаллита в обоих случаях является кратной первичной толщине зародыша. Например, в молекулярной цепи пентапласта выделяется жесткий сегмент, целое число раз укладываемый в складку по высоте. Число сегментов в складке определяется вязкостью среды, в которой протекает кристаллизация. Зависимость толщины начальных зародышей от температуры кристаллизации хорошо описывается уравнением кинетической теории кристаллизации:

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta q_{\text{пл}}} + \sigma \cdot l, \quad (121)$$

если принять $\phi=0,37$ и учесть коэффициент γ .

Эта зависимость представлена на рис. 5.1.3.

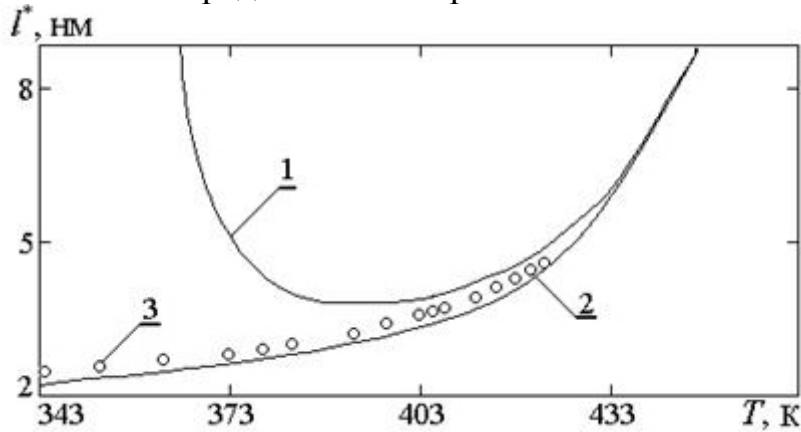


Рис. 5.1.3. Толщина первичных зародышей кристаллизации:
1 – значения, рассчитанные по кинетической теории; с $\phi=1$; 2 – с $\phi=0$; 3 – экспериментальные данные

5.1.2. Гетерогенное образование зародышей

В данном случае образование зародышей происходит уже на существующих поверхностях, присутствующих в полимере частиц посторонних тел и это приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса, необходимой для первичного зародышеобразования. Критический размер зародыша становится меньше, если происходит уменьшение свободной энергии при контакте зародыша с уже существующей поверхностью. Более низкая свободная энергия ΔG^* повышает скорость образования зародышей:

$$\Delta G^* = -q_{\text{пл}}abl + a\Delta\sigma_s + 2bl\sigma_s + 2ab\sigma_e, \quad (122)$$

где a – размер прямоугольного поперечного сечения зародыша; b – толщина, то есть размер в направлении, перпендикулярном уже существующей поверхности.

ющей плоской поверхности; $\Delta\sigma$ – разностный параметр поверхностных натяжений поверхностей раздела, учитывающий, что одна поверхность зародыша, контактирует с расплавом, а другая – с гетерогенной поверхностью.

Гетерогенное образование зародышей предпочтительнее, когда $\Delta\sigma < 2\sigma$.

Критический размер зародыша b^* определяется выражением:

$$b^* = \frac{2\Delta\sigma_s}{\Delta q_{\text{пл}}} = \frac{2\Delta\sigma_s}{\Delta q_{\text{пл}}} = \frac{2\Delta\sigma_s T_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}} \Delta T}, \quad (123)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – свободная энтальпия гетерогенного образования зародыша.

Свободная энергия Гиббса:

$$\Delta G^* = \frac{16\Delta\sigma_s \sigma_s \sigma_e T_{\text{пл}}^2}{(\Delta H_{\text{пл}} \Delta T)^2}. \quad (124)$$

Из последнего уравнения следует, что ΔG^* пропорциональна $1/\Delta T^2$. При достаточно больших ΔT размер b^* приближается к толщине молекулы b_0 . При этом ΔG^* будет равно:

$$\Delta G^* = -al(b_0 \Delta q_{\text{пл}} - \sigma_s) + 2b_0(l\sigma_s + a\sigma_e). \quad (125)$$

Для свободной энтальпии образования зародыша используется выражение:

$$\Delta G^* = \frac{4b_0 \sigma_s \sigma_e T_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}} \Delta T - \frac{\Delta\sigma T_{\text{пл}}}{b_0}}. \quad (126)$$

Из выражения ясно, что ΔG^* не пропорционально $1/\Delta T^2$. Когда $\Delta\sigma=0$, действие подложки напоминает действие самого кристалла и последние два уравнения описывают вторичное зародышеобразование. Образование зародышей на уступах, трещинах, дырках и иных несовершенствах протекает легче, чем на плоской поверхности раздела. Разностный параметр $\Delta\sigma$ выражается через поверхностные натяжения фаз $\sigma_{\text{кр}}$, $\sigma_{\text{ж}}$ и $\sigma_{\text{подл}}$:

$$\frac{\Delta\sigma_s}{2} = \left(\sigma_{\text{кр}}^2 - \sigma_{\text{подл}}^2 \right) \left(\sigma_{\text{кр}}^2 - \sigma_*^2 \right) + \sigma_{\text{кр}}. \quad (127)$$

Бинсбергенем был введен дополнительный коэффициент «соответствия» ξ ($0 < \xi < 1$), характеризующий уменьшение свободной энергии поверхности раздела вследствие эпитаксиального роста зародышей при близких параметрах кристаллических решеток полимера и подложки и

других факторов. С учетом этого коэффициента последнее выражение примет вид:

$$\frac{\Delta\sigma_s}{2} = \left(\sigma_{кр}^2 - \sigma_{подл}^2 \right) \left(\sigma_{кр}^2 - \sigma_*^2 \right) + (1 - \xi) \sigma_{кр}. \quad (128)$$

Параметры $\sigma_{кр}$ и ξ зависят от природы подложки; эти параметры могут увеличить скорость образования зародыша, уменьшив $\Delta\sigma_s$. Это возможно тогда, когда $\sigma_{подл} > \sigma_{кр}$. При эпитаксии большое значение ξ также может уменьшить $\Delta\sigma$. Таким образом, можно утверждать, что образование зародышей на гетерогенных центрах является эффективным тогда, когда $\Delta\sigma$ имеет значения энергии поверхности постороннего тела (большое значение $\sigma_{подл}$) или вследствие большого коэффициента соответствия ξ . Гетерогенное зародышеобразование понижает степень переохлаждения расплава ΔT , необходимую для начала кристаллизации, а также увеличивает степень кристалличности образца, уменьшая размеры сферолитов и увеличивая их количество.

По механизму кристаллизации полимеры могут быть разбиты на две группы по величине отношения удельных объемов полностью кристаллического полимера (V_k) и полностью аморфного (V_a). К первой группе относятся линейные гибкоцепные полимеры с $V_k/V_a < 0,9$; ко второй с отношением $V_k/V_a > 0,9$. Вторую группу полимеров составляют полимеры с массивными боковыми привесками (полипропилен, полистирол, пентапласт и др.).

Для полимеров первой группы характерны низкие значения скорости кристаллизации и предполагаемый механизм роста заключается в одновременном осаждении небольших «сегментов роста» с их последующим медленным «встраиванием» в кристаллическую решетку. Затраты энергии на деформацию уже упакованной решетки и «встраивание» новых сегментов цепи для полимеров второй группы меньше, чем первой и можно предполагать заниженное значение свободной энергии торцевых поверхностей по сравнению с полимерами первой группы.

5.1.3. Кристаллизация наполненных полимеров

Самым эффективным методом модификации всего комплекса физико-механических свойств кристаллизующихся полимерных материалов является введение в среду связующего высокодисперсных частиц природных наполнителей. Наполнитель оказывает структурирующее воздействие, которое проявляется в процессе кристаллизации полимерного композиционного материала (ПКМ) из расплава. Эффективность воздействия наполнителя зависит от равномерности распределения частиц по объему ПКМ и силы взаимодействия частиц между собой и с

макроцепями полимерной матрицы. Активно влиять на эти процессы можно только модифицируя поверхность частичек наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ). Исследование влияния модификации поверхности природного наполнителя – каолина ПАВ на кинетику изотермической кристаллизации из расплава изотактического полипропилена и конечную структуру ПКМ показало, что существенное влияние модификации частичек каолина на процесс кристаллизации проявляется при очень малых, до 1%, концентрациях добавок. Не модифицированный наполнитель, взаимодействует с цепями полимерной матрицы, ограничивает их подвижность, тем самым снижает скорость кристаллизации. Модификация поверхности частичек наполнителя с помощью ПАВ понижает энергию взаимодействия между частичками, максимально увеличивая степень их дисперсности и этим самым улучшает распределение наполнителя в полимерной среде. При этом резко возрастает число гетерогенных центров зародышеобразования, в роли которых выступают частички наполнителя. В граничных слоях у поверхности частичек модифицированного наполнителя существенно возрастает молекулярная подвижность. Существенно меняется и степень кристалличности конечного материала. Так, степень кристалличности ПКМ не модифицированным каолином проходит при 0,3% добавок через минимум, который опускается до значения в 45% при $x=52\%$ у незаполненного полипропилена. Степень кристалличности ПКМ с модифицированным каолином быстро возрастает и уже при 0,3% добавок достигает стабильного значения в 58-62% для всех больших значений концентраций наполнителя.

Структурирующий механизм модификации заключается в понижении энергетики межмолекулярного взаимодействия. Уменьшение поверхностной энергии частичек улучшает равномерность их распределения по объему ПКМ и повышает молекулярную подвижность макроцепей связующего в областях, граничащих с поверхностью частичек наполнителя.

5.2. Основные состояния аморфных полимеров

Линейные макромолекулы состоят из большого количества последовательно соединенных химическими ковалентными связями мономеров, или звеньев цепи, положение которых в пространстве ограничено соседними звеньями. Вследствие теплового движения одно звено цепи может изменять свое положение, то есть вращаться относительно соседнего звена. Это приводит к гибкости цепи, изменению энергии молекулы, расположения атомов в пространстве. Различные формы одной и той же гибкой цепной макромолекулы получили название конформации. Большое число звеньев цепи делает возможным образование в процессе теплового

движения ее частей огромного числа различных конформаций. На рис. 5.2.1. показано вращение звеньев в цепочке макромолекулы.

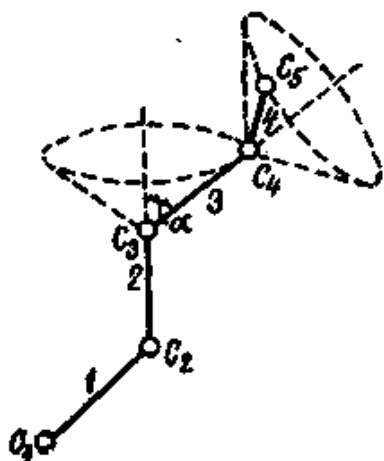


Рис.5.2.1. Вращение звеньев в цепочке макромолекулы

При свободном вращении каждого звена около связи $C-C_1$ оно описывало бы полный конус, определяемый валентным углом $(\pi - \alpha)$. Из рис. 5.2.1 видно, что в различных конформациях расстояния между атомами C_1 и C_4 или C_1 и C_3 различны и поэтому некоторые положения могут быть более энергетически выгодными.

Для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее максимальной величине энергии, требуется затрата энергии E_0 , которая характеризует потенциальный барьер вращения; чем выше E_0 , тем более

устойчивым является данное расположение звеньев в цепи. В табл. 5.2.1 приведены величины E_0 для некоторых соединений по Волькенштейну.

Таблица 5.2.1

Молекула	Связь, около которой происходит вращение	E_0 , кДж/моль
$H_3C - CH_3$	$H_3C - CH_3$	11,50
$H_3C - CH_2 - CH_3$	$H_3C - CH_2$	14,21
$HC - (CH_3)_3$	$H_3C - CH$	16,17
$C(CH_3)_4$	$H_3C - C$	19,65
$H_2C \equiv C(CH_3)_2$	$H_3C \equiv C$	7,5

В процессе теплового движения взаимное расположение звеньев изменяется, причем эти изменения происходят тем легче, чем выше температура. Поэтому высоту потенциального барьера E_0 надо оценивать относительно тех температурных условий, при которых находится полимер. Вероятность изменения положения звена при барьере вращения E_0 пропорциональна $l^{-E_0/kT}$. При обычных температурах величина kT близка к 2,5 кДж/моль и значения E_0 , приведенные в табл.5.2.1, соответственно около 3-8 kT , при более высоких температурах отношение E_0/kT меньше и степень свободы вращения звеньев возрастает.

При значительной свободе вращения (низкие E_0 , высокие kT) положение атомов C_3 , C_4 и тем более последующих атомов мало зависит от положения звена $C_1 - C_2$, что проявляется в сильной изогнутости и гиб-

кости цепи: практически цепи с $E_0 = 3 - 4 kT$ еще достаточно гибкие. Если же $E_0 \gg kT$, звенья совершают преимущественно колебательные движения около положения равновесия и взаимная зависимость положения звеньев может охватывать значительные участки цепей, в этом случае цепь является более вытянутой и жесткой. При повышении температуры отношение E_0/kT уменьшается, и цепи становятся гибкими. Например, молекулы полистирола, довольно жесткие при комнатной температуре, становятся гибкими при 80°C . Если звено при вращении может занимать не одно, а несколько определенных положений равновесия с различными потенциальными барьерами вращения E_0 , то полимер в каждом из положений можно рассматривать как поворотный изомер; по Волькенштейну полимеры являются равновесными смесями поворотных изомеров. Они отличаются от цис- и транс-изомеров этиленовых углеводородов в десятки раз меньшей высотой барьеров и высокой скоростью взаимного вращения (до 10^{10} раз в 1 сек); при этом поворотные изомеры с наиболее высокими E_0 преобладают. В полиэтиленовых цепях величины E_0 сравнительно невелики. Наличие в молекулах полимеров полярных групп ^-OH , $^-\text{COOH}$, ^-CN , ^-Cl , сильно поляризующихся или больших по размеру групп, заметно ограничивает свободу вращения и повышает жесткость цепей; например поливиниловый спирт и поливинилхлориды обладают сравнительно жесткими цепями при комнатной температуре. По мере понижения температуры вращение звеньев все более ограничивается вследствие увеличения отношения (E_0/kT) и усиления межмолекулярного взаимодействия, пока наконец, при некоторой температуре T_c вращательное движение звеньев не перейдет полностью в колебания звеньев около фиксированных положений равновесия. Для аморфных тел температура T_c называется температурой стеклования. В полимерах охлаждение до температур, при которых сохраняются только колебания их застеклования, а не кристаллизации. В полимерах при охлаждении резко возрастает внутренняя вязкость, а укладка длинных цепей в правильную решетку встречает дополнительные затруднения, поэтому кристаллизация полимеров при охлаждении наблюдается гораздо реже, чем их переход в застеклованное состояние, при котором в полимере не только цепь, но и все звенья находятся в фиксированном положении; деформация материала сильно затруднена; он становится неэластичным и хрупким как стекло. Таким образом, для полимера при низких температурах характерно стеклообразное состояние. При нагревании полимера до $T > T_c$ звенья полимера восстанавливают подвижность и возможность осуществлять вращательные движения, но благодаря существованию межмолекулярных связей, поведение полимеров в том случае отличается от поведения низкомоле-

кулярных веществ. В определенном интервале температур сумма межмолекулярных связей по длине цепи остается настолько значительной, что цепи не могут перемещаться друг относительно друга и их взаимное расположение остается неизменным. В то же время цепи благодаря подвижности отдельных звеньев приобретают гибкость. В этом состоянии полимер обладает высокоэластическими свойствами, он легко деформируется и способен к значительным удлинением. Лишь при дальнейшем повышении температуры полимера T_T межмолекулярное взаимодействие цепей настолько ослабляется, что они получают возможность взаимного смещения или изменения их взаимного расположения; это состояние соответствует течению полимера и называется вязкотекучим, а величина T_T – температурой текучести.

Таким образом, аморфные ВМВ в отличие от низкомолекулярных характеризуются не двумя, а тремя физическими состояниями: стеклообразным, высокоэластичным и вязкотекучим, разделенными температурами T_c и T_T ; эти состояния не следует смешивать с агрегатными состояниями тел – твердым, жидким и газообразным. Температура T_c определяет восстановление подвижности и вращательного движения звеньев или отдельных участков цепи при нагревании и поэтому почти не зависит от общей длины цепи; напротив, температура T_T соответствует началу движения молекулярных цепей и зависит от общей длины.

Каргин и Слонимский показали, что величина интервала $(T_T - T_c)$ связана с молекулярной массой полимера; например, для полиизобутилена:

$$\lg n = 1,35 + \frac{6,7(T_T - T_c)}{263 + (T_T - T_c)}, \quad (129)$$

где n – число звеньев в макромолекуле.

Метод позволяет определять молекулярную массу полимера без его растворения.

При охлаждении в полимерах возрастает внутренняя вязкость и укладка длинных цепей в правильную решетку встречает затруднения, поэтому кристаллизация полимеров при охлаждении наблюдается реже, чем их переход в застеклованное состояние; деформация материала сильно затруднена, так как он становится неэластичным и хрупким, как стекло.

Полимерные материалы, используемые в строительстве, должны обладать хорошей морозостойкостью, то есть должны сохранять эластичность при низких температурах; именно поэтому температура стеклования T_c определяет морозостойкость эластичных полимерных материалов и имеет большое техническое значение; технические пределы морозостойкости обычно на несколько градусов выше T_c . Ниже, в табл.5.2.2

представлены температуры стеклования T_c некоторых полимеров, а на рис. 5.2.2 представлена термомеханическая кривая полимера.

Т а б л и ц а 5.2.2

Температура стеклования T_c полимеров

№ п/п	Полимер	Температура стеклования, T_c , °С
1	Натуральный каучук	-73
2	Цис-полибутадиеновый каучук	-90
3	Транс-полибутадиеновый каучук	-40-60
4	Стирол-бутадиеновый каучук	61
5	Поливинилацетат	28
6	Этилцеллюлоза	43
7	Найлон	47
8	Нитроцеллюлоза	52,6
9	Полиметилметакрилон	57-68
10	Полистирол	81
11	Поливиниловый спирт	85
12	Полиакриловая кислота	85-95

Таблица 5.2.2 показывает, что у полимеров с жесткими цепями значения T_c выше, чем у неполярных полимеров с гибкими цепями.

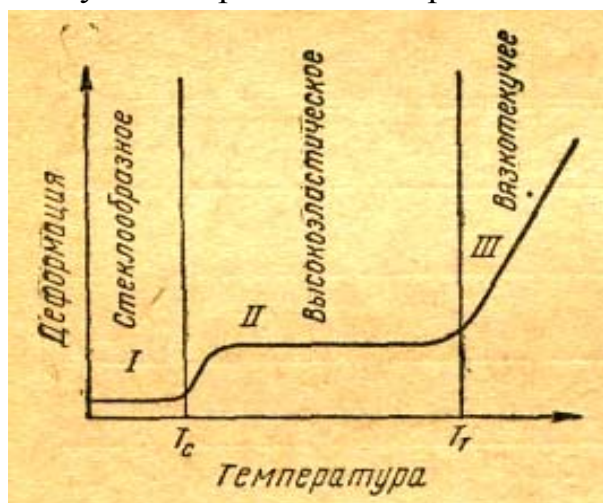


Рис. 5.2.2. Термомеханическая кривая полимера

5.3. Надмолекулярные структуры в полимерах

Физические свойства изделий из полимеров зависят не только от химического состава, строения, размеров и гибкости макромолекул, но и от их взаимного расположения, то есть от надмолекулярной структуры полимеров.

Структурные образования в кристаллических полимерах имеют большое многообразие различных типов; в пределах каждого типа кристаллов имеется их распределение по размерам. Полимеры, закристаллизованные охлаждением из расплава, имеют поликристаллическую структуру и состоят из множества маленьких кристалликов, каждый из которых образовался из своего зародыша. Однако в особых условиях удается выращивать монокристаллы. Монокристаллы можно получить при условии, если процесс кристаллизации протекает очень медленно из раствора при небольших степенях переохлаждения. Например, монокристалл полиэтилена можно получить, кристаллизуя его из 0,01%-го раствора при температуре 70-80°C.

В зависимости от соотношения сил внутри – и межмолекулярного взаимодействия, а также от того, в каких, условиях находится полимер – в растворе, расплаве, твердом состоянии, в полимере можно наблюдать как одиночные макромолекулы, так и целые агрегаты, включающие от десятков до сотен и тысяч молекул. Ранее существовало мнение, что в жидком состоянии полимеров и в твердом аморфном состоянии отсутствует порядок в расположении молекул. Однако в 50-е годы XX столетия Каргин, Китайгородский и Слонимский на основании рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований показали наличие у полимеров высокоорганизованных структур сферического и линейного строения.

Гибкие макромолекулы, стремясь принять энергетически более выгодную сферическую форму, сворачиваются в клубки. Более жесткие молекулы, обладающие сильным внутримолекулярным взаимодействием, могут образовывать глобулы, в то время как более гибкие молекулы с низким внутримолекулярным взаимодействием будут сохранять вытянутую конформацию. Глобулы, состоящие из одной молекулы, образуются только из разбавленных растворов. В концентрированных растворах единичные глобулы контактируют между собой и при определенных условиях сливаются, образуя би-, три- и полимолекулярные глобулы. На следующем этапе происходит либо агрегация молекул, либо при определенной гибкости макромолекулы и температуре происходит разворачивание глобул с последующим образованием линейных надмолекулярных структур. Кроме глобулярных надмолекулярных структур широко распространены линейные надмолекулярные структуры, которые образуются в растворах и расплавах в результате действия межмолекулярных сил при складывании одной макромолекулы или ее частей, или при сближении отдельных макромолекул. Период существования этих линейных агрегатов и их размеры определяются гибкостью макромолекул, соотношением энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения: от 10^{-4} с до нескольких часов. Глобулярные и линейные

агрегаты – это первичные структуры, которые могут образовывать более сложные надмолекулярные агрегаты. Надмолекулярные структуры из глобул полимеров, в которых глобула играет роль независимого структурного элемента, бывают очень редко, кроме монодисперсных глобул природных белков. Линейные структурные элементы даже при низких температурах объединяются с образованием более крупных агрегатов-фибрилл.

В концентрированных растворах и расплавах при низкой температуре и больших молекулярных массах (ММ) скорость укладки макромолекулы в кристалл превышает скорость диффузии ее сегментов и в кристалл входят лишь некоторые из них. В концентрированных растворах клубки макромолекул переплетены и в один монокристалл одновременно складываются несколько макромолекул, вследствие чего возникает сложная кристаллическая структура из монокристаллов и кристаллов, размером более 100 нм, которая образует вторичные образования – фибриллы. Фибриллы – образования ленточного типа, в которых отрезки макромолекул уложены перпендикулярно длинной оси (фибриллы образуются при росте пластинчатых кристаллов в одном направлении). Фибриллы больших размеров в аморфных полимерах могут образоваться при одновременном понижении температуры и ориентирующем механическом воздействии, например, при вытягивании в процессе формования волокон из расплавов или концентрированных растворов. Рассмотренные структуры образуются в основном в аморфных полимерах, и это значит, что полимеры в аморфном состоянии достаточно упорядоченные тела. Правильные кристаллические образования формируются из линейных структурных единиц. Регулярные гибкие макромолекулы могут складываться полностью, образуя упорядоченные агрегаты – ламели из расположенных параллельно друг другу цепей. Различают регулярное и нерегулярное складывание макромолекул в кристалле. Из ламелей могут образовываться либо фибриллярные, либо пластинчатые структурные элементы. Они являются основой для образования более сложных кристаллических структурных образований: первые сферолитов; вторые-пластинчатых кристаллов. Сферолиты бывают двух типов – радиальные и кольцевые. Сферолиты – это наиболее распространенные надмолекулярные образования. Размеры их колеблются от нескольких мкм до нескольких мм. Мелкие сферолиты с размером до нескольких микрон, могут агрегировать, образуя очень длинные лентообразные частицы.

Ленты могут объединяться, образуя пластины.

На рис. 5.3.1 представлены надмолекулярные структуры, образующиеся в полимерах.

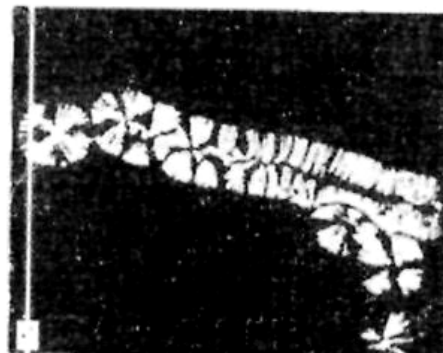
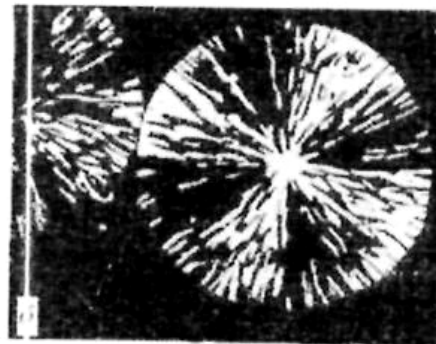
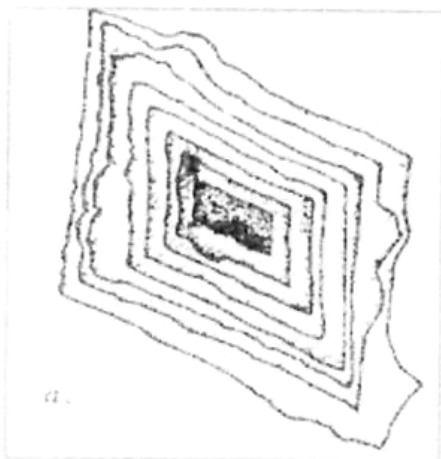
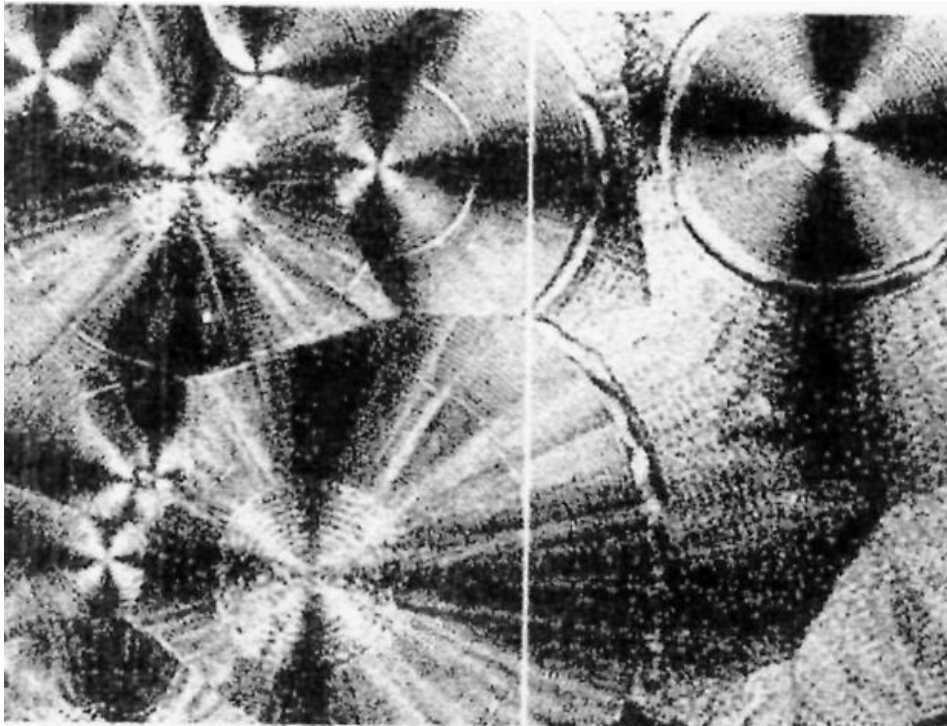


Рис.5.3.1. Надмолекулярные структуры (начало)



Рис.5.3.1. Надмолекулярные структуры (окончание)

Надмолекулярные структуры в аморфных полимерах менее выражены, чем в кристаллических.

Более общее представление о надмолекулярных структурах аморфных полимеров дает кластерная модель. Кластеры – это области, которые по степени упорядоченности и плотности упаковки занимают промежуточное положение между кристаллитами и основной неупорядоченной полимерой матрицей. По модели Иеха кластеры могут иметь складчатую конформацию или состоять из развернутых полимерных цепей. Кластеры являются флуктуационными образованиями с определенным временем жизни (при повышенной температуре оно уменьшается, при пониженной – увеличивается). При регулярном строении макромолекул возможно дальнейшее упорядочение структуры, приводящее к кристаллизации полимера.

Все многообразие надмолекулярных структур полимеров можно разделить на две группы:

1. Дискретные стабильные структуры – различные кристаллические структуры, характеризующиеся наличием дальнего порядка или границ раздела фаз. Дискретные структуры – это термодинамически и кинетически стабильные и устойчивые ниже температуры фазового перехода образования. Время их жизни при отсутствии внешних силовых воздействий бесконечно.

2. Флуктуационные структуры-термодинамически нестабильные, структуры с конечным временем жизни.

Процессы образования надмолекулярных структур, конформационные превращения требуют определенного времени. Для полимеров это очень

важно, так как все процессы в полимерах мгновенно не протекают, а в течение определенного времени. Такие процессы, как набухание – растворение, кристаллизация, деформация требуют определенного времени для своего протекания.

Процесс структурной перестройки полимера из одного равновесного состояния в другое под действием внешних воздействий называется релаксацией; каждому процессу полимера соответствует свое время релаксации.

Для всех полимеров существует спектр времен релаксации – от долей секунды до нескольких лет. Показательным примером является полиэтилен. Полиэтилен имеет молекулярную массу 100000. При охлаждении на 25°C ниже точки плавления кристаллизуется со скоростью 1 мкм/с, а размер макромолекулы составляет 14 нм или 0,014 мкм ($\sim 10^{-2}$ мкм). Следовательно, область, занимаемая макромолекулой вовлекается в кристаллизацию за время, равное 10^{-2} с. Время релаксации такой, макромолекулы составляет для таких условий ~ 1 с, то есть макромолекула входит в растущий кристалл там же где она находится, не испытывая крупномасштабных перестроек, для которых необходимо время релаксации. В концентрированных растворах, в вязких растворителях, в расплавах, при высоких молекулярных массах молекулярная релаксация протекает медленно, поэтому преобладает нерегулярное складывание макромолекул и рост кристаллов управляется локальной подвижностью элементов макромолекул вблизи растущей поверхности кристаллов. Время релаксации для любых полимерных систем τ выражают через энергию активации процесса релаксации ΔU :

$$\tau = \tau_0 \times \exp(\Delta U/kT), \quad (130)$$

где τ_0 – период колебаний атомов в молекуле, равный 10^{-13} с.

Исследования Лазуркина и Александрова показали, что τ зависит от приложенного к образцу полимера внешнего напряжения σ :

$$\tau = \tau_0 \times \exp\left(\frac{\Delta U - a\sigma}{RT}\right), \quad (131)$$

где a – постоянная.

Время релаксации не является однозначной и простой величиной для данного полимера. Общее время релаксации макромолекулы составит из целого набора более коротких времен релаксации отдельных ее элементов. Если учесть, что в образце полимера содержатся макромолекулы разных размеров, то число времен релаксации образца или изделия из полимера еще больше увеличится. Между макромолекулами существуют взаимодействия, которые приводят к образованию ассоциатов или надмолекулярных структур. Время релаксации надмолекулярных структур отличается от времени релаксации изолированных макромолекул. Таким образом, реальный полимер обладает большим спектром времен релаксации и

поэтому характеристику релаксационных свойств полимеров необходимо проводить с учетом этого спектра.

Существует эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства – принцип температурно-временной суперпозиции. Этот принцип устанавливает эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства полимеров. При повышении температуры увеличивается подвижность макромолекул и уменьшается время их релаксации. Поэтому длительный релаксационный процесс можно провести за более короткое время, если повысить температуру. Влияние фактора времени и температуры на свойства вязкоупругих материалов, находящихся под действием напряжений, эквивалентно. Используя принцип температурно-временной суперпозиции, можно осуществлять экстраполяцию от малых к большим временам релаксации, что сокращает время эксперимента.

Экстраполяция сводится к тому, что экспериментальные кривые релаксации, полученные при различных температурах, сдвигают горизонтально переносом их вдоль оси логарифма времени на некоторую величину $\lg a_\tau$ до получения единой обобщенной кривой. Температурные зависимости всех механических и электрических свойств аморфных полимеров выше T_c , могут быть описаны одной функцией a_m , которая представляет собой отношение значения времени релаксации при температуре T к значению времени релаксации при температуре T_0 , принятой за стандартную. Для каждого полимера, можно выбрать свою T_0 и выразить a_τ как функцию разности $(T-T_0)$, причем для многих аморфных полимеров эта зависимость подобна и может быть выражена уравнением Вильямса – Лэндела – Ферри:

$$\lg a_\tau = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad (132)$$

где a_τ – фактор сдвига или параметр приведения; $C_1=17,44$; $C_2=51,6$ – эмпирические константы, в большинстве случаев, если $T_0=T$.

Использование принципа температурно-временной суперпозиции позволяет прогнозировать изменение деформационных свойств полимеров на длительные сроки (годы) по данным непродолжительного эксперимента.

5.4. Эластомеры

Эластомеры – это полимеры, имеющие линейные гибкие макромолекулы. К ним относятся натуральный каучук и каучукоподобные синтетические полимеры – полиизобутилен, бутадиеновые каучуки и др. Все они обладают высокой эластичностью и поэтому называются эластомерами. Производство крупнотоннажных каучуков общего назначения – изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного представляет собой много-

стадийный и энергоемкий процесс. Получение мономеров для этих каучуков также сложный процесс. Поэтому в настоящее время базируются на таких мономерах, как этилен, пропилен, циклопентен.

Сополимер этилена с пропиленом получают сополимеризацией в присутствии комплексных катализаторов, при этом образуется каучук, называемый СКЭП, который не поддается вулканизации серой, но вулканизируется органическими перекисями. Такой же способностью обладает тройной сополимер этилена, пропилена и диена – СКЭПТ. СКЭП и СКЭПТ содержат 45-50% пропиленовых звеньев и являются стерео-блоксополимерами – их молекулы построены из чередующихся коротких отрезков по 8-10 мономерных звеньев этилена и пропилена. В структуре СКЭП полностью отсутствуют двойные связи, а СКЭПТ обладает незначительной ненасыщенностью, поэтому эти каучуки обладают высокой химической стойкостью, озоностойкостью и сопротивлением термоокислительному старению. Стереорегулярные ненасыщенные полимеры получают также путем полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла. В зависимости от размеров и структуры цикла могут быть получены различные полимеры.

Катализаторами полимеризации служат соединения переходных металлов. Полимеризацией циклопентена получают трансполитентенилен или трансполипентенамер (ТПП). Этот эластомер способен к высокой степени наполнения сажей и маслом. ТПП легко вулканизуется серой, образуя резины, близкие по свойствам к резинам из натурального каучука.

Тансполитентенилен хорошо совмещается и совулканизируется с большинством каучуков общего назначения.

Большой интерес представляют альтернантные сополимеры бутадиена с пропиленом. Бутадиеновые звенья в этом сополимере находятся в трансформе.

Современная техника представляет большой спрос на изделия из эластомеров, сохраняющих работоспособность при высокой температуре (300-400°C). Эти изделия должны обеспечивать эксплуатационную надежность приборов и аппаратов, работающих в условиях высоких и сверхвысоких температур. Изделия и покрытия из эластомеров должны быть термостабильными, то есть способными к сохранению одного или нескольких эксплуатационных свойств при высокой температуре. Для эластомеров таким свойством является при сохранении формы. Термостабильные эластомеры должны обладать малой пользуется под действием внешних сил, и обеспечивать низкую деформацию при высокой температуре. Термостабильность эластомеров может обеспечиваться не исходными материалами, а тем материалом, который образуется при действии высокой температуры и окружающей среды. Многие жесткие шитые полимеры, такие например, как феноло-формальдегидные смолы, при нагревании коксуются, приобретая графитоподобную структуру. Получается материал, обладающий

высокой термостойкостью и способный сохранять ряд необходимых эксплуатационных свойств. Другой полимер, 1,2-полибутадиен под действием высокой температуры циклизуется в лестничный полимер.

Этот полимер состоит из двух параллельных цепей, соединенных поперечными связями, то есть по структуре напоминает лестницу и называется, поэтому лестничным.

Лестничные полимеры имеют два общих атома для каждой цепи. При разрыве одной из цепей целостность структуры не нарушается, она сохраняется, что и обуславливает высокую термостойкость лестничных полимеров.

Термостабильность полимеров зависит от многих факторов, начиная со структуры мономерного звена и кончая кристалличностью. Существует три основных структурных фактора, определяющих способность отдельных классов полимеров к сохранению формы при высокой температуре – кристаллизацию, жесткость цепи и сшивание. Для термопластов (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиамиды) основным структурным фактором, определяющим термостабильность, является кристаллизация. Выше температуры плавления эти полимеры переходят в текучее состояние и не способны к сохранению формы. Для полиароматических систем и поликарбонатов определяющим структурным фактором является жесткость цепи, то есть сильные внутрицепные взаимодействия, затрудняющие перемещение цепей. Полиэтилентерефталат занимает промежуточное положение между этими двумя классами полимеров. Для полиэтилен-терефталата имеет значение, как кристаллизация, так и жесткость цепи.

Термостабильность реактопластов обуславливается сшиванием, то есть образованием поперечных связей, устраняющих течение полимера при высокой температуре. Для эластомеров важны и кристаллизация и сшивание.

При длительной эксплуатации в условиях высокой температуры в эластомерах протекают сложные химические явления, и их термостабильность зависит от реакционной способности по отношению к окружающей среде.

Если эластомер эксплуатируется на воздухе, то его надежность при высокой температуре определяется термоокислительной деструкцией. Этот процесс протекает по цепному радикальному механизму, следовательно, термостойкими являются такие эластомеры, которые мало склонны к цепным радикальным реакциям деструкции. Устойчивыми к термоокислению являются полимеры, содержащие конденсированные ароматические или гетероциклические структуры и не содержащие алифатических группировок. Образующиеся при высокотемпературном окислении ароматических и гетероциклических группировок радикалы малоактивны в отличие от радикалов, в связи, с чем радикальный цепной процесс термоокислительной деструкции в полиароматических или в полигетероциклических системах не развивается. Но такие полимеры из-за наличия цепи сопряжения характеризуются высоким барьером вращения вокруг связей и большим меж-

молекулярным взаимодействием. Поэтому они имеют высокую температуру стеклования и кристаллизации и не проявляют особой эластичности.

Чтобы эластомеры были устойчивы к термоокислению, они должны содержать как можно меньше алифатических групп, иметь гибкую молекулярную цепь, допускающую свободное вращение вокруг связей, и небольшое межмолекулярное взаимодействие.

Синтез эластомеров, отвечающих этим условиям, осуществляется двумя путями. Первый путь заключается в построении полимерной цепи из неорганических атомов кремния и кислорода. Такая цепь не склонна к распаду по радикальному механизму. Энергия связи Si–O достигает 451,44 кДж/моль, то есть значительно превышает энергию связи C–C (346,94 кДж/моль). Связь Si–O сильно полярна и на 50% носит ионный характер. Дипольный момент этой связи увеличивает стабильность органических групп, связанных с кремнием. Кроме того, связь Si–O допускает возможность свободного вращения вокруг нее благодаря большому валентному углу Si–O–Si, равному 134°. Поэтому цепь полисилоксанов отличается большой гибкостью. Наличие органических заместителей, обрамляющих неорганическую цепь, уменьшает межмолекулярное взаимодействие. Энергия когезии полиметилсилоксана равна 225,72 Дж/см³, что значительно ниже, чем у других эластомеров (энергия когезии натурального каучука равна 267,52 Дж/см³). Примером термостойкого полисилоксанового каучука является полидиметилсилоксан – каучук СКТ.

При замещении метильных групп высшими алкилами его термостойкость уменьшается, а фенильными радикалами – увеличивается. Фенильные группы являются ловушками для свободных радикалов, предотвращая радикальный цепной процесс окисления.

Силиконовые каучуки вулканизируются перекисями. Для улучшения их способности к вулканизации в молекулу вводят небольшое (0,1-1,0%) количество боковых винильных групп (каучук СКТВ). Это позволяет снизить дозировку вулканизирующего агента и применять перекиси, не образующие побочных продуктов, оказывающих нежелательное воздействие на эластомер-каучук.

Силоксановые каучуки вулканизуют и радиационным методом. При этом получают резины, обладающие повышенной термостойкостью. Для получения силоксановых каучуков используются и олигомерные линейные полисилоксаны с концевыми гидроксильными группами, в результате получают жидкие силоксановые каучуки. На основе жидких силоксановых каучуков производят эластичные компаунды, заливочные и герметизирующие составы. В этом случае сетка образуется за счет реакции концевых гидроксильных групп со сшивающими агентами.

Вследствие низкой энергии когезии силоксановые каучуки отличаются пониженной прочностью. Прочность не наполненных вулканизатов поли-

силоксанов ($2-5 \text{ кгс/см}^2$) в 70 раз ниже, чем не наполненных вулканизатов натурального каучука. Низкая прочность полисилоксанов связана со слабым межмолекулярным взаимодействием.

Причинами этого являются спиральная структура полисилоксановых цепей, внутренняя компенсация кремнекислородных диполей, экранирование силоксановой спирали органическими заместителями и рыхлая упаковка цепей из-за большой гибкости связей Si–O и Si–C. Прочность силоксановых каучуков значительно увеличивается при введении в них наполнителей. Особенно эффективными наполнителями являются аэросил-танкодисперсная кремнекислота и углеродные сажи, которые повышают прочность силоксановых резин до $70-100 \text{ кгс/см}^2$.

Резины на основе метилвинилсилоксановых каучуков СКТВ СКТВ-1 сохраняют эластические свойства на воздухе в интервале от -55°C до $+250^\circ\text{C}$ и кратковременно при $300-350^\circ\text{C}$.

Термостойкими являются эластомеры, в полимерной цепи которых атомы водорода замещены на атомы фтора. Ведь именно с отрыва атомов водорода в алифатической цепи начинается цепной процесс термоокисления. Исключение атомов водорода из структуры сильно повышает стойкость к термоокислению. Во фторсодержащих эластомерах связи C–C и C–F имеют ряд характерных особенностей, которые делают полимеры этого класса термостабильными и химически стойкими. Атомный радиус фтора наименьший среди галогенов и составляет $0,135 \text{ нм}$. Поэтому полная замена всех атомов водорода фтором в парафиновой цепи не приводит (в отличие от хлора и брома) к растягиванию и ослаблению углерод–углеродных связей.

Наоборот атомы фтора служат щитом, экраном для углерод–углеродных связей, прикрывая их и делая недоступными для атаки химических реагентов. Связь C–F полярна, но мало поляризуема и обладает очень высокой энергией ($463,98 \text{ кДж/моль}$). Связь C–F не рвется по гомолитическому механизму и не расщепляется кислородом при высокой температуре. Единственным возможным источником радикалов при деструкции перфторуглеводородов оказывается термический разрыв связи C–C. Таким образом, фторуглеводороды имеют крепкую основную цепь, защищенную броней из атомов фтора.

Одним из наиболее термостойких полимеров считается политетрафторэтилен или фторопласт – 4; он может быть использован в контакте с кислородом при температуре 300°C и выше. Этот полимер является жестким вследствие высокого потенциального барьера вращения вокруг связей C–C и высококристаллическим благодаря регулярному строению полимерной цепи. Для придания фторполимерам эластических свойств в полимерную цепь вводят шарнирные группы, облегчающие свободное вращение вокруг связей, и нарушить регулярность цепи для затруднения кристаллизации. Это достигается сополимеризацией фторированных полимеров с не полностью

фторированными мономерами. Сополимер тетрафторхлорэтилена с винилденфтоидом представляет собой каучук СКФ-32, а сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом – под названием каучук СКФ-26.

Фторкаучуки не способны к вулканизации серой и вулканизируются перекисями и диаминами. Для предотвращения преждевременной вулканизации смесей применяют различные производные диаминов, соли, карбаматы и др. вещества

Вулканизация фторкаучуков полиаминами проводится в две стадии. На первой стадии смесь формируется и нагревается при температуре до 150°C. При этом образуются поперечные и минные связи. На второй стадии вулканизат нагревают при температуре 200°C, что увеличивает его прочность, термостойкость и улучшает другие показатели. Происходит уменьшение густоты сетки, а также изменение морфологии вулканизата, связанное с переходом глобулярной формы, характерной для исходного фторкаучука, в фибриллярную.

Фторкаучуки – аморфные вещества, поэтому их, не наполненные вулканизаты обладают невысокой прочностью. Сажа и тонкодисперсная кремнекислота увеличивают прочность резин до 250 кгс/см².

Эластомеры классифицируют по нескольким признакам: а) по мономерам, использованных для их получения, (изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.); б) по характерной группировке (атома) в основной цепи или боковых группах (полисульфидные, уретановые, кремнийорганические, фторкаучуки); в) по содержанию наполнителей: не наполненные и наполненные; г) по молекулярной массе (консистенции): твердые, жидкие и порошкообразные; д) по областям применения: эластомеры (каучуки) общего и специального назначения. К первым относят эластомеры с комплексом достаточно высоких технических свойств – прочностью, эластичностью, износостойкостью, усталостной выносливостью, – пригодные для массового изготовления широкого круга изделий; ко вторым – каучуки специального назначения, обладающие специфическими свойствами, работающими в экстремальных условиях эксплуатации; е) по степени насыщенности химических связей в полимерной цепочке: насыщенные и ненасыщенные. Ненасыщенные эластомеры присоединяют водород Н₂, галогены, тиолы, карбоновые и тиокислоты, нитрозосоединения, глиоксоль, хлораль; хорошо эпоксируются надкислотами, циклизируются под действием кислот, сшиваются серой, пероксидами, малеиновым ангидридом динитрозосоединениями. Химические свойства ненасыщенных эластомеров определяются содержанием и положением двойных связей, а также природой и положением заместителей (боковых групп). Насыщенные эластомеры определяются прочностью связей в основной цепи и типом боковых групп. В табл.5.4.1 представлены важнейшие промышленные синтетические каучуки.

Таблица 5.4.1

Важнейшие промышленные синтетические каучуки

Наименование, отечественная марка	Химический состав	Структурная формула	Общая характеристика	Область применения
1	2	3	4	5
Изопреновые каучуки СКИ	Стереорегулярный полиизопрен с высоким содержанием звеньев 1,4-цис	$[-\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 -]$	Высокие прочность, эластичность, усталостная выносливость, хорошая износостойкость	Шины. Резино-технические изделия (РТИ), кабельные резины. Изделия бытового, пищевого и медицинского назначения, эбониты
Бутадиеновые каучуки СКД, СКДЛ, СКДЛПР	Стереорегулярные полибутадиены с высоким или средним содержанием звеньев 1,4-цис	$[\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 -]$	Высокие износостойкость, эластичность, морозостойкость, усталостные свойства	Шины, транспортные ленты и др. РТИ, кабельные резины, обувь, ударопрочный полистирол
Бутадиен-стирольные каучуки СКС, СКМС	Сополимеры бутадиена со стиролом или α -метилстиролом	$[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 -]_n - [-\text{CH}_2 - \text{CH} -]_m$	Хорошие прочность, износостойкость, сопротивление старению	Шины, РТИ, кабельные резины, широкий ассортимент различных изделий

Продолжение табл. 5.4.1

1	2	3	4	5
Каучуки специального назначения				
Бутилкаучук БК	Сополимеры изобутилена с 0,6-3,0% мол. изопрена	$\left[-C(CH_3)_2 - CH_2 - \right]_2 -$ $\left[-CH_2 - C=CH - CH_2 - \right]_n$	Высокие газонепроницаемость, тепло-, озон-, атмосферно-, паро-, водостойкость, к действию кислот и щелочей, диэлектрические свойства	Автокамеры, теплостойкие и др. РТИ, электроизоляция, антикоррозионные покрытия, прорезиненные ткани
Этиленопропиленовые каучуки СКЭП, СКЭПТ	Сополимеры этилена с пропиленом (СКЭП) и третьим (диеновым) мономером (СКЭПТ)	$\left[CH_2CH_2 - \right]_n - \left[CH_2CH - \right]_m$	Высокие тепло-, озон-, атмосферостойкость, стойкость к окислению, действию кислот и щелочей, воды, высокие диэлектрические свойства	Автокамеры, теплостойкие РТИ, зубчатые изделия резиненные ткани, изоляция проводов и кабелей
Хлоропреновые каучуки, наирит	Полихлорпрен	$\left[-CH_2C=CH - CH_2 - \right]_n$	Высокие масло-, бензо-, озоностойкость, стойкость к действию агрессивных сред, негорючесть	Маслобензостойкие РТИ, защитные оболочки проводов и кабелей, обкладка химической аппаратуры, емкостей для нефтепродуктов, клеи
Бутадиеннитрильные каучуки СКН	Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	$\left[-CH_2CH=CHCH_2 - \right]_n$ $\left[-CH_2CH - \right]_m$	Высокие масло-, бензо-, теплостойкость	Маслобензостойкие РТИ, изоляционные и электропроводящие резины, каблуки и подшвы; тепло- и маслостойкие эбониты

Продолжение табл. 5.4.1

1	2	3	4	5
Полисульфидные каучуки тиоколы	Продукты, конденсации $\beta\beta'$ -дихлордиэтилового или др. эфиров с полисульфидом натрия	$[-CH_2CH_2 - OCH_2CH_2SS -]_m$	Высокие масло-, бензостойкость, стойкость к действию разбавленных кислот и щелочей, озона, УФ-света, диэлектрические свойства, малая газо- и водопроницаемость	РТИ, герметизирующие составы
Кремнийорганические каучуки СКТ	Полиоргано-силоксаны	$[-SiOSiO -]_n$	Высокие тепло-, моростойкость, диэлектрические свойства, озono-, кислородо-, свето-, погодостойкость, стойкость к действию кипящей воды, растворов солей, разбавленных кислот и щелочей, гидрофобность	Термо-, морозо-, атмосферостойкие РТИ, электроизоляция проводов, кабелей, обмоток генераторов и моторов, герметики, изделия пищевого и медицинского назначения
Фторкаучуки СКФ	Сополимеры частично или полностью фторированных олефинов	$[-CF_2CF -]_m [-CF_2 - CH_2]_m$	Высокие теплостойкость и химическая инертность, стойкость к УФ-облучению, действию сильных окислителей (O_3 конц. HNO_3), минеральных масел, микроорганизмов, негорючесть	РТИ, изоляция проводов и кабелей, электроизоляция проводов, кабелей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред, антикоррозионная защита химической аппаратуры, герметики

Продолжение табл. 5.4.1

1	2	3	4	5
Акрилатные каучуки	Сополимеры сложных эфиров акриловой кислоты друг с другом или с акрилонитрилом	$[-\text{CH}_2\text{CH}-]_n [-\text{CH}_2\text{CH}-]_m$	Высокие стойкость к действию тепла, O_2 , O_3 , горячим серосодержащим маселом и смазкам, к порезам, газонепроницаемость, адгезионные свойства	Тепло-, маслостойкие автодетали и др. РТИ, изоляция проводов и кабелей, ударопрочные пластики, адгезивы, покрытия, клеи
Уретановые каучуки	Полиуретаны, получаемые взаимодействием полиэфиров с концевыми ОН-группами	$[-\text{CNHR}'\text{NHCORO}-]_n$	Высокие прочность, износостойкость, масло- и бензостойкость, устойчивость к действию света, O_3 , радиации, вибростойкость	РТИ (цветные и прозрачные), износостойкие покрытия, массивные шины, клеи, герметики, подошва для обуви
Хлорсульфированный полиэтилен ХСПЭ	Полиэтилен, содержащий хлорсульфоновые группы	$[-(\text{CH}_2)_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_2-]_n$ $-\text{CH}_2-\text{CH}$	Высокая прочность, износостойкость, теплостойкость, устойчивость к действию O_3 , сильных окислителей, агрессивных сред, кипящей H_2O , минеральных масел; хорошие диэлектрические свойства, хорошая совместимость с другими каучуками	РТИ, изоляция кабелей и проводов, покрытия полов, лаки и краски, прорезиненные ткани, обкладка валов и химической аппаратуры

Продолжение табл. 5.4.1

1	2	3	4	5
Пропиленоксадный каучук СКПО	Сополимер пропиленоксида с 28 мол. % аллилглицидилового эфира	$\left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2 - \text{O}) \right]_n - \left[-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} \right]_m$	Высокие стойкость к O ₃ , воде, щелочам, прочность, эластичность, температура-ро-, тепло-, морозостойкость, износостойкость, ударопрочность, маслоустойчивость	Озоностойкие покрытия, прокладка, шланги, автодетали и др.
Эпихлоргидриновый каучук	Гомо- и сополимеры эпихлоргидрина с этиленоксидом	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}) - \text{O} - \right] - \left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \right]_m$	Высокие масло-, бензо-, озono-, свето- и термостойкость, газонепроницаемость, прочность связи с металлами, негорючесть (гомополимер), ударопрочность, высокая морозостойкость	РТИ, авто- и авиатоплива, уплотнители, прокладки, герметики
Полиизобутилен	Гомополимер изобутилена	$\left[-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \right]_n$	Высокая стойкость к действию агрессивных сред, водо-, газонепроницаемость, хорошие диэлектрические свойства, термо- и озоностойкость, совместимость и др.	

Окончание табл. 5.4.1

1	2	3	4	5
<p>Эпихлоргидриновый каучук СКЭХГ</p>	<p>Гомо- и сополимеры эпихлоргидрина с этиленоксидом</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}) - \text{O} - \right]_n$ $- \left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \right]_m$	<p>Высокие масло-, бензо-, озono-, свето- и термостойкость, газонепроницаемость, прочность связи с металлами, негорючесть (гомополимер), удолетворительная морозостойкость</p>	<p>РТИ, авто- и авиа-детали, уплотнители, прокладки, герметики</p>
<p>Полиизобутилен</p>	<p>Гомополимер изобутилена</p>	$\left[-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \right]_n$	<p>Высокая стойкость к действию агрессивных сред, водо-, газонепроницаемость, хорошие диэлектрические свойства, термостойкость, совместимость с др.</p>	<p>Антикоррозионные покрытия, электроизоляционная, прорезиненные ткани, клеи, герметизирующие составы</p>

5.5. Физико-химические свойства высокополимеров

Гибкость цепей полимеров зависит от химического строения, температурных условий и состава среды, однако возможность проявления гибкости цепей в значительной мере обусловлено также условиями деформации.

Изменение конфигурации цепей происходит не мгновенно, а требует известного времени; при слишком быстрой деформации изменения конфигурации не успевают следовать за полем, и цепь в этих условиях перестает быть гибкой; то же самое относится к процессам перемещения цепей (течению). При быстром повторном действии деформирующих усилий на величину деформации накладываются остаточные влияния предыдущих деформаций, и результирующее напряжение в образце оказывается зависящим от его предыстории. Эти вопросы имеют важное значение для характеристики физико-механических свойств полимеров (растяжения, сжатия, изгиба), на которых основано их техническое применение.

Остановимся на исходных понятиях. В идеально упругих твердых телах относительная деформация ε при сдвиге пропорциональна приложенному напряжению σ закон (Гука):

$$\sigma = G \cdot \varepsilon,$$

где G – модуль сдвига.

В отличие от этого в простых жидкостях с обычной истинной вязкостью, например, в воде или глицерине, напряжение σ пропорционально не ε , а скорости деформации (течению) $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$ (закон Ньютона):

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{d\tau}, \quad (133)$$

где η – коэффициент вязкости.

Течение жидкостей, удовлетворяющих, уравнению изображено на рис. 5.5.1 (кривая 1). Многие растворы полимеров отличаются тем, что у них скорость течения $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$ возрастает быстрее, чем приложенное напряжение, т.е. при возрастании напряжения сдвига коэффициент вязкости η (кривая 2). Такие жидкости называются ньютоновскими.

В обоих видах жидкостей течение начинается при сколь угодно малых значениях σ , вследствие чего кривые проходят через начало координат; жидкости не имеют начального напряжения сдвига. Однако имеются системы, в которых течение начинается лишь после приложения критического напряжения сдвига и предела текучести, $\sigma_{\text{мин}}$ – первый, или минимальный предел текучести; затем оно ускоряется до достижения макси-

мального предела текучести – напряжения сдвига τ_{max} , после чего становится прямолинейным. Величина σ_B характеризует предельного напряжения сдвига по Бингаму.

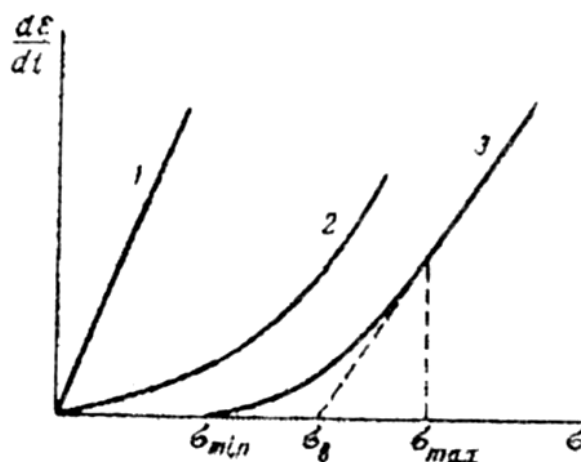


Рис.5.5.1. Зависимость скорости деформации от напряжения

Такие системы называются пластичными. К ним относятся: глины, пасты, кремы. Деформации пластических систем или вязких жидкостей необратимы. Напротив, упругие деформации твердых тел и эластические деформации каучукоподобных полимеров являются обратимыми. Упругие деформации не развиваются мгновенно. В твердых телах при наложении напряжения мгновенно развивается основная часть деформации в результате изменения расстояний между соседними молекулами и небольших изменений валентных связей и углов; затем развивается в течение некоторого времени меньшая часть деформации – также обратимой (упругое последствие); то же происходит при снятии напряжения. Мгновенная упругая деформация характеризуется модулем G_1 , который имеет высокие значения, порядка $50-200 \text{ кг/мм}^2$, деформация этого типа существенна для полимеров в стеклообразном состоянии. В эластической деформации доля упругой деформации невелика; эластическая деформация полимера, обусловленная изменением конфигурации цепей, также пропорциональна приложенному напряжению, но с модулем G_2 , величина которого имеет порядок $1 \cdot 10^{-2} \text{ кг/мм}^2$. Однако в полимере деформируются неизолированные цепи, а совокупность цепей, поэтому изменения конфигурации цепей связаны с перемещением отдельных звеньев в конденсированной фазе, что учитывается в теории введением коэффициента внутренней вязкости η_2 . Наконец, течение полимера характеризуется обычным коэффициентом вязкости η_3 , относящимся к перемещению значительных отрезков цепей. Для низкомолекулярных веществ η_2 и η_3 совпадают. Таким образом, высокоэластичному и вязкотекучему состоянию соответствуют три вида деформации: мгновенная упругая дефор-

мация, конфигурационная деформация и течение, которое в целом характеризуется двумя модулями упругости G_1 и G_2 и двумя коэффициентами вязкости η_2 и η_3 . Общее выражение зависимости деформации ε от времени t при постоянном напряжении сдвига G_1 по Алфрею:

$$\varepsilon = \sigma \frac{1}{\sigma_1} + \sigma \frac{1}{\sigma_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma \frac{1}{\eta_3} t, \quad (134)$$

где τ – постоянная величина.

В зависимости от условий, той или иной член в уравнении (134) преобладает. При очень больших G_1 и η_3 в твердых полимерах первый и третий член в уравнении малы и деформация ε определяется вторым членом, из которого видно, что деформация при постоянном σ растет от 0 (при $t = 0$) до предельного значения $\varepsilon_{\max} = \frac{\sigma}{\sigma_2}$ (при $t = \infty$). Напротив, при

снятии напряжения падение деформации происходит по уравнению $\varepsilon_t = \varepsilon_{\max} \cdot e^{(-t/\tau)}$.

Можно показать, что при постоянной деформации падение возникшего в образце напряжения происходит по уравнению $\sigma_t = \sigma_{\max} \cdot e^{(-t/\tau)}$.

Из уравнений видно, что $\varepsilon_t = \frac{\varepsilon_{\max}}{e}$ или $\sigma_t = \frac{\sigma_{\max}}{e}$, то есть деформация при постоянном напряжении или напряжение при постоянной деформации спадает до $1/e$ своего начального значения. Величина τ называется временем или периодом релаксации. Суммарная деформация полимера по уравнению (134) во всех случаях имеет релаксационный характер. Поэтому учет деформации или напряжения от времени воздействия совершенно необходим при работе с полимерами. Релаксационной природе деформации свойственна не только полимерам, но и всем реальным телам в зависимости от соотношения t/τ ; в аморфных твердых телах τ велико (от секунд до многих часов) и соответственно необходимо длительное действие силы для заметного развития деформации; в жидкостях τ мало (порядка 10^{-9} - 10^{-6} с) и длительность воздействия должна быть небольшой. Полная теория деформации полимеров с учетом наборов периодов релаксации развита Слонимским и Каргиным и имеет очень сложный характер.

5.6. Механохимия полимеров

Полимеры, используемые в строительном производстве, подвергаются различным механическим воздействиям: продавливанию через капилляры, быстрому перемешиванию и быстрому помолу, истиранию, давлению. В таких условиях, когда молекулы не успевают или не могут перемещаться

друг относительно друга и в них могут возникать разрывы цепей по валентным связям с образованием свободных полимерных радикалов (до 10^{18} - 10^{19} на 1 г полимера). Впервые на разрыв макромолекул при механической обработке указал Штаудингер. В результате многочисленных исследований было установлено, что обрыв молекулярных цепочек, то есть механокрекинг, не столь редкое явление, не требует особо жестких режимов механического воздействия и имеет место даже при небольших деформациях эластичных полимеров и во всех случаях многократных деформаций изделий из полимеров в процесс их эксплуатации. Далее было обращено внимание на возможность использования высокоактивных свободных макрорадикалов, образующихся при механокрекинге, для возбуждения различных химических процессов: полимеризации, сополимеризации, структурирования и до. При низких температурах путем интенсивного механического воздействия на полимерные композиции. Например, Каргин, Слонимский и Соголова считали, что если формирование изделий из полимеров проводится достаточно быстро, то именно воздействие радикалов приводит к закреплению образований формы изделий. Если подвергнуть механокрекингу смесь полимеров, то после рекомбинации радикалов, можно получить различные виды сополимеров, в том числе графт- и блок-сополимеры. При многократной деформации полимерных материалов в процессе их эксплуатации развитие вторичных цепных радикальных реакций приводит к появлению микродефектов, часто лежащих в основе так называемого утомления материалов. Таким образом, в полимерной науке сформировалась область исследования – механохимия.

Механохимия полимеров распространяется и на низкомолекулярные вещества: металлы, оксиды, соли, которые также оказались способными возбуждать в известных условиях химические процессы при механических воздействиях.

5.7. Связь механокрекинга с физическим состоянием и деформацией полимеров

Прочность различных типов ковалентных химических связей зависит от природы атомов, их образующих, и для одинарных связей колеблется по (Кобеко) в пределах $4 - 6 \cdot 10^{-9}$ Н/связь. Возникновение напряжений величины такого порядка возможно даже для изолированных макромолекул, находящихся в растворе. Штаудингер (21) показал, что факт Крекинга макромолекул в растворе под действием потоков растворителя с большим градиентом скоростей наблюдался экспериментально и, было вычислено, что градиенты порядка $2 \cdot 10^6$ с⁻¹ возникают под действием ультразвука. Первый фактор, определяющий возникновение критических напряжений, приводящих к крекингу молекулярных цепочек, в первую очередь связан с

особенностями фазовых и физических состояний полимеров, а также с особенностями их механических свойств.

На рис. 5.7.1 представлены две связанные межмолекулярными силами цепочки молекул в твердом полимере.

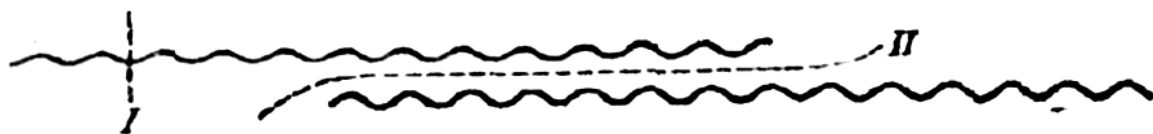


Рис.5.7.1 Схема взаимноориентированных цепочек макромолекул

Если две взаимосвязанные межмолекулярными силами цепочки в твердом полимере на участке, где они взаимноориентированы строго параллельно, изолировать, то внутренние напряжения, возникающие при деформации под действием внешних механических сил будут перераспределяться на химические ковалентные связи в цепочках и на межмолекулярные связи между цепочками. Направление разрушения такой системы под действием внутренних напряжений зависит от соотношения энергии химической ковалентной связи между атомами в цепочке и энергии межмолекулярного взаимодействия, просуммированного на данном участке контакта между цепочками. Если энергия межмолекулярных связей больше энергии ковалентных связей в цепочке, то энергетически выгодным является обрыв этой связи – разрыв в молекулярной цепочке – механокрегинг. Если энергия ковалентной связи в цепочке больше межмолекулярных сил, то имеет место течение, проскальзывание, то есть взаимоперемещение цепочек, не сопровождающееся механокрегингом.

Известно, что линейные аморфные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Однако найдены еще два переходных состояния: вынужденно-эластическое и вынужденно-пластическое. Первое из них является частью области стеклообразного состояния на границе с высокоэластическим; второе – частью области высокоэластического состояния на границе, с вязкотекучим. Это показано на рис. 5.7.2.

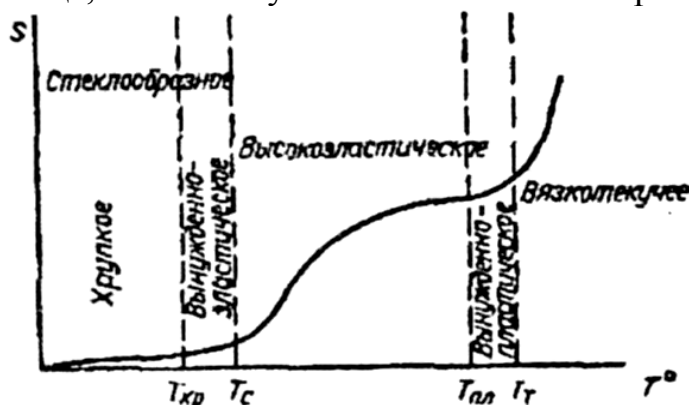


Рис.5.7.2. Различные физические состояния аморфных полимеров в зависимости от температуры

Каждое физическое состояние характеризуется особым механизмом деформации. Как показано в подразд. 5.5 в стеклообразном состоянии проявляют упругость. Деформация ε в этом случае связана в основном с изменением валентных углов, равновесных, межатомных и межмолекулярных расстояний; она обратима, невелика и не зависит от времени. В вынужденно эластическом состоянии, кроме механизма упругой деформации, имеет место раскручивание, изменение конформации цепочек, увеличение асимметрии под действием напряжения, являющегося следствием приложенных деформирующих сил. Вынужденно эластическая деформация велика и необратима при температуре ниже T_c . Она вызывает ориентацию цепочек в направлении деформирующих сил, повышает упорядоченность их взаиморасположения и приводит к анизотропии механических свойств. Если считать самостоятельным структурным элементом, участвующим в деформации, «пачку» полимерных цепочек, а не единичную цепь, то в ориентационной перестройке будут участвовать как пачки, так и цепочки, связывающие их. В высокоэластическом состоянии полимера деформация также связана с изменением конформации, раскручиванием цепочек, взаимоперемещением их отдельных участков с той разницей, что она велика, но обратима при температуре выше T_c . Эта деформация может быть на несколько порядков выше упругой, имеет релаксационный характер, то есть развивается во времени. В вынужденнопластическом состоянии характер деформации в основном тот же, что и в высокоэластическом с той разницей, что накладывается остаточная деформация за счет взаимоперемещения, проскальзывания полимерных цепочек под действием напряжения, что не имеет места в состоянии высокой эластичности. В вязкотекучем состоянии полимера характерной является деформация, связанная с взаимоперемещением цепочек в целом, она необратима, не имеет определенной границы и развивается во времени.

В каждом последующем физическом состоянии полимера, реализуемом по мере повышения температуры, наряду с новым характерным для данного состояния механизмом деформации в известной степени сохраняется и механизм предшествующего состояния. Так, в вязкотекучем состоянии наряду с характерным для него механизмом течения в определенной степени проявляется мгновенная и запаздывающая упругость. Для реальных полимеров изложенные идеализированные представления об особенностях механических свойств могут быть приняты только в первом приближении, но их можно считать достаточными для общей оценки возможностей механокрекинга. Исходя из представлений о механических свойствах полимеров, можно предположить, что возможность их механокрекинга при прочих равных условиях будет определяться характером физического состояния полимера. Например, механокрекинг полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, не должен иметь места вследствие возможности

взаимоперемещения цепей в целом. Если практически все же будет происходить механокрекинг, то такое отклонение можно объяснить либо полидисперсностью полимера и присутствием известного числа цепей, длина которых превышает величину, характерную для текучего состояния при данной температуре, либо достижением скорости деформации, когда при данной температуре начинает проявляться высокая эластичность или упругость, связанная с высокой скоростью определяемой соотношением $\frac{d\varepsilon}{dt} > \frac{\sigma}{\eta}$, напряжение будет быстро возрастать до критического, приводя-

щего к «хрупкому» разрушению полимера и механокрекингу. Кроме того, при течении возможен механокрекинг и вследствие неравномерного распределения скоростей деформации и возникновения градиентов скоростей в областях, где возникают условия, соответствующие $\frac{d\varepsilon}{dt} > \frac{\sigma}{\eta}$, при

которых этот обрыв будет иметь как бы флуктуационный характер. Механокрекинг начинается там, где кончается истинная текучесть. При понижении температуры ниже T_T и росте межмолекулярного воздействия эластичный полимер переходит в состояние высокой эластичности. В этом случае взаимоперемещения цепочек в целом невозможны и деформация приводит к возникновению критических напряжений, вызывающих механокрекинг.

При достижении молекулярной массы, соответствующей текучести при данной температуре механокрекинг прекращается; при понижении температуры в сторону T_c механокрекинг каждый раз будет заканчиваться по достижении текучести.

Увеличение скорости деформации в пределах высокоэластического состояния способствует механокрекингу в соответствии с зависимостью:

$$\sigma = f\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right). \quad (135)$$

Между механокрекингом и процессом измельчения полимеров существует взаимосвязь, особенно когда полимер находится в стеклообразном состоянии; в стеклообразном состоянии межмолекулярное взаимодействие становится настолько большим, что препятствует взаимоперемещению даже участков цепей и механокрекинг резко ускоряется и приобретает иной характер. Механические свойства застеклованных полимеров сходны со свойствами обычных низкомолекулярных аморфных хрупких стекол, то есть проявляют в основном упругость; в этом случае механокрекинг связан преимущественно с измельчением полимера: макрочастицы полимера будут разрушаться как хрупкие тела за счет развития микротрещин по направлениям, ослабленным различными дефектами. Механокрекинг будет

происходить в основном по плоскостям раскола частиц (37), по поверхностям, возникающим при измельчении; при этом объем измельчаемых частиц существенно не затрагивается и будет ограничен пределом степени дисперсности, достигаемой при измельчении в данных условиях. Скорость деформации, частота механического воздействия оказывают влияние на интенсивность механокрекинга только в связи со скоростью диспергирования. Влияние температуры в области T_c сказывается на интенсивность механокрекинга весьма незначительно в пределах температурного коэффициента модуля упругости.

Представление о том, что механокрекинг неизбежно связан с диспергированием и что при деформациях, не приводящих к разрушению частиц, механокрекинг не имеет места, правдоподобно только для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии при температуре ниже $T_{кр}$. В области вынужденной эластичности, ограниченной $T_c - T_{кр}$, возможен механокрекинг и в объеме частиц, так как деформации механокрекинга имеют меньше ограничений, а локальные плоскости разрыва, возникающие при диспергировании могут восстанавливаться автогезионными силами с сохранением видимой степени дисперсности. Кристаллиты твердых полимеров с точки зрения механических свойств, представляют собой узлы жесткости в структуре, будут способствовать направлению механокрекинга по линии объединяющих их молекул. Механические процессы – вальцевание, дробление, измельчение возбуждают механокрекинг; при этом если имеет место не ориентированная деформация, а статическое многократное приложение деформирующих сил, то в направлении интеркристаллических областей механокрекинг будет распространяться только в первый момент процесса. Даже в начальные моменты диспергирования происходит разрушение кристаллических областей (40) не только полимеров, но и низкомолекулярных веществ. После такого «холодного плавления» кристаллитов в первый момент механохимического процесса на дальнейшее течение механокрекинга могут быть полностью распространены рассмотренные выше представления для аморфных полимеров. Высококристаллические изотактические полимеры также сначала «аморфизуются», а затем подвергаются механокрекингу в соответствии с общими закономерностями. Если твердый полимер имеет пачечную структуру, то можно предположить, что механокрекинг первоначально будет направлен по цепочкам, объединяющим пачки, а затем по мере распада пачек при диспергировании – в соответствии с общими закономерностями.

5.7.1. Природа активных частиц, образующихся при механокрекинге

Как показано в работе (42) механокрекинг приводит к образованию активных частиц, имеющих природу:

- а) свободных радикалов R^\bullet ;
- б) ионов R^+ , R^- ;
- и) ионов-радикалов R_+^\bullet , R_-^\bullet .

Наиболее изучен случай «а». Образование активных свободных радикалов – обрывков исходных цепочек – доказано всеми доступными в настоящее время разнообразными и независимыми методами; в том числе: методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который не только установил факт образования свободных макрорадикалов, но и определил их концентрацию порядка $10^{17} \dots 10^{18}$ парамагнитных частиц на 1 г полимера. С помощью ЭПР был установлен сравнительно большой период жизни этих частиц при низких температурах, снижающийся до нескольких минут при повышении температуры до комнатной. Например, макрорадикалы полистирола и полиэтилена дезактивируются полностью через 5-7 минут. Возникновение макрорадикалов было подтверждено образованием сополимеров при механокрекинге двух и более совмещенных полимеров (45-50), а также полимеров в присутствии самых разнообразных мономеров. Однако общий конечный результат данного механохимического процесса зависит от направления последующих вторичных превращений свободных макрорадикалов, превращений разнообразных и многоступенчатых, сложных, но типичных для свободнорадикальных процессов в полимерных системах (57) при их синтезе и старении.

Макрорадикалы, образующиеся при механокрекинге, имеют много общего с макрорадикалами, образующимися при действии иных факторов: тепла, света, излучений, инициаторов, кислорода и т.д. Активность или энергия макрорадикалов определяется природой концевой группы в месте обрыва, природой атомной группировки, где локализован неспаренный электрон. Однако имеются и специфические черты, связанные с условиями механокрекинга и причинами, его вызывающими. Наиболее существенной чертой является то, что первичный макрорадикал не может быть меньше известной предельной величины отрезка цепочки M_∞ , которая определяется соотношением межмолекулярных сил и прочности химических связей, образующих молекулярную цепочку. В то же время при иных факторах возбуждения свободных радикалов они могут быть сколь угодно малыми, вплоть до одноатомных.

Другой важной чертой является место обрыва, то место, где происходит механокрекинг, что определяется спецификой концентрации напряжений на отдельных углах в структуре полимера. Точками наиболее вероятной концентрации напряжений при деформациях полимеров являются

места стыка ответвлений с основной цепочкой в разветвленных полимерах (58), поперечные связи в сетках, острые изломы главновалентной цепочки в месте включения гетероатомов или жесткие узлы у четвертичных углеродных атомов (38, 56).

Специфическим атомом механокрекинга являются и острия разрастающихся трещин при многократных деформациях и плоскости раскола частиц, жестких измельчаемых полимеров.

Характерными являются такие особенности, как возникновение макрорадикалов при механокрекинге в твердых полимерах при каких угодно низких температурах и в отсутствие иных факторов активации или иной причины инициирования.

К характерным чертам относится малая подвижность макродикалов вследствие их больших размеров и фиксации в высоковязких твердых полимерах; сравнительно небольшая их концентрация, ограниченная возможностями концентрированного приложения механических сил, «живучесть» вследствие малой подвижности. При механокрекинге возможно также образование полирадикалов, то есть частиц с несколькими, локализованными в разных точках неспаренными электронами, например фрагментов крекируемых пространственных сеток.

5.7.2. Реакции механохимических процессов, протекающих при механокрекинге полимеров

Механокрекинг – это совокупность цепных радикальных механохимических процессов. В целом он может быть представлен как совокупность элементарных реакций:

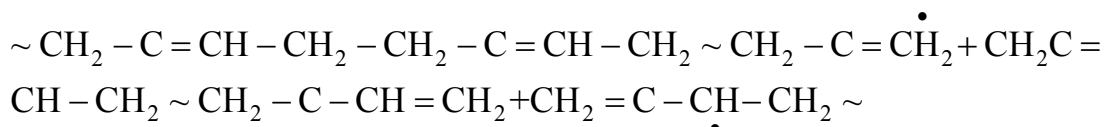
1. Инициирование, начало реакционной цепи, образование свободных макрорадикалов в результате механокрекинга, инициатор – механические силы.

2. Рост реакционной цепи, развитие цепного процесса в самых разных направлениях в зависимости от конкретных условий, в которых протекает механохимический процесс.

3. Обрыв реакционной цепи, образование конечного стабильного продукта механохимических превращений данного полимера.

Начало реакционной цепи есть собственно акт механокрекинга и не имеет принципиальных разновидностей, а может различаться только способами подведения механической энергии или локализацией места разрыва цепочки. Однако есть одно типичное превращение, иногда предшествующее собственно развитию цепного процесса. Не спаренный электрон, образовавшийся у крайнего атома в месте разрыва цепочки при механокрекинге, не обязательно локализуется у данного атома, поскольку это расположение не всегда является энергетически выгодным. Вследствие этого благодаря сопряжениям электрон делокализуется и мигрирует в узел

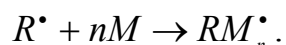
цепочки, где его положение более энергетически выгодно, вызывая изомеризацию макрорадикала. Как показано в работе (42) это наблюдается для полиэтилена. Полистирола и натурального каучука. Изомеризация для натурального каучука с образование более стабильного радикала протекает по схеме:



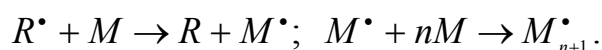
В дальнейшем вступают в реакцию именно такие изомеризованные радикалы.

Развитие цепного процесса может иметь самые разнообразные направления, которые зависят от природы полимера, подвергаемого механическим воздействиям, природы среды, окружающей полимер, присутствия веществ, способных реагировать с радикалами, конструктивных особенностей аппаратуры и др. Все перечисленные факторы оказывают влияние на направление развития цепного механохимического процесса не изолировано, а во взаимосвязи. При наличии устойчивых инертных цепочек полимера и инертной среды механическое воздействие цепного процесса не вызывает.

Если смесь двух полимеров, один из которых не является инертным, находятся в инертной среде, то при наличии реакционных центров передачи цепи в цепочке одного из полимеров образуются графтсополимеры на обрывках цепочек этого полимера или фрагменты сеток этого полимера, к которым привиты обрывки второго, инертного полимера (Бор). Если оба полимера обладают уязвимыми цепочками, то может образоваться смесь разветвленных и сшитых продуктов, линейные отрезки, структуры которых состоят из графт- и блок-сополимеров. В присутствии мономеров рост цепи протекает по схеме:



Если мономер по природе своей не вступает в реакцию сополимеризации и срачиваться с данным макрорадикалом не может, но может быть передатчиком цепи, то есть содержит легкоотщепляемые атомы, стабилизирующие макрорадикал, то последние будут инициировать полимеризацию присутствующего мономера передачей цепи:



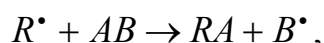
За счет рекомбинации R^{\bullet} с M^{\bullet} и M_n^{\bullet} возможны все превращения, изложенные выше.

Если полимер содержит цепочки, обладающие атомными группировками, узлами, уязвимыми в случае атаки макрорадикалами, то развиваются процессы передачи цепи с образованием разветвленных и

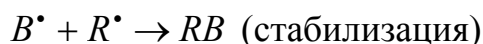
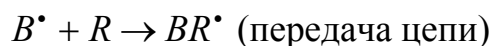
сшитых структур. В этом случае концентрации свободных макрорадикалов относительно невелики, так как образуются стабильные продукты.

При механокрекинге большую роль играет растворитель, который не является мономером и не инертен. Если растворитель обладает свойством передатчика цепи, то есть после взаимодействия с макрорадикалом и его стабилизации отщепляется свободный радикал, очень активный и может атаковать цепь полимера, то в присутствии такого растворителя развиваются процессы разветвления и сшивания. В этом случае молекулы растворителя вовлекаются в цепной процесс, образуя боковые и концевые группы продуктов механокрекинга.

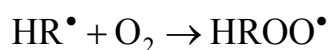
При отщеплении от молекулы растворителя после стабилизации макрорадикала осколка – свободного радикала очень малой активности, что он не способен продолжать цепь, атакуя цепочки полимера, а будет только рекомбинировать с другим свободным радикалом растворитель играет роль акцептора



где AB – молекула растворителя.



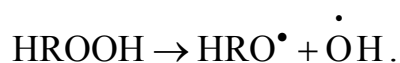
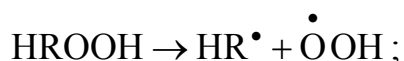
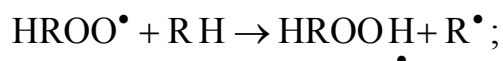
Макрорадикалы, образующиеся в результате механохимического процесса, взаимодействуют с кислородом воздуха, с образованием перекисного радикала:



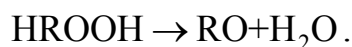
Перекисный радикал может стабилизироваться с образованием концевой окисленной группы и отщеплением радикала OH^{\bullet} :



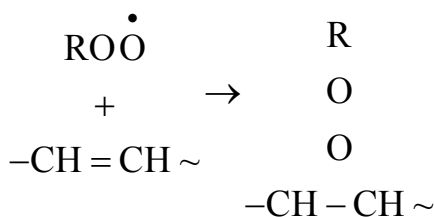
а при атаке узла соседней цепочки или примеси с образованием гидроперекиси:



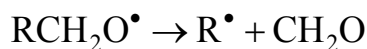
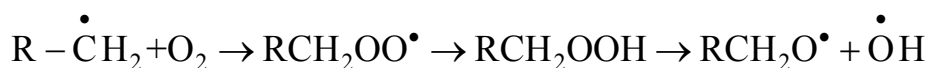
Очень активные радикалы $\dot{\text{O}}$ и $\dot{\text{O}}\text{OH}$ инициируют дальнейшее развитие окислительных цепных процессов. Гидроперекиси могут распадаться с отщеплением воды:



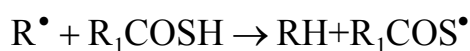
При этом образуется также или альдегидная или кетонная группа и это зависит от того, находится ли не спаренный электрон у первичного, вторичного или третичного атома углерода. Если радикал ROO^\bullet атакует кратные связи непредельных цепочек, то развиваются процессы разветвления и сшивания.



В присутствии кислорода макрорадикал как бы «сгорает» с образованием низкомолекулярных продуктов окисления, например:



Длина окислительной цепи и размеры участка макрорадикала, распадающегося при таком окислительном процессе, зависят от концентрации кислорода, природы полимера, температуры. Некоторые вещества, являющиеся передатчиками цепи, обладают способностью, включаясь в цепной процесс, осуществлять цис-транс-изомерные превращения звеньев. Такой способностью обладают тиоловые кислоты типа RCOSH (Бор), и комбинации некоторых других акцепторов. Такие вещества называются изомерами. Действие изомеров имеет, прежде всего, практический интерес. Например, превращение цис-изомера-полиизопрена – натурального каучука в смешанный цис-транс-полиизопрен затрудняет кристаллизацию, увеличивая полупериод кристаллизации с 0,07 дня для натурального каучука до 21 дня для продукта изомеризации. Снижение кристалличности означает существенное повышение морозостойкости резин. Реакция изомеризации протекает по схеме:



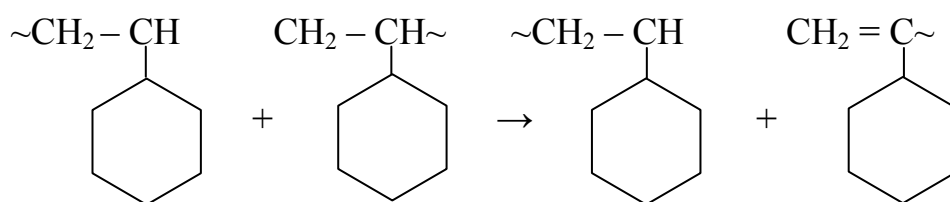
Наряду с изомеризацией протекает необратимый процесс присоединения тиоловой кислоты по двойной связи, который не оказывает существенного влияния на изомерный процесс.

Обрыв реакционной радикальной цепи, стабилизация макрорадикалов, образование конечных стабильных продуктов механохимических превращений происходят в результате следующих превращений макрорадикалов: а) рекомбинации; б) комбинации макрорадикалов; и) диспропорционирования макрорадикалов; г) акцептирования макрорадикалов.

При механическом воздействии на полимер в отсутствие посторонних веществ могут быть два направления превращения макрорадикалов. Если цепочки полимера не содержат уязвимых для атаки макрорадикалами активных центров, атомных групп, взаимодействующих с макрорадикалами, то макрорадикалы будут постепенно накапливаться до определенного предела, до той концентрации их, когда наступает равновесие между числом вновь возникающих макрорадикалов и числом снова сращивающихся радикалов. Предел концентрации будет выше, чем интенсивнее механическое воздействие и выше вязкость полимеров. При прекращении действия механических сил макрорадикалы будут постепенно исчезать вследствие их рекомбинации со скоростью, определяемой самодиффузией макрорадикалов. Вследствие огромной вязкости твердых полимеров макрорадикалы существуют долго и свойства исходного полимера сохраняются с учетом некоторого выравнивания длины молекулярных цепочек, снижения полидисперсности. Если механической обработке подвергаются совместно два разных полимера, то происходит взаимодействие макрорадикалов этих полимеров по схеме первичной комбинации.

Продукты первичной комбинации подвергаются дальнейшему механо-крекингу и рекомбинируют, в результате чего образуются блок-сополимеры, размеры блоков которых могут быть и меньше M_{∞} , если связи $R-r$ не наиболее слабые, так как в этом случае блок будет ограничен.

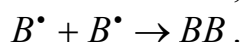
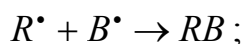
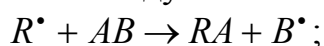
Одной из основных разновидностей обрыва цепи является диспропорционирование без передачи цепи. При механо-крекинге твердых полимеров при низких температурах, как и все другие процессы, диспропорционирование протекает с небольшой скоростью. В диспропорционировании могут участвовать макрорадикалы одного и того же полимера:



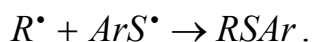
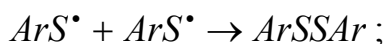
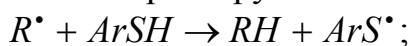
Макрорадикалы разных полимеров также могут участвовать в диспропорционировании. В обоих случаях образуются стабильные продукты деструкции одного полимера или нескольких полимеров.

Самым распространенным случаем обрыва цепи является взаимодействие макрорадикалов с различными акцепторами вследствие неизбежного присутствия их в технических полимерах и газовой среде (O_2) и вследствие высокой подвижности акцепторов, являющимися, как правило, низкомолекулярными веществами. Роль акцепторов выполняют примеси, содержащиеся в полимерах, а также антистарители, стабилизаторы, содержащие остатки эмульгаторов, катализаторов также содержащиеся в синтетических полимерах.

Акцепторы – это вещества, способные к взаимодействию со свободными макрорадикалами с образованием стабильных продуктов, причем возможно при этом и одновременное отщепление низкомолекулярных частиц имеющих природу свободных радикалов, но обладающих малой активностью, что они неспособны в данных условиях инициировать цепные процессы, но могут только комбинировать с макрорадикалами полимера или рекомбинировать между собой:



Таковыми свойствами обладают меркаптаны, дисульфиды, амины и др. вещества. Например, меркаптаны реагируют по схеме:



Акцептирование может приводить и к неполной стабилизации, к образованию концевых групп свободнорадикальной природы, но малоактивных, не вызывающих развития цепного процесса и постепенно стабилизирующихся за счет внутримолекулярных перегруппировок или иных превращений не цепного характера. Такими акцепторами являются кислород, хиноны, которые взаимодействуют с аллильными или бензильными концевыми радикалами натурального каучука и полистирола и др.

Акцентирующими свойствами обладают и внутренние поверхности аппаратуры для проведения механохимической обработки полимеров, а также при полимеризации, когда стенки аппаратуры выполняют роль одного из факторов обрыва цепи.

5.8. Диэлектрические свойства высокополимеров

Техническое значение полимеров определяется не только их физико-механическими или термическими, но и диэлектрическими свойствами, так как изоляция кабелей, проводов, моторов основана на применении высокополимеров.

Кроме того, диэлектрические свойства являются одними из наиболее удобных и чувствительных методов изучения строения полимеров. Высокополимеры – диэлектрики.

5.8.1. Электрические свойства диэлектриков

Электрические свойства диэлектриков характеризуются величинами удельного электрического сопротивления, электрической прочности на пробой, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Выбор диэлектрика определяется зависимостью этих параметров от температуры и частоты электрического поля.

Обратная величина удельного электрического сопротивления – удельная электропроводность определяется наличием свободных электронов или ионов и их подвижностью, причем ионы должны быть не связаны с полимерной цепью, которая не переносит ток. В диэлектрике свободных зарядов очень мало, поэтому они обладают малой удельной электропроводностью порядка $10^{-19} \dots 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В области электрических полей $10^5 \dots 10^6 \text{ В/см}$ при повышении напряженности этого поля наблюдается увеличение электропроводного диэлектрика. При достижении определенной разности потенциала между электродами увеличение электропроводности приводит к резкому увеличению силы тока, проходящего через диэлектрик, то есть к пробое диэлектрика. При этом полимер теряет диэлектрические свойства и становится проводником, вследствие чего он разрушается. Напряженность электрического поля, при которой происходит пробой ($E_{\text{пр}}$), есть мера электрической прочности диэлектрика.

Диэлектрическая проницаемость полимера ϵ' определяется отношением емкости электрического конденсатора, заполненного этим веществом, к емкости того же конденсатора в вакууме при некоторой частоте внешнего поля. Диэлектрическая проницаемость связана с процессом поляризации, то есть с возникновением определенного электрического момента в единице объема диэлектрика при внесении его в электрическое поле. Электрический момент единицы объема полимера равен геометрической сумме моментов диполей, которые входят в рассматриваемый объем (гл. XI., 1,2,6). Диполи делятся на постоянные или перманентные и

на индуцированные, то есть наведенные. Перманентный диполь характеризуется произведением величины заряда на расстояние между зарядами

$$\mu_0 = q \cdot l. \quad (136)$$

Перманентный диполь существует в отсутствие электрического поля. Наведенные диполи возникают только при внесении диэлектрика в электрическое поле.

Под влиянием электрического поля в неполярных молекулах полимера происходит смещение зарядов, их распределение становится несимметричным и появляются индуцированные диполи. Момент m каждого из этих диполей пропорционален напряженности приложенного поля E :

$$m = \alpha \cdot E, \quad (137)$$

где α – коэффициент пропорциональности, называемый поляризуемостью.

Если в единице объема содержится n молекул, то электрический момент J единицы объема равен

$$J = n \cdot m = n \cdot \alpha \cdot E. \quad (138)$$

Электрический момент, возникающий вследствие смещения зарядов, называется деформационным моментом. Он может появляться за счет деформации электронных оболочек (электронный момент) и смещения атомных ядер (атомный момент). Общий электрический момент полимера-диэлектрика J (или общая поляризация P) складывается из ориентационного и деформационного моментов

$$J = J_{\text{ср}} + J_{\text{деф}}. \quad (139)$$

Момент, обусловленный упругой деформацией электронных оболочек или упругим смещением атомов, составляющих макромолекулу, устанавливается в течение $10^{-13} \dots 10^{-14}$ с, то есть почти мгновенно. Величина диэлектрической проницаемости, связанная с установлением электрического момента этого вида определяется соотношением Максвелла:

$$\varepsilon' = n^2, \quad (140)$$

где n – оптический показатель преломления.

Диэлектрические потери $\text{tg} \delta$ – это часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты. В макромолекулах полимеров отрезки цепи, состоящие из большого числа мономерных звеньев или сегментов, движутся независимо. Кроме движения сегментов, в макромолекулах полимеров осуществляется движение более мелких и более подвижных кинетических групп. Такими группами являются боковые цепи или полярные заместители.

Время релаксации ориентационного момента таких групп меньше времени релаксации сегментов главной цепи, поэтому они могут сохранять

подвижность при более низких температурах, при которых сегменты практически неподвижны.

В полимерах, содержащих полярные группы и помещенных в электрическое поле при определенных соотношениях времени релаксации и частоты поля, наблюдается ориентация сегментов и более мелких кинетических групп, что обуславливает определенные значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

Для всех полимеров установлено два типа диэлектрических потерь.

1. Дипольно-сегментальные потери, связанные с ориентационными поворотами полярных звеньев макромолекулы в условиях, когда возможно сегментальное движение, то есть в высокоэластическом состоянии (выше T_c полимера);

2. Дипольно-групповые потери, обусловленные ориентацией самых полярных групп. Эти потери могут проявляться и ниже температуры T_c , то есть в стеклообразном состоянии высокополимера. В табл.5.8.1 представлены значения максимальных величин $\text{tg}\delta$ дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь, на которых полярных и неполярных полимеров.

Т а б л и ц а 5.8.1

Дипольно–сегментальные и дипольно-групповые потери в
некоторых полярных и неполярных полимерах
при частоте электрического поля 10^3 Гц

Полимер	Дипольно-сегментальные потери	Дипольно-групповые потери
Полистирол	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Полиэтилен	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Поливинилкарбазол	$1 \cdot 10^{-3}$	-
Поливинилацетат	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Полиметилметакрилат	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Полиэтилметакрилат	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Полиизопропилметакрилат	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Полиметилакрилат	$10 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	$5 \cdot 10^{-1}$	-
Поли- β -хлорэтилакрилат	$9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Поли- β -хлорэтилметакрилат	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-2}$

Из табл.5.8.1 видно, что наименьшими диэлектрическими потерями обладают неполярные полимеры полиэтилен и полистирол – высокочастотные полимерные диэлектрики. Такие неполярные полимеры – тефлон, полиизобутилен также обладают малыми диэлектрическими потерями (тангенсом угла потерь, приблизительно равным $3 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-4}$).

5.8.2. Основные факторы, влияющие на диэлектрические потери

5.8.2.1. Зависимость времени релаксации от температуры

Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры и частоты электрического поля позволяет определить время релаксации ориентационного момента в высокоэластическом и стеклообразном состоянии.

Для этого используется соотношение

$$\omega_{\max} \cdot \tau = 2\pi f_{\max} \cdot \tau = 1, \quad (141)$$

где f_{\max} – линейная частота поля, при которой проходит через максимум при постоянной температуре, а время релаксации τ соответствующей кинетической единицы можно определить из кривой зависимости $\operatorname{tg}\delta = f(\omega)$. Наименьшие времена релаксации дипольной поляризации характерны для низкомолекулярных жидкостей и разбавленных растворов полимеров. Например, при температуре 50°C время релаксации пропилового и изобутилового спиртов составляет $2 \cdot 10^{-10}$ с, глицерина – $6 \cdot 10^{-7}$ с. Большие значения времени релаксации τ характерны для дипольно-групповых потерь в полимерах и еще большие значения – для дипольно-сегментальных потерь. Время релаксации является экспоненциальной функцией температуры:

$$\tau = \tau_0 \cdot l^{\Delta U/RT}, \quad (142)$$

где ΔU – энергия активации.

После логарифмирования данное уравнение принимает вид:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta U}{2,303RT}, \quad (143)$$

Из соотношений (141, 142) получаем:

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi\tau_0} \cdot l^{\Delta U/RT} \quad (144)$$

или

$$\lg f_{\max} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\Delta U}{2,303RT}, \quad (145)$$

Из уравнений видно, что графики функций $\lg \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg f_{\max} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при условии, что энергия активации ΔU не зависит от

температуры, выражаются прямыми линиями, по тангенсу угла наклона которых можно определить значение энергии активации процессов диэлектрической релаксации, а по величине отрезка ординаты, отсекаемого при экстраполяции прямых к $\frac{1}{T} = 0$, рассчитать значение τ_0 . Зависимость

$\lg f_{\max} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для дипольно-групповых потерь выражается прямой

линией; энергия активации этого вида потерь равна 41,8-50,16 кДж/моль, а $\tau = 10^{-12}$ с, то есть соответствует времени колебания атомов в твердых полимерах. Для дипольно-сегментальных потерь эта зависимость криволинейна, что обусловлено зависимостью энергии активации ΔU от температуры. В области низких температур $\Delta U = 334,4 \dots 585,2$ кДж/моль, что не может соответствовать элементарному акту ориентационного поворота диполя; поэтому данная энергия активации является «кажущейся» и является отражением кооперативности сегментального движения макромолекул [XI,9]. При повышении температуры энергия активации уменьшается. Уменьшение энергии активации дипольно-сегментальных процессов при высоких температурах происходит вследствие нарушения кооперативности движения сегментов и связано с разрушением надмолекулярных структур.

5.8.2.2. Зависимость диэлектрических потерь от химического строения полимеров

Дипольные потери, то есть $\operatorname{tg} \delta$ и времена релаксации τ зависят от химического строения повторяющегося в цепи мономерного звена. Особенно сильное влияние оказывают природа и число полярных групп, а также размеры заместителей, изомерия бокового радикала и др.

Для большинства полимеров дипольно-сегментальные потери больше, чем дипольно-групповые. Исключение составляют полиметилметакрилат, триацетат целлюлозы и др.

Дипольно-сегментальные потери зависят от химического и строения полимеров, которое оказывает влияние на внутри- и межмолекулярные взаимодействия, а значит, на подвижность звеньев и время релаксации. Чем больше внутри- и межмолекулярные взаимодействия, тем менее подвижны звенья и тем выше температура, при которой наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и тем больше время релаксации. Внутри- и межмолекулярное взаимодействие увеличивается при замене неполярных групп на полярные, а уменьшение межмолекулярного взаимодействия происходит при введении в боковую цепь больших по размеру углеводородных алкильных радикалов. Установлено, что с увеличением длины алкильного радикала $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных

потерь смещается в сторону более низких температур. Зависимость $\lg f_{\max} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ также смещается в сторону более низких температур.

Это означает, что при понижении концентрации полярных групп в полимерной цепи время релаксации ориентационного момента уменьшается. Удлинение алкильного радикала не оказывает влияния на время релаксации τ дипольно-групповых потерь, по крайней мере, для первых членов ряда полиалкилметакрилатов и полиалкил α -хлоракрилатов. С возрастанием номера гомолога происходит уменьшение температуры, при которой наблюдается $\text{tg}\delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь. Введение в боковые цепи громоздких заместителей или увеличение разветвленности боковых цепей резко уменьшает молекулярную подвижность. При одинаковом размере боковых заместителей важное значение имеет их полярность. При замене неполярной группы на полярную усиливается межмолекулярное взаимодействие, и подвижность звеньев уменьшается, вследствие чего время релаксации процессов дипольно-сегментального типа увеличивается. Большое значение имеет полярность (природа) заместителя. Например, введение атома хлора вместо метильной группы, присоединенной к главной цепи в α -положении приводит к резкому изменению характера зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры. Особенно сильное увеличение $\text{tg}\delta$ дипольно-сегментальных потерь, тогда как величина дипольно-групповых потерь заметно не изменится. Времена релаксации обоих процессов при введении хлора в α -положение увеличивается, о чем свидетельствует сдвиг положения $\text{tg}\delta_{\max}$ к более высоким температурам. Если атом хлора замещает метильную группу не в α -положении, а на конце боковой цепи, то наблюдается два максимума дипольно-групповых потерь. Характер зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ в сильной степени определяется не только количеством полярных групп, но и их положением в звене макромолекулы.

5.8.2.3. Диэлектрические потери кристаллических полимеров

Изложенные выше закономерности относятся к аморфным полимерам. Однако все сказанное справедливо и для кристаллических полимеров, но затрудненность ориентации диполей в кристаллических полимерах усложняет картину явления. Например, в полиэтилене при звуковых и более высоких частотах электрического поля наблюдается три вида диэлектрических потерь, связанных с релаксацией полярных кинетических групп, содержащих карбонильных группы. Содержание карбонильных групп в полиэтилене определяется предысторией образца, в течение которой могли создаваться условия для его окисления.

В кристаллических полимерах наблюдаются три вида диэлектрических потерь:

а) потери высокочастотной релаксации, наблюдаемые при самых низких температурах, эти потери связаны с подвижностью аморфных участков главной цепи, состоящих в среднем из четырех метиленовых групп;

б) потери низкочастотной релаксации при высоких температурах; эти потери обусловлены движением наименее подвижных кинетических единиц, входящих в состав кристаллитов;

в) потери среднечастотной релаксации, вызванных движением участков главной цепи, граничащих с кристаллическими областями. Вследствие тормозящего влияния последних времена релаксации таких кинетических единиц являются промежуточными между величинами τ для аморфных и кристаллических участков полимеров.

5.8.2.4. Диэлектрические потери сополимеров

Цепи сополимеров составлены из статистически чередующихся различных мономерных звеньев, поэтому свойства таких цепей зависят от строения мономерных звеньев и от их количественного соотношения. Влияние этих факторов сказывается и на диэлектрических свойствах сополимеров. Это отчетливо проявляется на примере сополимеров метилакрилата (МА) и метилметакрилата (ММА) со стиролом. Это сополимеры отличаются друг от друга только наличием в молекуле одного из них метильных групп в α -положении, что существенно влияет на их свойства. В температурном интервале 0-140°C для всех образцов наблюдаются две области дипольных потерь, где значение $\text{tg}\delta$ проходит через максимум. Диэлектрические потери ниже T_c – к дипольно-сегментальным.

С увеличением содержания полярного компонента в обоих случаях дипольно-годовые потери монотонно возрастают. Изменение соотношения компонентов в сополимере МА-стирол не вызывает смещения $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ по оси температур, а в сополимере ММА-стирол при увеличении содержания стирола $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ смещается в сторону более низких температур, то есть времена релаксации дипольно-групповых потерь уменьшаются. Различия в строении сополимеров в более сильной степени проявляются при рассмотрении дипольно-сегментальных потерь. Для сополимеров МА-стирол $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ с увеличением полярного компонента возрастает монотонно, а для сополимера ММА-стирол изменяется по кривой с максимумом. Температура, отвечающая $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ дипольно-сегментальных потерь, с увеличением содержания полярного компонента сополимера МА-стирол изменяется монотонно, а для сополимера ММА-стирол – по кривой с минимумом.

Различие в поведении рассмотренных сополимеров объясняется одновременным влиянием на диэлектрические потери двух факторов: полярности заместителей и стерических затруднений. Метильные группы в α -положении всегда увеличивают стерические затруднения вращению звеньев. Поэтому увеличение содержания стирола, а значит уменьшение количества метильных групп, облегчает ориентацию звеньев и значение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ возрастает. При содержании стирола приблизительно равным 50 мол.% начинает проявляться влияние фактора полярности: уменьшается число диполей в единице объема, приводящее к понижению величины диэлектрических потерь.

Возникновение дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь в полимерах и сополимерах связано с подвижностью кинетических единиц макромолекулярной цепи. Факторы, определяющие подвижность макромолекул, оказывают влияние и на диэлектрические потери в полимерах. К ним относятся: ориентация полимерных цепей и пачек, сшивание цепей, давление, действие низкомолекулярных примесей, в том числе и пластификаторов. Растяжение полимеров может приводить как к увеличению, так и к уменьшению времени релаксации дипольно-сегментальных потерь в зависимости от того происходит ли при растяжении уплотнение или разрыхление молекулярной упаковки. Поперечное сшивание макромолекул уменьшает подвижность сегментов и увеличивает время релаксации дипольно-сегментальных потерь. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ дипольно-сегментальных потерь от температуры определяется длиной сшивающих мостиков и расстоянием между ними.

Давление оказывает влияние на времена релаксации процессов, в которых межмолекулярные взаимодействия играют важную роль. Так, повышение давления увеличивает времена релаксации дипольно-групповых потерь в поливинилхлориде и не влияет на эти потери в полиметилметакрилате.

5.8.2.5. Дипольные моменты макромолекул полимеров

Определение дипольного момента позволяет установить ориентируется ли в электрическом поле вся молекула как единое жесткое образование, имеющее форму вытянутой палочки, или полярные группы ориентируются независимо друг от друга. Последнее свидетельствует о большой гибкости макромолекулы. Поскольку макромолекула состоит из большого числа химически связанных между собой полярных мономерных звеньев, то в случае жесткой палочкообразной структуры можно предположить существование аномально высоких значений дипольного момента макромолекулы высокополимера.

Основная трудоемкость при определении дипольных моментов обусловлена полимолекулярностью полимеров. Многочисленные измерения показали, что экспериментальные дипольные моменты мало отличаются от дипольных моментов, рассчитанных на основании предположения, что каждая полярная группа ориентируется независимо от остальных. Помещенная в электрическое поле полимерная молекула не ориентируется как жесткое образование; в электрическом поле ориентируются отдельные полярные звенья. Средний дипольный момент, приходящийся на звено при условии свободного вращения, не ограниченного валентными углами, был рассчитан Куном:

$$\frac{\bar{M}}{N} = \mu_0^2, \quad (146)$$

где \bar{M} – средний электрический момент всей макромолекулы; N – число мономерных звеньев в цепи; μ_0 – дипольный момент мономерного звена.

Между полярными группами, расположенными по цепи и не связанными между собой химическими силами, существуют, однако физическое межмолекулярное взаимодействие, вследствие чего ориентация полярных звеньев не является совершенно свободной. В результате заторможенности внутреннего вращения величина дипольного момента в полимерах зависит от внутримолекулярного взаимодействия. В работе (41, XI гл.) было показано, что среднее значение дипольного момента, отнесенное к звену полимера, зависит от энергии взаимодействия в макромолекуле и в общем виде является функцией параметров. Характеризующих заторможенность внутреннего вращения в полимерной цепи

$$\frac{\bar{M}}{N} = g\mu_0^2 = \mu_{\text{эфф}}^2, \quad (147)$$

где g – корреляционный параметр, характеризующий заторможенность вращения звеньев цепи полимера вследствие их взаимодействия; $\mu_{\text{эфф}}$ – эффективный дипольный момент, величина которого определяется взаимодействием полярных групп.

Наличие внутримолекулярного взаимодействия в цепи полимера обуславливает различие эффективных дипольных моментов и параметров корреляции мономерных звеньев полимера. Взаимодействие между полярными звеньями полимерной цепи, приводящего к некоторой ориентации звеньев и уменьшению эффективного дипольного момента приводит и к уменьшению корреляционного параметра g . Таким образом, величина эффективного дипольного момента в полимерах определяется взаимодействием полярных групп.

5.9. Пластификация полимеров

Пластификация состоит во введении в полимер различных жидкостей или твердых тел, которые улучшают эластичность полимера, придают ему морозостойкость и облегчают его переработку. Эти вещества называются пластификаторами. Сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости макромолекул и подвижности надмолекулярных структур. Пластификация является одним из важных методов структурной модификации полимерных материалов. Пластификаторы оказывают влияние на все его физико-механические свойства: прочность, эластичность, хрупкость, диэлектрические потери, температуру стеклования и текучести.

5.9.1. Механизм пластификации

Макромолекулы в полимере агрегируются с образованием надмолекулярных структур. Для аморфных полимеров такими структурами являются пачки и глобулы; для кристаллических полимеров наблюдается многообразие структур, главными из которых являются сферолиты и кристаллы. При наличии сродства между полимером и пластификатором, при соприкосновении между ними, молекулы пластификатора начинают диффундировать в фазу полимера. Если сродство между полимером и пластификатором велико, то молекулы пластификатора распределяются только между структурами и наблюдается межструктурная пластификация; для аморфных полимеров наблюдается межпачечная пластификация. При большом сродстве между аморфным полимером и пластификатором, молекулы последнего проникают внутрь пачек, и наблюдается внутripачечная пластификация. При межпачечной пластификации пластификатор влияет только на подвижность пачек. При внутripачечной пластификации молекулы пластификатора внедряются между макромолекулами и влияют на подвижность цепей и звеньев, способствуя тем самым увеличению гибкости цепей. Эти два процесса сопровождаются понижением вязкости системы.

Количественной оценкой пластифицирующего действия пластификатора является понижение температуры стеклования ΔT_c . Впервые процесс пластификации связал с механизмом стеклования Журков С.Н. Он полагал, что температура стеклования полярного полимера определяется взаимодействием полярных групп соседних цепей. Пластификатором такого полимера является полярная жидкость. Полярные группы полимера сольватируются полярными группами пластификатора, причем каждая полярная группа цепи прочно связывает 1-2 молекулы пластификатора. Полярные группы соседних цепей полимера не могут взаимодействовать между собой, если они экранированы молекулами пластификатора; свободных полярных групп в цепи полимера становится меньше, поэтому и

согласно механизму стеклования, полимер застекловывается или отвердевает при более низкой температуре. Переход от значений коэффициентов объемного расширения, характерных для эластического состояния, к коэффициентам, характерным для твердого тела, происходит не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур. Средняя температура этой области принимается за температуру стеклования данного полимера. Остатки мономера в цепи полимера соединены химическими связями, поэтому общая подвижность системы значительно меньше, чем у низкомолекулярных жидкостей. Однако вследствие теплового движения звеньев, в высокоэластичном состоянии время релаксации составляет 10^{-1} до 10^{-6} с, то есть относительно мало. Поэтому у эластичных полимеров при применяемых скоростях охлаждения успевают установиться равновесная структура. При понижении температуры интенсивность теплового движения звеньев уменьшается, а время релаксации увеличивается с температурой по экспоненциальному закону и равновесная структура не успевает установиться. Если бы можно было охлаждать материалы так, чтобы при каждой температуре достигалось равновесие, то зависимость $v = f(T)$ выражалась бы прямой. Измеренные значения отдельных объемов всегда выше равновесных и отличается от них тем больше, чем ниже температура. Из сказанного следует, что чем медленнее проводится охлаждение, тем ниже температура стеклования T_c . Если молекулы пластификаторов не очень сильно различаются размерами и имеют разные полярные группы ($-OH$, $-COOH$, $=CO$), из которых каждая может сольватировать одну полярную группу цепи полимера, то число выключенных из взаимодействия будет одним и тем же. В этом случае понижение температуры стеклования ΔT_c должно быть пропорционально числу моль (мольному проценту) введенного пластификатора

$$\Delta T_c = k \cdot n, \quad (148)$$

где k – коэффициент пропорциональности, равный ΔT_c при числе моль пластификатора, равном 1. Данное уравнение называется правилом Журкова или правилом мольных концентраций; однако это уравнение не всегда соблюдается. При наличии одних и тех же полярных групп в молекуле пластификатора изменение температуры стеклования ΔT_c полимера зависит от размера и формы молекулы пластификатора.

Для пластификации малополярных и неполярных полимеров В.А.Каргин и Ю.М.Маланский предложил уравнение:

$$\Delta T_c = k \cdot \varphi_1, \quad (149)$$

где φ_1 – объемная доля пластификатора. Уравнение получило название правило объемных концентраций.

По мнению авторов, основную роль в данном случае играет не энергия взаимодействия полимера с пластификатором, конформационные превращения цепей полимера в растворе, сопровождающиеся изменением энтропии. Если в растворах объем, занятый растворителем, один и тот же для равных растворителей, то число конформаций, которые могут принять цепи, должно быть одинаковым. Поэтому при равной объемной доле растворителя или пластификатора можно ожидать одинакового смещения T_c . Следовательно, понижение температуры стеклования должно быть пропорционально объемной доле пластификатора ϕ_1 .

Взаимодействие полимера с пластификатором учитывает и теория Канига. Эта теория основана на представлениях о свободных объемах. Согласно этой теории, расплав полимера рассматривается как жидкость, насыщенная пустыми местами, а пластифицированный полимер как трехкомпонентный раствор, состоящий из полимера, пластификатора и пустот. При этом учитывается только дисперсионное взаимодействие, то есть считается, что взаимной ориентацией молекул можно пренебречь. Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывается при условии, что в первом приближении взаимодействие пропорционально поверхности контакта между молекулами. Канинг обозначил: $A_{p,p}$ – средство между молекулами полимера; $A_{v,w}$ – средство между молекулами пластификатора. В результате уравнение для понижения температуры стеклования ΔT_c имеет вид:

$$\Delta T_c = T_{c,p} - T_c = k_1 \frac{T_c}{V_{f,w}} + k_2 (A_{p,p} - A_{p,w}) + k_3 (A_{p,p} - A_{w,w}), \quad (150)$$

где T_c и $T_{c,p}$ – температуры стеклования пластифицированной системы и полимера; $V_{f,w}$ – свободный объем пластификатора; K_1, K_2, K_3 – коэффициенты, сложным образом зависящие от состава раствора и свободных объемов компонентов.

Так как величины коэффициентов K_1, K_2, K_3 вычислить трудно, то приведенное выше уравнение не может быть использовано для расчета ΔT_c . Однако из уравнения вытекает ряд важных закономерностей:

1. При одинаковом средстве между всеми компонентами $A_{p,p} = A_{w,w} = A_{p,w}$.

Второй и третий члены уравнения становятся равными нулю, и пластифицирующее действие определяется только величиной свободного объема пластификатора. Канинг предполагает, что свободный объем $V_{f,w}$ возрастает с увеличением размера молекулы пластификатора. Следовательно, теория Канига предсказывает уменьшение пластифицирующего действия с увеличением молекулярной массы пластификатора.

2. Сродство между компонентами неодинаково $A_{p,p} \neq A_{w,w} \neq A_{p,w}$, при этом $A_{p,p} > A_{w,w}$; тогда согласно выше приведенного уравнения, при одинаковом размере молекул пластификатора ($V_{f,w} = \text{const}$) понижение температуры стеклования должно быть тем больше, чем больше разности $A_{p,p} - A_{w,w}$ и $A_{p,p} - A_{p,w}$, то есть чем более резко различаются величины сродства между молекулами полимера и пластификатора. Таким образом, хорошим пластификатором, вызывающим наибольшее понижение температуры стеклования, может быть соединение, которое плохо растворяет данный полимер, плохо с ним совмещается. Однако в теории Канига, не учитывается конфигурация и конформация молекул пластификатора. Свободный объем жидкости – очень важная ее характеристика, однако существенным является и соотношение свободного и занятого объемов. С увеличением степени полимеризации свободный объем уменьшается. Очень большое влияние на температуру стеклования пластифицированной системы оказывают конфигурация и конформация молекул пластификатора.

Температура стеклования является мерой оценки морозостойкости полимерных, особенно каучукоподобных материалов и ее следует понижать. Технологические свойства полимеров определяет температура текучести T_T . Переработка полимеров в вязкотекучем состоянии – один из наиболее распространенных способов. У ряда полимеров температура текучести очень близка к температуре разложения и даже превышает ее. Поэтому понижение температуры текучести T_T с помощью пластификатора технологически очень выгодно.

Путем добавления пластификаторов температура стеклования полимера может быть очень сильно понижена. Однако не следует добавлять к полимеру слишком большие количества пластификаторов, так как это вызывает понижение температуры текучести T_T и сужение температурного интервала высокоэластичности. При небольшом содержании пластификатора температура стеклования понижается более резко, чем температура текучести и разность $T_T - T_c$ возрастает и наоборот, с дальнейшим увеличением содержания пластификатора более резко понижается температура текучести, и разность $T_T - T_c$ уменьшается. С некоторыми пластификаторами разность $T_T - T_c$ сохраняется неизменной вплоть до определенной концентрации пластификатора, а затем также начинает уменьшаться. При определенном содержании пластификатора в полимере разность $T_T - T_c$ может стать равной нулю. Это значит, что $T_T = T_c$, то есть пластифицированный образец ни при каких температурах не обладает высокой эластичностью. Температура его стеклования, она же T_T , при этом может быть очень низкой, но выше этой температуры материал не эластичный, а текучий. Следовательно, в полимер следует вводить такое

количество пластификатора, в присутствии которого не наблюдается уменьшения разности $T_T - T_c$. Обычно концентрация пластификатора составляет 20-30% от массы полимера. Если полимерный материал в условиях эксплуатации должен находиться в твердом состоянии, следует избегать добавления пластификаторов или вводить их в очень ограниченных количествах, то есть введение пластификатора, удобное технологу, может оказаться невыгодным потребителю.

5.9.2. Влияние пластификатора на механические и диэлектрические свойства полимеров

Пластификаторы существенно изменяют механические свойства полимеров. Например, эластичность полимерного материала, то есть способность к большим обратимым деформациям, при введении пластификатора возрастает и для повышения эластичности введение пластификатора в полимеры всегда выгодно.

Введение даже небольших количеств пластификатора приводит к повышению механической прочности. Однако при дальнейшем увеличении его количества прочность уменьшается, например, для таких полимеров, как поливинилхлорид, нитрильные и стирольные каучуки. Зависимость прочности от концентрации пластификатора носит экстремальный характер. Понижение механической прочности в присутствии пластификатора сказывается на положении температуры хрупкости. Понижение температуры хрупкости достигается только при введении очень больших количеств пластификатора, то есть ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности при низких температурах. Поэтому важным является синтез новых полимеров с высокой теплостойкостью и низкими температурами хрупкости. Введение пластификаторов вызывает понижение долговечности полимеров, при этом величина энергии активации разрыва химических связей не изменяется, а увеличивается структурный коэффициент γ . Это связано с проникновением молекул пластификатора между макромолекулами и надмолекулярными структурами, что сопровождается изменением только межмолекулярного взаимодействия. Полимерные материалы обладают высоким электрическим сопротивлением, низкой диэлектрической проницаемостью, малыми диэлектрическими потерями и стойкостью к действию высоких напряжений. Введение пластификаторов в полимеры, как правило, ухудшает все эти свойства. Введение пластификатора в полимер уменьшает вязкость, что всегда приводит к уменьшению времени релаксации и к смещению максимума тангенса угла диэлектрических потерь в сторону более низких температур. Эта температура тем ниже, чем меньше частота, при которой проводятся измерения. Так как максимум угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$

наблюдается при температуре стеклования полимера, то его смещение эквивалентно понижению температуры стеклования. Поэтому пластифицирующее действие пластификаторов оценивают также и по смещению $\text{tg}\delta_{\text{max}}$; пластификатор тем эффективнее, чем ниже температура, соответствующая $\text{tg}\delta_{\text{max}}$. Значения $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ и величины диэлектрической проницаемости зависят от полярности пластификатора, то есть от его собственной диэлектрической проницаемости. При введении в полимер неполярных пластификаторов, диэлектрическая проницаемость которых мала, ϵ' системы понижается, а введение полярных пластификаторов приводит к повышению диэлектрической проницаемости и $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ пластифицированного полимера. Поэтому добавление полярных пластификаторов в полимерные материалы, используемых в качестве изоляторов нежелательно.

5.9.3. Пластификаторы, используемые в строительстве

Как правило, пластификатор вводят в полимер в жидком состоянии. Пластификатор – это высококипящие, малолетучие жидкости. Имея высокую температуру кипения, они в процессе переработки полимера не испаряются. В качестве пластификаторов могут использоваться и твердые вещества, имеющие невысокую температуру размягчения, чтобы в процессе переработки они легко расплавились или размягчились. Молекулы жидкого пластификатора проникают в структуру полимера, и происходит коллоидное или молекулярное диспергирование. Если пластификатор имеет сродство к полимеру, то происходит молекулярное диспергирование, то есть самопроизвольно образуется истинный раствор пластификатора в полимере и полимер набухает в пластификаторе. Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, то самопроизвольно он не проникает в полимер и последний не набухает. Образование истинного раствора пластификатора в полимере называется совместимостью. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, то он совместим с пластификатором.

Коллоидное диспергирование означает отсутствие совместимости. В смеси в результате механического воздействия происходит коллоидное диспергирование пластификатора в полимере.

Образуется термодинамически и агрегативно неустойчивая эмульсия, которая расслаивается. Большей частью расслаивание протекает и в процессе эксплуатации изделия из полимера.

Внешне расслаивание в выделении капелек пластификатора на поверхности изделия. Микроскопические капельки пластификатора становятся центрами рассеяния света и материал мутнеет. Все это указывает на необходимость образования истинного раствора, являющегося термодинамически устойчивой системой полимер – пластификатор. Полимер с плас-

тификатором могут смешиваться и ограниченно, то есть полимер может только набухать в пластификаторе, но не растворяться. Количество введенного пластификатора при этом должно соответствовать его истинной растворимости в полимере не только при температуре смешивания, но и в широкой области температур, охватывающей температуры хранения и эксплуатации изделий. Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию насыщенного раствора, то есть предел совместимости, то весь избыток пластификатора как не совмещающийся выделится из системы в процессе переработки и при эксплуатации изделий. Чтобы этого не произошло, при потере пластификатора следует руководствоваться диаграммами смешивания пластификатора с полимером и термодинамическим сродством между ними.

Пластификаторы, используемые в строительстве, иногда делят на пластификаторы – растворители и пластификаторы – нерастворители. К первым относятся пластификаторы, в которых данный полимер неограниченно растворяется; ко вторым – пластификаторы, в которых полимер ограниченно набухает.

Основной вид пластификаторов, применяемых в строительстве, – эфиры фталевой кислоты (фталаты) и эфиры фосфорной кислоты (фосфаты) – например, трикрезилфосфат. Из фталатов нашли применение дибутилфталат (ДБФ) диоктилфталат (ДОФ). Для снижения хрупкости эпоксидных композитов широко применяют кроме ДБФ, трифенилфосфат, диоктилсебацат, полиэфиры марок МГФ-9 и ТГМ-3. МГФ-9 – продукт конденсации метакриловой кислоты, фталевого ангидрида и триэтиленгликоля, жидкость светло-желтого цвета, растворимая в ароматических углеводородах.

Полиэфир ЕГМ-3 – продукт конденсации метакриловой кислоты и триэтиленгликоля в присутствии серной кислоты – жидкость желто-коричневого цвета, растворимая в ароматических растворителях.

В строительстве используются композиционные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ). Поливинилхлорид в отличие от других полимеров обладает значительной температурой стеклования, высокой температурной областью пластической деформации, низкой эластичностью и недостаточной морозостойкостью. Поэтому ПЗВ используется в пластифицированном виде. Кроме перечисленных выше пластификаторов, для пластификации ПВХ используются пластификаторы сложноэфирного типа на основе фталевой кислоты и алифатического спирта C_{4-10} , тримеллитовой кислоты и алифатического спирта C_{4-10} , дикарбоновой алифатической кислоты адалиновой, азелаиновой и себаценовой и алифатического спирта C_{4-10} , фосфорной кислоты и незамещенного фенола.

Подробно и обстоятельно о пластификаторах ПВХ изложено в работе Ю.А.Соколовой и Готлиб Е.М.

5.9.4. Старение полимеров

Под старением полимеров следует понимать изменения состава, структуры и свойств полимерного материала, которые протекают под действием физических и химических процессов, инициируемых эксплуатационными факторами окружающей среды. Степень старения полимерного материала оценивают по величине относительного снижения выбранного свойства (показателя качества). Различают факторы состояния полимеров и их свойства.

Факторы состояния полимеров: а) химический состав: полимер, сополимер и природа добавок; б) химическое строение: алифатические цепи, природа и количество функциональных групп, наличие ароматических радикалов; в) структура: взаимное расположение молекул, разветвление цепей, конформация, а также наличие сшивок; г) молекулярная масса: наличие манометров или полимеров с низкой молекулярной массой, образование надмолекулярных структур: глобул, сферолитов; д) фазовое состояние: кристаллическое, аморфное, стеклообразное, высокоэластичное, вязкотекучее, гомогенное или гетерогенное; е) межмолекулярное взаимодействие: водородная связь, ориентационное, индукционное, дисперсионное; ж) фазовый состав: одна фаза или наличие второй жидкой, твердой, газообразной фазы; з) деформация: упругая, высокоэластичная, вязкотекучая; и) реология: переход неравновесного состояния в равновесное; гибкость полимерных цепей и внутреннее вращение молекул.

Основные свойства полимеров: а) прочность, твердость, внутренние напряжения и их концентрация на отдельных участках, износостойкость, хрупкость, пластичность; б) светостойкость, стойкость к жестким облучениям (γ -излучению УФ-лучам), светопоглощение, цветостойкость; в) влагостойкость и стойкость к другим растворителям; бензостойкость, гидрофобность, кислото- и щелочестойкость; г) тепло-, термо- и морозостойкость; д) плотность, проницаемость для определенных веществ; е) химическая стойкость: стойкость к кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям, озону; ж) биостойкость: биоцидность, биоповреждаемость, обрастаемость; з) коррозионная активность к металлам: при контакте, через воздух, при длительном воздействии; и) электротехнические свойства: электропроводность, электросопротивление; к) свойства поверхности раздела: адсорбционная способность; шероховатость, гидрофильность, адгезия.

В свою очередь и внешние эксплуатационные факторы, действующие на полимеры и композиционные материалы на полимерной основе также делятся на следующие виды: а) солнечный свет и ультрафиолетовое облучение; б) радиоактивное облучение: α -, β -, γ -лучи; в) влага: вода нейтральная или ионизированная и характер ее действия; г) воздух и его компоненты: кислород и озон; д) температура: повышенная, пониженная и ее перепады; е) микроорганизмы: бактерии, грибы, актиномицеты; ж) силовые нагрузки: механические (постоянные или переменные), растяжения,

сжатия, давление, истирание; 3) активность среды: pH, диффузионная подвижность молекул; постоянный или переменный контакт; наличие ингибиторов, окислительная или восстановительная среда.

Старение полимеров – сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, которые в зависимости от условий эксплуатации и действующих факторов среды могут оказывать решающее влияние на прочностные и другие характеристики полимерных материалов. Основным процесс старения – деструкция. Протекающая с разрывом химических связей в основной цепи макромолекул и приводящая к уменьшению молекулярной массы. Деструкция приводит к деполимеризации цепей и последующему отщеплению молекул мономеров от концов макромолекул. При этом также расширяется спектр молекулярно-массового распределения. Процесс деструкции делится на две группы: беспорядочную и цепную. Беспорядочная деструкция под действием факторов среды и вследствие концентрации энергии на определенном виде молекулярной связи в полимере протекает по случайному закону единичными актами разрыва макромолекул, осколки которых существуют как устойчивые молекулы. Химическая деструкция – это гидролиз, ацидолиз, аминолиз гетерогенных полимеров, протекает по этому механизму. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярных реагентов и времени воздействия. При понижении температуры, удалении реагента деструкция останавливается, причем на любой стадии; она может быть доведена до предела, то есть до образования устойчивых молекул. При температурной и кислотной деструкции клетчатки, целлюлозы, крахмала конечными продуктами являются моносахариды.

Деструкция полиамидов под действием щелочей и полимеров с двойными связями $C=C$ под воздействием озона O_3 , протекает аналогично.

Цепная деструкция под влиянием факторов среды включает несколько актов распада цепей. Она может проходить по радикальному механизму и ионному механизму. Стимулируют цепную деструкцию тепло, свет, излучение, высоких энергий. Полиметилметакрилат при нагреве подвергается цепной деструкции. Влияние таких природных факторов, как свет, воздух, содержащий кислород O_2 , влага, температура и ее колебания вызывают наибольший объем процессов атмосферного старения.

По характеру протекание процесса различают три типа старения:

1. Равномерное, протекающее с одинаковой скоростью во всем объеме полимерного материала.

2. Неравномерное, протекающее с различной скоростью в различных участках полимерного материала.

3. Избирательное, характерное для многокомпонентных полимерных материалов, в которых изменения компонентов происходят с различными скоростями.

Процессу деструкции предшествуют другие процессы, протекающие в полимерах:

Структурирование – процесс образования новых связей между макромолекулами и свободными радикалами, что сопровождается изменением структуры и молекулярной массы полимеров; сшивание – образование поперечных химических связей между макромолекулами; изменение надмолекулярной структуры – перестройка физической структуры, характеризуемая различными видами взаимного упорядочения макромолекул; кристаллизация – фазовый переход I рода, приводящий к пространственному упорядочению макромолекул в полимере; полимерное превращение – фазовый переход I рода одной кристаллической модификации макромолекул полимера в других; аморфизация – фазовый переход I рода, приводящий к пространственному разупорядочению макромолекул в полимере. Все перечисленные процессы можно рассматривать как явление релаксации в полимерах, то есть как изменение физического состояния объектов старения во времени, обусловленное установлением термодинамического равновесия.

Старению полимеров способствуют процессы сорбции – поглощение вещества полимером и десорбции – удаление вещества из структуры полимера. Сорбция может быть поверхностной – адсорбцией и объемной – абсорбцией. При старении полимеров протекает процесс пластификации – повышение пластичности или эластичности полимеров при образовании или миграции веществ – пластификаторов в результате старения.

Стеклование – переход полимера из высокоэластичного или вязкотекучего состояния в стеклообразное. Пластификация и стеклование связаны с изменением структуры полимеров. Пластификация может сопровождаться набуханием полимера. Под действием внешних или внутренних напряжений в полимерном материале происходит ориентация, то есть перестройка структурных элементов, приводящая к преимущественному расположению осей макромолекул в направлении действующих сил.

Многочисленные циклические нагрузки приводят к усталости полимера. Увеличение деформации во времени под действием постоянного напряжения приводит к ползучести полимерного материала. При недостаточной пластичности или упругости происходит нарушение сплошности полимера в массе или на поверхности, и в обоих случаях образуются трещины. Процесс разрушения объекта старения завершается потерей целостности под действием механического напряжения.

Продолжительность эксплуатации объекта от момента нагружения до его разрушения под действием термофлуктуационного распада, активированного механическим напряжением, называется механической долговечностью.

Деструкция приводит к резкому снижению прочности полимерных материалов и появлению текучести при низких температурах. Старение полимеров обуславливается переходом гомогенной исходной молекуляр-

ной структуры в гетерогенную, когда наряду с молекулярными цепями происходит укрепление макромолекул за счет глубокого сшивания молекулярных цепей. Это приводит к появлению хрупкости, жесткости, растрескиванию полимерных материалов и покрытий. Старение полимеров приводит к снижению механических свойств полимерных материалов и работоспособности деталей машин, ведет к необратимым эффектам повреждения конструкций, вызывающих отказы. Проблема старения усложняется различностью химической природы полимеров, что обуславливают неидентичность механизмов процессов деструкции и структурирования молекулярных цепей. Например, не только механодеструкция полимеров, но действие внешних факторов – температуры, среды определяются химической природой полимера. Чем более жестки цепочки полимера, тем вероятнее их разрыв, так как взаимоперемещение участков цепочек, изменение их конформации и перераспределение внутренних напряжений существенно затруднены. Скорость механодеструкции полиметилметакрилата больше по сравнению со скоростью механокрекинга полистирола. Это связано с особенностями химического строения этих полимеров. Термическая деструкция полиметилметакрилата по сравнению с термодеструкцией полистирола требует меньшей энергии активации (104,5 кДж/моль против 142,12 кДж/моль). Можно предположить, что в силу различия упаковки молекулярных цепочек и наличия четвертичного атома углерода в главной ковалентной цепи полиметилметакрилата энергия связей C–C у последнего ниже, и не исключено, что именно это обстоятельство облегчает их разрыв под действием как тепловых, так и механических сил. При равной плотности механической энергии на единицу объема полимера, подводимой в процессе механодеструкции, напряжения, перераспределяющиеся между цепочками в этом объеме, будут тем больше, чем меньше цепей проходит через него, то есть чем менее плотной упаковкой обладает полимер. Как показано в работе (Барам), механодеструкция при вальцевании синтетических каучуков подчиняется тем же закономерностям связи с химической природой. Так, чем больше в цепочках данного сополимерного каучука содержится звеньев «жесткого» компонента, обладающего высоким межмолекулярным взаимодействием, тем быстрее при прочих равных условиях он подвергается механической пластификации. Однако натуральный каучук не содержит «жестких» звеньев, тем не менее подвергается легкой механической деструкции. Это объясняется наличием в цепочке связей между α -метимновыми группами натурального каучука, обладающих меньшей энергией вследствие сопряжения и легче подвергающихся механокрекингу. К влиянию химической природы относят и влияние степени разветвленности цепочек, поскольку механокрекинг в первый момент идет преимущественно по связям ответвлений с основной цепью. В строительном производстве используются пространственно сшитые полиме-

ры – резины, термоотвержденные пластмассы, представляющие пространственные системы. В процессе их производства, переработки и эксплуатации изделий из них они неоднократно подвергаются интенсивным и длительным механическим воздействиям. Механическое воздействие сопровождается механокрекингом сеток и рядом разнообразных последующих свободнорадикальных превращений. Любое измельчение трехмерных сеток неизбежно сопровождается механокрекингом. Поскольку связи в сетках энергетически неравноценны, то наблюдается избирательность механокрекинга (38,5), направление его преимущественно по наиболее слабым связям, требующим меньших напряжений для разрыва. При сложном внутреннем перераспределении и по отдельным структурным элементам сеток вызванных внешней деформирующей силой критических напряжений, зависящем от регулярности строения сеток, интенсивности межмолекулярных сил, не исключены акты разрыва и более прочных связей.

Жидкость вызывает только набухание сеток, но не обладает способностью избирательно ослаблять те или иные химические связи, поэтому ее влияние на механокрекинг складывается из двух противоположных тенденций: ослабления межмолекулярного взаимодействия и возникновения напряжений в элементах сетки при набухании.

Компоненты газовых сред, в первую очередь кислород, могут избирательно ослаблять кратные связи непредельных сеток и вызывать механически активированный окислительный распад по месту связей, более прочных в отсутствие этого компонента.

Существует несколько теорий механизма окисления полимеров кислородом воздуха. Согласно теории академика Семенова, окисление высокомолекулярных углеводородов протекает через образование промежуточных перекисей, легко вступающих в соединения. Академик Эммануэль считает, что окисление углеводородов является цепным процессом, протекающим по радикальному механизму. Сущность перекисной теории заключается в том, что при автоокислении молекулы кислорода присоединяются к окисляемому сшитому полимеру и переходят при этом из неактивного состояния в активное, которое характеризуется разрывом одной из связей. Первичным продуктом окисления являются неустойчивые перекиси, превращающиеся в стабильные продукты при дальнейшем развитии процесса. Перекиси накапливаются в системе и тут же распадаются, распад ведет к возникновению дополнительного количества радикалов, которые приводят к развитию новых цепей.

Строение полимеров в композиционных материалах зависит от природы наполнителя. Показано, что старение полимерного связующего в смесях с полярными наполнителями протекает менее интенсивно, чем с неполярными. Изменение таких факторов среды, как температура, влажность, загрязнение поверхности, вызывают колебания стабильности полимеров.

Глава 6. СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

6.1. Определение и термодинамика смешивания

Нас окружает мир сложных объектов, среди которых множество смесей. Например, металлические изделия – это сплавы разных металлов или металлов с неметаллами, бетон керамика, а также смеси минеральных наполнителей и минеральных связующих. Возможность сочетания в смеси или в сплаве свойств отдельных компонентов знали еще в древности. На заре человечества существовал «бронзовый век», а бронза – это сплав меди с оловом и другими металлами. Целью смешивания является получение такой смеси, которая бы сочетала в себе полезные свойства смешанных компонентов. Накопление опыта по смешиванию привело к установлению того факта, что свойства компонентов иногда проявляются в смеси пропорционально содержанию каждого компонента, а иногда пропорционально и непропорционально. Возникло правило смесей или правило аддитивности, согласно которому свойство компонента проявляется в смеси в тем большей мере, чем больше в ней этого компонента. Это особенно просто в случае плотности. Для многих смесей, в которых компоненты не взаимодействуют друг с другом химически, плотность смеси $\beta_{см}$ пропорциональна составу смеси, то есть пропорциональна объемной доле компонента А и компонента В (γ_A и γ_B), а также зависит от плотности этих компонентов β_A и β_B .

$$\beta_{см} = \beta_A \cdot \gamma_A + \beta_B \cdot \gamma_B. \quad (151)$$

Эта зависимость графически показана на рис. 6.1.1 в виде пунктирной прямой 1, которую называют аддитивной зависимостью.

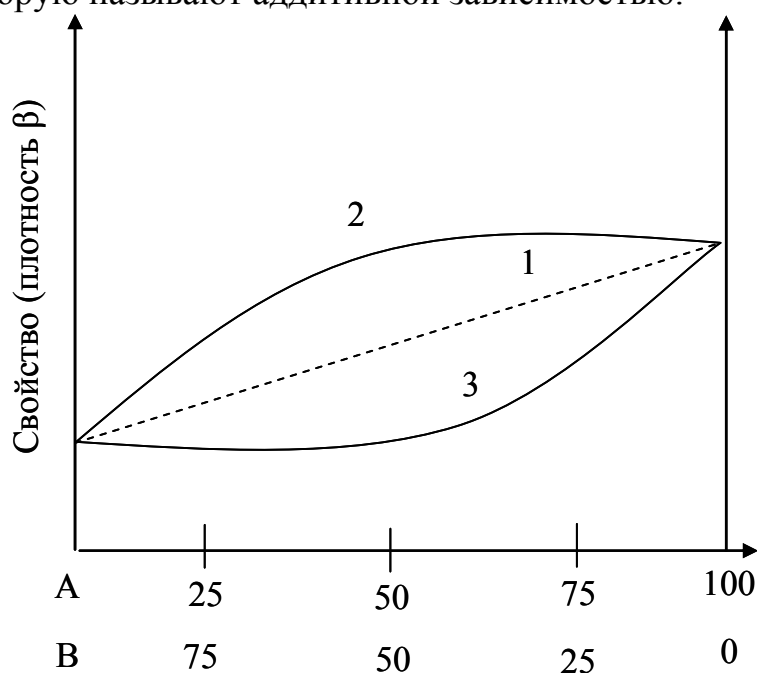


Рис. 6.1.1. Различные виды кривых свойство-состав

Если компоненты смеси имеют межмолекулярное взаимодействие разнородных молекул больше, чем однородных, то молекулы при смешивании будут упаковываться более плотно и плотность смеси увеличивается по сравнению с аддитивной величиной, а зависимость плотности от состава выразится кривой 2.

Если взаимодействие разнородных молекул велико или если они могут при некоторых соотношениях образовывать комплексы, то плотность может меняться по кривой 3.

Таким образом, взаимодействие между компонентами приводит к неаддитивности свойств смеси. Причины неаддитивности свойств смесей многообразны. В молекулярных смесях это специфическое взаимодействие между компонентами; в смесях гетероцифическое взаимодействие между компонентами; в смесях гетерогенных или микрогетерогенных типа керамики или бетона – возникновение тех или иных сложных структур, образованных дисперсными частицами каждого компонента.

Полимеры тоже смешивают. Это особенно необходимо вследствие того, что к современным полимерным материалам строительного назначения предъявляются более высокие качества и свойства, позволяющие повысить долговечность изделий и покрытий из полимерных материалов. Смешивание полимеров может привести к образованию молекулярной смеси, то есть раствора.

Принудительно диспергировать одно вещество в другом до молекулярных размеров невозможно, так как истинный раствор образуется в том случае, если процесс растворения идет самопроизвольно, а самопроизвольные процессы всегда сопровождаются убылью термодинамического потенциала ΔG системы.

Изменение термодинамического потенциала или свободной энергии Гиббса ΔG состоит из изменений двух величин: энтальпии ΔH и энтропии ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (152)$$

где T – температура, при которой происходит смешивание.

Если при смешивании выделяется тепло, то ΔH при этом является отрицательной величиной, то есть $\Delta H < 0$.

ΔS – энтропия есть мера беспорядка в расположении молекул одного полимера в другом. Энтропией смешивания называется разность между энтропией раствора и энтропией компонентов до смешивания:

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{раств.}} - \sum S_{\text{комп.}} \quad (153)$$

Энтропию смешивания вычисляют как разность между величинами ΔH и ΔG , которые определяют опытным путем:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (154)$$

Степень беспорядка в системе, возникающая при смешивании, или величина ΔS , определяется числом молекул как А, так и В; разделить 20 молекул легко по сравнению с разделением 10^{20} молекул А и В. Поэтому ΔS зависит от числа молекул, участвующих в смешивании:

$$\Delta S = -kn_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - kn_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad (155)$$

где n_A и n_B – числа молекул в единице объема каждой жидкости; k – константа Больцмана.

Макромолекулы полимера большие, поэтому в единице объема их намного меньше, чем молекул низкомолекулярной жидкости и, следовательно, изменение энтропии при смешивании полимеров намного меньше, чем при смешивании низкомолекулярных веществ. Так, при смешивании 1 см^3 одной низкомолекулярной жидкости с 1 см^3 другой низкомолекулярной жидкости $T\Delta S = 17,35 \text{ Дж/см}^3$, а при смешивании тех же объемов двух полимеров $T\Delta S = 0,0175 \text{ Дж/см}^3$. Таким малым изменением энтропии можно пренебречь и тогда смешивание полимеров, как считали ранее, определяется тепловым эффектом. Если $\Delta H < 0$, то и $\Delta G < 0$. Экспериментально определить тепловые эффекты при смешивании полимеров очень трудно. Величина теплового эффекта мала, смешивание протекает медленно. Однако некоторые измерения были проведены и они показали, что тепло при смешивании полимеров поглощается, но и в тех случаях, когда тепло выделяется и полимеры должны были бы смешиваться, на самом деле смешиваются не всегда, оказываясь практически нерастворимыми друг в друге. Эти результаты наталкивали на мысль, что изменение энтропии при смешивании не столь мало, как считалось ранее.

Лауреатом Нобелевской премии Флори на основе развитой им теории растворов полимеров были рассчитаны изменения основных термодинамических функций при смешивании полимера с полимером. При смешивании расплава полиэтилена с полиизобутоном при 150°C согласно расчету Флори $\Delta H = 0,105 \text{ Дж/г}$, а $T\Delta S = -0,226 \text{ Дж/г}$. Отрицательная величина $T\Delta S$ показывает, что при смешивании энтропия уменьшается и казалось бы, что это противоречит представлению о беспорядке в системе при смешивании. Однако это справедливо только для бесструктурных жидкостей. Если же молекулы смешиваемых жидкостей ассоциированы, то степень ассоциации в компоненте А и в компоненте В может оказаться иной, чем в их смеси А+В. Если сродство А+В меньше, чем А+А или В+В, то в смеси однородные молекулы, избегая в процессе теплового движения контактов с разнообразными молекулами, начнут собираться в ассоциаты, которые по размерам могут оказаться даже больше, чем ассоциаты таких же молекул в исходных жидкостях. Возникает ситуация когда в объеме в целом беспорядок при смешивании увеличивается, а в микрообъемах за счет увели-

ченной ассоциации он уменьшается. Расчет Флори показал, что суммарный эффект изменения структуры жидкости может быть таков, что энтропия при смешивании уменьшается. Отрицательное значение $T \cdot \Delta S$ приводит к тому, что свободная энергия системы должна увеличиваться. Для смеси полиэтилена и полиизобутилена $\Delta G = 0,105 - (-0,226) = 0,331$ Дж/г. Это значит, что полиэтилен и полиизобутилен не растворяются друг в друге даже при 150°C . Складывается мнение, будто взаимно растворимых полимеров вообще нет. Однако, это не так. Тагер с сотрудниками это показали на примере смеси поливинилацетат – нитроцеллюлоза. При смешивании этих полимеров энтропия уменьшается во всей области составов, но при этом выделяется большое количество тепла ΔH сильно отрицательна, что приводит к общему уменьшению свободной энергии и полимеры оказываются растворимыми друг в друге во всей области составов – это показано на рис. 6.1.2.

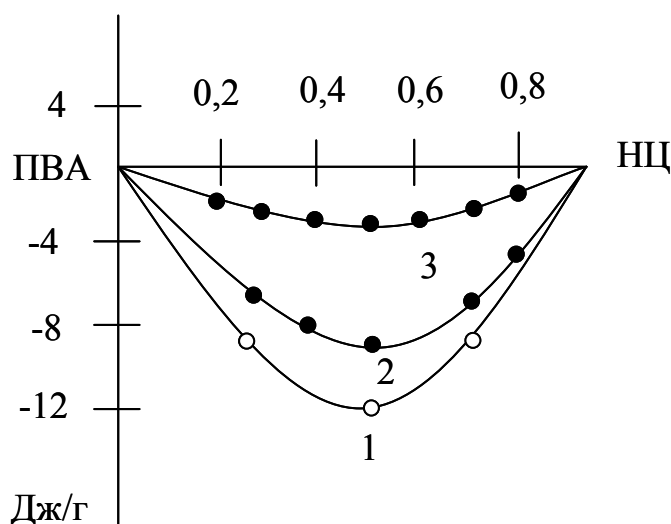


Рис. 6.1.2. Зависимость термодинамических параметров смешивания поливинилацетата (ПВА) и нитроцеллюлозы (НЦ) от соотношения полимеров в смеси:
1 – энтальпия смешивания ΔH ; 2 – свободная энергия ΔG ; 3 – энергия $T \cdot \Delta S$

Неограниченно растворяются друг в друге поливинилхлорид и сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (60:40); поливинилацетат и нитроцеллюлоза, а также смесь полибутадиена с сополимером 95% пар полимеров не растворяются друг в друге в заметных количествах и являются несовместимыми. Несовместимыми являются такие полимеры, которые практически идентичны по структуре макромолекул. Так, несовместимы цис-1,4-полибутадиен и цис-1,4-полиизопрен, полиорто-метилстирол и поли-пара-метилстирол, полистирол и полиметилстирол. Это можно понять только при наличии высокой степени ассоциации даже в некристаллических полимерах. В связи с этим возникают высокие

требования не только к химическому подобию макромолекул (например, наличие или отсутствие полярных одинаково или противоположно заряженных группировок), но также и к геометрическому, стерическому подобию. Стерические эффекты при ассоциации их мономеров. Самое маленькое различие в структуре малых молекул при их полимеризации приводит к появлению существенных различий в геометрии макромолекул. Это приводит к преимущественной ассоциации однородных молекул в смеси, что и отражается в снижении энтропии при смешивании. Если полимеры в смеси способны кристаллизоваться, то требования к геометрическому подобию возрастают, поскольку от несовершенного ближнего порядка мы переходим к дальнему порядку кристаллической решетки, и вероятность образования твердого раствора (смешанного кристалла) становится исчезающе малой. Поэтому неизвестны примеры образования совместных кристаллов в случае полимеров.

Однако абсолютно несмешивающихся жидкостей не существует. Полимерные жидкости также не представляют исключения. О растворимости полимера в полимере количественно можно судить по фазовой диаграмме смеси. На рис. 6.1.3 представлена фазовая диаграмма смеси полистирола с сополимером метилстирола и бутадиена.

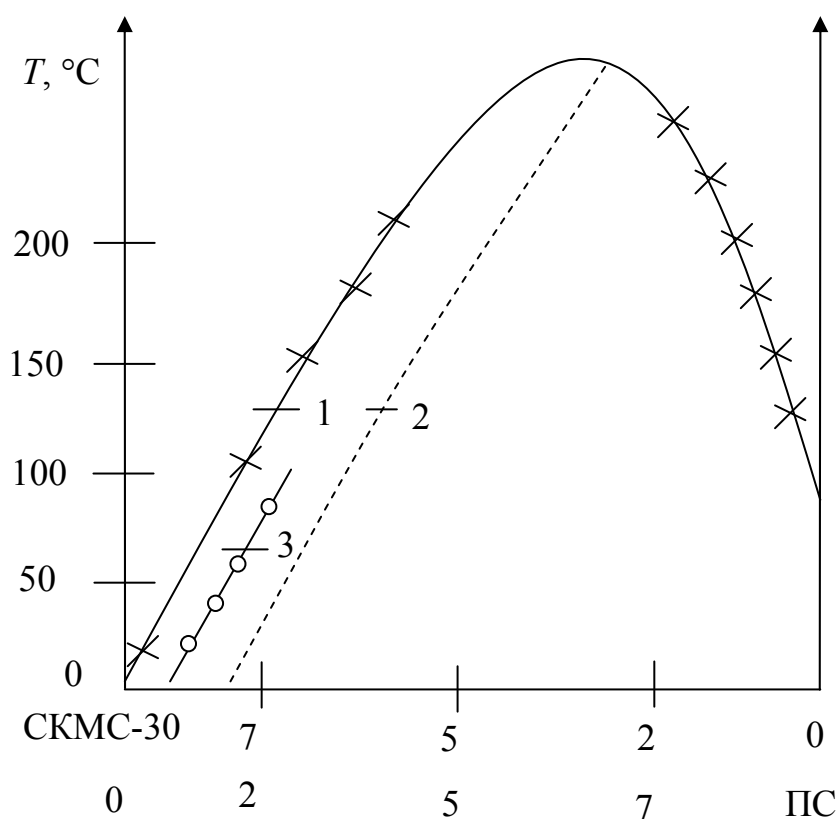


Рис. 6.1.3. Диаграмма фазового состояния смеси бутадиенстирольного сополимера СКМС-30 с низкомолекулярным полистиролом, молекулярная масса которого $2,4 \cdot 10^3$; 1 – бинодаль; 2 – спинодаль; 3 – граница области устойчивых эмульсий

Бинодаль очерчивает область ограниченной растворимости, поэтому всякая смесь, состав и температура которой характеризуются точкой между ветвями бинодали, является двухфазной, то есть при смешивании компонентов здесь возникает эмульсия одного полимера в другом. один из полимеров – полистирол имеет малую молекулярную массу. Это не случайно, так как мономерные вещества, из которых построены полимеры, друг с другом смешиваются неограниченно. Можно считать поэтому, что растворимость полимера в полимере должна увеличиваться при уменьшении длины макромолекул. При переходе от полимеров к олигомерам, растворимость резко увеличивается и быстро растет с уменьшением молекулярной масс. Зависимость растворимости полимера в полимере от молекулярной массы приводит к интересному следствию, важному для созданию новых композиционных материалов. Если смешивать два олигомера так, чтобы они дали истинный раствор друг в друге, то при последующей полимеризации одного из них или их обоих, то будет перейдена граница растворимости и начнут выделяться капелька одного полимера в матрице другого. Точно также термическая или механическая деструкция компонентов в смеси полимеров может перевести двухфазную эмульсию полимера в полимере в состояние молекулярной смеси. На растворимость полимера в полимере большое влияние оказывает температура. Считается, повышение температуры не только ускоряет растворение, но и увеличивает процент растворимости. Однако расчеты фазовых диаграмм на основании теории Флори, показывают, что для большого числа случаев в смесях полимер – полимер растворимость, наоборот, увеличивается при понижении температуры. Теоретически доказано, что для полимер – полимерных систем более характерна «обратная» зависимость растворимости от температуры, чем «прямая». На основании изложенного можно утверждать, что точного ответа на вопрос о возможной совместимости данных двух полимеров практически дать нельзя. Можно ответить приблизительно, а затем экспериментально проверить ответ.

Наиболее простой, но наименее точный способ подбора взаиморастворимых полимеров основывается на сравнении их энергий когезии. Энергия когезии полимера – это как бы его теплота испарения в расчете на 1 см^3 . «Как бы» потому, что полимер чем ближе значения энергии когезии полимеров, тем более вероятно, что они будут растворяться друг в друге, а при ограниченной взаимной растворимости величина эта будет тем больше, чем меньше разница в энергиях когезии. Однако эта оценка качественная. Количественно можно рассчитать только параметр взаимодействия полимеров a_{AB} , который характеризует их термодинамическое средство:

$$a_{AB} = \frac{v(\delta_A - \delta_B)}{RT}, \quad (156)$$

где $\delta_i = \sqrt{\frac{E_i}{v_i}}$; E_i – энергия когезии в расчете на один моль; v – мольный

объем мономерной группировки; δ_i^0 – параметр растворимости полимера, который можно рассчитать для любого полимера по методике Аскадского.

$$\text{Если } V \cong 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль, а } T=300 \text{ К, то } a_{AB} \cong \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{6}.$$

Параметр взаимодействия a_{AB} можно определить методом обращенной газовой хроматографии. Чалых разработал надежных метод непосредственного определения растворимости полимера в полимере по данным диффузии в зоне контакта полимер – полимер, когда, изучая кинетики диффузии, сразу получают значения взаимной растворимости полимеров.

6.2. Смешивание несовместимых полимеров

Несовместимые полимеры можно перемешать принудительно с помощью специального оборудования. Для размягчения смешиваемых полимеров проводят при повышенной температуре, когда полимеры находятся в вязкотекучем состоянии.

Смешивание нерастворимых друг в друге полимеров приводит к образованию эмульсии. В случае низкомолекулярных жидкостей при отсутствии эмульгаторов непрерывную среду эмульсии образует та жидкость, которой по объему больше, а в ней диспергируется в виде капель другая жидкость, содержащаяся в смеси в меньшем объеме.

Низкомолекулярная эмульсия без эмульгатора нестабильна и тут же расслаивается, а смесь полимеров, будучи высоковязкой, стабильна во времени. Так независимо от совместимости полимеров можно получить из них внешне однородную смесь, в которой и со временем не удастся заметить признаков расслаивания.

Получение смеси осуществляется либо на валковых смесителях периодического действия, либо в смесителях червячного типа непрерывного действия. Первые напоминают отжимные валики стиральной машины. Валики эти имеют диаметр до 0,66 м, а длину до 2 м и выполнены из закаленной стали. Вращаясь навстречу друг другу, они в зазоре перемешивают полимеры. Готовую смесь можно срезать в виде тонкой ленты. Иногда валки имеют цилиндрическую форму и заключаются в камеру, в которую загружается сначала один, а затем и другой полимер. Мощность двигателя закрытого смесителя составляет до 1200 кВт. Смешивание протекает быстро, так как перетирание и сдвиг смеси происходят не только между валками, но и в зазоре между ними и стенками камеры.

Другой тип смесителя подобен огромной мясорубке. В ней, в цилиндрической камере вращается шнек, который гонит расплав смеси поли-

меров, перетирая его и подвергая сдвигу между стенками камеры и телом шнека. В двухшнековых смесителях в одной камере вращаются два шнека при наличии малого зазора между ними. Двухшнековые смесители наиболее эффективно перемешивают расплавы полимеров. В смесительных аппаратах эффект смешивания достигается в результате сдвига смеси в деформирующем зазоре. Течение полимеров при этом не турбулентное, не вихревое, когда смешивание наиболее эффективно. Высокая вязкость расплава и малая скорость сдвига обеспечивают только ламинарный сдвиг, когда слои жидкости движутся параллельно.

Механизм смешивания заключается в следующем. В зазор между цилиндрами, внутренний из которых вращается, а наружный неподвижен, помещают диспергируемый полимер. В результате деформации в среде другого полимера он превратится в спирально закрученную пластину, которая с каждым оборотом становится все длиннее, а толщина все меньше. При определенной деформации сдвига смесь внешне оказывается однородной. Если из разных мест смеси взять пробы и провести анализ на содержание диспергируемого полимера, то можно оценить количественно однородность диспергирования. Наиболее важным критерием качества смешивания является деформация сдвига. В идеализированном смесителе – это число оборотов внутреннего цилиндра. В идеальном случае диспергируемый полимер должен получиться в виде тонкой спиральной пленки или в виде нитей. В действительности смесь, выгруженная из смесителя, содержит дисперсные частицы удлиненной формы. Оказывается, что нитевидная частица жидкости, находящаяся в среде другой несмешивающейся жидкости, со временем может разрушаться даже без дополнительной деформации. Возникшие в смесителе нити распадаются под действием упругой волны, возникшей в нити при ее формировании. Согласно теории Рэлея, развитой Тейлором и Томитикой, зная свойства системы, можно рассчитать длину волны возникшего возмущения и оценить радиус возникающих капелек r :

$$r = \left(\frac{3R^2\lambda_m}{4} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (157)$$

где R – радиус жидкой нити до распада; λ_m – длина волны, возникшей в жидкой нити.

R зависит от деформирующего усилия, приложенного к исходной Капле полимера, а это усилие в свой очередь определяется как соотношение вязкости полимеров в капле и в среде:

$$\mu = \eta_{\phi} / \eta_{\mu}, \quad (158)$$

так и межфазным натяжением на границе раздела полимеров.

Кроме деформации сдвига, таким образом, при смешивании полимеров важным критерием эффективности диспергирования полимера в полимере является время смешивания. После предварительного смешивания, смесь некоторое время необходимо выдержать для того, чтобы в процессе этой выдержки произошел дополнительный распад жидких нитей и возникновение капель. Размер частиц полимера в полимере зависит от соотношения вязкостей компонентов. Минимальный размер частиц, то есть наилучшее диспергирование, наблюдается при примерном равенстве вязкостей смешиваемых полимеров, когда величина близка к единице. Расплавы полимеров сохраняют некоторую упругость, эластичность. Наличие упругости приводит к тому, что даже в самих частицах дисперсной фазы возникают микрочастицы полимера, образующего дисперсионную среду, матрицу. Смешивая полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) так, чтобы последний был менее эластичен в условиях перемешивания, можно создать микроэмульсию более упругого ПС в частицах ПММА: менее упругий полимер как бы обволакивает более упругие частицы другого полимера. Из сказанного вытекает общее правило: если необходимо смешать два полимера, то надо подбирать такие их марки, которые были бы близки по вязкости, а при равных значениях вязкости менее упругим должен быть диспергируемый полимер. Значения вязкости и упругости зависят от температуры и скорости сдвига, поэтому эти показатели надо снимать в тех же условиях, в которых ведется смешивание полимеров.

Таким образом, при смешивании двух несовместимых полимеров возникает сложная коллоидная система, обладающая определенным набором параметром структуры. Такими параметрами являются размер и форма частиц, их концентрация, природа непрерывной дисперсионной фазы, то есть матрицы, характер взаимодействия в межфазном слое. Если при перемешивании в смесительном аппарате размер частиц составляет 0,3–0,5 мкм, то это хороший результат. Чем больше различия в полярности полимеров, тем больше размер частиц в их смеси. Часто это бывает и вследствие того, что вязкость в полимерах с разной полярностью с температурой изменяется по – разному. Подбрав полимеры с одинаковой вязкостью, определенной при некоторой температуре, их смешивают при другой температуре, что приводит к изменению соотношения вязкостей. Чем больше взаимодействие полимеров в межфазном слое, тем больше напряжения сдвига передаются непосредственно на частицу при перемешивании, что и приводит к лучшему диспергированию.

Важно правильно определить размер частиц. Для этого используют электронный микроскоп. Для определения средних размеров частиц надо иметь не менее сотни частиц с четкой границей раздела фаз. Требования к контрастности в электронном микроскопе выше, чем в оптическом, поэтому прямое электронно-микроскопическое исследование возможно толь-

ко тех смесей, плотности полимеров в которых различны. Достаточно четко видны частицы в смесях нитрильного каучука и полибутадиена, полиамида и полиэтилена и др.

Если контраст недостаточен, то необходимо оттенять получаемые препараты. Один из распространенных методов контрастирования – обработка препаратов оксидом осмия (IV). Пары этого соединения активны по отношению к двойной связи, которая окисляется при одновременном восстановлении оксида осмия (IV) – OsO₂. Осмий оказывается крепко связанным именно с тем микроучастком препарата, где произошло восстановление. На микрофотографии этот участок оказывается темным, а остальной препарат – светлым. Это позволяет осуществить точный подсчет среднего диаметра частиц. Размер частиц в смесях полимеров зависит и от соотношения компонентов, так как при перемешивании происходит не только диспергирование, но и коалесценция (слияние) частиц в результате их столкновения. Чем меньше доля диспергируемого полимера в смеси, тем меньше вероятность коалесценции и меньше размер частиц. Коалесценция становится особенно заметной при объемной доле частиц $\phi > 0,2$. Частицы в смесях полимеров анизометричны. Высокая вязкость смеси не позволяет частицам принять наиболее выгодную шарообразную форму и они после распада или в результате прямого разрыва нити при перемене направления движения смеси в смесителе так и сохраняются вытянутыми. Удлиненная форма частиц приводит к тому, что они сливаются лишь частично, своими концами. В результате возникает дисперсная фаза в виде непрерывной фазовой сетки при наличии одновременно существующей непрерывной матрицы. Структура, образованная двумя непрерывными фазами характерная для смесей полимеров, особенно при соотношении компонентов от 3:7 до 7:3. Возникают две взаимопроникающие фазовые сетки. Если взаимопроникновение фазовых сеток отсутствует, то один из полимеров образует выраженную матрицу. Матрица – единственная непрерывная фаза и полимер матрицы образует поверхность сформированного изделия. Если возникает структура взаимопроникающих сеток, то одна из них менее четко оформлена и частицы в дисперсной фазе сообщаются друг с другом. Преобладающая фаза является матрицей и занимает основную часть поверхности.

6.3. Строение межфазового слоя. Сегментальная растворимость

Важной характеристикой смеси полимеров как дисперсной системы является взаимодействие в межфазном слое. Это взаимодействие определяется цепной природой и гибкостью макромолекул, а также сродством полимеров друг к другу. Считается, что макромолекулы в растворе находятся в виде очень рыхлого клубка, размеры которого определяются

молекулярной массой, то есть длиной макромолекулы, и жесткостью связей между атомами в главной цепи. Рыхлость клубка столь велика, что данная макромолекула занимает лишь 1–2% объема. На поверхности твердого полимера форма молекулярного клубка искажена. Какая-то часть клубка на поверхности, вместо того, чтобы выйти наружу, уходит в массу полимера «прилипает» к его поверхности. Это обуславливает рост внутренней энергии полимера в приповерхностном слое, поскольку указанное изменение формы клубка, переход к менее вероятной форме, приводит к уменьшению энтропии.

Как только два полимера приведены в контакт друг с другом, макромолекулярные клубки на поверхности стремятся изменить форму и перейти в статически наиболее вероятное состояние, продиффундировав частично в объем другого полимера. Глубина взаимодиффузии определяется изменением термодинамических параметров поверхности: рост энтропии сопровождается увеличением энтальпии до тех пор, пока общее изменение внутренней энергии поверхностного слоя не станет равным нулю. Взаимодиффузия прекращается и возникает определенной толщины межфазный слой.

В полимерах взаимодиффузия происходит путем теплового перемещения сегментов макромолекул. Если при перемещении сегмента одного полимера в слой другого полимера компенсируется выигрышем энтропии, то диффузия вообще не произойдет, поскольку перемещение отрезка цепи, меньшего, чем длина сегмента, невозможно. Сильная зависимость растворимости полимера в полимере от молекулярной массы указывает на принципиальную возможность взаимодиффузии или растворения сегментов в межфазном слое. Явление взаимодиффузии сегментов несовместимых полимеров на границе раздела называется сегментальной растворимостью или сегментальной совместимостью. Чем больше сродство полимеров друг к другу, тем меньше мы проигрываем в энтальпии при сегментальном растворении и тем больше толщина межфазного слоя выражается уравнением:

$$\delta = 2 \cdot (m / \alpha)^{\frac{1}{2}}, \quad (159)$$

где α – параметр взаимодействия Флори, отражающий изменение внутренней энергии при образовании слоя; m – константа для данной системы полимеров.

Между толщиной межфазного слоя для любой границы фаз и межфазным поверхностным натяжением существует непосредственная связь. Чем больше толщина слоя, тем меньше межфазное натяжение. Толщина межфазного слоя колеблется в пределах от 1,5 до 16 нм. Вследствие несовместимости полимеров контакт разнородных сегментов в межфазном слое недостаточно плотный и в целом межфазный слой разрыхлен. Это

приводит к повышенной деформации межфазного слоя при деформации смеси полимеров или к релаксации перенапряжений в вершине растущей трещины при встрече с межфазным слоем. В табл. 6.3.1 представлены межфазные натяжение и толщина межфазного слоя для некоторых смесей полимеров.

Т а б л и ц а 6.3.1.

Полимеры	Межфазное натяжение $1 \cdot 10^3$ н/м		Межфазный слой, нм
	эксперимен- тальное при 140°С	расчетное	
Полиэтилен – полистирол	5,9	4,7	1,5
Полиэтилен – полиметилметакрилат	9,7	5,1	2,1
Полистирол – полихлоропрен	0,5	0,7	8,8
Полистирол – полиметилметакрилат	1,7	0,3	16
Полиметилсилоксан - полихлоропрен	6,5	4,9	1,4

На рис. 6.3.1 представлена схема вероятного расположения макромолекулярных клубков на поверхности полимеров за счет сегментального растворения на границе полимер – полимер.

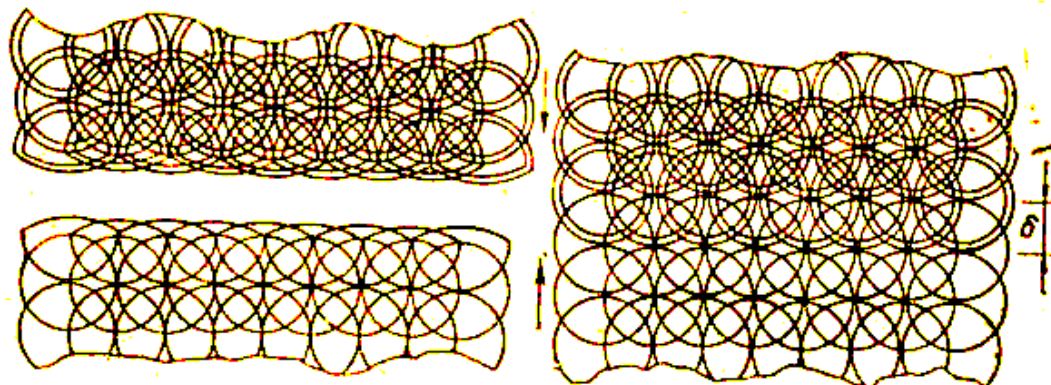


Рис. 6.3.1. Схема вероятного расположения макромолекулярных клубков на поверхности полимеров за счет сегментального растворения на границе раздела полимер – полимер

6.4. Свойства смесей полимеров

В 60-х и начале 70-х годов прошлого столетия на основе широких физико-химических исследований и технологии получения смесей, а также на основе обширных и всесторонний результатов практического применения, окончательно было установлено, что смеси термодинамически несовместимых полимеров, двухфазные по своей структуре, термодинамически неустойчивые, практически совершенно стабильны. Процессы

старения обычных полимеров идут быстрее, чем расслаивание смесей полимеров, поэтому смеси не менее стабильны во времени, чем индивидуальные полимеры. Преимущества в свойствах смесей полимеров наблюдаются не вопреки их гетерофазной структуре, а благодаря такой структуре, благодаря наличию неоднородности в структуре смесевых полимерного материала. В настоящее время осознанно и целенаправленно ведется поиск новых смесей с новыми свойствами преобладает над научным предвидением. Причиной этого является малое количество модельных опытов, устанавливающих однозначные связи между изменением тех или иных параметров структуры и свойств.

Трудно обеспечить изменение размера частиц в смеси полимеров, не меняя свойств частиц и матрицы и не меняя интенсивности взаимодействия полимеров в межфазном слое.

Это подчеркивает необходимость дальнейшего развития физической химии смесей полимеров, проведения систематических исследований в этой области, проведения модельных экспериментов, которые могли бы помочь созданию количественной теории механических свойств, а на основе теории обеспечить создание новых смесевых полимерных материалов с новыми свойствами. Свойства смесей полимеров зависят от их структурных параметров.

6.4.1. Стеклование и кристаллизация

И стеклование, и кристаллизация зависят от фазового состава и структуры смеси полимеров. Понятие о фазовом составе отличается от понятия о совместимости, то есть взаимной растворимости полимеров благодаря высокой вязкости смеси полимерные компоненты можно перемешать в условиях, когда они взаимно растворяются, а затем без перемешивания охладить или нагреть до условий эксплуатации, когда при достижении равновесия компоненты должны были бы расслоиться. Высокая вязкость препятствует расслаиванию и смесь термодинамически несовместимых в данных условиях компонентов оказывается однофазной. Если термодинамически совместимые компоненты перемешаны недостаточно хорошо, то смесь оказывается двухфазной. Можно перемешать смесь несовместимых полимеров очень интенсивно, и дисперсные частицы при этом такими малыми, что смесь будет вести себя как однофазная. Вопрос о фазовом составе смеси решают, определяя температуры стеклования или плавления смеси. Если в смеси только одна температура перехода (фазовый – плавление, релаксационный – стеклование), то смесь считают однофазной, если два перехода, то смесь двухфазна. Если температуры переходов совпадают с температурами, характерными для исходных полимерных компонентов, то мы имеем дисперсную систему без взаимного влияния компонентов на свойства каждой фазы. Если эти температуры не

совпадают, то это указывает либо на частичное взаимное растворение полимеров, либо на высокую степень дисперсности частиц, когда значительная часть молекул одного полимера попадает в поле действия молекул другого полимера, либо на действие термоусадочных напряжений в гетерофазной системе, когда коэффициенты термического расширения фаз заметно отличаются. В некоторых случаях возникает третий релаксационный переход, указывающий на возникновение значительного по объему межфазного слоя. Наличие только одного максимума указывает на то, что смесь полимеров однофазна.

Методы определения температур стеклования или плавления в полимерах являются одновременно методами определения фазового состава смеси. Основными методами определения температуры стеклования или плавления являются: 1) метод динамических механических потерь; 2) сканирующая калориметрия; 3) дилатометрия; 4) диэлектрические исследования; 5) радиотермолюминисценция. Во всех методах снимают зависимость соответствующих измеряемых параметров от температуры. В первом методе устанавливается зависимость тангенса угла $\text{tg}\delta$ механических потерь от температуры. Во втором методе определяется разность температур образца и эталона при нагревании и охлаждении с заданной скоростью. В точке стеклования происходит скачок теплоемкости, поэтому скорость подъема температуры в образце меняется и точка перегиба на кривой $\Delta T - T$ фиксируется как температура стеклования.

В третьем методе снимается зависимость плотности (удельного объема) от температуры. Коэффициент термического расширения в эластичном (или вязкотекучем) состоянии больше, чем в стеклообразном, что приводит к появлению перегиба на кривой $V_{\text{уд}} - T$ в точке стеклования. При облучении γ -лучами сильно охлажденного полимера в нем накапливаются свободные радикалы, которые при нагревании до температуры стеклования T_c рекомбинируют, освобождая при этом запасенную энергию в виде квантов света. При прохождении через T_c нагреваемый образец «светится» и в свечении регистрируется точными методами в виде максимума интенсивности свечения при T_c (радиотермолюминисценция). Чем больше по температурной шкале расположены температуры стеклования компонентов, тем надежнее результаты. Смещение температур стеклования при наличии небольшой взаимной растворимости полимеров или при взаимном влиянии полимеров в межфазном слое может быть небольшим и при наличии указанной погрешности определения остается незамеченным. Однако зарегистрировано немало случаев, когда смещение T_c в смесях велико. Все зависит от природы смешиваемых полимеров. Например, при смешивании полистирола с другими полимерами через раствор или через латексы с последующей быстрой коагуляцией обеспечивается хорошее перемешивание. Это приводит к повышению температуры стеклования T_c .

полистирола. При введении другого полимера в количестве 40% T_c полистирола в смеси растет, причем интенсивность роста T_c зависит от природы добавленного полимера. При добавлении цис – полибутадиона к полистиролу наблюдается самый большой рост T_c . T_c полимера дисперсной фазы зависит от размера частиц. Это является следствием увеличения доли «поверхностных» молекул в дисперсной системе с ростом поверхности раздела. Например, в блок сополимерах стирола с бутадиеном обнаружено линейное возрастание T_c с ростом отношения удельной поверхности к объему, то есть с ростом дисперсности. Было установлено, что с ростом размера частиц свыше 0,1 мкм при отсутствии взаимной растворимости наблюдаются две несмещенные температуры стеклования; при размере частиц 0,02–0,1 мкм максимумы потерь расширяются, а сами максимумы могут смещаться и при размере частиц менее 0,015 мкм может наблюдаться один максимум потерь. Определение степени кристаллическости фазового состава полимера зависят от способа определения; разные методы могут реагировать на разную степень фазовой неоднородности. Для определения фазового состава смесь полимеров часто получают из общего растворителя выпариванием. В зависимости от скорости удаления растворителя содержание полимера, при котором появляется помутнение пленки, различно; чем тоньше пленка (быстрое удаление растворителя), тем выше предел экспериментально определяемой совместимости полимеров, так как не успевают выделиться и укрупниться частицы второго полимера. Однако при очень медленном удалении растворителя расслоение может быть столь энергичным, что в пленке возникает два слоя и последняя становится прозрачной. Если при смешивании полимеров, один из которых является кристаллическим, температура плавления или интервал плавления последнего меняется, то это указывает на взаимное влияние полимеров вследствие частичной взаимной растворимости или взаимного влияния в межфазном слое. Образование смешанных кристаллов двух полимеров надежно не зарегистрировано, а случаи образования однофазной смеси при смешивании кристаллических полимеров крайне редки. В однофазной смеси кристаллизация либо затруднена, либо совсем не происходит. Характерным примером является аморфизованная смесь ПВХ и поли-ε-капролактона. Структура смеси кристаллических полимеров может оказаться такой, что при отдельной кристаллизации компонентов наблюдается частичное совмещение этих же полимеров в аморфной части.

6.5. Прочность смесей полимеров

Закономерности прочности и разрушения смесей полимеров рассматриваются с позиций прочности наполненных полимеров, которые исследуются давно. Для разных композиционных материалов основные причи-

ны, ответственные за получаемое значение прочности, различны. Различны и механизмы разрушения. Для понимания механизма разрушения композиционного материала его нельзя рассматривать как сплошную среду. Все закономерности прочности, отличающие композиционный материал от материала однофазного, связаны с наличием выраженной поверхности раздела. Поэтому для понимания закономерностей процесса прочности и процесса разрушения необходимо глубокое понимание микромеханики процесса зарождения и роста трещины. Всякая микронеоднородность в матрице полимера является концентратором напряжений, и в этом смысле частица наполнителя не является исключением. На сферической частице возникают перенапряжения в 3 раза превышающие среднее напряжение в матрице. При наличии острых углов, выступов концентрация напряжения увеличивается; например, на возникшей в растягиваемой резине трещине, глубина которой 30 мкм, а радиус кривизны в вершине 10 нм, напряжение повышается в 10 раз. Поэтому реально наблюдаемой увеличением прочности при введении наполнителей должно быть обусловлено рядом причин, которые как бы «нейтрализовали» отрицательный эффект наполнителя как концентратора напряжений. Увеличение прочности в разных типах наполненных систем вызвано следующими основными причинами:

1. Изменение направления роста трещины при встрече с частицей наполнителя. Чем больше наполнителя или чем больше частиц его даже при постоянном объемном содержании, тем чаще зародившаяся и растущая трещина будет огибать частицы. Это сразу приведет к значительному увеличению поверхности, вновь образующейся при разрушении образца. На образование новой поверхности нужна большая энергия, запасаемая в виде поверхностной энергии. Чем больше энергии несет вновь образуемая поверхность, тем больше прочность. Путь трещины искривляется лишь в случае, когда модуль частиц больше модуля матрицы.

2. Ориентация и упрочнение полимера в межфазном слое на границе раздела полимер – наполнитель. Это справедливо лишь при значительном взаимодействии на границе раздела фаз, при выраженной адсорбционной способности частиц дисперсной фазы.

3. Возникновение собственной структуры наполнителя в результате нехаотического, в том числе цепочечного расположения частиц. При этом наблюдается адсорбция полимера на поверхности частиц, образующих цепочечную структуру, ориентация макромолекул в адсорбционном слое и как следствие обоих факторов – упрочнение материала.

4. Разрыхление и ослабление полимера в межфазном слое, где перенапряжения, в том числе и в вершине растущей трещины, при деформации релаксируют. Трещина, войдя в ослабленный межфазный слой, либо останавливается, если перенапряжения релаксируют полностью, либо распространяется по межфазному слою, то есть фактически огибает частицу, что

снова ведет к росту поверхности разрушения и росту прочности как следствие этого. Наличие ослабленного межфазного слоя приводит к облегчению пластических деформаций в хрупкой матрице, в которой в отсутствие наполнителя развитие пластической деформации было невозможным ввиду опережающего развития хрупкого разрушения. Причины усиливающего действия наполнителя различны в разных системах полимер – полимер.

6.6. Диффузия в смесях полимеров

Исследование проницаемости паров и газов через пленки и мембраны из смесей полимеров позволяет получить данные, определяющие практическое применение смесевых полимеров и информацию о фазовой структуре смесей. Наиболее простым для исследования смесевым материалом является смесь, в которой в проводящей матрице диспергированы частицы непроводящего и не поглощающего полимера, являющегося полимерным наполнителем, который подобно инертному минеральному наполнителю в диффузии не участвует. Процесс переноса газа или пара через пленку смесевого полимера состоит из трех стадий:

- 1) растворение газа или пара на одной из поверхностей пленки;
- 2) диффузии через пленку;
- 3) последующее испарение с другой поверхности.

Общий перенос газа или пара определяется как коэффициентом диффузии, так и его растворимостью в полимере. Пленки из стеклообразных полимеров и особенно пленки из композиционных материалов являются в отношении диффузии сложными объектами и диффузия через них не может быть описана классическими законами – законом Фика для диффузии и законом Генри для растворимости газа. Когда дисперсная фаза в процессе диффузии не участвует, путь диффундирующего вещества удлиняется. Молекулы газа или пара должны огибать частицы наполнителя, что снижает скорость диффузии в целом. Проницаемость такого композита снижается по сравнению с проницаемостью матрицы примерно пропорционально объемной доле дисперсной фазы. Если частицы дисперсной фазы тоже участвуют в диффузии, то зависимость коэффициента диффузии от соотношения компонентов выражается S-образной зависимостью, подобной той, что описывает зависимость вязкости η от состава смеси:

$$\eta = A \exp(Bv/v_f), \quad (160)$$

где v – удельный объем; v_f – свободный объем; A и B – константы.

Из уравнения видно, что логарифм вязкости должен линейно зависеть от состава смеси, если в ней с составом линейно меняется свободный объем. Это относится и к смесям полимеров. Если смесь образована совместимыми полимерами, то зависимость логарифма коэффициента диф-

фузии или проницаемости от состава смеси выражается прямой линией. Это позволяет характеризовать структуру смеси по данным диффузии. Если смеси образованы кристаллическими полимерами, а в смесях кристаллическая структура меняется, что приводит к изменению проницаемости и матрицы и дисперсной фазы. Например, в смесях полипропилен – полиэтилен в средних соотношениях компонентов наблюдается повышенная диффузия газов, как за счет взаимного снижения степени кристалличности компонентов, так и за счет наличия развитого диффузного слоя. Наличие разрыхленного диффузного слоя приводит к повышению проницаемости. Это имеет место, но не всегда. Например, смесь полиэтилена и нейлона обладает пониженной проницаемостью для водяных паров.

Смеси полимеров играют определенную роль в создании полимерных мембран. Изготовление мембран из смесей полимеров позволяет сочетать хорошую их проницаемость с улучшенным комплексом механических свойств.

6.7. Прозрачность смесей полимеров

Многие применения полимерных смесей определяются их прозрачностью. В полимерах как конструкционных материалах прозрачность особенно высоко ценится. Для светотехнических материалов, декоративных пластиков, пленок, трубок медицинского назначения прозрачность является важной эксплуатационной характеристикой. Теоретически большинство смесей полимеров должно быть непрозрачно, так как частицы дисперсной фазы интенсивно рассеивают свет. Однако частицы дисперсной фазы могут быть «невидимы», то есть система прозрачна только при практическом равенстве показателей преломления фазы и матрицы. Одним из путей получения смесевых полимеров необходимой прозрачности является создание дисперсной фазы из сополимера. Меняя соотношение мономеров в сополимере, можно изменить показатель преломления материала частицы, приближая его к показателю преломления матрицы, и тем самым создать необходимую прозрачность системы в целом.

Другой путь – изменение размера частицы. Известно, что каким бы показателем преломления ни обладало вещество, которое мы растворяем в воде, полученный истинный раствор всегда прозрачен. Если при изменении условий растворенное вещество начинает выделяться в виде новой фазы, то раствор мутнеет. Мутность раствора максимальна тогда, когда размер частиц достигает длины волны падающего света. Максимальная мутность раствора достигается при размере частиц 0,5–1 мкм. Если размер частиц достигает 0,05–0,07 мкм, то частицы рассеивают свет мало и система прозрачна при соотношении показателей преломления среды и матрицы 0,9–1,2.

Поскольку полимеры в высокоэластичном состоянии характеризуются более сильной зависимостью удельного объема от температуры, а значит, и показателя преломления, чем в стеклообразном состоянии, а также вследствие различия температурных коэффициентов показателя преломления разных полимеров, смесь, прозрачная при комнатной температуре, может помутнеть при нагревании или охлаждении.

Если частицы имеют произвольную форму, что характерно для смесей полимеров, то прозрачность удобнее анализировать с позиций статистической теории рассеивания. Теория развита в работах Дебая – Бики на основе общих представлений Рэлея о рассеянии в неоднородных средах. Эта теория позволяет рассчитать в общем виде отношение поверхности к объему в дисперсной среде при заданной объемной доле диспергированного полимера, а также ряд параметров фазовой структуры, которые трудно получить иными методами.

6.8. Усиливающее действие органических наполнителей в смесях полимеров

6.8.1. Смесь полимер – полимер

При смешивании расплавов двух стеклообразных в условиях эксплуатации или двух кристаллических полимеров или стеклообразного с кристаллическим наблюдается увеличение хрупкости. Это выражается в снижении разрывного удлинения. Предел текучести или прочность при разрыве с изменением состава меняется более плавно, часто без экстремумов. Это согласуется с тем, что не наблюдается усиления полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, при введении твёрдых наполнителей. Полимерный наполнитель нельзя отождествлять с минеральным. Смешение полимеров происходит в расплаве, и если соотношение компонентов достаточно велико, то возникают структуры типа «сетка в сетке», когда обе полимерные фазы непрерывны, а поверхность раздела фаз велика. Это отражается и на свойствах, в частности, появляется возможность для проявления эффекта взаимоусиления. Ярким примером является введение стеклообразного пластика АБС в ПВХ, когда при введении около 30% АБС стойкость ПВХ к удару возрастает в 10 раз. Такой эффект называют синергическим. Синергизм наблюдается и при смешении полиолефинов в некоторых соотношениях, например, при добавлении до 20% полиэтилена высокой плотности к полипропилену и для других смесей полиолефинов. При смешивании кристаллических полимеров эффект взаимоусиления или синергизм может быть объяснен влиянием одного полимера на кристаллическую структуру другого при охлаждении расплава их смеси. Это влияние может быть как непосредственным через межфазный слой, так и через образование зародышей кристаллизации, когда полимер закристал-

лизовавшийся первым, служит зародышем кристаллизации для второго. В плёнках и волокнах из смесей термопластичных полимеров также отмечается эффект взаимоусиления в динамическом режиме.

6.8.2. Смесь каучук — каучук

Для получения резины используют смесь каучуков, то, как правило, каучуки не имеют одинаковой вязкости или одинаковых модулей. Поэтому разномодульными оказываются и фазы этих каучуков после вулканизации. Разномодульность может усилиться при вулканизации. Это происходит вследствие того, что ингредиенты резиновой смеси по-разному растворяются в разных каучуках. В процессе вулканизации растворимость ингредиентов в системе увеличивается и происходит миграция их из одной фазы в другую, в ту, где растворимость данного ингредиента выше. Если в одном из каучуков в смеси произойдёт накопление серы и ускорителей вулканизации, то этот каучук окажется вулканизированным в большей степени. Частицы этого вулканизата будут иметь больший модуль, чем модуль другого вулканизированного каучука. Различие модулей фаз каучуков в смеси приводит к искривлению пути растущей трещины и увеличению поверхности разрушения вулканизата. Этот эффект особенно ярко проявляется в том случае, когда трещина растёт медленно, поскольку при быстром росте трещины и малой разницы в модулях фаз в смеси эффект разномодульности проявляется слабо. Наиболее сильный эффект проявляется когда трещина растёт в процессе циклических растяжений резин, то есть при испытании резин в процессе утомления. При многократном растяжении или многократном сжатии, либо при комбинированном режиме утомления время до разрушения резин из смеси каучуков много больше времени до разрушения резин из исходных каучуков. Повышения динамической выносливости резин смесь каучуков может достигать нескольких десятичных порядков, то есть число циклов до разрушения смеси каучуков может в сотни и тысячи раз превышать долговечность индивидуальных каучуков.

Повышение усталостной выносливости в резинах из смесей каучуков называется эффектом взаимоусиления каучуков. Этот эффект — первый экспериментальный факт, установленный Кулезневым, который указывает на преимущество в свойствах микронеоднородных смесей несовместимых полимеров по сравнению со свойствами индивидуальных полимерных систем. Эффект взаимоусиления проявляется в наибольшей мере только в определенном режиме динамического нагружения, при определенных соотношениях каучуков. Он зависит от способа вулканизации и состава вулканизирующей группы. Способ вулканизации и соотношение каучуков определяют разномодульность и другие параметры фазовой структуры, а

режим утомления определяет скорость роста трещины, а следовательно, и разветвленность её роста.

Химическая природа каучуков и состав вулканизирующей группы определяют свойства переходного слоя, а это может сильно влиять на эффект усиления в полимер – полимерной системе. Число циклов до разрушения зависит от амплитудного значения нагрузки на образец. Логарифм числа циклов пропорционален максимальному напряжению за цикл. Коэффициент пропорциональности между этими величинами характеризует способность резины сопротивляться разрушению в динамическом режиме. Для смесей каучуков этот коэффициент пропорциональности, то есть коэффициент динамической выносливости, выше, чем для индивидуальных каучуков, то есть повышенная выносливость резин из смесей каучуков обусловлена самой природой их фазовой структуры, а не только режимом испытаний.

6.8.3. Смесь каучук – пластмасса

Решающим условием проявлением эффекта усиления является обеспечение оптимальных условий смешивания полимерных компонентов. Температура смешивания должна быть заметно выше температуры текучести пластмассы T_T . Выше T_T , а не T_C , так как при переходе через T_C многие полимеры оказываются в переходном релаксационном состоянии между стеклообразным и высокоэластичным состоянием и расплавы их высоковязки и эластичны, что не обеспечивает хорошего диспергирования пластмассы в каучуке.

Введение пластмассы в каучук увеличивает жесткость девулканизированной «сырой» смеси, придаёт ей способность сохранять форму заготовок в период между получением заготовки и её вулканизацией. В иных случаях наблюдается увеличение прочности вулканизированных смесей, но это менее характерно. Наибольший эффект усиления наблюдается при введении 20% пластмассы и более. Однако усиление может происходить и при меньших дозировках. Так при введении только нескольких процентов полиэтилена в каучук модель сырой смеси возрастает настолько, что это позволяет формовать заготовки для производства автопокрышек и резинотехнических изделий, не опасаясь появления брака. Большое значение имеют смеси каучуков с реактопластами. В исходном состоянии реактопласты – олигомеры. При нагревании они плавятся, а некоторые, как например ряд ненасыщенных олигоэфиракрилатов, переходят в жидкость. Они легко диспергируются в каучуке и под действием инициаторов полимеризуются и химически связываются с каучуком. В результате получается материал, в котором макромолекулы каучука химически связаны друг с другом через частицы твердого полимера. И получается, что частицы твердого наполнителя малы, а прочность их с каучуком

(матрицей) велика. Если олигомер жидкий, то до вулканизации он играет роль пластификатора, который потом не мигрирует на поверхность готового изделия, так как химически связан с каучуком.

6.8.4. Смесь пластмасса – каучук

С целью снижения хрупкости, увеличения стойкости к удару, в том числе при низких температурах, в полистирол (ПС), в поливинилхлорид (ПВХ), в полиметилметакрилат (ПММА) в полипропилен (ППР), поликарбонат, полисульфон, в полифениленоксид и др. полимеры вводят каучук.

Причём стойкость к удару должна обеспечиваться как можно меньшим количеством каучука. Если каучука много, то заметно снижается модуль смеси и она не может применяться как конструкционный жёсткий материал. Размер частиц каучука, обеспечивающий максимальное усиление, различен для разных пластмасс; в одних случаях он должен быть немного подвулканизирован, в других случаях подвулканизация не нужна и вредна; связи между каучуком и матрицей либо обязательны, либо только желательны, либо ненужны. Эффект усиления каучуком можно рассмотреть на примере полистирола (ПС). Усиление ПС обеспечивается при выполнении следующих условий: а) каучук не должен быть совместим с ПС и при смешивании должен присутствовать в виде частиц дисперсной фазы; б) размер частиц должен быть оптимальным, оптимум определяется типом пластмассы и способом получения ударопрочного полистирола (УПС); в) частицы каучука должны быть слегка подвулканизированы или пространственно «сшиты», имея ввиду сшивку макромолекул; г) желательное создание определенного числа химических связей на границе раздела каучук – пластмасса.

При ударе в малом объёме пластмассы концентрируется большая механическая энергия. Частицы каучука являются концентраторами напряжений, поэтому трещина зарождается в участке матрицы, прилегающей к частице каучука. Следовательно, частицы каучука инициируют трещины. Однако каучук смачивает поверхность полистирольной матрицы, снижает дефектность поверхности и локальная прочность матрицы оказывается выше предела текучести. Таким образом, в результате смачивающего действия каучука и в результате образования межфазного слоя в прилегающем слое хрупкой полистирольной матрицы развивается не процесс хрупкого разрушения, а процесс вынужденноэластической деформации. Эффект смачивания не единственная причина, приводящая к возникновению микротрещин в матрице хрупкого полимера. Такой причиной может быть и различие в коэффициентах теплового расширения матрицы и каучука: удельный объём каучука меняется с температурой быстрее, чем удельный объём матрицы. Возникает эффект трехмерного расширения матрицы в слое, непосредственно примыкающем к частице каучука. Это приводит к

накоплению свободного объема и облегчению вынужденноэластической деформации, что необходимо для образования микротрещины. Этот эффект обеспечивается наличием химических связей между каучуком и матрицей, благодаря наличию определенного количества прививок пластмассы к каучуку. Таким образом, под действием ударной нагрузки на поверхность частиц каучука в матрице возникают перенапряжения, а затем микротрещины, полости которых заполнены ориентированными участками макромолекул полистирола.

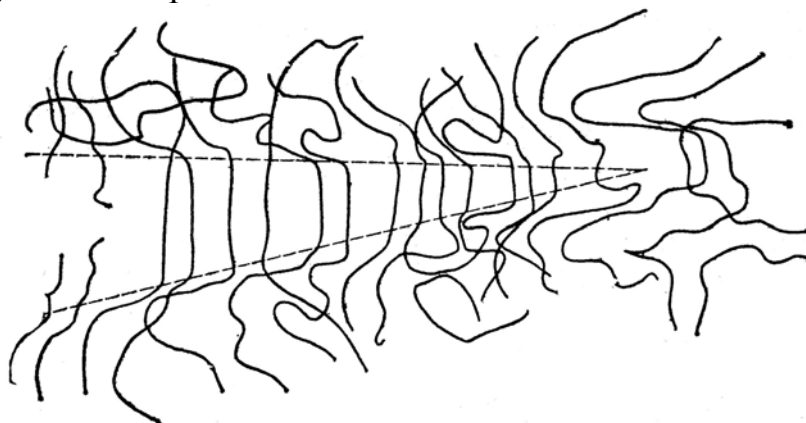


Рис.6.8.4.1.Схема микротрещины.
«Трещина серебра», граница микротрещины показана пунктиром

Вынужденноэластическая деформация полимера в полости микротрещин требует много механической энергии, поэтому энергия удара быстро расходуется и это предотвращает образование магистральной трещины, разрушающей образец.

Ориентированный материал в полости микротрещины имеет небольшой показатель преломления по сравнению с матрицей, поэтому микротрещины сильно отражают свет и место удара приобретает серебристый оттенок, белеет; поэтому микротрещины называют «трещинами серебра».

Под действием перенапряжений в окрестностях частицы, а также в результате всестороннего растяжения при термоусадке может образоваться не только микротрещина, но и область сдвига.

Область сдвига представляет собой полосу, направленную под углом 45° к действию ударной волны. В области сдвига материал матрицы ориентирован в результате сдвиговой деформации, а значит, упрочнен. Полосы сдвига способствуют увеличению стойкости пластмассы к удару как за счет дополнительного поглощения (диссипации) энергии удара, так и за счет того, что микротрещины тормозят свой рост при встрече с упрочненным материалом полосы сдвига. В поливинилхлориде увеличение стойкости к удару при введении каучука обусловлено главным образом возникновением полос сдвига. Данное объяснение правильно указывает на необходимость наличия именно каучука в качестве включений, а не газовых пузырьков и не твердых частиц минерального наполнителя.

Некоторая шивка каучука необходима потому, что она обеспечивает оптимальный размер частиц при смешивании каучука с ПС, а также увеличивает упругие напряжения в частицах каучука при образовании микротрещин, что препятствует их чрезмерному разрастанию.

Однако установлено, что более 90% энергии удара диссипируется именно в матрице и поэтому рассеяние энергии в каучуке имеет второстепенное значение. Основная роль частиц каучука состоит в обеспечении эффекта смачивания, приводящего к образованию микротрещин вместо обычных трещин, а также в создании множественных очагов перенапряжений, приводящих к возникновению большого числа микротрещин. При этом происходит определенное разрыхление материала матрицы в окрестностях частиц за счет различий в коэффициентах теплового расширения, а также возможное молекулярное диспергирование каучука в матрице или сегментальное растворение полимеров в межфазных слоях. Самый простой способ получения ударопрочного полистирола (УПС) – это смешивание ПС с каучуками, например, с бутадиен-стирольным или полибутадиеновым. При таком смешивании частицы довольно крупные, то есть при данной объемной доле число частиц в единице объема мало, и требуется около 15-20% каучука для достижения хорошей ударной вязкости. Это ведет к снижению модуля и увеличению ползучести УПС под нагрузкой.

Смешивание ПС с блоксополимерами стирола и бутадиена приводит к возникновению большого числа малых частиц каучука при малом его содержании, что обеспечивает хорошее сочетание свойств УПС.

Наличие фазовых границ раздела в полимерных смесях означает наличие ослабленных мест с пониженной энергией когезии или мест, где концентрируется свободный объем. Это приводит к облегченной деформации таких ослабленных мест (прослоек) и к облегчению релаксации напряжений в целом. Ускоренная и более полная релаксация напряжений приводит к уменьшению усадки при формовании изделий. В смесях полимеров проявляется одна общая для них особенность, связанная с ярко выраженной их гетерофазностью. Сама по себе гетерофазность приводит к возникновению перенапряжений при деформации, а при зарождении микротрещин искривляет их путь роста и увеличивает вероятность релаксации напряжений. С другой стороны наличие гетерофазности приводит к возникновению межфазных слоев, где взаимодействие молекул разнородных полимеров ослаблено. В результате межмолекулярных слоев концентрируется свободный объем с пониженной плотностью. Это приводит к возникновению общей особенности смесей полимеров – повешенной способности их к релаксации напряжений, а отсюда и к снижению внутренних напряжений и улучшению прочностных свойств в таких условиях деформации, в которых происходит замедление роста трещин при нагружении образца.

Глава 7. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ (ПКМ)

7.1. Определения и классификация

Композиционные материалы (КМ) – это материалы, в состав которых входят сильно отличающиеся по свойствам нерастворимые или малорастворимые один в другом компоненты, разделенные в материале ярко выраженной границей.

Для КМ присущи следующие признаки:

- а) состав и форма компонентов материала определены заранее;
- б) компоненты присутствуют в количествах, обеспечивающих заданные свойства материала;
- в) композиционный материал является многофазной системой, однородной в макромасштабе и неоднородной – в микромасштабе (компоненты различны по свойствам, и между ними существует явная граница раздела).

Принцип создания КМ заимствован у природы. Примером естественных КМ являются стволы и стебли растений, кости человека и животных. В дереве волокна целлюлозы соединены пластичным лигнином, в костях – тонкие прочные нити фосфатных солей – пластичным коллагеном.

В настоящее время комбинирование различных веществ является одним из основных способов создания новых материалов, свойства которых и количественно и качественно отличаются от свойств каждого из составляющих его веществ.

Свойства КМ зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними.

Отличительной особенностью КМ является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. КМ присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств композиций выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами.

Основным компонентом КМ является матрица, которая связывает композицию и придает ей форму. Матрица определяет в значительной степени технологические режимы получения КМ и такие важные технологические характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, воздействию окружающей среды, плотность и удельная прочность. В качестве матрицы используют полимеры, углеродные и керамические материалы. Используются и комбинированные матрицы, состоящие из чередующихся слоев (двух или более) различного химического состава.

В матрице равномерно распределены остальные компоненты, а именно наполнители. Главную роль в упрочнении КМ играют наполнители. Часто их называют упрочнителями.

Упрочнители должны обладать высокой прочностью, твердостью и модулем упругости. С увеличением модуля упругости и временного сопротивления наполнителя повышаются соответствующие свойства КМ, хотя они и не достигают характеристик наполнителя. Наполнители являются и армирующими компонентами. Это более широкое понятие, чем упрочнитель. Армирующий компонент показывает, что наполнитель вводится в матрицу для изменения не только прочности, но и других свойств.

Свойства КМ зависят также от формы или геометрии, размера, количества и характера распределения наполнителя, то есть от схемы армирования.

По форме наполнители делят на три группы:

- а) нуль-мерные;
- б) одномерные;
- в) двумерные.

Нуль-мерные наполнители имеют в 3-х измерениях очень малые размеры одного порядка (частицы). Одномерные наполнители имеют малые размеры в двух направлениях и значительно превосходящий их размер в третьем измерении (волокна). У двумерных наполнителей два размера соизмеримы с размером КМ, и значительно превосходят третий (пластины, ткань).

По форме наполнителя КМ материалы разделяют на дисперсно-упрочненные, слоистые и волокнистые.

Дисперсно-упрочненный КМ – это материал, упрочненный нульмерным наполнителем, то есть порошкообразным наполнителем. КМ, упрочненные одномерными или одномерными и двумерными наполнителями, называют волокнистыми. КМ, упрочненные двумерными наполнителями, называют слоистыми.

По схеме армирования КМ делят на 3 группы: с одноосновным, двуосновным и трехосновным армированием.

Для одноосного, линейного армирования используют нуль-мерные и одномерные наполнители. Нуль-мерные располагаются в матрице так, что расстояние между ними по одной оси, например, по оси X, значительно меньше, чем по двум другим. В этом случае содержание наполнителя составляет 1-5% (объемн.). Одномерные наполнители располагаются параллельно друг другу. При двухосновном, плоскостном армировании используют нуль-, одно- и двумерные наполнители. Нуль-мерные и одномерные наполнители располагаются в параллельных плоскостях. При этом расстояние между ними в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При таком расположении нуль-мерного наполнителя

его содержание в КМ доходит до 15-16% (объемн.). Одномерные наполнители содержатся также в параллельных плоскостях. При этом в пределах каждой плоскости они расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям - под разными углами. Двумерные наполнители параллельны друг другу. При трехосновном (объемном) армировании нет преимущественного направления в распределении наполнителя. Для армирования используют нуль-мерные и одномерные наполнители.

Расстояния между нуль-мерными наполнителями одного порядка

В этом случае их содержание может превышать 15-16% (объемн.). Одномерные наполнители располагаются в трех и более пересекающихся плоскостях. Для расширения комплекса свойств или усиления какого-либо свойства при армировании КМ одновременно используют наполнители различной формы. Например, для увеличения прочности связи между одномерными наполнителями (стеклянным и углеродным волокном) и полимерной матрицей в нее вводят нуль-мерный наполнитель (частицы асбеста, карбида кремния и др.). С этой же целью применяют армирование наполнителями одной формы, но разного состава. Так, для повышения модуля упругости КМ с полимерной матрицей, армированной стекловолокном, дополнительно вводят волокна бора.

КМ, содержащие два и более различных наполнителя, называют полиармированными. Если КМ состоят из трех и более компонентов называют гибридными.

Кроме дисперсно-упрочненных КМ (дисперсноармированных), в строительстве используют дисперснонаполненные КМ, содержащие связующее (матрицу) и дисперсный наполнитель. К ним относят мастики, шпаклевки, замазки, клеи, растворы. Волокнистые КМ включают матрицу (связующее) и ориентированные волокна. К ним относятся фанера, древопласты, стекловолокнистые анизотропные материалы, стеклотекстолиты. КМ являются полимеррастворы, полимербетоны, бетонополимеры.

По назначению КМ строительного назначения делятся на:

а) конструкционные, предназначенные для изготовления строительных конструкций: несущих, ограждающих, технологических емкостей и оборудования;

б) теплоизоляционные – для изоляции ограждающих конструкций, зданий, сооружений, технологического оборудования, приборов;

в) гидроизоляционные – для производства гидроизоляционных, пароизоляционных, кровельных и отделочных работ;

г) химически стойкие – для устройства химически стойкой облицовки или отделки существующих объектов и сооружений;

д) электроизоляционные – для диэлектрических конструкций и аппаратов;

е) отделочные – для улучшения архитектурной выразительности и для реставрации или ремонта строительных объектов;

ж) специального назначения – радиационно-стойкие, огнестойкие, огнеупорные, тампонажные и др.

КМ строительного назначения по виду вяжущего подразделяют на следующие группы:

а) КМ на основе минеральных вяжущих веществ (цементные, известковые, гипсовые, магнезиальные);

б) КМ на основе органических вяжущих (битумные, дегтевые);

в) КМ на основе синтетических полимерных вяжущих (термопластичных и термореактивных);

г) материалы на основе комплексных вяжущих (полимерцементные, полимербетонные, бетонополимерные).

По способу твердения в зависимости от особенности микроструктуры композиционные строительные материалы делятся на:

а) твердеющие при комнатной температуре и при пониженной температуре (водные растворы, асфальтовые, битумные, металлические, керамические, стекла, каменное литье, сера, термопластичные полимеры);

б) твердеющие в результате удаления части компонентов жидкой фазы-растворителей или разбавителей (лакокрасочные составы, эмульсии, холодные мастики и замазки);

в) твердеющие в процессе физико-химического взаимодействия с газообразными средами (воздухом, CO_2 , O_2) – материалы на основе воздушной извести и жидкого стекла);

г) твердеющие в результате физико-химического взаимодействия с жидкими средами (водой, растворами солей, щелочей, кислот) с образованием новых продуктов реакций – материалы на основе минеральных вяжущих;

д) твердеющие в результате полимеризации и поликонденсации термопластичных или термореактивных синтетических полимеров (замазки, шпаклевки, клеи, связующие полимеррастворов и полимербетонов, стеклопластики, деревопластики и др);

е) твердеющие после обжиговых процессов (керамика, ситаллы).

По плотности КМ подразделяют на:

а) особо легкие (средняя плотность до 400 кг/м^3);

б) легкие (средняя плотность от 400 до 1200 кг/м^3);

в) обычные (средняя плотность от 1200 до 2200 кг/м^3);

г) тяжелые (средняя плотность от 2200 до 2800 кг/м^3);

д) особо тяжелые (средняя плотность выше 2800 кг/м^3).

Достоинства композиционных материалов:

1. Высокая удельная прочность;
2. Высокая жесткость (модуль упругости 130-140ГПа);
3. Высокая износостойкость;
4. Высокая усталостная прочность.

Из КМ возможно изготовить размеростабильные конструкции, причем разные классы композитов могут обладать одним или несколькими преимуществами.

Недостатки композиционных материалов:

1. Высокая стоимость;
2. Анизотропия свойств;
3. Повышенная наукоемкость производства, необходимость специального дорогостоящего оборудования и сырья, а следовательно развитого промышленного производства и научной базы страны.

В гражданском строительстве используются традиционные материалы – бетон и сталь, для которых характерна низкая стоимость компонентов, но высокая стоимость обработки и установки, а также низкие возможности обработки. Результатом внедрения пластмасс может стать следующее:

1. Сокращение итоговых расходов;
2. Повышение производительности;
3. Снижение веса;
4. Устойчивость к коррозии;
5. Простота обработки и установки;
6. Определенные полимеры могут пропускать свет и даже быть прозрачными;
7. Простота технического обслуживания;
8. Изоляционные свойства.

Итак, полимерные композиционные материалы (ПКМ) состоят из двух основных частей: связующего полимера и наполнителя. К ПКМ предъявляются самые разнообразные требования: повышение прочности и жесткости полимера, уменьшение плотности, снижение стоимости. Каждую такую задачу решают добавлением в полимер различных наполнителей. Существует несколько классификаций наполнителей по различным признакам. По агрегатному состоянию все известные наполнители делятся на газообразные, жидкие и твердые; по природе – на органические и неорганические; по источнику получения – на растительные, синтетические, минеральные; по назначению – на армирующие, упрочняющие, усиливающие, нейтральные; по размерам, форме частиц и структуре – на дисперсные (порошкообразные), волокнистые (волокна, нити, жгуты), листовые (пленочные), с заданной структурой (ткани, бумага, листы, сетки, пленки), объемные (каркасные), с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы).

7.2. Полимерные матрицы. Связующие для ПКМ

В качестве полимерных матриц используют термореактивные и термопластичные смолы.

Термореактивные полимеры – это смолы, которые легко образуют химические связи при отверждении. Отверждение осуществляется с помощью нагревания полимера или путем введения катализатора-отвердителя. При отверждении формируется структура поперечносшитого полимера. В такой структуре полимерные цепи связаны сильными ковалентными связями. Это ограничивает подвижность цепей, вследствие чего температура стеклования может быть очень высокой, значительно превосходящей комнатную температуру). Термореактивные смолы при комнатной температуре довольно хрупки, у них низкая вязкость разрушения K_{ic} -0,5...1,0 МПа, м^{1/2}. Другой особенностью поперечносшитого полимера является постоянство его формы даже при очень высоких температурах. При нагревании такой полимер может деструктурировать или загореться, но в любом случае он сохраняет свою форму. Благодаря сшивкам увеличивается жесткость поскольку слабые Ван-дер-Ваальсовские связи между полимерными цепями заменяются прочными химическими связями. Термореактивные смолы имеют более высокую температуру размягчения и меньшую ползучесть, поэтому могут быть использованы при более высоких температурах, чем термопластичные смолы. Термореактивными являются полиэфирные, эпоксидные, фенольные и полиимидные смолы. Термопластичные смолы представляют собой вязкие жидкости. Это позволяет делать из них детали, твердеющие при охлаждении. Термопласты можно многократно нагревать, формовать и охлаждать и благодаря этому их отходы можно пускать во вторичную переработку. Наиболее известными термопластами являются акрилы, полиамиды, полистирол, полиэтилен, полипропилен и полиэфиркетон. Достоинством термопластичных смол по сравнению с термореактивными является гораздо более высокая вязкость разрушения. Свойства термопластов, как и смол, определяются их молекулярной структурой. Молекулярные цепи термопластичных полимеров не сшиты, не образуют сетки, но они могут быть разветвленными. В отличие от сшитой сетки разветвленная цепь является изолированной. Связи между цепями в термопластах обусловлены слабыми силами Ван-дер-Ваальса, которые легко разрываются при нагревании. Это является причиной текучести термопластов при высоких температурах. Если цепи термопластов имеют относительно простую структуру и в них отсутствуют большие боковые группы, то они легко складываются и образуют кристаллические области и процесс кристаллизации при охлаждении полимерного расплава протекает следующим образом.

Сначала образуются мелкие пластиноподобные ламели со свернутой кристаллической структурой. Каждая ламель быстро расщепляется на

лентоподобные кристаллические фибриллы, разделенные прослойками аморфного полимера. Продолжающееся расщепление приводит к возрастающей разориентации ламелей, продолжающейся до тех пор, пока не образуется сферическая структура аморфно-кристаллического сферолита. Размеры сферолитов могут изменяться от субмикронных до нескольких миллиметров. Чем медленнее охлаждается полимер, тем крупнее сферолиты.

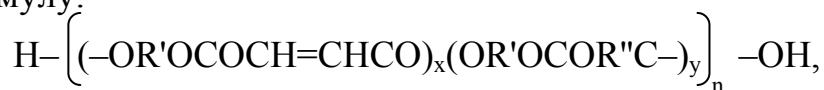
Большинство термопластов частично кристаллически, однако степень кристалличности варьируется в зависимости от молекулярной структуры полимера. Например, у линейного полиэтилена высокой плотности благодаря простоте и регулярности цепей степень кристалличности достигает 90%. У полиэтилена низкой плотности разветвленная структура, препятствует регулярной упаковке цепей, необходимой для кристаллизации, поэтому степень кристалличности его не превышает 60%.

7.2.1. Непредельные олигомеры

К этому классу ПСО относят олигомеры, которые содержат в молекуле как простые и (или) сложноэфирные группы, так и кратные двойные связи, способные гомополимеризоваться и сополимеризоваться с другими олигомерами и мономерами. По типу полимеризационноспособных связей в молекуле делятся на два класса: олигоэфирмолегиенаты и олигоэфиракрилаты.

7.2.2. Олигоэфирмалеинатфумараты (ОЭМФ)

Это олигоэфиры, содержащие в цепи три основных типа структурных единиц: остатки ненасыщенной малеиновой кислоты, насыщенной алифатической или ароматической кислоты и гликоля. ОЭМФ имеют общую формулу:



где R' и R'' - остатки гликоля и двухосновной ненасыщенной кислоты, а $x = 1 \dots 5$; $y = 0 \dots 5$ и $m = 1 \dots 20$.

Родоначальником этого класса соединений признан американский ученый Каррозерс, который в 1929 году предложил метод синтеза малеиновых эфиров, послуживший основой для создания промышленной технологии производства ОЭМФ. Известно несколько способов синтеза ОЭМФ, но на практике реализованы два из них.

По первому методу, разработанному еще Каррозерсом, рост олигомерной цепи идет за счет взаимодействия концевых функциональных групп в ходе равновесной олигоконденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами и дешевым малеиновым ангидридом.

Второй метод основан на взаимодействии α - окисей олефинов с ангидрадами дикарбоновых кислот. Этот метод синтеза сложнее, в аппаратурном оформлении, но имеет ряд преимуществ:

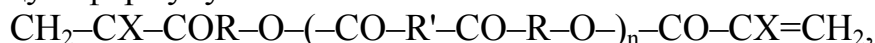
А) снижается температура процесса и его продолжительность;

Б) уменьшается количество промышленных стоков и газовых выбросов. В зависимости от химического строения и молекулярной массы ОЭМФ представляет собой вязкие жидкости или даже твердые тела. Поскольку основное применение находят растворы ОЭМФ в мономерах – отвердителях, последние используют для регулирования вязкости компаундов. В качестве отвердителей применяется стирол и его производные, метилметакрилат и его смеси со стиролом. Кроме них, используют винилтолуол, диаллилфталат, триамилцийнурат. В настоящее время находят применение композиции ОЭМФ с олигоэфиракрилатами. На практике выпускают 50-70%-е растворы ОЭМФ в отвердителях –компаунды готовые к употреблению, так называемые ненасыщенные полиэфирные смолы. В результате сополимеризации ОЭМФ со сшивающими агентами происходит отверждение системы. Этот процесс протекает по радикальному механизму и инициируется радикал-образующими системами, излучением высокой энергии УФ-лучами.

При трехмерной полимеризации ОЭМФ можно выделить три стадии. Первая стадия подчиняется законам классической сополимеризации: скорость реакции пропорциональна концентрации двойных связей и концентрации инициатора. На второй стадии наблюдается «самоускорение» реакции и образование макрорея – рыхлой сетки. На третьей стадии скорость замедляется, реакция переходит в диффузионную область, происходит «доотверждение» системы. Технологические свойства исходных композиций и свойства сетчатых полимеров зависят от молекулярной массы ОЭМФ. Увеличение молекулярной массы олигоэфиров приводят к увеличению вязкости исходной композиции, но физико-механические показатели продуктов отверждения улучшаются. Значительный вклад в свойства трехмерных продуктов отверждения вносят сомомеры (сшивающие агенты). Например, для снижения горючести ОЭМФ связующих в качестве сомомеров используют фосфорсвязующих и галогеносодержащие непредельные соединения. ОЭМФ используются для производства армированных пластиков, в строительном производстве для получения композиционных материалов.

7.2.3. Олигоэфиракрилаты (ОАЭ)

Эти нередельные олигоэфиры с концевыми или регулярно чередующимися акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми) группами. Они имеют общую формулу:



где R – остаток гликоля или полиола; R' – остаток двухосновной карбоновой кислоты; X – H, CH₂; n – средняя степень олигоконденсации.

В 40-х годах XX века Берлиным был предложен для синтеза ОЭА метод конденсационной теломеризации. Метод обратимой конденсационной теломеризации основан на введении в зону реакции наряду с ди- или полифункциональными реагентами (полиолами и дикарбоновыми кислотами) регуляторов роста цепителогенов (акриловых производных). Телогены, кроме групп, принимающих участие в компенсации, содержат также полимеризационноспособные группы, которые не участвуют в процессе компенсации, не определяют будущую реакционную способность олигомера. В отличие от ОЭМФ, которые малоактивны при гомополимеризации, то есть в отсутствие вшивающих агентов, ОЭА гомополимеризуются с высокими скоростями. Это позволяет их отверждать без участия летучих мономеров. Трехмерная полимеризация ОЭА инициируется тепловой энергией, действием УФ- и ионизирующего излучения, токами высокой частоты и химическими реагентами.

В отличие от ОЭМФ, у которых двойные связи расположены в молекулярной цепи статистически, то есть произвольно, по закону случая, у ОЭА реакционноспособные группы расположены либо по концам цепи, либо в регулярно чередующихся участках. Это значит, что ОЭА представляет собой класс структурнорегулярных олигомеров. Это обстоятельство открывает новые возможности для регулирования свойств сетчатых полимеров за счет варьирования природы и величины олигомерного блока, а также изменения их функциональности.

Если рассматривать технологический процесс как некую последовательность энергетических операций, приводящих к приданию материалу некоторой формы и свойств, то есть к закреплению в материале определенной информации, то естественно, что оптимальной будет та технология, которая при минимальных энергетических затратах на уровне технологического цикла обеспечит максимум информации готовому изделию. Чем больше информации содержит исходный продукт (сырье), тем меньше ее нужно привнести на технологической стадии. Другими словами, если есть два продукта с различной степенью упорядоченности структуры, то есть с различным уровнем исходной информации, то для получения одинаковых свойств у конечных продуктов при проведении технологических операций нужно затратить меньше энергии в том случае, когда в качестве сырья использовано вещество с более высокой степенью организации структуры. ОЭА содержат больше информации, чем мономеры и статистические олигомеры. ОЭА химически регулярны, обладают склонностью к ассоциации, то есть к дополнительному самоупорядочению в жидком состоянии. Эта регулярность фиксируется при отверждении и переходит в твердое тело без дополнительных энергозатрат. Ассоциаты, то есть лабильные

заготовки, образующиеся в жидкой фазе, вносят большой вклад в реакционную способность ОЭА. Этот вклад проявляется в том, что константы скорости роста, наблюдаемые при трехмерной полимеризации ОЭА, намного выше тех, что должны были бы наблюдаться при раскрытии акриловой (метакриловой) связи в отсутствие структурной упорядоченности. Эти «аномалии» нашли объяснение в рамках представлений о роли ассоциативных образований в олигомерных жидкостях и их влиянии на реакционную способность и свойства образующихся сетчатый полимеров. Молекулы олигомеров способны образовывать ассоциаты. Эти ассоциаты имеют флуктуационную природу, то есть они образуются \rightleftharpoons распадаются. Времена жизни ассоциатов олигомеров обычно соизмеримы с временем элементарного акта полимеризации, то есть с временем взаимодействия двух кратных связей между собой. В ассоциатах может быть реализовано два варианта расположения групп, принимающих участие в трехмерной полимеризации: кинетически выгодный и кинетически невыгодный порядок. В первом случае в ассоциатах имеет место локально-повышенная, по сравнению со средним значением содержания двойных связей в объеме, концентрация реагирующих групп, что и определяет аномально высокую начальную скорость полимеризации и переход (химическую фиксацию) дальнего порядка, существующего в жидкости, в структуру полимера. Все это позволяет не только на химическом уровне, то есть задавая определенное химическое строение молекуле ПСО, но и на уровне физической организации структуры жидкого олигомера (регулируя размеры и времена жизни ассоциатов) задавать информацию конечному полимеру.

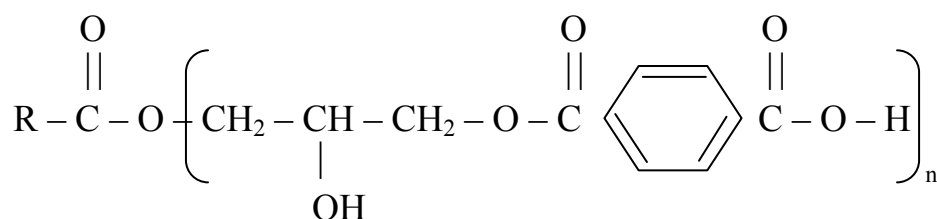
В общем виде механизм сеткообразования можно свести к следующему: процесс с большой скоростью начинается в «лабильных заготовках», где локальная концентрация функциональных групп выше, чем усредненная по всему объему. Кроме того, полимеризация по закону случая начинается и в других частях системы. Образующийся при этом в предгелевый период разветвленный полимер растворим в реакционной среде (в олигомере). В зависимости от гибкости и параметров взаимодействия со средой он может принимать различную форму и даже сворачиваться в клубок. Химические реакции протекают как внутри клубка, куда диффундируют отдельные молекулы олигомера, так и на поверхности (фронтальная полимеризация). Наступает момент, когда растущие цепи разных клубков взаимно переплетаются, захлестываются (физические контакты) или взаимодействуют химически. При этом подвижность молекул еще не прореагировавшего олигомера ограничивается образовавшейся «рыхлой» сеткой, и система теряет текучесть. Наступает гелеобразование. Регистрируется первая гель-точка. Обычно это наблюдается при степени превращения $<1-2\%$. Затем процесс сеткообразования определяется скоростью диффузии олигомера, стерической доступностью еще не

прореагировавших («подвешанных») связей сетки, и полимеризация протекает преимущественно за счет реакционных групп, расположенных на поверхности сетчатых агрегатов. По мере увеличения глубины полимеризации объемная доля рыхлых прослоек уменьшается и при степенях превращения двойных связей ~75 и 85% наступает вторая гель-точка (на надмолекулярном уровне) – происходит монолитизация системы за счет «стыковки» зерен. При этом, происходит инверсия фаз. Если в начале зерна были диспергированы в рыхлой сетке, то в конце наоборот-непрерывную фазу составляют сросшиеся зерна, а в ней диспергированы участки рыхлой сетки. Они то и являются дефектами структуры материала. Следовательно, переход олигомера в сетчатый полимер может быть понят только с учетом взаимосвязи кинетики трехмерной полимеризации со структурой и физическими свойствами исходного олигомера и образующегося полимера.

Научиться использовать особенности структурно-регулярных олигомеров для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами – очень важная и интересная задача современного строительного материаловедения.

7.3. Глифталевые олигомеры

Глифталевые алкидные смолы получают по реакции конденсации глицерина с фталевым ангидридом в присутствии жирных кислот растительных масел в расплаве при температуре 220...240°C. Образующийся олигомер имеет следующее строение:



Макромолекулы олигомера имеют как линейное, так и разветвленное строение, за счет оставшихся реакционноспособных гидроксильных –ОН и карбоксильных –СООН групп медленно отверждаются и образуют сетчатые нерастворимые и неплавкие терморезистивные покрытия. Глифталы – высоковязкие, липкие полупрозрачные вещества. Цвет глифталей от светло-желтого до желто-коричневого. Растворяются в толуоле, ксилоле, спирте, уайт-спирите. Молекулярная масса глифталей от 1500 до 5000. Глифталы используют в растворенном состоянии, поэтому их сразу растворяют в органических растворителях и получают растворы олигомера 40-60%-й концентрации. Плотность растворов глифталя составляет

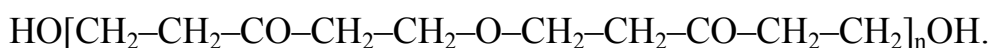
0,9-1,05 г/см³. При комнатной температуре глифталы отверждаются (высыхают) медленно. В отсутствие растительных масел при отверждении происходит значительная усадка материала и после высыхания образуются хрупкие покрытия. Для уменьшения усадки, ускорения отверждения и повышения эластичности покрытий в глифталы добавляют растительные масла. Глифталевые олигомеры используют:

- 1) как основное связующее в лакокрасочных материалах, таких как лаки, эмали, краски, грунтовки;
- 2) как основу клеев;
- 3) как связующее композиционных материалов- стеклопластиков;
- 4) для пропитки текстурных и кроющих бумаг в производстве бумажных смоляных пленок для облицовки мебели.

70% и более всего объема глифталеов идет на изготовление лаков и эмалей. После отверждения покрытия или клеевые швы из глифталеов обладают антикоррозийными свойствами, приятным внешним видом, хорошей атмосферостойкостью и термостойкостью до 150°С. Кроме масел, для ускорения отверждения глифталеов в них вводят сиккативы-нафтенаты или резинаты кобальта и марганца.

7.4. Ацетоноформальдегидные олигомеры

Продукты конденсации ацетона и формальдегида:



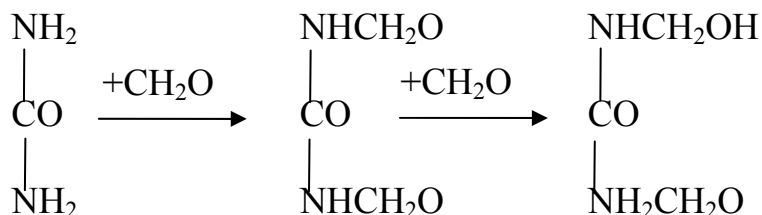
В зависимости от соотношения ацетона и формальдегида олигомеры марок АЦФ-2 и АЦФ-3 – слабоокрашенные вязкие жидкости, содержащие 10...25% свободной воды.

Ацетоноформальдегидные смолы растворяются в воде и устойчивы к длительному хранению. Отверждение олигомеров АЦФ происходит в результате взаимодействия карбоксильных щелочей и аминов. В качестве отвердителя используют смесь полиэтиленполиамина (ПЭПА) и гидроксида натрия NaOH в количестве 15 и 5% от массы олигомера соответственно. Благоприятное влияние щелочной среды на твердение АЦФ – олигомеров указывает на возможность их применения в полимерцементных материалах.

7.5. Мочевиноформальдегидные олигомеры

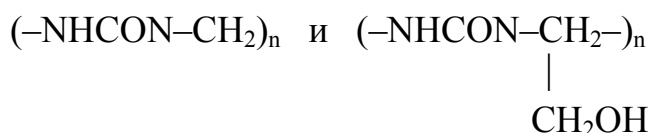
Мочевиноформальдегидный олигомер представляет собой вещество с низкой молекулярной массой, которое образуется при взаимодействии мочевины (NH₂)₂CO с формальдегидом CH₂O. Характер и скорость взаимодействия мочевины с формальдегидом в водном растворе зависят от

условий реакции. В присутствии щелочей и при избытке формальдегида из мочевины образуются преимущественно метилмочевина и диметилмочевина:

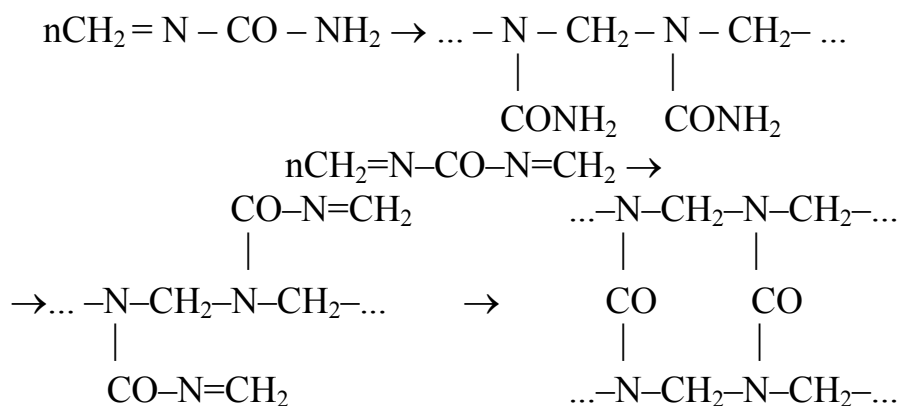


где CH_2OH – функциональные метилольные группы.

Метилмочевина, содержащая метилольные группы, растворяется в воде, образуя вязкие растворы. При нагревании таких растворов происходит конденсация молекул метилмочевины с отщеплением и образованием линейных макромолекул со звеньями:

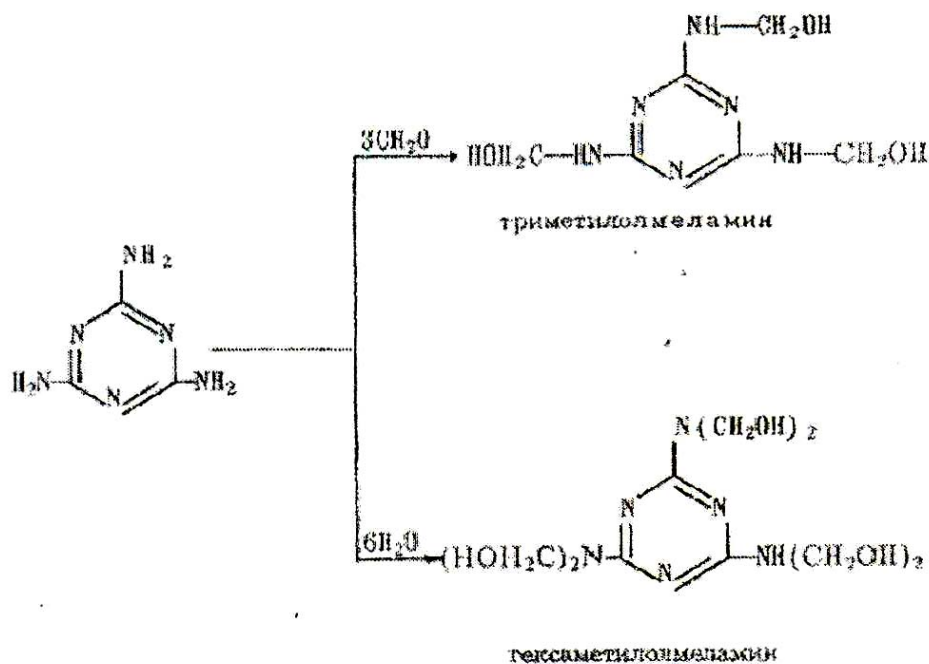


При полимеризации метилмочевин образуются не только линейные, но и пространственные полимеры:



Мочевиноформальдегидные олигомеры применяют для получения лаков, клеев, пористых материалов и слоистых пластиков с использованием ткани, бумаги, стеклоткани и др. Эти олигомеры и полимеры и композиционные материалы на их основе обладают высокой светостойкостью и твердостью. Они дешевле фенолоформальдегидных олигомеров.

Наряду с мочевиноформальдегидными олигомерами в строительном производстве широкое применение нашли меламинаформальдегидные олигомеры, являющиеся продуктом поликонденсации меламина и формальдегида, взятых в соотношении 1:3. Вначале образуются метилольные производные меламина.



В результате последующей поликонденсации с избытком меламина в кислой среде они образуют сначала растворимый, а затем нерастворимый пространственный полимер. Для отверждения меламиноформальдегидных олигомеров используют хлорид или сульфат аммония, а также щавелевую кислоту.

7.6. Кремнийорганические олигомеры

Впервые в мире кремнийорганические полимерные материалы были синтезированы академиком Андрияновым К.А. в 1937 г., а их опытно-промышленное производство в СССР было освоено в 1946 г. СЧ тех пор, несмотря на достаточно высокую стоимость продуктов, производство олигосилоксанов развивается высокими темпами.

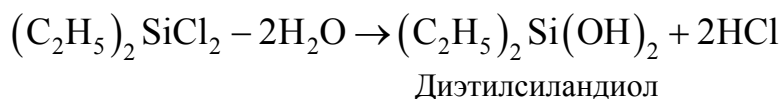
Большинство выпускаемых промышленностью реакционноспособных кремнийорганических олигомеров содержат в качестве функциональных гидроксильные и алкоксильные группы или атомы галогена. Поэтому основные способы их структурирования основаны на конденсации. А это вызывает многие нежелательные последствия «поликонденсационного отверждения». В настоящее время предложены методы структурирования функциональных олигосилоксанов без выделения побочных продуктов реакции.

Гидроксилсодержащие олигосилоксаны структурируют по «уретановой технологии» – диизоцианатами.

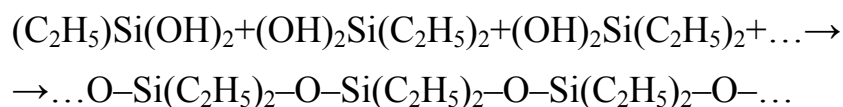
Кремнийорганические олигомеры, содержащие спиранные группы, легко отверждаются в трехмерные полимеры в присутствии гидросиланов. Перспективным направлением является структурирование, протекающее по полимеризационно-обменному механизму. Суть его состоит в

том, что протон силанольной группы обменивается на катион катализатора. Образовавшийся силанолит – анион структурирует линейные дигидроксилорганосилоксаны. На основе кремнийорганических олигомеров получают связующие для стеклопластиков.

Практическое применение нашли алкилхлорсиланы, из которых гидролизом получают силанолы:



Диалкилсиландиолы неустойчивы, они легко уплотняются с выделением воды, давая полисилоксаны – так называемые «силиконы»:



Для кремния характерна способность к образованию силановых цепей. Кремнийорганические полимеры могут быть жидкими, твердыми и хрупкими, а также высокоэластичными, каучукоподобными.

Существенным отличием кремнийорганических олигомеров и полимеров является их высокая термостойкость по сравнению с органическими полимерами. Кремнийорганические соединения взаимодействуют с водой.

При этом в порах материала образуются водонепроницаемые силиконовые пленки:

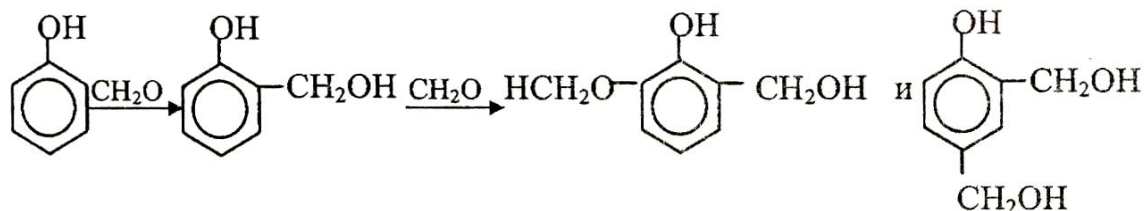


Кремнийорганические полимеры в воде нерастворимы, образуют эмульсии; устойчивы к слабым растворам кислот и щелочей, но взаимодействуют с концентрированными кислотами и щелочами. Кремнийорганические олигомеры и полимеры на их основе эксплуатируются в температурном интервале от –60 до +250°С. Водопоглощение составляет 0,06-0,1%.

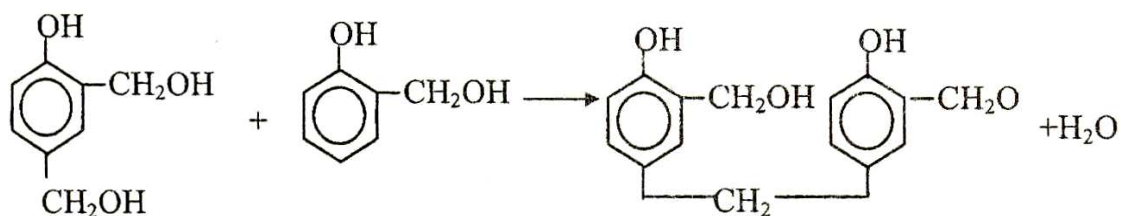
7.7. Фенолоальдегидные олигомеры

Фенолоальдегидные олигомеры получают поликонденсацией фенолов (фенол, крезол, резорцин) с альдегидами (формальдегид, ацетальдегид, фурфурол и др.) в кислой или щелочной среде. Наибольшее практическое значение имеют фенолоформальдегидные олигомеры, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом. При поликонденсации фенола с формальдегидом могут быть получены разветвленные (резольные) и линейные (новолачные) смолы.

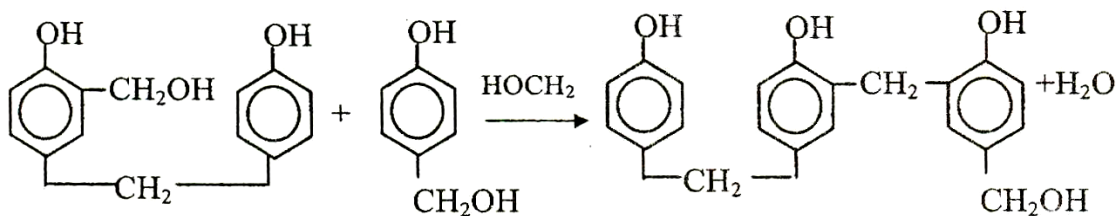
Для получения резольных олигомеров поликонденсацию проводят в присутствии основного катализатора при избытке формальдегида. При получении резольных смол в начале поликонденсации образуется смесь фенол спиртов:



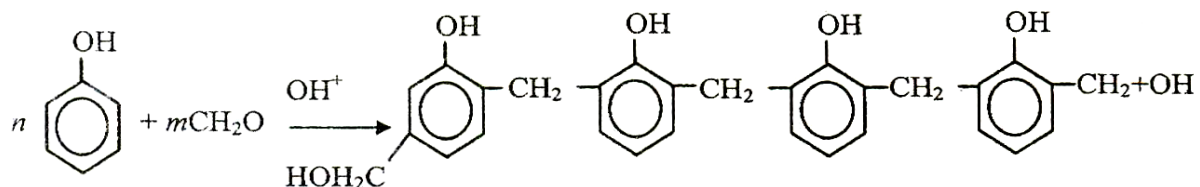
Фенолоспирты взаимодействуют между собой или с фенолом с образованием димеров:



Мономеры и димеры взаимодействуют дальше, образуя олигомеры более высокой степени поликонденсации:

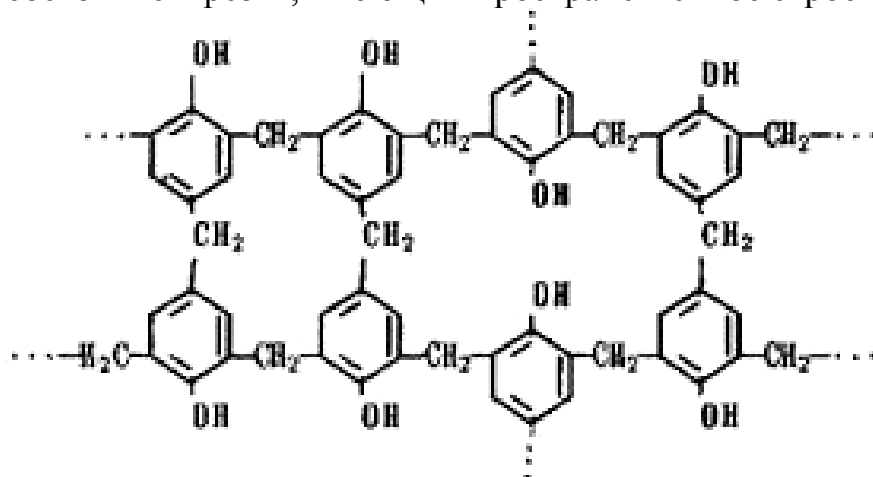


Общее уравнение поликонденсации можно представить следующим образом:



Резольные смолы или резолы – нестабильные продукты, переходящие при нагревании через промежуточную стадию резитол – эластичное резинообразное соединение, способное набухать в органических раствори-

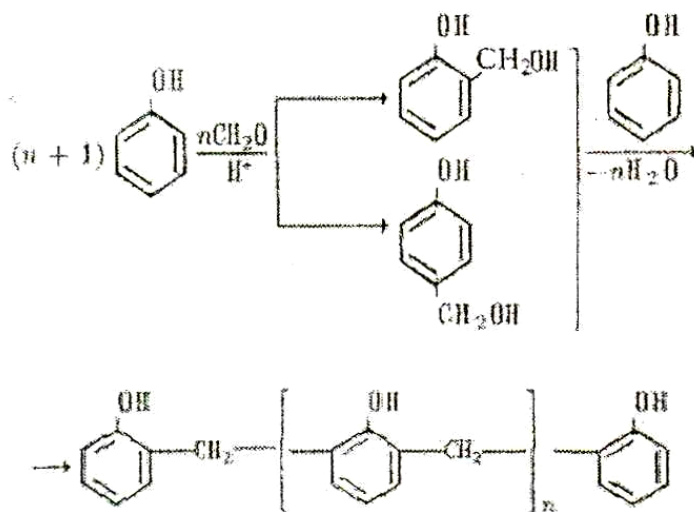
телях или размягчаться при нагревании – в конечное неплавкое и нерастворимое состояние – резит, имеющий пространственное строение:



При хранении или при нагревании возможен переход резолов в резиты с соответствующим изменением свойств олигомера.

Фенолоформальдегидные олигомеры используют в строительстве для получения композиционных материалов, клеев, лаков, красок, политуры и др.

Если реакцию фенола с формальдегидом проводить в кислой среде, взяв фенол в избытке, то вначале образуются метилпропроизводные фенола (2- и 4-гидрокси-метилфенолы), которые затем вступают в реакцию поликонденсации с реакционноспособными атомами водорода молекулы фенола или с другой молекулой фенолспирта с образованием линейного полимера:



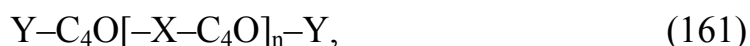
Такие олигомеры называют новолачными. Они являются термопластичными, то есть плавкими и растворимыми олигомерами. При введении отвердителя-уротропина они переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Если новолачный олигомер обработать избытком формальдегида и заменить кислый катализатор на щелочной, то из новолача можно

получить резол или даже резит. Однако этот переход возможен, если для получения новолака использовались трифункциональные фенолы.

7.8. Фурановые олигомеры

Это термореактивные олигомеры, представляющие собой продукты конденсации и ионной полимеризации фурфурола и фурфурилового спирта и их смесей друг с другом или с различными соединениями. И фурфурол и фурфуриловый спирт являются производными фурана, поэтому олигомеры называются фурановыми смолами.

Фурановые олигомеры представляют собой твердые аморфные или жидкие темноокрашенные вещества. Механизм и глубина протекания реакций, приводящих к образованию и отверждению смол, а значит, структура и свойства последних на ранних стадиях получения зависят не только от типа и состояния исходных компонентов, но и от природы и количества катализатора, условий проведения реакций. Многообразие и сложность этих реакций обусловлены высокой реакционной способностью альдегидной группы в фурфуроле и метилольной группой в фурфуриловом спирте, а также наличием способных к ионной полимеризации двойных связей и атомов водорода в α -положении к циклическому атому кислорода O. Кроме того, фурановые циклы способны к конденсации, а после нарушения сопряжения – к раскрытию. Фурфурол и фурфуриловый спирт могут конденсироваться не только между собой, но и с другими альдегидами, кетонами, спиртами и с фенолами. Эти реакции ускоряются кислотными и в меньшей степени щелочными катализаторами. Ионная полимеризация по двойным связям и раскрытие цикла катализируется кислотами Бренстеда (соляной, серной, фосфорной и др.) или галогенидами металлов (кислоты по Льюису). Твердые фурановые смолы на основе фурфурола или фурфурилового спирта получают в присутствии гексаметилентетрамина или небольшого количества воды и малеинового ангидрида в качестве катализатора. Такие фурановые смолы в исходном состоянии представляют собой сложные смеси линейных и разветвленных олигомеров, фурановые циклы которых соединены в α -положениях различными мостиковыми группами и содержат свободные функциональные группы в концевых звеньях:



где $X = CH_2; CH(OH); CH_2OCH_2;$

$Y = C(O)H; CH_2OH; H; m = 0...20.$

При образовании олигомеров возможно возникновение мостиковых связей между циклами в результате частичной полимеризации по двойным связям. Такие олигомеры растворяются в спиртах, сложных эфирах, кетонах, ароматических углеводородах. В нейтральной среде при комнатной

температуре они сохраняют химическую активность в течение года и более. При введении кислотного катализатора, например, бензол- или *n*-толуол сульфокислот, их хлорангидратов или аммониевых солей и (или) при нагревании фурановые смолы отверждаются благодаря поликонденсации функциональных групп с выделением воды в качестве побочного продукта.

В отвержденном состоянии фурановые смолы представляют собой и хрупкие, стойкие к термическим (до 300°C), химическим и радиационным воздействиям, густосетчатые полимеры темного цвета.

Однако широко применяют фурановые олигомеры – продукты альдольной конденсации фурфурола с ацетоном в щелочной среде. Реакция сопровождается отщеплением воды и образованием фурфулиденацетона и дифурфулиденацетона.

Смолы этого типа отверждаются по механизму ионной полимеризации по ненасыщенным связям в присутствии кислотных катализаторов и при повышенной температуре с образованием густосетчатых жестких и хрупких полимеров, близких по структуре и свойствам к отвержденным фурановым смолам на основе фурфурола и фурфурилового спирта. Фурфурол – ацетоновые мономеры используют непосредственно для создания отверждающихся композиций или их предварительно подвергают фурфорполимеризации с образованием жидких и твердых растворимых олигомеров (формополимеров), отверждаемых на дальнейших стадиях переработки. Неотверждаемые фурановые смолы на основе фурфурола, фурфурилового спирта и фурфурол – ацетоновых мономеров хорошо совмещаются с пластификаторами, термопластичными полимерами, реакционноспособными олигомерами и термореактивными смолами, каучуками, асфальтами и пеками. Модификацию фурановых смол проводят конденсацией фурфурола с фенолами и формальдегидом, фурфурилового спирта или фурфурол – ацетоновых мономеров с метилольными производными фенолов и меламин, фурфурилового спирта с ксилитом, тетраэтоксисиланом и др. Твердые фурановые смолы сплавляют с новолачными феноло-формальдегидными смолами. Жидкие мономеры – фурфурол, фурфуриловый спирт, продукты их конденсации с ацетоном – вводят в феноло-формальдегидные, эпоксидные, бисмалеинимидные смолы в качестве в качестве реакционноспособных растворителей для регулирования вязкости и скорости отверждения исходных композиций и повышения их химической и термической стойкости в отвержденном состоянии.

В строительном производстве используют в качестве связующих полимербетонов фурфурол-ацетоновые олигомеры следующих марок: ФА (фурфурол *Ф* и ацетон *А* взяты в соотношении 1:1); ФАМ (*Ф*:*А*=1,5:1); 2ФА(*Ф*:*А*=2:1); 4ФА(*Ф*:*А*=4:1).

7.9. Эпоксидные олигомеры

Эпоксидные олигомеры известны под названием эпоксидные смолы. Эти олигомеры содержат в молекуле не менее двух эпоксидных групп $=\text{COC}=\text{C}$ или двух глицидиловых групп: $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2$; группы, способны в присутствии отвердителей превращаться в сетчатые полимеры.

Обычно эпоксидные полимеры получают двумя способами:

1. Взаимодействием эпихлоргидрина с многоатомными с многоатомными фенолами, резорцином, апианом, алифатическими диолами, аминами и др.

2. Прямым эпоксидированием ненасыщенных соединений надкислотами.

Наибольшее распространение получили эпоксидные диановые олигомеры, представляющие собой продукты конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропаном. Их отличает удовлетворительная технологичность, высокая механическая прочность и теплостойкость продуктов отверждения. Кроме того, выпускается широкая номенклатура эпоксидных олигомеров на основе резорцина и его производных. Высокая реакционная способность α -окисного цикла позволяет отверждать эпоксидные олигомеры реакциями с различными соединениями. Наибольшее значение в качестве отвердителей получили амины, спирты и ангидриды карбоновых кислот. Процесс полимеризации эпоксидных олигомеров протекает по сложному механизму полиприсоединения с разрывом эпоксидного кольца. Систематическое исследование кинетики и механизма структурирования и эпоксидов аминами привело к пониманию роли молекулярной неоднородности исходных олигомеров в формировании структуры конечных продуктов. Поэтому при исследовании взаимосвязи структуры эпоксидных олигомеров, кинетики процесса их отверждения со структурой и свойствами сетчатых полимеров было выделено три уровня структурной организации: молекулярный, надмолекулярный и топологический.

Молекулярный уровень структуры отражает химическое строение. Это элементарный состав, строение повторяющихся звеньев, их стереохимическая организация, последовательность присоединения и т.д. С практической точки зрения установление взаимосвязи между структурой исходных и конечных веществ на молекулярном уровне помогает правильно выбирать реагенты для того, чтобы получать сетчатые полимеры с заранее заданными свойствами. Надмолекулярный уровень организации структуры отражает характер упаковки макромолекул, взаимное расположение цепей и степень их упорядоченности. Эти характеристики могут быть выражены через величины межмолекулярного взаимодействия, свободный объем полимера и параметры морфологии (размер глобул). Для густосетчатых полимеров на основе эпоксидных олигомеров влияние морфологии на физико-механические свойства выражено сравнительно слабо.

Топологический уровень структурной организации для сетчатых полимеров имеет особое значение, так как именно он во многом определяет поведение сетки в процессе механической деформации. Анализ топологической структуры обычно сводится к расчету числа и разветвленности узлов (мест взаимодействия олигомер-отвердитель) и длин межузловых расстояний. При этом абстрагируются от химической природы элементов структуры, прочности связей в узлах зацеплений. Для сетчатых полимеров на основе эпоксидных олигомеров важным топологическим элементом структуры являются циклы, образующиеся при «неправильном» (по сравнению с идеальным случаем) взаимодействии функциональных групп олигомера и отвердителя. Несмотря на одинаковую длину цепей между узлами, которая определяется молекулярной структурой отвердителя, в таких системах наблюдается широкое распределение циклов по размерам. Оно зависит от соотношения олигомер/отвердитель. Причем число и разветвленность узлов связаны с величиной среднемассового размера цикла и оказывают влияние на физико-механические свойства.

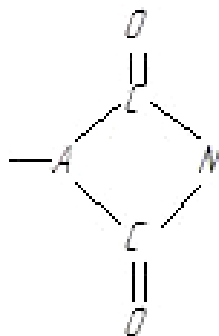
Было показано, что модуль упругости такой сетки обратно пропорционален среднемассовому размеру цикла.

Чрезвычайно важным является результат – независимость физико-механических свойств густосетчатых эпоксиаминных полимеров в стеклообразном состоянии от степени превращения на глубоких стадиях отверждения (>90%). Это дает возможность регулировать целый ряд технологических параметров (вязкость, жизнеспособность) за счет изменения соотношения компонентов.

Материалы на основе эпоксидных олигомеров с большим технико-экономическим эффектом применяются для получения высокотермостойких, высокопрочных пластмассовых изделий и композиционных материалов, используемых в строительстве.

7.10. Полиимиды

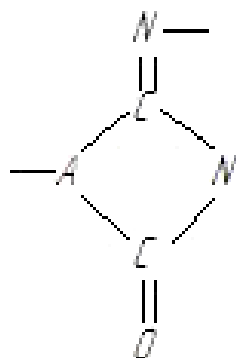
Это полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы конденсированные с бензольными ядрами или другими циклами, группировки:



Различают полиимиды с 5-, 6- и 7-членными имидными циклами в основной цепи пиромеллитовой кислоты; 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и м-фенилендиамин. Полиимиды сохраняют высокие физико-химические показатели в очень широком интервале температур. Линейные полиимиды получают полицикло-конденсацией диангидридов кислот и ароматических диаминов в растворе или в расплаве в одну и две стадии. Нерастворимые полиимиды получают в две стадии.

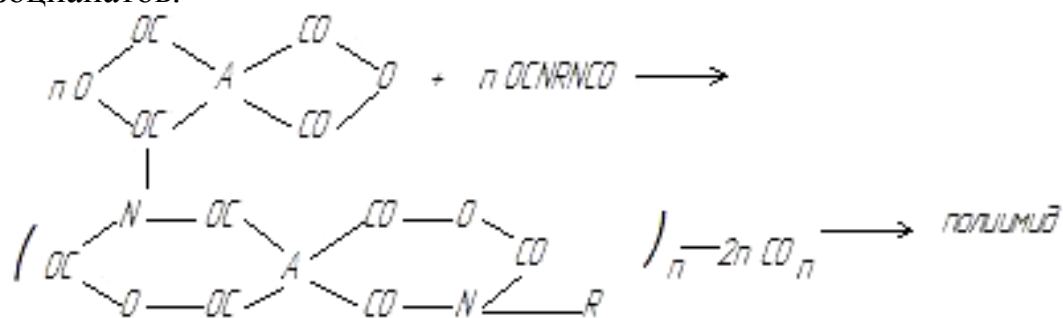
В качестве растворителей диаминов используют диметилформаид А, N, N' – диметилацетамид – СО. К полученному раствору при 15-25°C добавляют при перемешивании порциями диангидрид и получают вязкий 10-25%-й раствор полиимидокислоты. Для снижения скорости разложения полиимидокислот их хранят при температурах не выше 0°C, а также получают их соли или эфиры, то есть проводят имидизацию-циклизацию с образованием имидных циклов; процесс проводится с участием катализатора. Термический способ получения полиимидов заключается в нагревании раствора полиимидокислоты или ее пленки или волокна, а также порошка в вакууме или инертной атмосфере с повышением температуры до 300-350°C. При этом степень полимеризации полимера сначала уменьшается, а при более высоких температурах повышается. Обработка полиимидокислот смесями ангидридов карбоновых кислот (чаще уксусной), а также гетероциклическими аминами (триэтаноломином, пиридином, хинуклидином позволяет провести циклизацию при 20-100°C. По окончании каталитической циклизации полиимиды в ряде случаев подвергают кратковременной термообработке при 300-350°C.

При действии на полиимидокислоты дициклогексил – карбодиимида или ангидрида трифторуксусной кислоты образуются полиимиды с иминолактонными циклами, которые при повышенных температурах превращаются в более устойчивые имидные циклы:



Для получения высокомолекулярных полиимидов необходимо тщательно удалять воду H₂O. Этот процесс ускоряется в присутствии карбоновых кислот или их амидов и кислот Льюиса. Полиимиды получают

также взаимодействием диангидридов тетракарбоновых кислот и диизоцианатов.



Реакцию проводят в ДМФА или N, N'-диметилацетамиде в присутствии типичных аминов. Применение этот способ получил при синтезе полиамидо-имидов-полимеров, содержащих циклы и амидные группы.

Различают полиимиды с алифатическими звеньями в основной цепи и ароматические. Первые полиимиды – твердые легко кристаллизующиеся вещества белого цвета. Полипиромеллитимиды на основе алифатических диаминов, содержащих менее 7 атомов углерода, имеют высокие температуры плавления, лежащие выше температур их начала разложения (выше 350°C), не растворяются в растворителях. Полипирометиллитимиды на основе алифатических диаминов, имеющих разветвленную углеводородную цепь не менее 7 атомов углерода C, а также полиимиды на основе тетракарбоновых кислот и различных алифатических диаминов размягчаются при температурах 300°C, поэтому перерабатываются прессованием, литьем под давлением или экструзией. В стеклообразном состоянии хорошо растворяются в м-крезоле, силе-тетрахлор-этаноле, хлороформе, но не растворяются в бензоле. Из растворов и расплавов этих полиимидов можно формовать эластичные изделия, пленки этого полиимиды имеют относительное удлинение 300%. Применяют в качестве кабельной изоляции.

Ароматические полиимиды – твердые трудно горючие вещества аморфной и мезоморфной структуры.

Цвет ароматических полимеров зависит от способа получения и химического строения исходных компонентов. Отличаются от других полимеров высокой плотностью $\rho=1,35-1,48 \text{ г/см}^3$; их среднемолекулярная масса равна 20-200000. Ароматические полиимиды обладают высокой теплостойкостью, особенно на основе пиромеллитовой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислот, практически не подвергаются термическому разложению; их температура стеклования 500°C. Теплостойкость других полиимидов составляет обычно 300-430°C. Большинство ароматических полиимидов, особенно высокотеплостойкие не растворяются в растворителях, инертны к действию масел и почти не изменяются под действием растворов солей, за исключением растворов SbCl_5 и смеси его с AsCl_3 ; с разложением – в концентрированной HNO_3 и

H_2SO_4 . Под действием щелочей и перегретого пара ароматические полиимиды гидролизуются; гидролиз существенно зависит от их природы. Так, полиимиды с 5-членными имидными циклами менее гидролитически устойчивы, чем аналогичные полиимиды с 6-членными имидными циклами. Полиимиды подвергаются аминолитическому разложению, разлагаются гидразингидратом. Ароматические полиимиды обладают высокой радиационной стойкостью. Так, образцы дифениленоксидпиромеллитимида сохраняют хорошие механические и электрические характеристики при облучении электронами высокой энергии дозой 10^2 МДж/кг (пленки из полистирола становятся хрупкими после облучения дозой 5 МДж/кг). Ароматические полиимиды обладают высокой термостойкостью. В вакууме ароматические полипиромеллитидимида стойки до $500^\circ C$; выше этой температуры происходит потеря массы 65% от исходной. До температуры $3000^\circ C$ масса остатка практически не изменяется. Полиимиды устойчивы в условиях длительного изотермического нагревания. Например, уменьшение массы дифениленоксидпирометиллитимида после прогревания в инертной атмосфере 15 часов составляет 1,5, 3,0 и 7,0%. Однако полиимиды подвергаются термоокислению. Продуктами деструкции ароматических полиимидов являются CO и CO_2 . Полиимиды обладают высокой теплопроводностью. В ряду ароматических полиимидов наиболее ценным комплексом свойств обладает дифениленоксидпиромеллитимид. Пленка этого полиимиды при комнатной температуре имеет $\sigma_{\text{разрыва}}=170$ МПа и относительное удлинение 60% сохраняет гибкость при отрицательных температурах.

Для синтеза сетчатых полимеров используют мономеры с числом атомов углерода больше двух, а также реакционно-способные олигомеры, содержащие имидные циклы, а также концевые этинильные, нитрильные, изоцианатные, акриламидные и др. в основной цепи.

Благодаря доступности исходных веществ наибольшее распространение получили сетчатые полимеры на основе бис-малеинимидов. Сетчатые полиимиды-твердые вещества, не размягчающиеся до начала термического разложения (до $400^\circ C$): не растворяются и не набухают в органических растворителях. По ряду механических и электрических свойств они уступают ароматическим полиимидам. Верхняя температура их длительной эксплуатации составляет $250-275^\circ C$. Сетчатые полиимиды хорошо сочетаются со стеклянным волокном в качестве армирующего компонента. Свойства стеклопластика на основе бис-малеинимидодифенил и 4,4-диамино-дифенилметана приведены в табл. 7.10.1.

Армированные стеклопластики получают методом прессования, вакуум-формования. Термопластичные полиимиды перерабатывают под давлением на основе ароматических полиимидов получают все виды технических материалов, при эксплуатации их при температуре $250-300^\circ C$, а иногда и при более высоких. Выпускают электропленку, эмаль для

обмотанных проводов, заливочные компаунды, связующие, клеи, подшипники, уплотнения, арматура атомных реакторов, пенопласты и др.

Т а б л и ц а 7.10.1

Свойства стеклопластика на основе сетчатого полиимида

Основные характеристики стеклопластика	Значение
Плотность, г/см ³	1,9
Термический коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	1,5·10 ⁻⁵
Деформационная теплостойкость при напряжении 1,85 МПа	349
Прочность при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, МПа:	
а) при 23°С	186
б) при 260°С	157
Прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, МПа:	
а) при 23°С	343
б) при 260°С	245
Прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ при 23°С, МПа	230
Водопоглощение за 24 часа, %	0,2

7.11. Полиуретаны

Полиуретаны – это обширный класс гетероцепных полимеров, часто сильно отличающихся химической природой, строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы –NHCO–. Уретаны – это сложные эфиры α -аминокарбоновой кислоты. Реакция получения уретанов была исследована Вюрцем еще в 1848г. – эта реакция взаимодействия изоцианатов со спиртами:



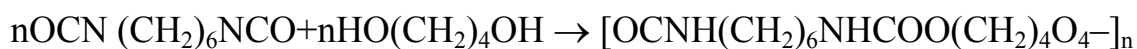
Изоцианаты – это эфиры изоциановой кислоты $N = C = O$.

Реакция диизоцианатов и гликолей приводит к образованию линейных полиуретанов:



Полиуретан

Реакция взаимодействия гексаметилендиизоцианата и 4-бутандиола также приводит к образованию полиуретанов:



Класс изоцианатов обширен и включает такие изоцианаты: толуилендиизоцианаты (2,4- и 2,6-изомеры или их смесь в соотношении 65:35); 4,4-дифенилметандиизоцианат; 1,5-нафтилен; гекса-метилендиизоцианаты;

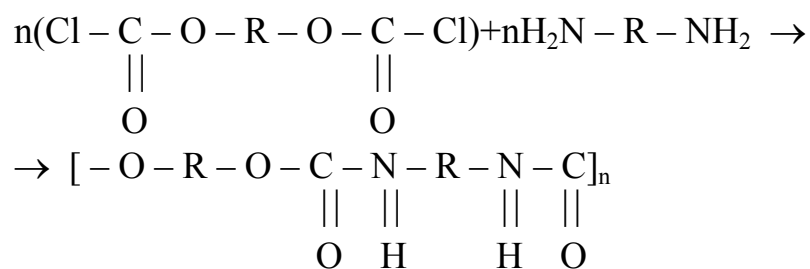
трифенилметан-триизоцианат; полиизоцианаты; биуретизоцианат; изоциануратизоцианаты; димер 2,4-толуилендиизоцианаты; блокированные изоцианаты и др. Гидросиликатосодержащими компонентами, вступающими в реакцию с изоцианатами являются:

1. Олигогликоли – продукты гомо- и сополимеризации тетрагидрофурана, пропилен – и этиленоксидов, дивинила, изопрена;

2. Сложные полиэфиры с концевыми группами ОН – линейные продукты поликонденсации адипиновой, фталевой и других дикарбоновых кислот с этилен-, пропилен-, бутилен- или другими низкомолекулярными гликолями.

3. Разветвленные продукты поликонденсации перечисленных кислот и гликолей с добавкой триолов – глицерина, триметилпропана, продукты полимеризации ϵ -капролактама. Прочностные показатели, световая и радиоационная стойкость и жесткость полиуретанов определяются строением исходного изоцианата, комплекс же физико-механических свойств полиуретанов определяет гидроксилсодержащий компонент.

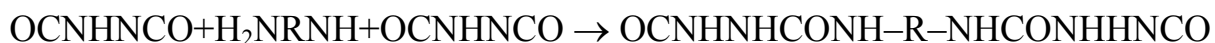
Линейные полиуретаны образуются и по реакции бисхлорформиата с диамином:



Для синтеза полиуретанов трехмерного строения используют три-, тетра- и полифункциональные соединения, содержащие несколько гидрокси- и амино- групп (глицерин, пентаэритрит, диэтаноламин) или полиизоцианаты. При синтезе полиуретанов в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов образуются полимерные цепи, которые могут иметь различные концевые группы. Наличие последних приводит к реакциям удлинения цепи. При взаимодействии двух молекул полиуретанов, полученных при избытке диизоцианата имеющих концевые изоцианатные группы с водой происходит удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиновые связи:



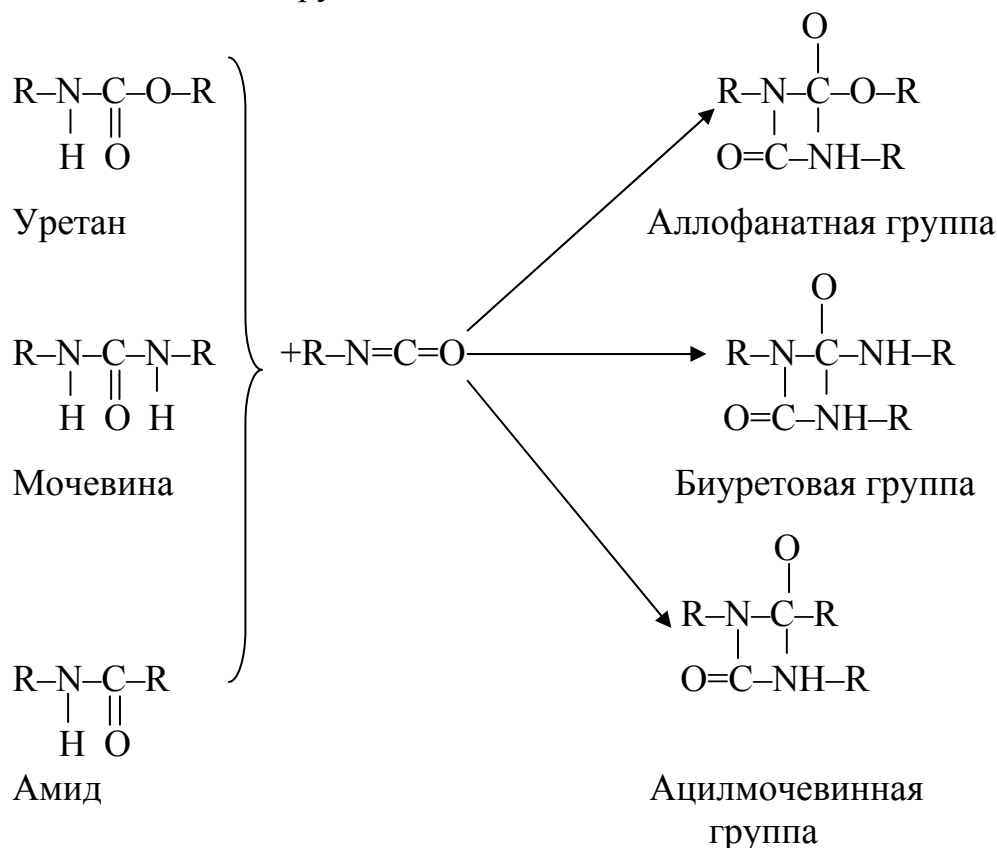
Полиуретаны с мочевиными группами образуются и по реакции полиуретанов с диаминами:



Такими способами получают высокомолекулярные полиуретаны, в основной цепи которых чередуются уретановые и мочевиновые группы.

Низкомолекулярные соединения – диамины, гликоли – приводят к удлинению макромолекул и называются удлинителями цепи макромолекул.

В основной цепи полиуретанов образуются и другие функциональные группы. Это объясняется тем, что при синтезе полиуретанов, кроме основной, протекают и другие реакции. Так, первичные продукты присоединения изоцианатов к олигоэфирам имеют в мочевиновых, уретановых, амидных и других группах реакционно-способные атомы водорода, которые при повышенных температурах взаимодействуют с изоцианатами с образованием новых групп:

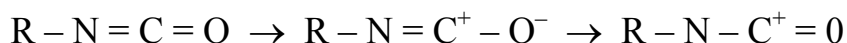


Полиуретаны – это соединения, в цепи которых имеются не только уретановые, но и другие функциональные группы. Это придает полиуретанам комплекс новых цепных свойств, только изоцианатсодержащие мономеры способны к большому числу разнообразных реакций и это определяет многообразие химических превращений при синтезе и типов связей в образующихся цепях, что дает возможность в пределах одного класса соединений – полиуретанов – получать материалы с самыми разнообразными свойствами.

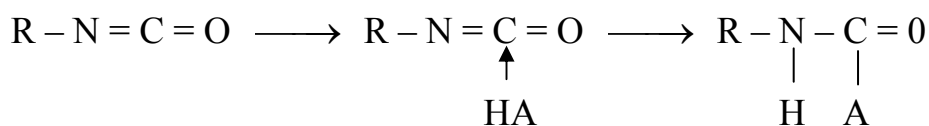
Наиболее широкое применение для получения полиуретанов нашли толуилендиизоцианаты и гексометилендиизоцианат. Для производства полиуретанов используют оба вида диизоцианата или их смесь. Толуилендиизоцианат представляет собой жидкость желтоватого цвета с плотностью $\rho \approx 1,2 \text{ г/см}^3$, имеющей температуру плавления около 20°C и

кипения 220°C, показатель преломления $N=1,5678$; молекулярная масса 174,15. Гексаметилендиизоцианат получают из гексаметилендиамина путем его обработки фосгеном. Эта жидкость с плотностью $\rho=1,046 \text{ г/см}^3$, температура замерзания -67°C и температура кипения свыше 220°C; показатель преломления $n=1,4530$; молекулярная масса 168,19. Диизоцианаты обладают ярко выраженными токсическими свойствами; при попадании на кожу оказывают раздражающее действие, а при попадании в дыхательные пути вызывают сильное отравление вплоть до отека легких. Предельно допустимая концентрация их паров в воздух помещений $0,0005 \text{ мг/м}^3$. Применяемые диизоцианаты труднолетучие жидкости, тяжелее воздуха их пары, поэтому, давление паров при комнатной температуре невелико.

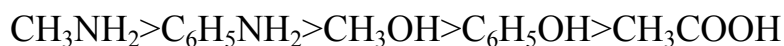
Для получения технических полиуретанов в качестве гликоля применяют пропандиол. Механизм реакции образования полиуретанов представляет собой реакцию ступенчатой полимеризации, которая основана на миграции подвижного водорода гидроксильной или аминогруппы к атому азота изоцианатной группы. Далее свободные гидроксильные группы вступают в реакцию с изоцианатными группами молекул диизоцианатов. На каждом этапе образуются изолируемые, способные к дальнейшей полимеризации, молекулы. При изучении структуры полиуретанов следует иметь в виду кинетические особенности реакции. В зависимости от химического строения диизоцианаты обладают различной реакционной способностью. С наименьшей скоростью вступают в реакцию алифатические диизоцианаты; ароматические диизоцианаты, особенно содержащие электроноакцепторные заместители (нитро-, нитрильные, галоидные группы) обладают повышенной реакционной способностью. Реакционная способность изоцианатной группы может быть объяснена на основе ее электронной структуры:



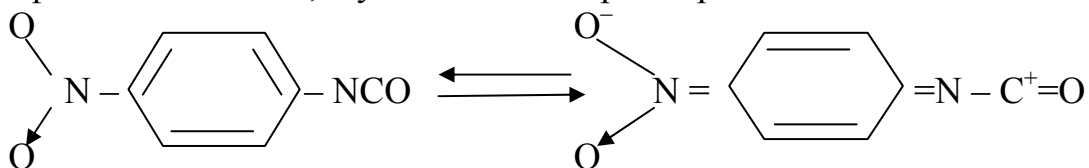
Возможные резонансные структуры показывают, что наивысшая плотность электронов наблюдается на атоме кислорода, а наименьшая – на атоме углерода, так что наибольший отрицательный заряд имеет кислород, наибольший положительный заряд – углерод; азот имеет промежуточный, средний, общий отрицательный заряд. Реакции изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород, протекает путем воздействия нуклеофильного центра на электрофильный углерод в изоцианатной группе:



Соединения с активным атомом водорода действуют в этой реакции как донор электронов, а не как донор водорода. Это подтверждается влиянием электрофильных групп в этих соединениях. Эти группы способны отнимать электроны от активного водорода, обедняя его как донора электронов и уменьшая скорость реакции с изоцианатом. Такое снижение активности наблюдается у соединений содержащих активный водород:



При введении электрофильных групп в изоцианат наблюдается противоположный эффект, т.к. в этом случае положительный заряд атома углерода в изоцианатной группе увеличивается, облегчая атаку этого атома нуклеофильным агентом, и увеличивая скорость реакции:



Помимо электронных эффектов заместителей важную роль играют стерические факторы. Реакция ароматических диизоцианатов замедляются громоздкими заместителями в ортоположении; реакции алифатических замедляются разветвленными или большими по размерам заместителями, расположенными вблизи реакционного центра. Природа заместителей оказывает влияние и на активность катализаторов.

Как уже было отмечено, полиуретаны в зависимости от химического строения исходных компонентов могут содержать различные группы. К этим группам относятся: углеводородная (-CH-); простая эфирная (-O-); сложная эфирная (-COO-); ароматическая (-CH-); амидная (-CONH-); уретановая (-OCONH-), которые отличаются степенью полярности, а значит, и прочностью образованных ими физических связей. Прочность этих связей определяется энергией когезии, величина которой для перечисленных групп представлена в табл. 7.11.1.

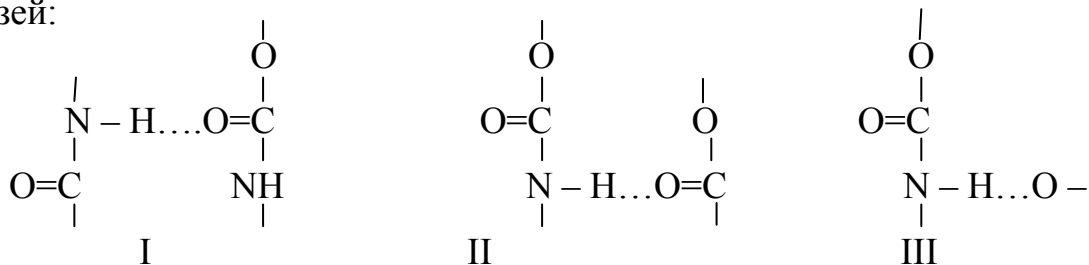
Т а б л и ц а 7.11.1.

Величина когезии

Группа	Энергия когезии, кДж/моль
-CH-	2.85
-O-	4.19
-COO-	12.15
-CH-	16.34
-CONH-	35.61
-OCONH-	36.62

Табл. 7.11.1 показывает, что межмолекулярные связи могут возникать при наличии в полимерах уретановых и амидных групп. Ароматические и

сложноэфирные группы также способствуют возникновению между макромолекулами достаточно сильных физических связей. При этом нельзя недооценивать роль слабых связей типа сил Ван-дер-Ваальса, особенно при отсутствии или малой концентрации сильнополярных функциональных групп. Важным фактором является определяемое химическим строением цепей их геометрическое упорядочение, поскольку сила физической связи характеризуется и взаимным расположением взаимодействующих групп. Кроме того, мощным регулятором интенсивности межмолекулярных взаимодействий в полиуретанах является молекулярная масса исходного олигоэфиргликоля. Увеличение молекулярной массы последнего влечет за собой уменьшение концентрации уретановых групп и одновременно с этим уменьшение количества сильных физических связей. Необходимо учитывать также наличие в уретановых группах активного атома водорода, способного иметь донора и участвовать в образовании водородных Н-связей. В полиуретаны следует выделить три основных типа Н-связей:



В перечисленных типах Н-связей акцептором протона является карбональный кислород уретановой сложной эфирной группы, либо кислород простой эфирной группы. Какой из типов Н-связей реализуется в наибольшей степени зависит от химического строения цепи полиуретанов и количественного соотношения участвующих в образовании Н-связей функциональных групп. Присутствие в полиуретанах аллофановых, биуретовых, ацилломоочевинных и других групп обуславливает новые возможности для образования Н-связей. Природа и характер распределения физических связей, включая и Н-связи, являются важными для физико-химии полиуританов.

Реакция образования полиуретанов может происходить как при простом смешении компонентов, так и в присутствии растворителей. Техническое получение линейных полиуретанов путем взаимодействия гексаметилендиизоцианат и 1,4-бутандиола может быть осуществлено путем проведения реакции в растворителе или в расплаве. Получение полиуретанов в растворителе осуществляется следующим образом. В реактор, снабженный рубашкой для обогрева, обратным холодильником и мешанкой загружают смесь растворителей (хлорбензол и дихлорбензол). Затем вводят 1,4-бутандиол и после нагрева до 60°C – гексаметилендиизоцианат в количественном соотношении 1:1. Температуру смеси доводят до

температуры кипения растворителей и выдерживают при этой температуре 4-5 часов. Так как полиуретан не растворяется в хлорбензоле, то во время реакции полимеризации, он выпадает из смеси в виде порошка или хлопьев. Полученный полиуретан отфильтровывают, растворитель отгоняют с острым паром и высушивают в вакуум-сушилке при 65°C. Выход полиуретана составляет 100%. Молекулярная масса получаемого полиуретана почти не зависит от природы растворителя, но если растворитель не вступает во взаимодействие ни с одним из исходных компонентов, то зависит от его количества. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем выше молекулярная масса получаемого полиуретана. Получение полиуретана в расплаве позволяет значительно сократить время реакции и частично удешевить процесс, так как применение органических растворителей и ряд операций отпадают. Взаимодействие диизоцианатов с гликолями без растворителей протекает в среде инертных газов с очень большой скоростью и сопровождается выделением значительного количества тепла, поэтому гексаметилендиизоцианат добавляют постепенно, в течение 0,5-1,0 часа при интенсивном перемешивании. Так как интенсивное перемешивание представляет значительную трудность вследствие высокой вязкости расплава полимера, поэтому сначала реакцию проводят с 80-90% диизоцианата. Затем подвижный расплав низкомолекулярного полимера перекачивают в реактор с мощной мешалкой специальной конструкции. В этом реакторе реакцию продолжают, добавляя недостающее количество диизоцианата. После образования полиуретана температуру расплава поддерживают в пределах от 190 до 210°C до полного завершения реакции. О том, что реакция прошла, судят по вязкости расплава (6-9 Па·с при 190°C) или по относительной вязкости раствора полимера в крезоле. Получив полиуретан с необходимой вязкостью, перемешивание прекращают и расплав выдерживают при давлении 2,6-3,9 кПа для удаления пузырьков инертного газа. Затем расплавленный полимер в виде ленты выдавливают из реактора при помощи сжатого азота. После охлаждения ленту дробят на куски и высушивают. Вместо гликолей можно применять полиэфиры с молекулярной массой 400-10000. Реакция взаимодействия диизоцианатов с полиэфирами, содержащими на концах гидроксильные группы используется для получения полиуретановых каучуков (эластомеров) и пенополиуретанов. Мягкие, каучукоподобные эластомеры получают на основе линейных полиэфиров; твердые и жесткие теплостойкие полиуретаны получают с использованием полифункциональных полиэфиров. Для получения полимеров применяют полиэфиры с молекулярной массой до 2000, в зависимости от реакционной способности полиэфиров и изоцианатов реакция образования полиуретанов может протекать как при повышенных температурах, так и при низких, в среде растворителя и без растворителя. Для реакции получения полиуретанов характерен однород-

ный состав получаемых полимеров. Особенно однородные продукты получают при реакции в растворителе, способным растворять исходные мономеры и низкомолекулярные продукты. На величину молекулярной массы полиуретана и его свойства сильное влияние оказывает строение диизоцианата и их соотношение. Наиболее высокомолекулярные полиуретаны получают при эквимолекулярном соотношении гликоля и диизоцианата, а в случае избытка одного из них молекулярная масса снижается.

Температура плавления полиуретанов, полученных при избытке диизоцианата с последующей обработкой продуктов реакции водяным паром, выше температуры плавления полимеров, полученных при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов. Так, полиуретаны из толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля, имеют температуру плавления 128°C, а полиуретан, полученный при 50%-ном молярном избытке диизоцианата и обработанный водяным паром 155-200°C.

Величину молекулярной массы полиуретанов можно регулировать с помощью добавок монофункциональных соединений. Введение катализаторов ускоряет взаимодействие диизоцианатов с гликолями. Так, введение 0,01% пиридина приводит к тому, что реакция практически заканчивается через 1-2 часа вместо 8-10 часов.

Полиуретаны представляют собой кристаллические волокнообразующие полимеры, имеющие достаточно высокие температуры плавления, отличающиеся незначительной гигроскопичностью, высокой атмосферостойкостью, устойчивостью к воздействию кислорода воздуха и озона, кислот и щелочей.

Для производства строительных материалов нашли применение линейные полиуретаны, полученные на основе гексаметилендиизоцианата и 1,4-метандиола, типа ПУ-1. Это твердый продукт цвета слоновой кости. Ниже приводятся основные параметры полиуретана марки ПУ-1:

Плотность, г/см³ – 1,21

Температура плавления, °С – 176-180

Предел прочности, МПа:

а) при растяжении – 50-60

б) при сжатии – 80-85

в) при изгибе – 70-80

Ударная вязкость, Дж/м³ – 5,0

Теплостойкость по мартенсу, °С – 60

Максимальное водопоглощение, % – 2,0

Данные углового рассеяния рентгеновских лучей показывают, что полиуретан марки ПУ-1 имеет гетерогенную структуру; гетерогенность его обусловлена различием электронных плотностей жестких доменов (ассоциатов жестких сегментов) и гибкой олигоэфирной матрицей. Структура

ПУ-1 двухфазная, в которой плотность жестких доменов существенно выше плотности окружающей олигоэфирной матрицы.

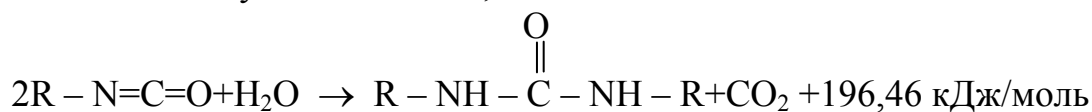
Для производства полимерных композиционных материалов строительного назначения преимущественно используются полиэфиры на основе окиси пропилена (лапрол 2002, 3003, 5003-2-5-10) и тетрагидрофурана (полифурил 1000, оптол 1100, лапрол 1102). Для получения композиционных материалов с повышенной огнестойкостью применяют простые полиэфиры на основе эпихлоргидрина марок оксолин-1 и оксолин-2. Светостойкие композиционные материалы получают из 4,4-метиленисциклогексизоцианата и зоффондиизоцианата и диизоцианата на основе адамантана. Полиуретан на основе гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола представляют собой твердый продукт, устойчивый к действию разбавленных кислот и щелочей, углеводов, масел. Хорошо растворяется в крезоле, феноле, концентрированной серной и муравьиной кислотах. Молекулярная масса полиуретана составляет 13000-30000.

Полиуретаны перерабатывают всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием и литьем в свободные формы. Наиболее широкое применение получили литьевые полиуретановые эластомеры. Литьевая технология формования изделий из полиуретана позволяет получать изделия практически любой формы и размеров недоступных для формирования резиновых изделий. Линейные полиуретаны перерабатывают в волокна и литьевые изделия при температуре +180...+185°C. Волокна имеют предел прочности при растяжении около 400-450 МПа и относительное удлинение 12-14%. Прочность во влажном состоянии составляет 90% прочности в сухом состоянии.

Полиуретановые волокна отличаются небольшой гигроскопичностью, высокой химической стойкостью, поэтому применяются для изготовления фильтровальных тканей; стойки к горячей воде, кислотам, кабельной изоляции и парашютной ткани.

Разнообразие исходного сырья, а также химических реакций синтеза полиуретанов, возможность широкого набора химических и физических связей, позволяет создать на основе полуретанов различные материалы. Одними из таких материалов являются пенополиуретаны. Впервые пенополиуретаны были получены 1947 году немецким ученым Байером. Процесс образования пенополиуретанов сложнее процессов, протекающих при получении невспененных полиуретанов, так как здесь протекают явления, характерные для коллоидных систем. Чтобы иметь ясное представление о процессе пенообразования, необходимо знать основные реакции в результате которых происходит образование газа и рост макромолекул, а также коллоидную химию в формировании пузырьков пены и реологию полимера в процессе его отверждения. Для улучшения пенообразования к

реагирующей системе добавляют воду, за счет реакции которой с изоцианатом выделяется углекислый газ, необходимый для вспенивания:



Изоцианат

Мочевина

В производстве жестких пенополиуретанов в качестве вспенивателей применяют низкокипящие жидкости – фреоны (хлороны), которые представляют собой галогенопроизводные алканов, например трихлорфторметан. Однако эти вспениватели, попадая в атмосферу, разрушают озоновый слой Земли, поэтому некоторые из них не используются.

Условно пенополиуретаны разделяются на следующие группы: 1. По твердости или значению модуля упругости – на жесткие, полужесткие и эластичные. К жестким относятся пенопласты, имеющие напряжения сжатия более 150 кПа; к эластичным относятся пенопласты, имеющие напряжение сжатия при 50% деформации менее 10 кПа; 2. По способу получения – на блочные и формованные; 3. По степени замкнутости ячеек – на открыто- и закрытоячеистые. Важное свойство пенополиуретанов: - невысокая кажущаяся плотность до 1,6-1,8 г/см³; отличные теплоизоляционные свойства; высокая прочность при растяжении и раздире; стойкость к окислительному старению. Пенополиуретаны не растворяются в большинстве органических растворителей, они не изменяют своих свойств при контакте с соляной (до 8 моль/см³ HCl); серной (до 2 моль/см³), ледяной уксусной кислотами, растворами гидроксида натрия NaOH (до 2 моль/см³) и концентрированного аммиака. Кроме того, пенополиуретаны имеют необычную ячеистую мембраноподобную структуру. Твердая фаза в пенополиуретанах заменена на газ, обычный воздух находящийся в полимере в виде многочисленных пузырьков-ячеек. В зависимости от относительной скорости молекулярного роста полиуретана и реакции газообразования на стадии вспенивания стенки ячеек оказываются прорванными или неразрушенными, что приводит к формированию полимеров с открыто- или закрытоячеистой структурой. С геометрической точки зрения, если пузырьки газа занимают объем меньше 76%, то они имеют сферическую форму. В противном случае, пузырьки искажены в квазисферические полиэдры – в основном пентагональные додекаэдр. Сам полимер распределен по стенкам пузырьков, который фактически является полиуретановыми мембранами. В открытых ячеистых полиуретанах по крайней мере две мембраны из пентагонального додекаэдра прорваны, что улучшает гидро- и аэродинамические свойства пенополиуретанов. Эластичные пенополимеры обладают открытоячеистой, а жесткие – закрытоячеистой структурой. В 1970 году английский ученый Боуэн обнаружил, что пенополиуретаны способны сорбировать из раство-

ров соляной кислоты HCl такие катионы металлов Ag^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Tl^{3+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} . Кроме того, пенополиуретаны хорошо сорбируют из воды и воздуха многие органические соединения: полиядерные ароматические углеводороды, и в частности бензопирен – один из наиболее канцерогенных и опасных загрязнителей окружающей среды, полихлорированные органические соединения, пестициды, инсектициды, фосфоорганические соединения, анионные и катионные ПАВ, фенолы и др. Взаимодействие пенополиуретанов с незаряженными, крупными гидрофобными молекулами, такими как нафталин, пирен, бензопирен, осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий. Большое разнообразие адсорбционных центров на поверхности и в объеме пенополиуретана обуславливает целый комплекс взаимодействий сорбент-сорбат, среди которых основными являются вандерваальсовы, электростатические и гидрофобные, а также взаимодействие с образованием водородных связей. Пенополиуретаны на основе простых эфиров более эффективны по сравнению с полиуретанами на основе сложных эфиров при сорбции соединений из водных растворов. В результате модифицированной поверхности полиуретанов различными реагентами, сорбционные свойства их изменяются. Так, полиуретаны, модифицированные органическими реагентами, образующими устойчивые комплексы с металлами, извлекают их более эффективно, чем немодифицированные. Производство жестких пенополиуретанов осуществляют следующим образом. При повышенной температуре приготавливают смесь полиэфира с катализатором, эмульгатором и водой. В течение 20-30 минут смесь выдерживают при температуре $+30^\circ\text{C}$. Затем в смесь вводят толуиленизоцианат и перемешивают ее в течение 1-2 минут. Смесь при этом разогревается на $5-10^\circ\text{C}$, увеличивается ее вязкость и происходит частичное вспенивание. После этого массу заливают в форму и закрывают крышкой. Вспенивание продолжается 30-35 минут, после чего пенопласт приобретает твердость и ячеистую структуру. Технологический процесс производства пенополиуретанов должен тщательно контролироваться, а иногда изделия следует охлаждать. Если этого не делать, то температура внутри расширяющейся массы может превысить температуру разложения 180°C , что может привести к нарушению размера пеноуретанового блока или к появлению прогара внутри него. Отверждение пенопласта происходит в течение нескольких часов, а максимальная прочность достигается через 24 часа. В качестве ускорителя отверждения используют соединения молибдена в количестве 0,00001–0,1% по массе. В качестве катализатора используют пиридин, димителанолин, метил- и этилморфалины и др. Иногда применяют пластификаторы: дибутилфталат, трикрезолфосфат и наполнители алюминиевая пудра и сажа.

Ниже приводится рецептура жесткого пенопласта марки ПУ-101 (в частях по массе):

Полиэфиры 24 – 30,5

Замещенные изоцианат ДГУ – 38,0

Толуилендиизоцианат – 31,8

Эмульгатор – 0,5-1,0

Катализатор – 0,05-0,5

Вода – 0,0 – 1,0

Технологические и эксплуатационные свойства пенопласта марки ПУ-101:

1. Средняя плотность $\rho=100-200$ кг/м³;
2. Предел прочности:
 - а) при растяжении – 0,99-1,81 МПа;
 - б) при сжатии – 0,55-2,20 МПа;
3. Ударная вязкость – 0,04-0,06 Дж/м³;
4. Коэффициент теплопроводности – 0,049 Вт/м³ °С;
5. Рабочая температура - 50°С.

Такой пенопласт выпускают в виде плит размером: 500X500X50 мм. Применяют в качестве утеплителя в строительстве, самолето- и судостроении.

Полиуретановые эластомеры характеризуются высокими значениями прочности и сопротивлению раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Сочетание высокой эластичности с широким диапазоном твердости определяет превосходные эксплуатационные свойства изделий на их основе.

В зависимости от соотношения исходных компонентов полиуретановые эластомеры делятся на три группы: литьевые, вальцуемые и термоэластопласты.

Технология синтеза литьевых эластомеров включает: 1. Непрерывную сушку гидроксилсодержащего олигомера в вакууме при 150°С в тонкой пленке; 2. Смешение олигомера, изоцианата и катализатора для образования форполимера; 3. Смешение форполимера с агентом удлинения и структурирования цепи. Реакции уретанообразования и удлинения цепи характерны для всех типов уретановых эластомеров, процесс же структурирования – только для литьевых и вальцуемых эластомеров. Важнейшие условия синтеза: отсутствие в сырье вредных для роста цепи примесей (кислот и щелочей), точность дозировки компонентов и строгое соблюдение температурных условий реакции. Литьевые уретановые эластомеры получают из сложных олигоэфиров – адипинатов этилен-, диэтилен-, гексаметилен-, этиленпропилен- и этиленбутиленгликолей; из простых олигоэфиров используются ополиокситриметиленгликоли и их сополи-

меры с молекулярной массой $1,8-3,2 \cdot 10^3$ и плотностью $\rho=1,3$ г/см³. В качестве диизоцианатного компонента применяют 1,5-нафтилен-, 4,4-дифенилметан- и 2,4-толуилеандиизоцианаты.

Литьевые полиуретановые эластомеры перерабатываются методом жидкого реакционного формования, при котором синтез сшитого эластомера происходит одновременно с формованием изделия. Олигомеры для литьевых полиуретановых эластомеров выпускают в виде вязкотекучих жидкостей или воскообразных продуктов, упакованных в герметичную тару с определенным сроком хранения: до 6 месяцев хранят форполимеры с концевыми изоцианатными группами; до 2 лет хранят олигоэфиры. Основные промышленные названия литьевых уретановых эластомеров в России и СНГ: СКУ-7Л; СКУ-ПФЛ; СКУ-ПФЛ-ОП; СКУ-ППЛ. Применяют для изготовления крупногабаритных материалоемких изделий сложной конфигурации: эластичные штампы, валы бумагоделательных машин, ролики и валики различной твердости для текстильной и полиграфической промышленности; массивные шины для тихоходного транспорта, уплотнители и футеровки для продуктопроводов и др.

Вальцуемые уретановые эластомеры по набору исходных компонентов аналогичны литьевым, но значительно отличаются по их соотношению; молекулярная масса их 30000.

Повышение твердости уретановых вальцуемых эластомеров на основе насыщенных олигоэфиров происходит в результате структурирования полимера димером диизоцианата или при его вулканизации пероксидами, главным образом кумолпероксидом. В случае эластомеров на основе ненасыщенных олигоэфиров вулканизация протекает по двойным связям; основные агенты вулканизации – сера S или серноускорительная система, содержащая комплекс $ZnCl_2$ или $ZnBz_2$ с гетероциклическими аминами, например, с хинолином. Для получения твердых, прочных гидролитически стабильных вальцуемых уретановых эластомеров используют смешанные системы вулканизации – кумолпероксид с диизоцианатами или кумолпероксид с диизоцианатами и серой. Перерабатывают вальцевые эластомеры аналогично переработке резиновых смесей. Рецептuru таких смесей помимо вулканизирующих агентов включает технический углерод, стеариновую кислоту, антиазонанты. В России и СНГ вальцуемые эластомеры имеют обозначение: СКУ-8ТБ; СКУ-НВ; СКУ-ПФ и СКУ-ПФ-ОПН. Применяют их для изготовления уплотнителей деталей при работе в различных средах, кольцевых прокладок искусственных кож для верха и низа обуви и др.

Уретановые термоэластомеры получают чаще всего взаимодействием полибутиленадипината полиокситетраметилгликоля и 4,4-дифенилметандиизоцианата с низкомолекулярными гликолями (1,2-бутандиола, этиленгликоля). В них жесткие диуретановые блоки (кристаллическая или

аморфная фаза) образуют домены, распределенные в матрице гибких олигомерных блоков (аморфная фаза). Локализация уретановых групп в доменах приводит к высокой концентрации водородных связей и другим сильным межмолекулярным взаимодействиям, выполняющим роль физических сшивок, что обуславливает их хорошие механические свойства при умеренных температурах. Термоэластопласты с концевыми группами ОН-линейные полимеры с молекулярной массой 15000-20000; с молекулярной массой 30000-40000 – слабосшитые полимеры, растворимые в тетрагидрофуране, диметилформамиде. Выпускают уретановые термоэластопласты в гранулах, срок хранения которых при отсутствии влаги шесть месяцев. Термоэластопласты перерабатывают литьем под давлением и экструзией, а иногда формованием из растворов в диметилформамиде. В первом случае при температуре переработки 165-215°С разветвленный полимер разрушается, становится линейным и превращается в низковязкую жидкость. В СНГ термоэластопласты выпускают под названием витур. Применяют в автомобильной промышленности для производства топливостойких клапанов, рычагов переключения передач, шлангов, для получения искусственной кожи, как компонент клеев, как пластификатор поливинилхлорида (ПВХ).

Полиуретановые композиционные материалы приготавливают на сухих наполнителях и осушающем агенте – цеолите. Оптимальным катализатором для полиуретановых связующих являются октоаты кобальта, содержащие 25,5-31% двухвалентного олова. Полиуретановые композиты используются для производства полиуретановых наливных полов. Эти полы обладают повышенной стойкостью к истирающему воздействию сыпучих материалов, типа песка. Наливные полы способны противостоять ударным нагрузкам при падении тяжелых предметов, способны противостоять сдвиговым усилиям перемещаемых грузов. Полиуретановые полы обладают высокой эластичностью, они могут эксплуатироваться в режиме постоянного воздействия вибрационной нагрузки. Наливной пол из полиуретанового связующего устойчив к действию таких агрессивных агентов как растворы кислот и щелочей, нефтепродуктов и других агрессивных агентов. Полиуретановые наливные полы совершенно безвредны для здоровья человека. Для полиуретановых покрытий полов заводского изготовления рекомендуются низковязкие связующие марки УР-101 состава (масс.4.):

Форполимер марки СКУ ПФОП-1800-84;

Глицерин – 1,6;

Этиленгликоль – 0,7;

Бутилметакрилат – 26;

Октоат олова – 0,04;

Диметиланилин (10% раствор в стироле) – 0,1;

Перекись бензоила (50% - ная паста в дибутилфталате) – 0,2.

После отверждения такое полиуретановое связующее имеет следующие характеристики:

Предел прочности при растяжении, МПа – 10,5;

Относительное удлинение, %:

а) при разрыве – 280

б) остаточное – 12

Монолитное покрытие полов включают следующие конструкционные слои: основание, гидроизоляция, стяжка, грунтовочный слой из лака, полимерная мастика или раствор, являющийся основным слоем и отделочные слои.

Полярные группы, входящие в состав макромолекул полиуретана, обладают высокой адгезионной способностью, в следствие чего полиуретаны используются для получения клеев. Основными компонентами клея являются не сами полиуретаны, а исходные продукты реакции, которые протекают в процессе склеивания по механизму ступенчатой полимеризации.

В результате этой реакции образуется полимер пространственного строения. Самым распространенным полиуретановым клеем является клей марки ПУ-2. Клей получают на основе полиэфира №24 и полиизоцианата 102-Т, взятых в соотношении 200 в.ч. на 100 в.ч. соответственно. Наполнителем берется портландцемент в количестве 25 в.ч. Приготавливают клей в плотнозакрытом установленном под вытяжным устройством смесителе с водяной рубашкой и механической мешалкой. Сначала загружают полиэферы, а затем при перемешивании при температуре 18-20°C – полиизоцианат. Через 3 минуты вводят портландцемент и перемешивают состав в течение нескольких минут, а затем периодически через 5-10 минут до образования пасты серого цвета. Жизнеспособность клея ПУ-2 не менее 2-х часов. Этим клеем соединяют различные детали из стали, дюралюминия, стекла при нагревании до 100-110 °С в течение шести часов или при нормальной температуре 17-20 °С в течение 24 часов. Давление запрессовки 2-3 кг/см². Расход клея в пастообразном состоянии составляет 100-150 гр/м². Полное отверждение клея ПУ-2 наступает через 20-30 суток.

Клеевые соединения на клею из полиуретана отличаются высокой прочностью. Сопротивление отрыву с дюралюминия составляет при температуре 20°C 345 кг/см², а при температуре 80°C 210кг/см². Температурный интервал работ таких соединений от -60°C до +60°C. Прослойка из клея ПУ-2 стойка к воздействию жидкого топлива и масел, но прочность ее снижается при длительном воздействии воды. Прочность соединения силикатного стекла достигает 300-400 кг/см², а разрушение при испытании под нагрузкой происходит по стеклу. Высокая прочность сцепления обусловлена образованием ковалентной связи между изоцианатами и оксидами кремния.

Исключительно высокая токсичность полиизоцианатов ограничивает применение полиуретанового клея в строительстве. Однако применение их технически оправдано в ответственных узлах конструкции: соединения металлов с пластмассами, керамикой. Эффективно использование полиуретановых клеев для заполнения зазоров между обшивками ограждающих конструкций из металлов, стеклопластиков, фанеры и древесных плит.

Разновидностями полиуретановых клеев являются клеи на основе только полиизоцианатов. Например, клей «Лейконат» представляет собой раствор трифенилметантриизоцианата в дихлорэтано. «Лейконат» – жидкость красновато-коричневого цвета, содержащая 20% сухого остатка. Сохраняется в течение года в плотнозакрытой посуде при температуре от 5 до 20°C в темном сухом помещении. Применяют его для крепления резин к металлам и как грунт при нанесении на сталь антикоррозийного резинового покрытия.

Клеи марок ПУ-2 и ПУ-2/10 применяют для склеивания металла между собой и с текстолитом, стеклотекстолитом, древесиной и др. материалами.

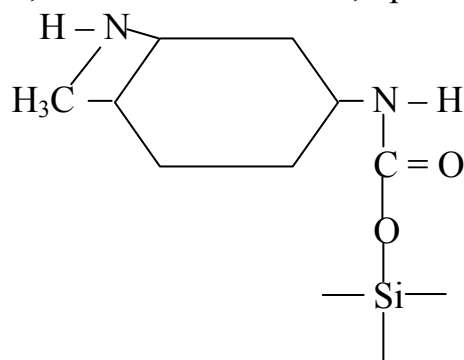


Рис.7.11.1. Схема образования ковалентной связи при склеивании стекла полиуретановым клеем

7.12. Термопластичные синтетические полимерные связующие

Термопластичность полимеров обусловлена линейным строением молекул. При нагревании взаимодействие между молекулами ослабевает и полимер превращается в вязкую жидкость.

Линейным строением молекул объясняется также способность термопластов набухать и растворяться в соответствующих растворителях.

Растворы термопластичных полимеров даже при небольшой концентрации, равной 2...5%, отличаются довольно высокой вязкостью. Недостатками термопластов являются низкие теплостойкость и поверхностная твердость, хрупкость при пониженных температурах и текучесть – при высоких, склонность к старению под действием солнечных лучей и кислорода воздуха.

Однако при использовании термопластов в составе бетонов, растворов и мастик, то есть в сочетании с большим количеством минеральных компонентов – заполнителей, наполнителей, вяжущих – эти отрицательные свойства не проявляются столь резко и не входят в число основных свойств. Из-за экранирующего действия минеральных частиц старения полимеров под действием солнечных лучей практически не происходит. На первый план выходят другие свойства: хорошая адгезия к минеральным материалам, водостойкость и др., зависящие от конкретного вида материала и области его применения.

7.12.1. Полиэтилен

Полиэтилен $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]$ – продукт полимеризации этилена. Это роговидный, мягкий, жирный на ощуп, слегка просвечивающий материал. При поджигании горит и одновременно плавится с характерным запахом парафина.

Температура перехода в жидкое состояние – 90...130 °С. Плотность полиэтилена 0,92...0,96 г/см³. При комнатной температуре полиэтилен практически не растворяется ни в одном из растворителей, но набухает в бензоле и хлорированных углеводородах, а при температуре 70-80 °С – растворяется в них. Полиэтилен биологически инертен и обладает высокой химической стойкостью. Прочность при растяжении высокая, составляет 20-45 МПа. При длительном действии нагрузки, составляющей более 60% продольной, полиэтилен начинает проявлять текучесть. Недостатками полиэтилена являются низкая теплостойкость и твердость, горючесть и слабая адгезия к минеральным материалам; под действием солнечных лучей полиэтилен быстро стареет. Для защиты от старения в полиэтилен вводят сажу, алюминиевую пудру и стабилизаторы.

7.12.2. Полипропилен

Полипропилен $[-\text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 -]_n$ получают ионной полимеризацией, используя в качестве катализатора комплекс Циглера – Натта. В химическом отношении полипропилен аналогичен полиэтилену, но отличается большей механической прочностью. Так, прочность на сжатие составляет 58,8-68,6 МПа; прочность на растяжение – 63,7-68,6 МПа. Твердость 147-245 МПа; плотность 1,43 г/см³. Температура перехода в жидкое состояние составляет +170 °С. Большая механическая прочность позволяет использовать полипропилен для изготовления водопроводных труб различного диаметра, а также в качестве облицовочного материала с антикоррозийными и декоративными целями. Может быть использован для армирования цемента.

7.12.3. Полиизобутилен

Полиизобутилен $\left[-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$ получают ионной полимеризацией, используя в качестве катализаторов галогениды металлов и неметаллов (AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3). Это каучукоподобный полимер, обладающий хорошей адгезией к большинству материалов. Обладает также хорошей стойкостью к агрессивным средам и хорошей водостойкостью, поэтому используется в виде гидроизоляционных пленок.

7.12.4. Полистирол

Полистирол $\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \right]_n$ получают радикальной полимеризацией стирола с использованием инициаторов. Это прозрачный жесткий полимер (пропускает до 90% излучения видимой части спектра) с плотностью 1,05...1,08 г/см³.

При комнатной температуре хрупкий, но уже при 80-100°C размягчается. Полистирол хорошо растворяется в ароматических углеводородах хлорированных углеводородах и сложных эфирах. В воде нерастворим. Сам полистирол и его растворы горючие вещества. Для снижения хрупкости и придания специальных свойств выпускают сополимеры стирола с другими мономерами или совмещают полистирол с каучуками и получают ударопрочный полистирол, из которого изготавливают канализационные трубы и другое санитарно-техническое оборудование. Твердость 107,8-117,6 МПа. Прочность на сжатие 29,4-43,1 МПа; прочность на растяжение 78,4-109,8 МПа. Температурный диапазон эксплуатации от -50°C до +60°C.

7.12.5. Поливинилацетат (ПВА)

Поливинилацетат $\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3 - \text{COO}) - \right]_n$ – прозрачный бесцветный жесткий при комнатной температуре полимер с плотностью 1,19 г/см³. ПВА растворяется в сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах, в кетонах (ацетон); в терпеновых углеводородах (скипидар), в алифатических (нефтяных) углеводородах не растворяется; набухает в воде. ПВА неустойчив к действию кислот и щелочей. При нагревании выше температуры 130-150°C разлагается с выделением уксусной кислоты. Достоинством поливинилацетата являются – высокая адгезия к камню, стеклу и древесине. Для снижения хрупкости поливинилацетат пластифицируют добавкой 5-30% дибутил- или диоктилфталата. Водопоглощение при 25°C в течение 16 часов составляет 1,5-2,0%. Прочность на растяжение – 34,3 МПа.

Большое количество поливинилацетата выпускается в виде поливинилацетатной дисперсии (ПВАД), представляющей собой сметанообразную массу белого или светлокремового цвета, хорошо смешивающуюся с

водой. ПВАД получается полимеризацией жидкого винилацетата, находящегося в виде мельчайших частиц, размером менее 5 мкм, в воде. Для стабилизации эмульсии винилацетата в воде во время полимеризации используют добавку поливинилового спирта. Капельки винилацетата, полимеризуясь, превращаются в твердые частицы поливинилацетата и получается поливинилацетатная дисперсия, стабилизатором которой является поливиниловый спирт.

Недостаток материалов на основе дисперсий поливинилацетата – чувствительность к воде: материалы набухают и на них могут появиться высолы.

7.12.6. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт $(-CH_2-CHON-)_n$ – термопластичный водорастворимый полимер, получаемый омылением поливинилацетата. Свойства поливинилового спирта (ПВС) зависят от его молекулярной массы и содержания остаточных ацетатных групп. Все марки ПВС хорошо растворяются в горячей воде (90-95°C). ПВС, содержащий более 5% ацетатных групп, растворяется в воде при температуре 60-70°C. В строительстве ПВС используют в качестве эмульгирующего и стабилизирующего поверхностно-активного вещества при приготовлении полимерцементных растворов и бетонов, а также в качестве добавки к растворам и мастикам. ПВС устойчив к действию жиров, нефтепродуктов, разбавленных кислот и щелочей. Однако растворяется в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 .

Температурный диапазон эксплуатации от -50°C до 100°C. Плотность 1,2-1,3 г/см³. Прочность на растяжение 98-137,2 МПа.

7.12.7. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат («органическое стекло» или плексиглаз). Получают радикальной полимеризацией метилметакрилата. Средняя молекулярная масса достигает нескольких миллионов. Обладает способностью пропускать 73,5% ультрафиолетовых лучей. По сравнению с обычным стеклом полиметилметакрилатное обладает рядом преимуществ: оно более устойчиво к механическим нагрузкам, менее хрупко и легко обрабатывается. Полиметилметакрилат применяют в производстве моющих обоев и в виде дисперсии для грунтовок и красок. Полиметилметакрилат нерастворим в воде, устойчив к воздействию разбавленных кислот и щелочей. Гидролиз начинается при температуре 160°C. Концентрированная кислота гидролизует полиметакрилат на 52% при температуре 27°C, а при 75°C – полностью. Водопоглощение при температуре 100°C составляет от 1,5% до 3%. Плотность 1,18-1,19 г/см³. Твердость 137,2...235,2 МПа. Прочность на сжатие 98...117,6 МПа; на растяжение 58,8...78,4 МПа.

Температурный диапазон эксплуатации от -75,0°C до +40°C.

7.12.8. Поливинилхлорид (ПВХ)

Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]$ получают радикальной полимеризацией хлористого винила. Средняя молекулярная масса ПВХ составляет 62-155 тысяч.

В настоящее время выпускается три вида ПВХ, отличающиеся способом получения: блочный, суспензионный и эмульсионный. При полимеризации винилхлорида всеми вышеуказанными способами получается порошкообразный полимер, различные марки которого отличаются средней молекулярной массой, насыпной плотностью, фракционным и гранулометрическим составом, размером и формой частиц.

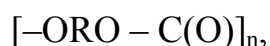
Особенности химического строения ПВХ таковы, что он обладает значительной температурой стеклования, высокой температурной областью пластической деформации, низкой эластичностью, недостаточной морозостойкостью. Это обуславливает использование ПВХ только в пластифицированном виде. Пластифицированный ПВХ производится в двух видах: сухих смесей и пластизолов, то есть пластично-вязких паст. Пластизолы обладают относительно высокой текучестью при больших напряжениях сдвига и невысоких температурах. Это позволяет изготавливать из них изделия относительно сложной формы, которые сохраняют ее до затвердевания пластизола. При нагревании пластизола происходит равномерное распределение пластификатора по его объему в результате чего формируется достаточно однородная структура.

Из ПВХ изготавливают линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы, идущие на облицовку резервуаров, плавательных бассейнов, моющиеся обои, поропласты, трубы, водосточные желоба, не боящиеся коррозии.

ПВХ нерастворим в воде. Водопоглощение в течение 24 часов составляет 0,1...0,3%. Прочность на сжатие – 76,4...156,8 МПа, на растяжение – 39,2...58,8 МПа.

7.12.9. Поликарбонаты

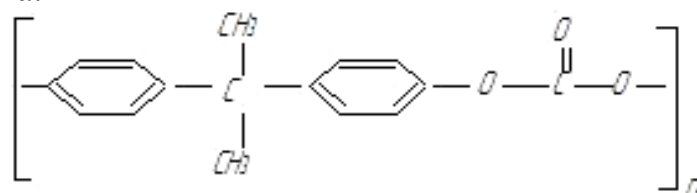
Поликарбонаты – это сложные полиэфиры угольной кислоты и дигроксисоединений общей формулы



где R – ароматический или алифатический остаток.

Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты и в первую очередь поликарбонат на основе биофенола А, так

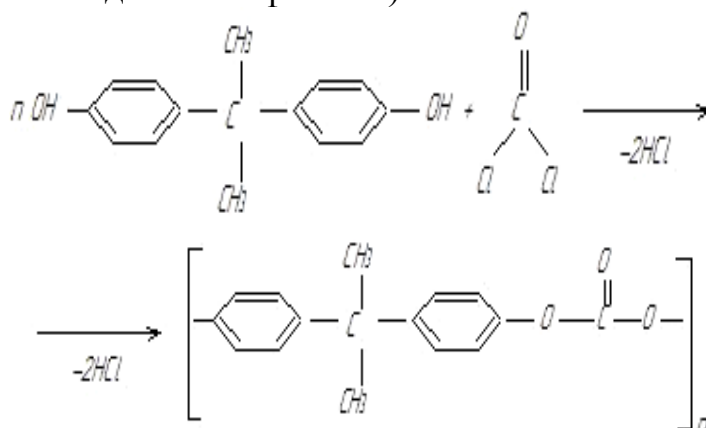
как биофенол А – доступный компонент, синтезируемый конденсацией фенола и ацетона.



Структурная формула поликарбоната – эфира бисфенола А.

В промышленности поликарбоната получают тремя методами: 1) фосгенированием бисфенола А в растворе в присутствии пиридина при температуре $\leq 25^\circ\text{C}$; 2) межфазной поликонденсацией бисфенола А с фосгеном в среде водной щелочи и органического растворителя; 3) переэтерификацией дифенилкарбоната бисфенолом А, в вакууме в присутствии оснований (метилата натрия).

По первому методу поликарбонаты получают поликонденсацией в растворе. Пиридин одновременно служит и катализатором и акцептором выделяющегося в реакции хлороводорода HCl , поэтому его берут в избытке (не менее 2 моль на один моль фосгена).

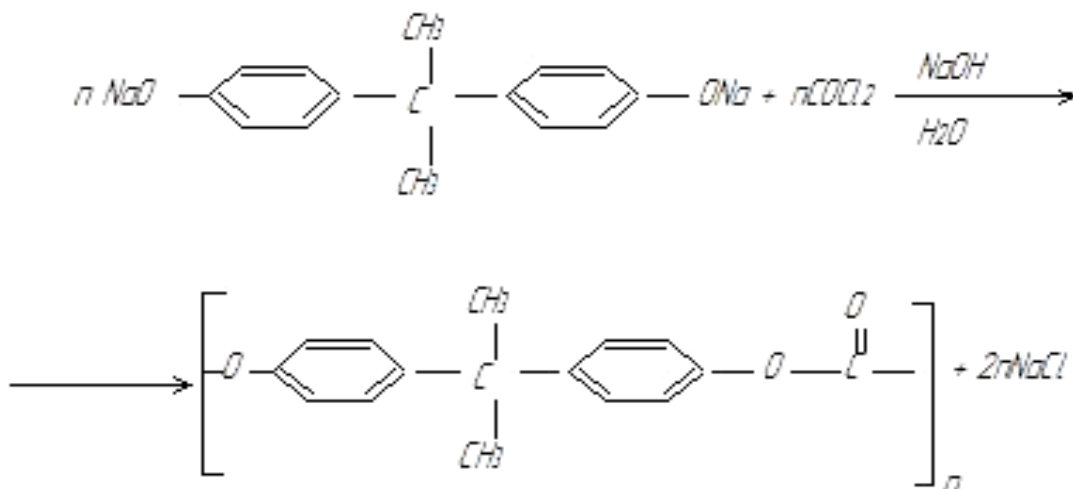


Гидрохлорид пиридина, образующийся в ходе реакции, нерастворим в хлористом метиле CH_2Cl_2 и по завершении реакции его отделяют фильтрованием. От остаточных количеств пиридина, содержащегося в реакционной смеси, избавляются отмытием водным раствором кислоты. Поликарбонат осаждают из раствора подходящим кислородосодержащим растворителем (ацетоном), что позволяет частично избавиться от остаточных количеств бисфенола А: осадок сушат и гранулируют. Недостатком метода является использование дорогого пиридина в больших количествах.

Процесс межфазной поликонденсации бисфенола А с формогеном в среде водного раствора щелочи NaOH и органического растворителя (метиленхлорида) или смеси хлоросодержащих растворителей условно делится на две стадии:

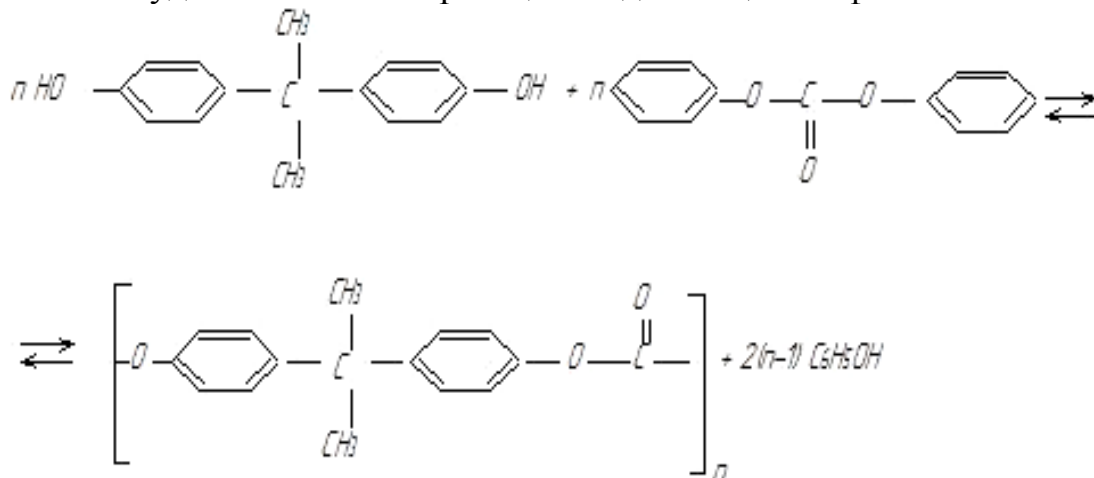
1) фосгенирование динатриевой соли бисфенола А с образованием олигомеров, содержащих реакционноспособные хлор-формиатные и гидроксильные концевые группы;

2) поликонденсация олигомеров с катализатором триэтиламино или четвертичным аммониевым основанием с образованием полимера.



В реактор, снабженный мешалкой, загружают водный раствор смеси динатриевой соли бисфенола А и фенола, метиленхлорид и водный раствор NaOH; при непрерывном перемешивании и охлаждении вводят газообразный фосген; (оптимальная температура должна быть 20-25°C). После достижения полной конверсии бисфенола А с образованием олигокарбоната, в котором молярное соотношение концевых групп СОСl и ОН должно быть больше 1, в противном случае поликонденсация не пойдет, после чего подачу фосгена прекращают. В реактор добавляют триэтиламин и водный раствор NaOH и при перемешивании осуществляют поликонденсацию олигокарбоната до исчезновения хлорформиатных групп. Полученную массу делят на две фазы: водный раствор солей, отправляемый на утилизации и раствор поликарбоната в метиленхлориде. Поликарбонат отмывают от органических и неорганических примесей, последовательно 1-2%-ом водным раствором NaOH, затем 1-2%-ом водным раствором ортофосфорной кислоты Н₃РO₄ и водой; концентрируют, удаляя метиленхлорид и выделяют поликарбонат осаждением или посредством перевода из раствора в расплав с помощью высококипящего растворителя – хлорбензола. Достоинство метода – низкая температура реакции, применение одного органического растворителя, возможность получения поликарбоната высокой молекулярной массы. Недостатки – большой расход воды для промывки полимера и большой объем сточных вод, а главное, применение сложных смесителей.

В третьем методе переэтерификацию дифенилкарбоната бисфенола А проводят при ступенчатом повышении температуры от 150 до 300°C и постоянном удалении из зоны реакции выделяющегося фенола:



Процесс протекает в расплаве по периодической схеме полученный вязкий расплав удаляют из реактора, охлаждают и гранулируют.

Достоинство метода – отсутствие растворителя; недостатки – невысокое качество поликарбоната вследствие наличия в нем остатков катализатора и продуктов деструкции бисфенола А и невозможность получить поликарбонат с молекулярной массой более 50000.

Отечественная технология получения поликарбонатов основана на межфазной поликонденсации бисфенола А с фосгеном. Однако фосген – это экологически опасный реагент, поэтому появились новые технологии, которые ориентируются на нефосгенный способ получения поликарбонатов. Метод основан на взаимодействии дифенилолиропана и диметилового эфира угольной кислоты (ДМУК). Использование ДМУК дает возможность перевести технологический процесс получения поликарбоната из раствора в расплав. Это позволяет избавиться от экологически опасного фосгена и увеличивать объемы производства. Бесфосгенный метод превосходит традиционный; однако недостатком бесфосгенной технологии является побочное выделение анизол, который не находит широкого применения. Мировое потребление анизол составляет всего 7 тыс. тонн, остальной анизол сжигается.

Кроме того, по бесфосгенной технологии нельзя получить высокомолекулярный поликарбонат и сополимеры на основе поликарбоната.

Гомополикарбонат на основе бисфенола А-аморфный бесцветный полимер с молекулярной массой 20-120·10⁵; обладает хорошими оптическими свойствами. Светопропускание пластин толщиной 3 мм составляет 88%. Температура начала деструкции составляет 310-320°C. Поликарбонат растворяется в метилхлориде, в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, хлороформе 1,1,2-трихлорэтаноле, пиридине, циклогексаноне и не растворяется в алифатических и циклоалифатических углеводородах, спиртах, ацетоне, простых эфирах.

Физико-механические свойства поликарбонатов зависят от величины молекулярной массы. Если молекулярная масса менее 20000, то поликарбонаты хрупкие полимеры с низкой прочностью. Поликарбонаты, молекулярная масса которых более 25000, обладают высокой механической прочностью и эластичностью. Для поликарбонатов характерно высокое разрушающее напряжение при изгибе и прочность при действии ударных нагрузок (без надреза не разрушаются); высокая стабильность размеров. Поликарбонаты являются среднечастотными диэлектриками. Их диэлектрическая проницаемость практически не зависит от частоты тока. Поликарбонаты характеризуются невысокой горючестью.

Кислородный индекс гомополикарбоната составляет 24-26%. Поликарбонат биологически инертен; изделия из поликарбоната могут работать в температурном интервале от -100°C до $t\ 135^{\circ}\text{C}$. Поликарбонаты относятся к аморфным инженерным пластикам, а композиции на их основе – к специальным полимерам. Поликарбонаты обладают высокой жесткостью и прочностью в сочетании с очень высокой ударной вязкостью и высокой стойкостью к ударным воздействиям как при повышенной, так и при пониженной температуре. Выдерживают циклические перепады температур от $+100^{\circ}\text{C}$ до -253°C . Температура стеклования $140-155^{\circ}\text{C}$. Выдерживают кратковременный нагрев до 153°C . Поликарбонаты морозостойки и оптически прозрачны.

В табл. 7.12.9 приводятся физико-химические свойства поликарбонатов.

Таблица 7.12.9

Физико-химические свойства поликарбонатов

Свойства	Единица измерения	Значения
Плотность	Кг/м ³	1200
Разрушающее напряжение :	МПа	
а) при растяжении		58-78
б) при изгибе		80-110
в) при сжатии		80-90
Относительное удлинение при разрыве	%	90
Ударная вязкость	кДж/м ²	120-140
Твердость по Бринеллю	МПа	110-160
Теплостойкость по Мартенсу	$^{\circ}\text{C}$	115-130
Диэлектрическая проницаемость при 10^{-6}		2,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц $\times 10^4$		$8 \cdot 10^{-3}$
Электрическая прочность	Мв/м	18-22
Теплопроводность	Вт/м·К	0,2
Коэффициент теплового линейного расширения	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	$(5-6) \cdot 10^{-5}$
Равновесное влагосодержание при 20°C и 50%-й относительной влажности воздуха	% по массе	0,2
Максимальное поглощение воды при 25°C	% по массе	0,36

Оптически прозрачные поликарбонаты получают при введении в гомополикарбонат в количестве менее 1% солей щелочных и щелочземельных металлов ароматических или алифатических сульфокислот. Температуру стеклования, устойчивость к гидролизу и атмосферостойкость поликарбоната на основе бисфенола А повышают введением в его макромолекулы эфирных фрагментов, которые образуются при взаимодействии бисфенола А с дикарбоновыми кислотами, такими как изо- или терефталевой, с их смесями на стадии синтеза полимера. Полученные полиэфирные карбонаты имеют температуру стеклования до 182°C и такие же высокие оптические свойства и механическую прочность, как у гомополикарбоната.

Поликарбонаты как и все термопласты перерабатывают всеми известными способами, однако главным образом их перерабатывают экструзией и литьем под давлением, при температуре 230-310°C. Выбор температуры определяется вязкостью полимера, конструкцией изделия и выбранным циклом литья.

Давление при литье составляет 100-140 МПа; литьевую форму подогревают до 90-120°C. Для предотвращения деструкции при температуре переработки поликарбонаты предварительно сушат в вакууме при температуре 115±5°C до содержания влаги не более 0,02%.

Поликарбонаты применяют как конструкционные материалы в автомобилестроении, электронной и электротехнической промышленности, в бытовой и медицинской технике, изготавливают прецизионные детали – шестерни, втулки, осветительную арматуру, фазы автомобилей, защитные очки, оптические линзы, глазные линзы.

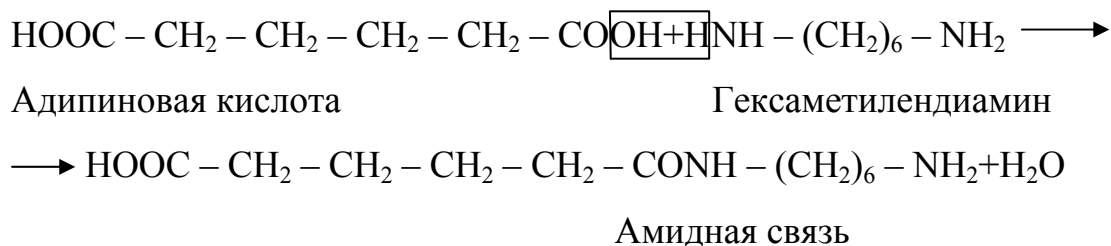
Широко применяются поликарбонаты в промышленном и гражданском строительстве. Используются два вида поликарбоната: монолитный и сотовый в виде структурированных листов и панелей. Монолитный поликарбонат используется для создания светопропускающей кровли, так как по прозрачности не уступает стеклу. Однако сотовый поликарбонат является самым оптимальным материалом при изготовлении светопрозрачных кровельных конструкций, в горизонтальных и арочных перекрытиях. Сотовый поликарбонат обладает следующими достоинствами: 1) небольшой удельный вес, позволяющий конструировать легкие конструкции; 2) отличные теплоизоляционные свойства; 3) высокая несущая способность; 4) прозрачность; 5) высокая химическая стойкость; 6) низкая горючесть; 7) гибкость, необходимая для изготовления арочных перекрытий; 8) высокая ударная прочность; 9) долговечность (гарантийный срок службы 10-12 лет).

7.12.10. Полиамиды

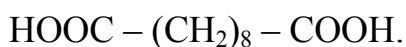
Полиамидные смолы получают поликонденсацией аминокислот и диаминов с дикарбоновыми кислотами. В основе этого процесса лежит реакция образования амида в результате взаимодействия карбоксильной и аминной групп, сопровождающаяся отщеплением воды. Реакции диамина с дикарбоновой кислотой часто предшествует предварительная стадия образования соли, содержащей эквимольные количества кислоты и амина. Благодаря эквимольному составу соли предотвращается обрыв полимерной цепи под действием избытка одного из реагирующих компонентов. Полиамиды делятся на алифатические и ароматические. В зависимости от исходных материалов алифатические полиамидные смолы подразделяются на четыре группы:

1. Полученные поликонденсацией диамина и дикарбоновой кислоты с образованием полиамидной смолы;
2. Полученные полимеризацией лактамов;
3. Полученные поликонденсацией аминокислот;
4. Полученные на основе растительных масел.

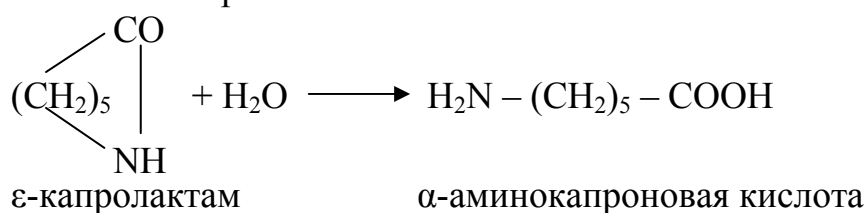
Наиболее распространенными исходными веществами для получения полиамидных смол являются адипиновая кислота и гексаметилендиамин:



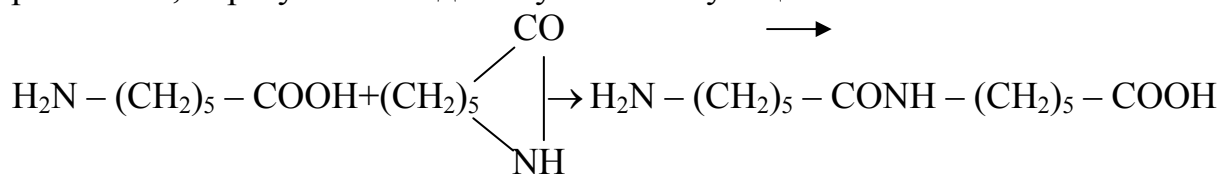
В результате реакции образуется соединение, содержащее две активных концевых группы и присоединение гексаметилендиамина и адипиновой кислоты продолжается с образованием полиамида. Вместо адипиновой кислоты можно использовать себациновую кислоту:



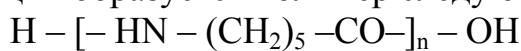
Конденсацию адипиновой кислоты с гексаметилендиамином проводят в среде ксилолов при температуре 230°C в течение 6 часов. Образующаяся вода уносится быстрым током азота. Для получения полиамида рекомендуется вести конденсацию в вакууме. Полиамидные смолы на основе ε-капролактама, получают путем термической полимеризации лактама: сначала молекула ε-капролактама гидролизуется водой с образованием ε-аминокапроновой кислоты:



α -аминокапроновая кислота, реагируя со следующей молекулой ϵ -капролактана, образует более длинную линейную цепь:



В результате реакции образуется полимер следующего строения:



Поликапроамид

Средняя молекулярная масса полиамида равна:

$$M = \frac{2 \cdot 10^6}{C_{\text{NH}_2} + C_{\text{COOH}}}, \quad (162)$$

где C – концентрация в эквивалентах на миллион граммов полимера.

Если при реакции диамина с дикарбоновой кислотой или аминокислотой может образоваться пяти- или шестичленный цикл, то вероятнее всего образуется циклическое соединение, а не полимер. Если в аминокислотах общей формулы $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ величина X равна или больше 5, то образуется полимер. Полиамидные смолы не вполне устойчивы к действию ультрафиолетовых лучей, особенно в присутствии воздуха, вследствие чего изменяется их цвет и понижается предел прочности при растяжении. Для предотвращения окисления полиамидов применяют антиоксиданты – меркаптобензотиазол, сиреневая кислота, фенолы и др. При нагревании в воде или в водном растворе фенола до 170°C полиамиды не претерпевают изменений, но при повышении температуры до 200°C они частично гидролизуются. Эта реакция может быть использована для регенерации отходов полиамидов. Частичный гидролиз происходит также при нагревании полиамидов в соляной кислоте при температуре 100°C в течение 6 часов. Наиболее важными представителями полиамидов, получаемых поликонденсацией дикарбоновых кислот с диаминами, являются найлон – 6,6 и найлон – 6,10. Найлон – 6,6 получают из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, а найлон – 6,10 – из себациновой кислоты и гексаметилендиамина. Молекулярная масса обоих продуктов ≈ 15000 . Самым распространенным представителем полиамидных смол образующихся путем полимеризации ϵ – капролактама, является найлон – 6. В процессе полимеризации лактама получается равновесная смесь, состоящая из 90% полимера и 10% неизмененного мономера. Для получения однородного по составу полимерного материала необходимо регулировать в процессе производства длину цепи полимера и остаточное содержание в нем мономеров. Для регулирования длины цепи вводят стабилизаторы – вещества, обрывающие рост цепи. Для этого часто используют уксусную кислоту.

Кроме перечисленных методов получения полиамиды получают методом межфазной поликонденсации, которая проводится в смеси двух несмешивающихся растворителей в присутствии неорганических солей или оснований, обуславливающих создание двухфазной системы.

Межфазная поликонденсация проводится при высоких скоростях перемешивания в присутствии эмульгаторов (ПАВ, но чаще щелочных солей сульфокислот). В межфазной поликонденсации используют реакционноспособные мономеры (дихлорангидриды кислот вместо самих кислот или их эфиров, диизоцианаты); проводя ее за короткое время (в минутах) при комнатной температуре. При синтезе полиамидов методом межфазной поликонденсации дихлорангидрид адипиновой кислоты растворяют в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, в которой растворяют другой мономер – гексаметилендиамин. В качестве органических растворителей используют бензол, ксилол, хлороформ и другие ароматические или алифатические хлорированные и нехлорированные растворители. В момент взаимодействия растворов на границе раздела фаз образуется пленка, при непрерывном удалении которой приводятся во взаимодействие новые порции мономеров. Если в реакции выделяются низкомолекулярные вещества, отрицательно влияющие на процесс, то в реакционную среду вводят акцепторы; например, в случае выделения HCl, вводят NaOH или Na₂CO₃.

Кроме товарных названий найлон – 6,6; найлон – 6,10; найлон – 6; полиамиды имеют обозначение ПА – 6; ПА – 66; ПА – 610 и др. В названиях алифатических полиамидов после слова «полиамид» ставят цифры, обозначающие число атомов углерода в веществах, использованных для синтеза полиамида. Так, полиамид на основе ε – капролактама называется полиамидом – 6 или ПА6. Полиамид на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамина – полиамидом – 6,6 или ПА66 (первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, вторая – в дикарбоновой кислоте.)

Свойства алифатических полиамидов изменяются в широких пределах в зависимости от их химического строения, хотя наличие амидных групп в цепи придает им ряд общих свойств. Это бесцветные твердые кристаллические или аморфные вещества с молекулярной массой 20000-30000. В твердом состоянии макромолекулы полиамидов обычно имеют конформацию плоского зигзага. Амидные группы связаны между собой межмолекулярными водородными связями, чем обусловлены более высокие температуры стеклования их по сравнению с аналогичными температурами соответствующих сложных полиэфиров.

Наиболее высокой кристаллическостью (40-60%) характеризуются полиамиды, имеющие регулярное расположение звеньев в макромолекуле полиамид – 6,6 и полиамид – 6. Ниже в табл. 7.12.10 представлены основные характеристики алифатических полиамидов.

Таблица 7.12.10

Основные характеристики промышленных алифатических полиамидов

Полиамид	Плотность, ρ , г/см ³	Температура плавления, °С	Деформационная теплостойкость, °С	Коэффициент линейного расширения 10^{-5} K^{-1}	Предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, МПа	Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, МПа	Ударная вязкость кДж/м ²	Водопоглощение, %	Электрическое сопротивление, Ом·м ⁻¹	Электрическая прочность, кВ/мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Поли-ε-капроамид [OС(CH ₂) ₅ NH-] _n	1.14	212	200	6	85		5.0	1.7	6.5	13
Полигексаметиленадипинамид [-NH(CH ₂) ₆ NHCO(CH ₂) ₄ -CO-] _n	1.14	255	225	7	90	4.5	1.3	4·10 ¹⁰	27	2.9
Полигексаметиленсебацинамид [-NH(CH ₂) ₆ NHCO(CH ₂) ₈ -CO-] _n	1.10	215-220	175	6	70	90	3.0	1·10 ¹⁵	23	3.1
Политетраметиленадипинамид [-NH(CH ₂) ₄ NHCO(CH ₂) ₄ -CO-] _n	-	295	-	-	80	-	-	-	-	-
Поли-ω-ундекан-амид [-HN(CH ₂) ₁₀ -CO-] _n	1.10	185	-	-	70	-	-	-1·10 ¹⁴	-0.025	3.2
Полидодеканамид [-HN(CH ₂) _n -CO-] _n	1.02	180	140	-	50	65	6.5	-	12-25	3.3

Алифатические полиамиды подвергаются холодной вытяжке, при этом длина волокна или пленки возрастает. Вследствие вытяжки происходит ориентация макромолекул, которая способствует степени их упорядочения и механическая прочность на растяжение возрастает до 300-400 МПа, что в 6-7 раз больше прочности на растяжение для неориентированных полиамидов.

Химические свойства полиамидов определяются в основном наличием амидных групп. При повышенных температурах полиамиды в щелочных средах подвергаются гидролизу, вступают в обменные реакции с аминами, карбоновыми кислотами, труднее – со спиртами и фенолами. N-метилольные производные полиамидов (метилополиамиды) – термореактивны, характеризуются лучшей растворимостью и повышенной эластичностью по сравнению с исходными полиамидами. Алифатические полиамиды вступают в реакции по концевым карбоксильным и аминогруппам, образуя аммонийные соли соответственно. Полиамиды подвергаются термоокислительной деструкции, скорость которой возрастает под влиянием УФ-облучения при этом деструкции сопутствует сшивание макромолекул, что проявляется в ухудшении свойств. Так, при выдержке при температуре 100-120°C у полиамидов резко снижается (в 5-10 раз) предел прочности при растяжении и относительное удлинение. Для улучшения эксплуатационных характеристик пластмасс на основе полиамидов в последние вводят различные добавки, например, стеклянные микросферы, антифракционные добавки – графит.

Ароматические полиамиды – это бесцветные высокоплавкие кристаллические или аморфные вещества. Ароматические полиамиды, содержащие в макромолекулах p-фениленовые циклы, например, поли-p-фенилентерефталат, p-бензалид относятся к числу наиболее жесткоцепных синтетических полимеров. Жесткость цепей полиамидов, содержащих m-фениленовые циклы в цепях, особенно велика. Так, сегмент Куна поли-m-фенилено-фталимида составляет $4 \cdot 10^3$ мм. Структура ароматических полиамидов существенно определяет такие их свойства как растворимость, теплопроводность и др. Универсальный растворитель для ароматических полиамидов – концентрированная серная кислота, из растворов которой формируют волокна.

Наиболее плохо растворимы полиамиды, в макромолекулах которых содержатся только p-фениленовые циклы и амидные связи и только некоторые из них, такие как поли-p-фенилентерефталат растворяются в смеси N-метилпирролидона, гексаметилфосфортриамин и LiCl с образованием лиотропных жидкокристаллических растворов. Лучшей растворимостью характеризуются полиамиды, макромолекулы которых содержат: 1) m-фениленовые циклы; 2) мостики или группы атомов между фениленовыми циклами; 3) боковые объемистые заместители. Ароматичес-

кие полиамиды растворяются в растворителях амидного типа, например, в диметилформамиде А, N₁N – диметилацетамиде, N – диметилпирролидоне при введении добавок галогенидов щелочных и щелочземельных металлов – CaCl₂ или LiCl.

Ароматические полиамиды плавятся или размягчаются при температурах 300-400°C, а наиболее жесткоцепные размягчаются до начала термического разложения. Благодаря наличию межмолекулярных водородных связей полиамиды по теплостойкости превосходят соответствующие полиарилаты. Температура разложения многих ароматических полиамидов составляет 400°C.

Важную группу ароматических полиамидов составляют полиамиды с реакционноспособными заместителями, например, SH в орто-положении ароматических ядер. Вследствие хорошей растворимости в ряде органических растворителей, например, в N₁N – диметилметилпирролидоне, такие полиамиды можно перерабатывать в изделия из растворов.

Ароматические полиамиды получают поликонденсацией эквимольных количеств дикарбоновых кислот или их производных с ароматическими диаминами. Наибольшее распространение получила низкотемпературная поликонденсация т -20°C до +20°C в N₁N – диметилацетамиде и др.

Исходными веществами при этом служат диамины и дихлорангидриды дикарбоновых кислот. Растворитель при этом выполняет также роль акцептора выделяющегося в реакции HCl. Промышленное применение находит также межфазная поликонденсация дихлорангидридов дикарбоновых кислот. При этом поликонденсация протекает в органической фазе, а нейтрализация выделяет HCl и происходит в водной фазе, содержащей основание.

Из сказанного выше следует, что полиамиды – это синтетические термопластичные полимеры конструкционного назначения. Полиамиды – это материалы, обеспечивающие работоспособность деталей при повышенных температурах и тепловых нагрузках, обладающие высокими электроизоляционными свойствами и для приобретения таких материалов цены вполне доступны. Отличительной чертой полиамидов является наличие в основной молекулярной цепи повторяющейся амидной группы – C(O) – NH – .

Физико-механические свойства полиамидов определяются количеством водородных связей на единицу длины макромолекулы, которая увеличивается в ряд у ПА – 12, ПА610, ПА6, ПА66.

Увеличение линейной плотности водородных связей в макромолекуле увеличивает температуру плавления и стеклования материала, улучшает теплостойкость и прочностные характеристики. Однако увеличивается при этом водопоглощение, уменьшается стабильность свойств и размеров материалов, ухудшаются диэлектрические свойства. Базовые свойства полиамидов можно изменять введением в их состав различных добавок:

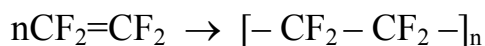
антипиренов, свето- и термостабилизаторов, модификаторов ударной вязкости, гидрофобных добавок, минеральных наполнителей, стекловолокна. Широкое применение нашли стеклонеполненные полиамиды, представляющие собой композиционные материалы, состоящие из полиамидов, наполненных короткими отрезками комплексных стеклянных нитей, выпускаемых в виде гранул неправильной цилиндрической формы. Полиамиды используются как конструкционный, электроизоляционный материал в электротехнической, радиотехнической, автомобильной, авиационной, нефтеперерабатывающей, приборостроительной, медицинской промышленности. Из полиамидов изготавливают корпусные детали электро- и пневмоинструментов, строительно-отделочных и других машин, работающих в условиях ударных нагрузок и вибраций, детали шахтного электрооборудования, железнодорожные втулки-прокладки, мебельные колеса и петли, дюбели и другие нагруженные детали автотранспортных средств, зубчатые колеса и др. Кроме того, полиамиды идут на изготовление синтетических волокон, используемых для производства текстильных изделий: нитей, пряжи, тканей. Из полиамидов изготавливают пленки, искусственный мех и кожу.

Такие полиамиды как ПА6/66-3 и ПА6/66-4 растворяют в водной смеси и получают клеи и лаки, идущие в электротехническую промышленность, а также для получения протезно-ортопедических изделий, пленочных покрытий, для обработки кожи и бумаги. Полиамиды выпускаются и в виде порошка, который используется для получения термостойкого материала в швейной и обувной промышленности. Полиамид ПА12/6/66 представляет собой тройную систему, состоящую из лауринлактама (додекалактама), капролактама и соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина АГ, применяется в качестве легкоплавкого клея для швейной промышленности, плавящегося при температуре до 110°C.

Полиамиды перерабатываются всеми известными методами переработки пластмасс. Наиболее часто – литьем под давлением для получения конструкционных деталей и экструзией для получения пленок, труб, стержней и других профилей. Для экструзии применяются высоковязкие сорта типа полиамида 11 и полиамида 12.

7.13. Политетрафторэтилен

Получают радикальной полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ в присутствии перекисных катализаторов под давлением. Продуктом полимеризации является полимер – политетрафторэтилен $(-\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n$ с молекулярной массой от 500 000 до 2 000 000.



Морфология политетрафторэтилена отличается высокой степенью кристалличности. Температура плавления – 335°C; температура стеклования –73°C. Коммерческое название политетрафторэтилена – тефлон. Политетрафторэтилен – это полимер этилена, у которого все атомы водорода замещены фтором. Связь фтора с атомами углерода очень прочная и составляет 441,6 кДж/моль, поэтому эти полимеры обладают рядом новых технических свойств: высокой теплостойкостью и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами.

Политетрафторэтилен был открыт случайно в 30-х годах XX века сотрудником американской компании Дюпонт Роем Планкеттом.

В СССР политетрафторэтилен начал производиться с 1949 г. Сырьем для получения является бесцветный газ тетрафторэтилен, имеющий температуру кипения – 76,3°C и плавления – 142,5°C. Пределы взрываемости составляют 13,4-46,4%. Тетрафторэтилен полимеризуют суспензионным методом. Полимеризация активируется радикалами, образующимися при распаде перекисей и азосоединений. Кислород воздуха замедляет реакцию и снижает молекулярную массу полимера.

Суспензионную полимеризацию осуществляют в автоклавных из нержавеющей стали, снабженных мешалкой якорного типа и рубашкой для нагревания и охлаждения. В автоклав, предварительно заполненный азотом, подают воду (160 мас.ч.) и персульфат калия. Содержимое автоклава охлаждают и вакуумируют, а затем вводят 10-15 мас.ч. тетрафторэтилена и при перемешивании поднимают температуру до 70-80°C. Реакция проводится под давлением 4-10МПа. За 1 час при 80°C образуется до 86% полимера. После окончания реакции содержимое автоклава охлаждают, мономер отгоняют азотом, и суспензию направляют в центрифугу. В зависимости от условий охлаждения получают полимер в виде зернистого порошка или белых волокон, который промывают горячей водой и сушат. Политетрафторэтилен или фторопласт-4 выпускают в виде рыхлого волокнистого порошка с частицами размером 0,3 мкм, марок А, Б, В (ГОСТ 10007-72); водной суспензии 50-60%-й концентрации. Поскольку связь С-Ф очень сильная, то политетрафторэтилен обладает прекрасным сочетанием физических и химических свойств, которые невозможно ни в каком другом материале. Он не растворяется ни в одном из известных растворителей, является химически стойким материалом из всех известных полимеров.

Макромолекулы политетрафторэтилена построены в виде правильной зигзагообразной спиральной цепи.

Полимер содержит до 80-85% кристаллической фазы. Аморфная часть имеет температуру стеклования – 120°C, но и при более низкой температуре полимер не теряет эластичности ввиду гибкости макромолекул и

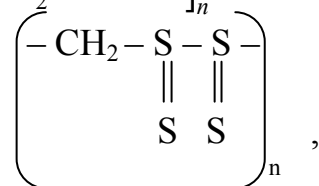
небольшой величины межмолекулярных сил. Степень кристалличности, равную 45-85% регулируют временем и температурой переработки, оказывает влияние на физико-механические свойства политетрафторэтилена.

Фторолон-4 представляет собой рыхлый, легко комкующийся порошок, при нагревании не переходит в вязкотекучее состояние и поэтому не может быть переработан обычными методами. Изделия из политетрафторэтилена изготавливают путем таблетирования в пресс-форме при нормальной температуре и удельном давлении 30-40 МПа с последующим спеканием при температуре $370 \pm 10^\circ\text{C}$ в течении 2-5 часов в зависимости от размера заготовки и охлаждения. Охлаждение от 360 до 250°C производят в печи медленно, а затем на воздухе или воде. Из заготовок изделия получают также механической обработкой на любых станках или путем штампования ударом. Пленки из фторолон-4 получают путем снятия ее с заготовки на токарном станке, неориентированные, а с последующей раскаткой на прокатном стане-ориентированные. Политетрафторэтилен применяют в строительстве в виде прокладок и уплотнительного материала в самых сильных коррозионных средах; в виде арматуры-кранов, клапанов, насосов: суспензию фторолон-4 используют для покрытий поверхностей металлов, стекла, керамики методом напыления, налива или окунания для защиты от действия воды, атмосферной и химической коррозии.

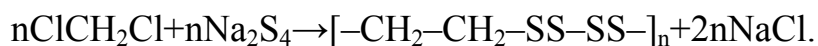
Фтор – странный химический элемент. Когда он входит в состав молекулы, то он не любит находится рядом с другими молекулами, даже если в них имеются атомы фтора. Но молекулы других типов нравятся ему еще меньше. Поэтому молекула политетрафторэтилена, которая набита битком атомами фтора, любит оставаться настолько далеко от других молекул, настолько это возможно. По этой причине молекулы на поверхности покрытия из тефлона будут отталкивать молекулы почти всего, чего угодно, что только попытается к этой поверхности приблизиться. Вот почему сковородки покрывают пленкой из тефлона к нему ничего не прилипает.

7.14. Полисульфидные каучуки

Хлористый этилен и другие дихлорпроизводные алкенов вступают в реакцию поликонденсации с полисульфидами щелочных металлов, образуя полиалкилендисульфиды $[-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-]_n$ или полиалкилентетрасульфиды:



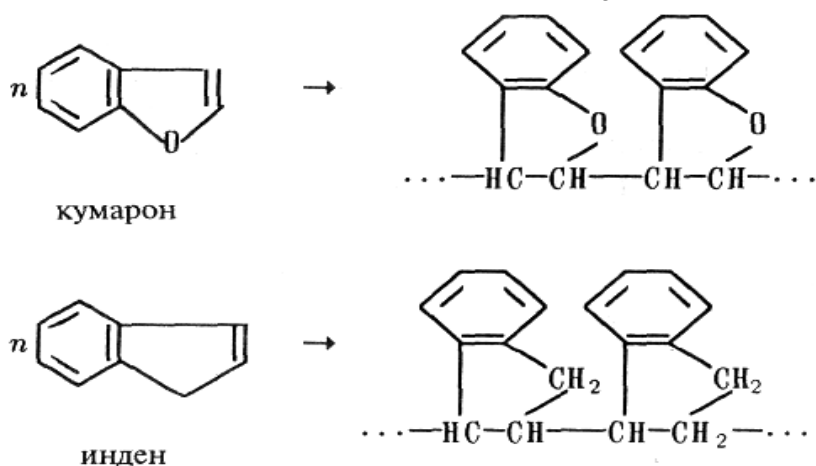
а также гетероцепные высокомолекулярные соединения содержащие серу:



Полисульфидные каучуки называются тиоколами, в молекулах которых в основной цепи содержится 40...80% серы по массе. Тиоколовые каучуки обладают высокой стойкостью к атмосферному старению и действию растворителей. Выпускают твердые и жидкие каучуки и латексы каучуков. В строительстве их применяют в качестве изоляционных покрытий, стойких к солнечному свету и растворителям; для герметизации стыков крупнопанельных зданий и в качестве пластификатора в химически стойких мастиках и компаундах.

7.15. Кумароно-инденовые полимеры

Представляют собой смесь продуктов полимеризации кумарона и индена в присутствии катализаторов H_2SO_4 , $AlCl_3$ и др.



Кумароно-инденовые полимеры могут быть использованы в качестве связующего или клеящего вещества при изготовлении линолеума и масляных красок или лаков.

7.16. Природные органические связующие

К природным полимерам относятся природные смолы, органические масла, целлюлоза и некоторые белковые вещества. Для получения вяжущих веществ, применяемых в отделочных работах, природные полимеры модифицируют с целью улучшения их свойств.

7.16.1. Природные смолы

Представляют собой продукты растительного происхождения, содержащиеся в жидкостях, которые выделяются на поверхности коры деревьев самопроизвольно или в результате их ранения. Смолы состоят из смеси органических высоко- и низкомолекулярных веществ. Различают «свежие» смолы, собираемые непосредственно с деревьев, (например, живица – сосновая или еловая смола) и ископаемые (янтарь, кополы). Молодые

смолы содержат много низкомолекулярных летучих веществ, ископаемые смолы-твердые, хрупкие материалы. В строительстве применяют смолы хвойных деревьев: канифоль и скипидар.

Сосновая канифоль – хрупкая стекловидная масса желтого цвета, состоящая в основном из смоляных кислот (90%).

При температуре 55...70°C она размягчается, а при температуре 120°C превращается в жидкость. Канифоль хорошо растворяется во многих органических растворителях: ацетоне, эфире, скипидаре, уайт-спирите и спирте. Растворы канифоли обладают клеящими свойствами. В строительстве канифоль применяют в качестве составной части клеящих мастик для улучшения их адгезии.

7.16.2. Олифы

Олифы – пленкообразующие вещества на основе уплотненных растительных масел или жирных алкидных смол.

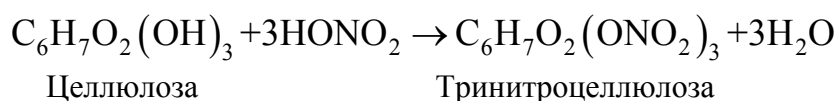
Олифы – прозрачные жидкости от желтого до вишневого цвета, хорошо смачивающие дерево, металл и другие строительные материалы. При нанесении тонким слоем они затвердевают в результате окислительной полимеризации: происходит сшивка молекул олифы кислородом воздуха с образованием эластичных пленок, нерастворимых в воде и органических растворителях. Для ускорения твердения олиф применяют сиккативы свинца, кобальта, марганца.

Выпускают олифы натуральные, полунатуральные (оксоль) и глифталевые (алкидные). Они отличаются между собой содержанием растительного высыхающего масла – льняного, конопляного, соевого и др. В состав высыхающих масел входят ненасыщенные жирные кислоты, в молекулах которых имеются двойные связи, по месту разрыва которых, происходит сшивка молекул кислородом воздуха. Натуральные олифы состоят из высыхающих масел; полунатуральные – только на 50...55%; глифталевые готовятся на основе алкидного полимера, модифицированного высыхающими маслами. Олифы используют как вяжущее – пластификатор в мастиках и замазках при облицовочных работах.

7.16.3. Целлюлоза

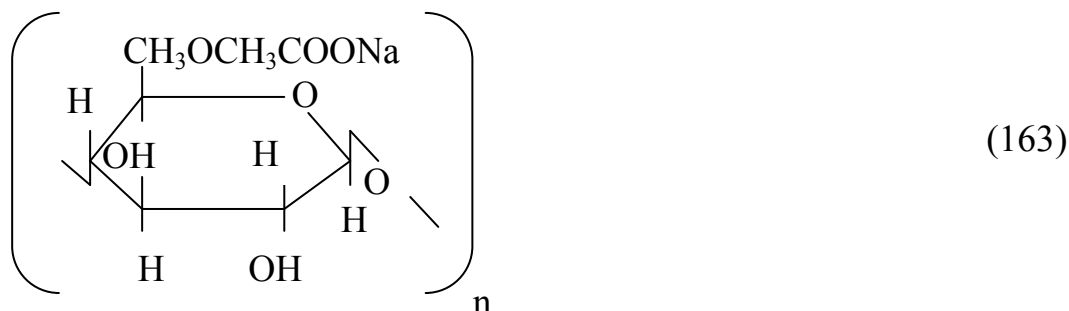
Целлюлоза – природный полимер, образующий стенки растительных клеток. Не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях. На практике используют простые и сложные эфиры целлюлозы.

Нитроцеллюлоза получается при обработке целлюлозы азотной кислотой:



Нитроцеллюлоза растворяется в ацетоне, этилацетате; хорошо пластифицируется дибутилфталатом и камфорой. Нитроцеллюлоза, содержащая 11-12% азота, называется коллоксилином. В строительстве нитроцеллюлозу применяют для получения шпатлевок и мастик.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – водорастворимый эфир целлюлозы. Получают при этерификации щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью:



КМЦ является поверхностно-активным веществом. Добавка КМЦ и казеина применяются для увеличения сроков схватывания бетонной смеси. КМЦ с другими компонентами повышает прочность, водонепроницаемость и морозостойкость изделий из бетона.

Оксиэтилцеллюлоза – волокнистый или порошкообразный продукт белого цвета, растворимый в воде. Водные растворы имеют высокую вязкость. В водных растворах оксиэтилцеллюлоза проявляет свойства поверхностно-активных веществ. В строительном производстве используется в качестве стабилизатора и эмульгатора в растворных и бетонных смесях, пластификатора в производстве керамических изделий.

Из природных белков в строительстве используется казеин-порошкообразный продукт, получаемый обработкой кислотой обезжиренного молока (обрата). Казеин плохо растворяется в воде, но хорошо в щелочных растворах. Применяют для приготовления мастик и шпатлевок.

Столярный клей глютин получают при вываривании костей, соединительных тканей и кожи животных.

7.17. Битумные связующие

Битумы – органические вещества черного или темно-бурого цвета, состоящие из смеси сравнительно высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных. Битумы бывают природные и искусственные, полученные окислением мазута и гидрона. Компонентами битумного вяжущего являются групповые углеводороды, которые образуют сложную коллоидно-дисперсную систему. Ее основу составляют частицы, по своему строению сходные с многокомпонентной мицеллой.

Структура мицеллы битума в полной мере не изучена и у битумов различных марок она не вполне одинакова. Ядро мицеллы битума имеет кристаллическое строение и состоит из труднорастворимых наночастиц асфальтенов, карбенов и карбоидов. Наночастицы асфальтенов имеют диаметр от 10 до 100 нм, а количество атомов в таком ядре равно 10^6 - 10^9 . В состав молекул асфальтенов входят ароматические системы, состоящие из двумерных дискообразных пластин, имеющих диаметр от 0,85 до 1,5 нм. Эти величины соответствуют размерам поликонденсационных полиядерных ароматических углеводородов приблизительно с 7-18 кольцами. В молекулу может входить от 3 до 7 таких пластин. Битум имеет наноструктуру из масел, смол, асфальтенов, состоящих из 80-85% углерода, 8-11,5% водорода; 0,2-0,4% кислорода; 0,5-7,0% серы; 0,2-0,5% азота.

Молекулы масел и смол также имеют наноразмеры и в целом битум представляет собой коллоидный наномицеллярный раствор асфальтенов в нанодисперсной дисперсионной среде из масел и смол. Степень полидисперсности асфальтенов очень высока. Асфальтеновые молекулы представляют собой полициклическую ароматическую сильно конденсированную систему с короткими алифатическими цепями в качестве заместителей ароматического ядра; среди циклических структурных элементов молекулы, наряду с карбоциклами, присутствуют также пяти- и шестичленные гетероциклы. Изучение спектров ЭПР битумов показало, что основным источником парамагнетизма битумов являются асфальтены. В 1 г асфальтенов содержится $2-4^{10}$ свободных радикалов, что соответствует примерно одному парамагнитному центру на 100 молекул при молекулярной массе 2000. Свободные радикалы имеются и в смолах. Повышенная концентрация свободных радикалов приводит к старению битума.

Входящие в состав битумов группы веществ, различаются по растворимости: асфальтены растворимы в хлороформе, сероуглероде и четыреххлористом углероде и не растворяются в спирте, эфире, ацетоне. Асфальтены обуславливают твердость и высокую температуру размягчения битума. Смолы обуславливают эластичность битума и цементирующие свойства; масла – морозостойкость.

По Ричардсону в битумах различают следующие фракции:

1. Петролены – парафины C_9 - C_{12} (маслянистые вещества), способные улетучиваться из битумов при температуре ниже 180°C .

2. Мальтены – жидкие маслянистые вещества, которые не улетучиваются при температуре ниже 180°C и растворимы в петролейном эфире, четыреххлористом углероде CCl_4 и сероуглероде CS_2 . Мальтены и петролены имеют молекулярную массу невысокую, они снижают твердость и температуру размягчения битума.

3. Асфальтены – твердые неплавящиеся хрупкие вещества с молекулярной массой 1200-200000. Асфальтены – продукты полимеризации,

дегидрогенизации и окисления смол. При температуре выше 300°C асфальтены разлагаются на газы и кокс.

Фракция асфальтенов – карбены растворимы только в сероуглероде.

Фракция асфальтенов – карбоиды нерастворимы ни в каких растворителях. Карбены и карбоиды уменьшают растворимость битумов.

Маркуссон предложил групповой состав битумов иначе:

1. Масла минеральные – жидкие углеводороды: парафиновые с C_{26} и более, нафтеновые C_{20} - C_{35} , со средней молекулярной массой $M=350$ - 500 . С увеличением содержания масел увеличивается пластичность, растяжимость, адгезия битума, но снижаются твердость и температура размягчения. Масла являются легкой частью битума. Состав масляного компонента битума зависит не только от природы исходной нефти, но и от условий получения остатка. С повышением соотношения масло: асфальтены повышается пенетрация, понижается температура размягчения и температура хрупкости, уменьшается вязкость. Максимальное значение дуктильности достигается при соотношении масло: асфальтен, равном 2:5. Увеличение содержания масел в битумах одной марки, но из разного сырья, понижает когезию.

2. Асфальтогеновые кислоты и ангидриды – смолистые продукты окисления отдельных компонентов битума, например нафтенов. Хорошо растворяются в спирте и не растворяются в бензине. В битумах содержатся в небольших количествах и являются поверхностно-активными веществами. Адсорбируясь на поверхности наночастиц асфальтенов, асфальтогеновые кислоты придают битумам высокую адгезию к минеральным заполнителям и наполнителям и стабилизируют коллоидную структуру битума.

3. Смолы – твердые вещества, состоящие из высокомолекулярных углеводородов C_{80} - C_{100} циклической и гетероциклической структуры, связанные между собой алифатическими цепями с молекулярной массой $M=600$ - 1000 , растворимые в петролейном эфире на холоду, сероуглероде, четыреххлористом углероде. Смолы обеспечивают битумам высокую вязкость и пластичность. Смолы растворяются также в нефтяных маслах, уплотняются при нагревании и кислотной обработке в асфальтены.

При переходе от масел к асфальтенам происходит постепенное изменение свойств компонентов битума. Это показано в табл. 7.17.1 (по Успенскому).

Состав нефтяных битумов характеризуется содержанием следующих фракций, % по массе:

Минеральные масла	– 43-46;
Смолы	– 15-39;
Асфальтены	– 16-41;
Карбены и карбоиды	– 0,5-0,8.

Таблица 7.17.1

Фракция	Консистенция (вязкость)	Цвет	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса
Масла	От подвижно-жидких до вязких	От бесцветных до слегка окрашенных	0,60-1,00	100-500
Низшие, низкомолекулярные смолы	От вязких до твердых легкоплавких	От желтых до оранжевых	1,00-1,05	300-700
Высшие, высокомолекулярные смолы	Твердые, хрупкие, плавкие	От буро-красных до темно-бурых	1,05-1,10	500-1000
Асфальтены	Твердые, неплавкие	Бурые, буро-черные до черных	1,10-1,15	2000-6000 и более

Вокруг ядер мицелл располагаются адсорбированные низкомолекулярные асфальтогеновые кислоты, а вокруг последних - смолы, причем на периферии находятся наиболее растворимые смолы, молекулы которых связаны между собой за счет полярных кислородосодержащих групп. В отличие от мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и коллоидных частиц мицеллы битумного вяжущего не имеют резко выраженной поверхности раздела с дисперсионной средой. Раствор различных низкомолекулярных продуктов превращения углеводородов, а также парафина в масле, образуют дисперсионную среду битума. Концентрация частиц велика, поэтому битумные вяжущие являются концентрированными коллоидно-дисперсными системами. Стабилизаторами битумных дисперсных систем являются смолы. Они не препятствуют формированию структуры битума, но снижают силу связи между частицами. Деформируемость периферического слоя частиц и слабые связи между ними обеспечивают высокую эластичность битумного вяжущего и его способность растягиваться. Ниже на рис. 7.17.1 представлена структура смол битумов и асфальтенов.

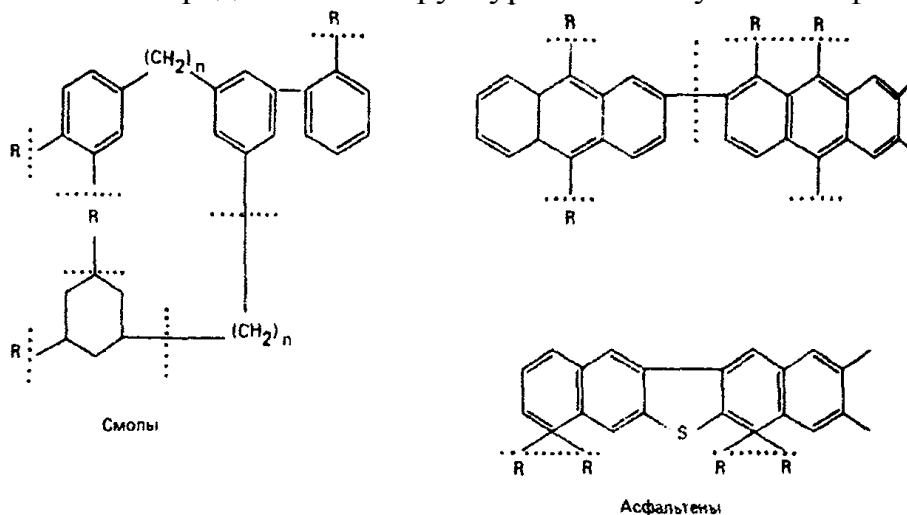


Рис.7.17.1. Структура смол и асфальтенов в битуме

В состав молекул асфальтенов входят атомы таких металлов как V, Ni, Co, Cr в виде металлоорганических комплексов, например ванадиловый комплекс.

Управление свойствами битума должно основываться на рациональном построении его структуры, составе и структуре его частиц, их концентрации, величине сил, действующих между частицами, и их расположении в структуре.

Таким образом, асфальтены в мицеллах являются своеобразными центрами структурообразования. При большой концентрации мицеллы контактируют между собой с образованием мицеллярной пространственной сетки. При плотной упаковке объема мицеллами образуется структура «гель» и битум характеризуется высокой вязкостью и твердостью при комнатной температуре. Если в битуме имеется избыток дисперсионной среды и частицы не контактируют между собой, свободно перемещаются под действием теплового броуновского движения, то структура битума именуется как «золь». Такая структура характерна для жидких битумов при нормальной температуре и для вязких битумов – при повышенных температурах. Под влиянием охлаждения и нагревания возможен переход структуры «золь» в структуру «гель» и обратно. Существуют и промежуточные структуры «золь – гель». Под влиянием длительного воздействия кислорода воздуха или другой окислительной среды, особенно в условиях повышенных температур асфальтены могут переходить в карбены и карбоиды, постепенно теряя способность набухать и растворяться в дисперсионной среде, а следовательно, образовывать и мицеллы. Длительное воздействие этих факторов приводит к закоксовыванию битума. Происходит глубокая полимеризация и окислительная модификация смол и масел с нарастанием вязкости и появлением у битума хрупких свойств. Происходят необратимые фазовые превращения и химическое старение битума.

Вязкость характеризует сопротивление внутренних частиц битума перемещению относительно друг друга. Большинство битумов обладают непостоянной вязкостью; с увеличением напряжения сдвига или градиента скорости деформации вязкость уменьшается. Поэтому битумы нельзя относить к идеально жидким телам, у которых вязкость является истинной или ньютоновской, не зависящей от величины приложенного усилия. Только при высоких температурах, когда наномицеллярная структура полностью разрушается, битумы становятся жидкостями с истинной вязкостью. Битумы не являются также и идеально твердыми телами. При низких отрицательных температурах, когда концентрация твердой фазы достигает предельного заполнения объема, битумы подобно твердым телам, показывают постоянную величину модуля упругости. При всех других условиях битумы являются упруго-вязко-пластичными телами,

основной характеристикой которых служит структурная вязкость. Пластичность также является важным свойством битумов. При увеличении содержания масел, с повышением температуры, с увеличением длительности нагрузки пластичность повышается.

Температура размягчения битума определяется на стандартном приборе «кольцо и шар» и соответствует такому состоянию битума при его постепенном нагревании, при котором слой в стандартном кольце вязко деформируется под воздействием свободно лежащего металлического шарика. При повышении вязкости битума увеличивается и его температура размягчения.

Температура хрупкости- это температура, при которой образуется первая трещина на изгибаемом тонком слое битума, нанесенном на латунную пластинку специального прибора (метод Фрааса).

Твердость битума определяется путем проникания иглы в битум на приборе пенетрометре. Дуктильность битума определяется на приборе дуктилометре.

Температура вспышки битума характеризует степень его огнеопасности при разогревании в котлах. Она определяется в момент вспышки паров, выделяемых в открытом тигле из битума с приближением огня.

В зависимости от технологии производства различают нефтяные битумы остаточные, получаемые путем глубокого отбора масел из гудронов; окисленные, получаемые окислением крекинг-остатков, образующихся при переработке мазута при высоких температурах до 450...600°C и давлениях до 50 атм; экстрактные, получаемые путем осаждения тяжелой асфальто-смолистой части гудрона пропаном или другими слабыми растворителями; кислотные, получаемые нейтрализацией кислых гудронов, как остатков от очистки горючих и смазочных масел при помощи серной кислоты. Для дорожного строительства используются нефтяные битумы вязкие (БНД) пяти марок, отличающиеся своей вязкостью: БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90 и БНД-40/60. Цифры показывают допустимые пределы отклонений глубины проникания иглы при 25°C.

7.18. Битумные эмульсии

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая из двух или нескольких несмешивающихся жидких фаз, хотя бы одна из которых равномерно распределена в виде мельчайших капелек в другой. В эмульсиях дисперсная фаза и дисперсионная среда должны сильно отличаться по своей полярности. Наибольшее распространение и практическое применение получили эмульсии, в которых одна из фаз – вода. Вторая неполярная или малополярная жидкость в общем случае называется маслом. Например, бензол, хлороформ, керосин, растительные и минеральные

масла. Возможность диспергирования каждой из двух жидких фаз приводит к образованию эмульсий двух типов: прямых – дисперсные масла в воде (м/в) и обратных – дисперсии воды в масле (в/м). При определенных условиях можно получить и множественные эмульсии, в которых капли дисперсной фазы являются в свою очередь эмульсией более мелких капелек противоположного типа. В зависимости от концентрации дисперсной фазы C_d эмульсии делятся на: разбавленные ($C_d < 0,1\%$), концентрированные ($C_d < 74\%$) и высококонцентрированные ($C_d > 74\%$). Высококонцентрированные эмульсии – это эмульсии полиэдрические, в которых капли дисперсной фазы превращаются в многогранники различной формы.

Эмульсиями, распространенными в природе и используемыми на практике, являются молоко, сливочное масло, латексы, лимфа, нефть, магма, битумы, консистентные смазки, масла, кремы, мази и т.д. Эмульсии – это грубодисперсные системы, поскольку очень мелкие капельки быстро исчезают вследствие изотермической перегонки, заключающейся в испарении наиболее малых капель, и конденсации пара на более крупных и плоских поверхностях.

Эмульсии получают диспергационными и конденсационными методами. Механическое диспергирование – это получение эмульсии встряхиванием, перемешиванием, воздействием ультразвука, продавливанием одной жидкости в другую через пористые фильтры или капилляры. Конденсационные методы получения – это методы замены растворителя и взаимной конденсации паров. Эмульсии битума в воде приготавливают в мешалках. Для этого тонкой струей при непрерывном перемешивании в воду добавляют расплавленный битум. Перемешивание производят до тех пор, пока битум в виде мельчайших капелек не распределится равномерно в воде.

Разбавленные эмульсии – это системы относительно устойчивые, поскольку вероятность столкновения частиц при малых C_d невелика. Однако, если капельки незащищены, то в большинстве случаев эффективность столкновений оказывается высокой. Разбавленные эмульсии с незащищенными капельками могут существовать в метастабильном состоянии лишь в очень благоприятных условиях, при малой концентрации электролита. Устойчивой разбавленной эмульсией является сырая нефть, в которой капельки воды образуют обратную эмульсию, а также прямые эмульсии масла в воде, образующиеся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях.

Концентрированные эмульсии, в которых C_d составляет несколько десятков процентов, имеют большой практический интерес. Однако эти эмульсии неустойчивы. Длительное существование концентрированных эмульсий возможно лишь в условиях их стабилизации, связанной с образованием адсорбционно-сольватного или адгезионного слоя на межфазной границе. Вещества, стабилизирующие эмульсии, называются

эмульгаторами. Неустойчивость эмульсий прежде всего обуславливается избытком межфазной свободной энергии, поскольку эмульгаторами могут быть только ПАВ, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз. В некоторых случаях ПАВ снижают величину σ настолько, что происходит самопроизвольное диспергирование с образованием лиофильных бесконечно устойчивых эмульсий. К ним относятся смазочно-охлаждающие смеси – эмульсолы. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с числом атомов углерода n_c в неполярном углеводородном радикале, равном от 10 до 18. При большем значении n_c эмульгирующая способность ослабевает. Такая закономерность приводит к представлению об оптимальном соотношении гидрофильных и гидрофобных свойств дифильных молекул ПАВ, необходимом для эмульгирующего действия. Гидрофильные свойства, одинаковые для всего гомологического ряда, определяются взаимодействием полярной группы с водой, гидрофобные свойства – взаимодействием неполярного углеводородного радикала с маслом. Если в молекулах ПАВ преобладают гидрофильные свойства, то происходит втягивание их из пограничного слоя в водную фазу. Если преобладают гидрофобные свойства, то длинноцепочечные неполярные радикалы втягиваются в масляную фазу. При полной сбалансированности гидрофильных и гидрофобных свойств образуются множественные эмульсии, совмещающие прямую и обратную эмульсии. Для хорошего эмульгирующего действия необходимо, чтобы в молекулах ПАВ был некоторый дебаланс в пользу полярной гидрофильной или неполярной гидрофобной частей.

Это свойство эмульгатора отражено в понятии гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Хорошими эмульгаторами являются мыла с $n_c = 12 \dots 18$. Молекулы олеатов и стеаратов адсорбируются на межфазной границе и образуют вследствие сильной боковой когезии неполярных углеводородных цепей, структурированные ориентированные слои, которые по механическим свойствам подобны гелеобразным конденсационным структурам. Слои обращены полярными группами к воде, а неполярными – к маслу. Следовательно, стабилизирующее действие эмульгатора сводится не столько к снижению поверхностного натяжения σ , сколько к образованию структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии.

Хорошей стабилизирующей способностью обладают не только ПАВ, но и тонко измельченные порошки, не обладающие поверхностной активностью, такие как мел, сажа, глина. Частицы порошка собираются на межфазной границе и образуют прочную пространственную коагуляционную структуру, которая препятствует коалесценции частиц. Для практических целей необходимо знать, какой тип эмульсии образуется при совместном диспергировании масла и воды. Тип концентрированной эмульсии опреде-

ляется гидрофильно-липофильным балансом эмульгатора. Если ГЛБ сдвинут в сторону гидрофильности, то образуется прямая эмульсия (м/в), и наоборот.

Существует несколько моделей, позволяющих в упрощенной форме получить представление о механизме влияния эмульгаторов на тип эмульсии. По одной из таких моделей, после диспергирования сравнимых между собой объемов воды и масла в первый момент существуют совместно капельки воды и масла, а потом капли одного типа, менее устойчивые, коалесцируют, образуя дисперсионную среду; более устойчивые капли выживают и образуют дисперсную фазу. Если защитный барьер расположен вне капли, на подступах к ней – в дисперсионной среде, то устойчивость эмульсии будет обеспечена. Гидрофильные твердые эмульгаторы типа глины или мела хорошо смачиваются водой ($0 < \Theta < 90^\circ$) и оттягиваются на границе раздела в водную фазу, в положение III (рис.7.18.1)

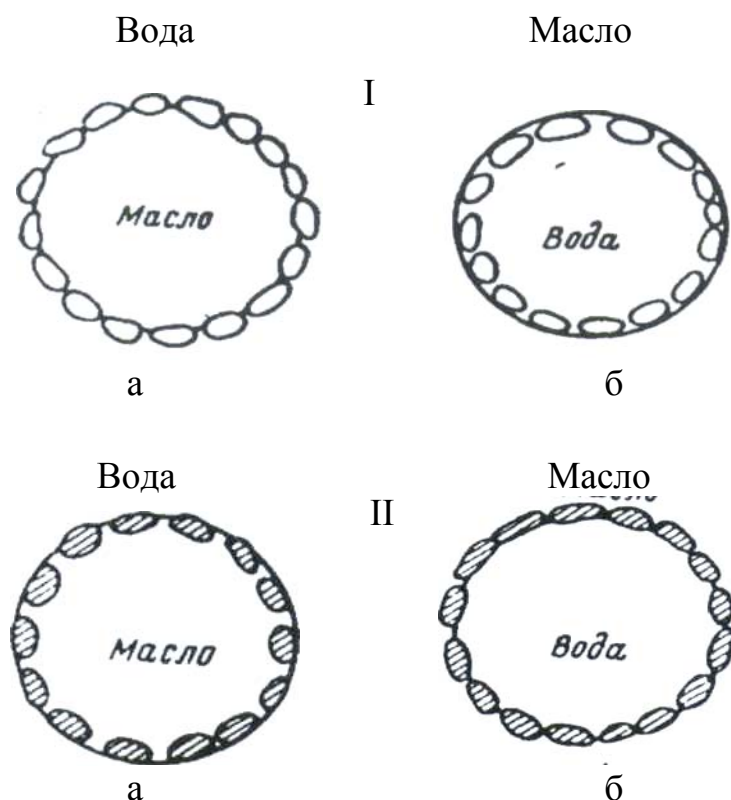


Рис.7.18.1. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов:
 I – гидрофильный эмульгатор (каолин);
 II – гидрофобный эмульгатор (сажа)

В этом случае капелька масла, окруженная защитным слоем из частиц, не может сблизиться с другой капелькой. Эмульсия обратного типа в/м в этих условиях будет неустойчивой. Гидрофобный эмульгатор (сажа) ($\Theta < 90^\circ$), наоборот, будет располагаться в неводной фазе. В этом случае устойчивой будет обратная эмульсия в/м, капельки же м/в легко сольются.

Прямые эмульсии стабилизируются гидрофильными веществами, а обратные – гидрофобными. Влияние ГЛБ особенно проявляется в явлении обращения фаз эмульсии. Например, если к прямой эмульсии, стабилизированной олеатом или стеаратом натрия, прибавить раствор CaCl_2 и сильно встряхнуть, то образуется обратная эмульсия. Причиной обращения эмульсии является изменение природы эмульгатора в результате ионного обмена. Образуется нерастворимый в воде стеарат кальция, который слабо гидратируется водой, вследствие чего он не образует защитного барьера в водной фазе. Действие эмульгатора, заключающееся в снижении поверхностного натяжения σ и повышении дисперсности, ведет к увеличению агрегативной и седиментационной устойчивости эмульсий. Энергичное механическое воздействие в присутствии эмульгаторов делает эмульсии однородными и высокодисперсными; такие эмульсии не подвержены изотермической перегонке и расслаиванию. По академику Ребиндеру, критическое значение поверхностного натяжения $\sigma_{\text{мин}}$, необходимое для образования любой самопроизвольной эмульсии, определяется выражением:

$\sigma_{\text{мин}} < 30\text{кТ}/r^2$, при $r \approx 10^{-6}$ см и 25°C величина $\sigma_{\text{мин}}$ должна быть меньше $0,1$ эрг/см².

Устойчивость эмульсии измеряют по продолжительности её существования τ , с, в столбе высотой H , см: $\tau = H/V$, где V – скорость расслоения эмульсии, см/с. Таким образом, устойчивость эмульсий носит кинетический характер. Частицы эмульсий имеют размеры $0,1 \dots 1,0$ мк и выше, поэтому испытывают действие силы тяжести, вследствие чего оседание или всплывание частиц может быть исследовано методами седиментационного анализа для определения размеров и кривых распределения частиц. Кривые распределения размеров частиц могут быть также определены по подсчетам на микрофотографиях эмульсий. Лоуренс и Миллс этим методом исследовали кинетику медленной коагуляции разбавленной прямой эмульсии и определили энергетические барьеры коагуляции E_k : для чистой эмульсии $E_k = 16,3$ кДж/моль; для эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, $E_k = 27,3$ кДж/моль.

В промышленности эмульсии часто бывают нежелательными, и возникает необходимость их разрушать. Прямые эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, разрушают добавлением электролитов с поливалентными ионами. Такие электролиты переводят эмульгатор в мало растворимое в воде соединение. Эмульгатор можно нейтрализовать другим эмульгатором, способствующим образованию обратных эмульсий. При добавлении в эмульсию более поверхностно-активного вещества, чем эмульгатор, которое вытесняет и растворяет их пленки, происходит коалесценция (слияние) капель эмульсии. Эмульсии можно разрушать повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористые фильтры, электрическими методами.

Эмульсии имеют большое практическое значение. Битумные эмульсии, используемые в дорожном строительстве, при заливке улиц, должны быть достаточно стабильны при хранении. Поэтому при стабилизации битумных асфальтовых эмульсий используют эмульгаторы – омыленные жирные кислоты, омыленную канифоль, сульфитно-спиртовую барду – смесь лигносульфонатов. В мешалку сначала вливают подогретый водный раствор эмульгатора, а затем тонкой струей при непрерывном перемешивании добавляют расплавленный битум. В битумной эмульсии содержится от 40 до 60% битума, 60-40% воды и 0,01-2% эмульгатора. Для эмульгирования можно применять мыла, образующиеся из содержащихся в асфальте нафтеновых кислот. Битумные эмульсии можно получать с помощью продуктов оксиэтилирования додецилового спирта. К оксиэтилированным веществам можно добавлять (3-5) оксиэтилированные жирные амины (0,1%) с числом атомов углерода от 12 до 18. В качестве эмульгаторов битумных эмульсий можно использовать пеназолины 17-20 – смесь имидазолинов с примесью аминоксидов с алкильным радикалом $C_{10}-C_{16}$. Смесь оксиэтилалкилимидазолинов на основе кубовых остатков синтетических жирных кислот фракции C_{20} и выше является хорошим эмульгатором битумных эмульсий. Битумные эмульсии находят широкое применение. Их применяют для грунтовки основания под дорожное покрытие, вводят в бетонные смеси для повышения водонепроницаемости и коррозионной стойкости. Битумная эмульсия наносится на поверхность свежееуложенного бетона для образования сплошной тонкой битумной пленки для замедления испарения воды из бетона в начальный период его твердения.

7.19. Дисперсные порошкообразные наполнители. Классификация

В качестве порошкообразных наполнителей выступают вещества неорганической и органической природы. Назначение дисперсных наполнителей – снижение стоимости ПКМ. Размеры частиц колеблются в интервале – от 2-10 до 200-300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм. Однако для получения нанокомпозитов используются наполнители с размером частиц менее 1 мкм. Содержание порошкообразных наполнителей в ПКМ изменяется в широких пределах – от нескольких процентов до 70-80%. Такие ПКМ изотропны. Основное требование, предъявляемое к дисперсным наполнителям, это способность с полимером совмещаться или диспергироваться в нем, хорошо смачиваться раствором или расплавом полимера; отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность размера частиц, а также низкая влажность (требуется сушка наполнителя).

Определенные требования к наполнителю предъявляют и связующие. Так, при наполнении реактопластов наполнители могут оказывать каталитическое действие на процесс отверждения связующего, а при наполнении термопластов частицы наполнителя должны иметь шероховатую поверхность для лучшего сцепления с матрицей.

Механизм усиления полимеров порошкообразными наполнителями явление сложное и многогранное. Для установления механизма усиления необходимо рассмотреть вопросы, важные для установления связи между эффектом усиления и адгезией полимера к частицам наполнителя. Это дает возможность подходить к анализу системы полимер-наполнитель с тех же позиций, что и к любым системам адгезия-субстрат, то есть учитывать химическую природу соединяемых материалов, наличие функциональных групп и их взаимодействие, пользоваться различными приемами модификации поверхности для повышения адгезии. Так, для улучшения смачивания наполнителя полимером, улучшения адгезии, снижения склонности частиц к агломерации поверхность порошкообразных наполнителей обрабатывают поверхностно-активными веществами (ПАВ). Улучшению адгезии способствуют реакционно-способные функциональные группы, имеющиеся на поверхности частиц наполнителя (например, силанольная группа – Si–OH) или специально сформированные. Таким образом, главным процессом, обеспечивающим усиление полимеров порошкообразными наполнителями, является адгезия, то есть прилипание двух разнородных жидких и твердых тел. Прилипание обуславливается межмолекулярной связью.

7.19.1. Bentonит — природный нанонаполнитель

Бентонит или бентонитовые глины (название происходит от названия г. Форт-Бентон в США, где впервые были обнаружены эти глины) состоят из минералов группы монтмориллонита, реже палыгорскита. Кроме того, в состав бентонитовых глин входят: смешанно-слоистые минералы – гидростлюды, каолинит, галлуазит, палыгорскит, цеолиты, кристобалит. Главным составляющим минералом бентонитовых глин является слоистый алюмосиликат монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ и в меньшей степени бейделлит – $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$. Минералы монтмориллонитовой группы (сметиты) обладают практически всеми свойствами природных наноразмерных частиц. Бентониты легко диспергируются в воде до коллоидного состояния; обладают повышенной связывающей способностью, высокой емкостью обменных оснований, сорбционной и каталитической активностью. По составу обменных катионов бентониты делятся на: 1) щелочные, где основным компонентом являются катионы натрия; 2) щелочно-земельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые); 3) смешанные, в которых содержание щелочных и щелоч-

ноземельных компонентов примерно равное. Щелочные бентониты отличаются высокой пластичностью и разбухаемостью (в 8-19 раз), коллоидальностью, дисперсностью и принадлежат к дефицитным разновидностям. Щелочноземельные бентониты обладают малой гидрофильностью, то есть мало или совсем не набухают, меньшей дисперсностью и коллоидальностью. Бентониты смешанного типа характеризуются промежуточными свойствами. Щелочноземельные и смешанные бентониты при обработке их натриевыми препаратами преобразуются в щелочные. Бентониты, обработанные при определенных условиях серной или соляной кислотами, резко повышают свои адсорбционные и каталитические свойства.

Монтмориллонит – тонкодисперсный материал белого цвета, иногда с розовым или зеленоватым оттенком. Кристаллохимическая формула идеальных диоктаэдрических смектитов имеет вид: $[5(\text{Al}_4\text{O}_{20}) \cdot (\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако состав природных монтмориллонитов всегда отличается от теоретического состава вследствие изоморфных замещений кремния в тетраэдрической сетке на алюминий и алюминия в октаэдрическом слое на железо, магний, литий. Кристаллы монтмориллонитов очень маленькие и несовершенные. Их структура близка к структуре пиррофиллита и талька и характеризуется беспорядочной упаковкой слоев. Вода в структуре монтмориллонита располагается между талькоподобными силикатными слоями. Кроме воды в структуре монтмориллонита имеются обменные катионы, располагающиеся между силикатными слоями, которые обладают некоторым отрицательным зарядом. Слои беспорядочно наложены друг на друга. Содержание магния в монтмориллоните изменяется от 1 до 2/3 атома Mg на слой в элементарной ячейке, содержащей 4 иона в шестерной координации.

Силикатный слой обладает некоторым отрицательным зарядом в том случае, если входящий в него октаэдрический алюминий частично замещается на магний или же некоторое количество кремния замещается на алюминий. Отрицательный заряд нейтрализуется положительными катионами, располагающимися между слоями. Связь между структурными слоями монтмориллонита осуществляется за счет молекулярных сил и катионов, находящихся в межслоевом пространстве. Однако эта связь оказывается недостаточной, чтобы противостоять гидратации межслоевого пространства, поэтому структура монтмориллонита обладает внутрикристаллическим набуханием. Вследствие внутрикристаллического набухания межплоскостное расстояние в структуре монтмориллонита может изменяться в больших пределах в зависимости от влажности и состава межслоевого комплекса. Так, в воздушно-сухом состоянии Ba^+ , Na^+ и Li^+ -формы монтмориллонита имеют межплоскостные расстояния, близкие к 1,24 нм, а Ca^+ - и Mg^+ -формы – близкие к 0,55 нм. Наложение структурных слоев монтмориллонита происходит без какой-либо периодичности в направ-

лении осей *a* и *c*. Это приводит к образованию моноклинной структуры, параметры элементарной ячейки которой зависят от химического состава и степени гидратации межслоевого пространства. Под электронным микроскопом видны не отдельные частицы монтмориллонита, а их ультрамикроагрегаты и макроагрегаты, размер и морфология которых в значительной степени зависят от состава обменных катионов. Натриевые монтмориллониты дают на электронной фотографии сплошной серый фон различной плотности, из которых едва выделяются контуры отдельных частиц. Размер первичных частиц не превышает 30 нм. Монтмориллониты, содержащие катион кальция в обменных комплексах, дают другую картину: частицы образуют крупные, плотные микроагрегаты различной конфигурации, часто с четкими контурами. Удельная поверхность монтмориллонита исключительно велика: она составляет более 700-840 м²/г. При этом удельная поверхность внешних граней кристаллов равна 50-120 м²/г, а остальная поверхность формируется за счет внутрискристаллических плоскостей, доступных для смачивания водой или другими полярными жидкостями. Бентониты обладают большой адсорбционной и связывающей способностью, поэтому используются в качестве связывающих и пластифицирующих добавок при формовании смесей в литейном производстве, в керамическом производстве для придания высокой прочности фарфоровым, фаянсовым, керамическим изделиям, в качестве наполнителей в производстве ПКМ и в других отраслях.

7.19.2. Каолин

Каолин – белая глина, состоящая главным образом из минерала каолинита. В подчиненном количестве содержит другие глинистые минералы с примесью зерен кварца, полевых шпатов, слюды и оксидов железа. Название каолин происходит от названия местности в Китае, где впервые добывались белые глины. Получают каолин измельчением минерала каолинита. Различают каолин остаточный (первичный), залегающий на месте своего образования и осадочный переотложенный (вторичный), образовавшийся за счет размыва и переотложения в водоемах продуктов каолинового выветривания. В остаточных каолинах сохраняется структура материнской породы и переходы к вмещающим породам постепенное. Переотложенные каолины залегают линзами и пластами среди песков. Весь первичный каолин и каолин-содержащие пески обогащаются мокрым или сухим способом. Очистка от примесей производится гравитационными методами, в центрифугах, гидроциклонах, классификаторах. Каолин, очищенный от примесей, прокаливают до состояния требуемого потребителем. Используется каолин обоих видов. Частицы каолина имеют форму пластинчатых чешуек, отличаются высокой степенью белизны; в большинстве полимеров диспергируются плохо. Из-за большой величины площади

поверхности введение каолина в полимер повышает его вязкость. С целью повышения способности к диспергированию и достижения максимального упрочняющего эффекта поверхность частиц каолина обрабатывают поверхностно-активными веществами (ПАВ). Каолин применяют в качестве наполнителя термопластов для придания им повышенного модуля упругости при растяжении, а также для улучшения электрических свойств; каолин используется в производстве армированных волокнами пластиков на основе полиэфирных связующих для повышения вязкости (размер частиц менее 40 мкм). Прокаленный каолин используется в КМ на основе фенолоформальдегидного олигомера для повышения водостойкости и объемного электрического сопротивления.

7.19.3. Полевой шпат

Полевые шпаты – порообразующие минералы из класса силикатов. Большинство полевых шпатов представители твердых растворов тройной системы изоморфного ряда $K[AlSi_3O_8]-Na[AlSi_3O_8]-Ca[AlSi_2O_8]$; конечные члены которой ортоклаз, альбит и анортит. К-Na полевые шпаты называются щелочными; Ca-Na-полевые шпаты называются плагиоклазами. Калиевыми полевыми шпатами являются: ортоклаз- ($KAlSi_3O_8$); адуляр ($KAlSi_3O_8$); микроклин ($KAlSi_3O_8$). Минералы имеют одинаковую химическую формулу, но отличаются только степенью упорядоченности их кристаллических решеток. Плагиоклазы имеют общую формулу $(Ca, Na)(Al, Si)AlSi_2O_6$. К плагиоклазовой группе относятся минералы: олигоклаз, андезин, лабрадор, битовнит, анортит. Полевые шпаты – это близкие по составу безводные алюмосиликаты. Производятся в виде порошков крупной или средней дисперсности со средним размером частиц 5-15 мкм. Благодаря низкой удельной поверхности, равной 1,0...2,5 м²/г, а также хорошей смачиваемости и диспергируемости в полимерах полевые шпаты обеспечивают низкую вязкость наполненных КМ и при высоких степенях наполнения.

Показатели преломления полевых шпатов близки к значению таковых у большинства полимеров ($n=1,53$). Это позволяет получать прозрачные КМ. Полевые шпаты имеют теплопроводность в 10 раз больше, чем у полимеров. Поэтому полевые шпаты повышают теплопроводность наполненных ими КМ. Полевые шпаты, используемые в качестве наполнителей, позволяют значительно повысить механические характеристики КМ. Особенно полевые шпаты хорошо сочетаются с полиамидами, полиуретанами и повышают жесткость, прочность при изгибе и теплостойкость КМ на их основе. Перспективно применение полевых шпатов в качестве наполнителя в полиэфирах и АБС-пластиках.

7.19.4. Мел (карбонат кальция) – CaCO₃

Самый дешевый дисперсный наполнитель. Получают измельчением природного известняка. Измельченный известняк подвергают флотации с целью удаления примесей и фракционированию для получения частиц размерами 1-10 мкм. Если мел получают осаждением из раствора, то размеры частиц составляют от 0,03 до 10 мкм. Достоинство наполнителя: белый цвет, низкая твердость, широкий интервал размеров частиц, стабильность свойств в широком интервале температур. Для повышения смачивания поверхности частиц, а также для улучшения реологических свойств поверхность частиц мела обрабатывают стеариновой кислотой и ее солями и аппретами. Это способствует лучшему распределению частиц мела в матрице ПКМ. Используется в матрице из ПВХ, полипропилена, полистирола и его сополимеров, в полиэфирных стеклопластиках-премиксах и препрегах.

7.19.5. Аэросил

Аморфная форма оксида кремния SiO₂, получаемая гидролизом тетрахлорида кремния SiCl₄ в токе кислородно-водородного пламени. Частицы аэросила имеют сферическую форму и имеют размеры коллоидных частиц 3...10 нм. Удельная поверхность максимальная из всех наполнителей и составляет 380 м²/г. На поверхности частиц аэросила имеются силанольные группы ≡Si–OH, которые способствуют образованию водородных связей между частицами. Силанольные группы позволяют модифицировать поверхности частиц аэросила, используя такие аппреты как силаны общей формулы – (RO)₃Si-R-X, где X – функциональная группа, по которой происходит химическое взаимодействие со смолой. Аппреты – силаны серии ПЕНТА-60 применяются для повышения адгезии и улучшения смачиваемости минеральных наполнителей полимерным связующим. Аэросил широко используется в качестве наполнителя, характеризуется ярко выраженным коллоидным загущающим и тиксотропным эффектом и пониженной склонностью к расслаиванию в композициях. Применяются для регулирования реологических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных, полиэфирных и силоксановых смол. Недостатком аэросила является высокая стоимость.

7.19.6. Кварцевая мука

Это чистый кварцевый песок, получаемый измельчением минерала кварцита. Средний размер частиц от 5 до 150 мкм. Кварцит обладает высокой твердостью, поэтому при измельчении наблюдается повышенный износ технологического оборудования. Кварцевая мука применяется для наполнения термопластов конструкционного назначения, а также терморектопластов с повышенными механическими и электрическими

свойствами. При высоких степенях наполнения повышается хрупкость композиционных материалов с этим наполнителем.

7.19.7. Кварц

Это кристаллический диоксид кремния SiO_2 . Существует в виде нескольких кристаллических модификаций: β -кварца, α -тридимита и α -кристобалита. Существует диоксид кремния и в аморфной форме. Получают кварцевый наполнитель измельчением природного минерала кварца. Аморфный SiO_2 получают измельчением трепела, вермикулита, диатомита. Синтетическим путем получают пирогенетический осажденный SiO_2 . Все модификации кремнезема отличаются по типу кристаллической решетки, форме и размеру частиц, стоимости и областям применения.

7.19.8. Микрокристаллический кварц

Получают путем измельчения и дробления ряда минералов класса трепелов. В зависимости от назначения выпускается в виде фракций с различным размером частиц. Отличается высокой белизной, минимальным содержанием примесей и хорошей диспергируемостью в полимере. Используется в качестве наполнителя в клеевых составах, компаундах и герметиках на основе полиуретанов, полиэфирных, кремнийорганических и эпоксидных смол. Также используется в качестве наполнителя термопластичных полимеров-полиамидов, полипропилена, полисульфонов. С этими полимерами можно достигать более высокой степени наполнения.

7.19.9. Микрокремнезем

Образуется в процессе выплавки ферросилиция и его сплавов. Представляет собой очень мелкие шарообразные частички аморфного кремнезема со средней удельной поверхностью примерно $20\text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц составляет около $0,1\text{ мкм}$, то есть в 100 раз меньше среднего размера зерна цемента. В настоящее время микрокремнезем используется в качестве добавки к бетонным смесям с целью экономии цемента. Однако микрокремнезем может использоваться в качестве наполнителя в композиционных материалах на полимерной основе.

7.19.10. Плавленый кварц

Это аморфный кремнезем. Получают измельчением расплавленного в дуговых печах кварцевого песка. Имеет широкий гранулометрический состав. Имеет малые значения плотности и термического коэффициента линейного расширения. Применяется для получения материалов, устойчивых к тепловым ударам и обладающих повышенной стабильностью размеров и высокими прочностными свойствами.

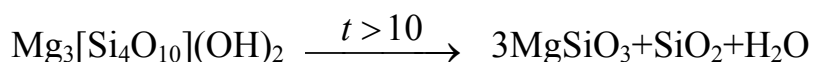
7.19.11. Диатомит – природный наноматериал

Это природная осадочная горная порода, состоящая преимущественно из скопления кремнеземных панцирей диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних морях. Вырабатывается диатомит путем усреднения горной породы, добытой из разных горизонтов и уступов, ее складирования и естественной просушки. Диатомит имеет и другие названия: инфузорная земля, кизельгур, горная мука. Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезема- опала. Средняя плотность диатомитов в сухом состоянии колеблется в пределах от 0,15 до 0,6 г/см³. Истинная плотность диатомитов 1,6-2,0 г/см². Размеры частиц диатомита зависят от месторождения. Например, средний размер частиц атемарского диатомита – <100 нм, а диатомитового порошка – <500 нм. То есть диатомит – это наноматериал. Применение диатомита в строительной технологии многообразно. Диатомит используется в синтезе жидкого стекла, в сухих строительных смесях, а также в качестве добавки, препятствующей слипанию в производстве пленок из полиэтилена низкой плотности.

7.19.12. Тальк – гидросиликат магния

Особое место среди природных гидросиликатов магния занимает тальк. Имеет химическую формулу – Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂.

Тальк иногда содержит небольшие количества Fe, Al, Ni, которые замещают Mg. В природе встречается в виде листоватых, чешуйчатых и сплошных плотных масс. Легко распознается по малой твердости и жирности. При нагревании до температуры ниже 1000°С тальк теряет воду, а при нагревании до температуры выше 1000°С, переходит в смесь энстатита и кристобалита:



Гидросиликат магния – тальк является слюдоподобным силикатом со слоистой кристаллической решеткой гексагонального типа. Основу строения такой решетки составляют непрерывные слои кремнекислородных тетраэдров с обращенными в одну сторону активными вершинами. Два таких гексагональных сетчатых слоя, обращенных активными сторонами навстречу друг другу, сцеплены в один плоский пакет с помощью «бруситового» слоя Mg(OH)₂. Это показано на рис. 7.19.12.1.

Эти пакеты образуются очень прочной внутренней связью с почти полностью компенсированными зарядами, благодаря чему между собой они связаны только слабыми вандерваальсовскими силами. Этим объясняется способность талька необычайно легко расщепляться на тонкие листочки, не обладающими упругими свойствами, то есть тальк обладает совершенной спайностью, а также очень низкой твердостью (твердость по

шкале Мооса 1). Тальк жирен на ощупь, исключительно гидрофобен, обладает низкими тепло- и электропроводностью и относительно высокой огнеупорностью (до 1500°C). Тальк характеризуется при комнатной температуре высокой щелоче- и кислотостойкостью, и только плавиковая кислота разлагает его полностью, не растворим в воде.

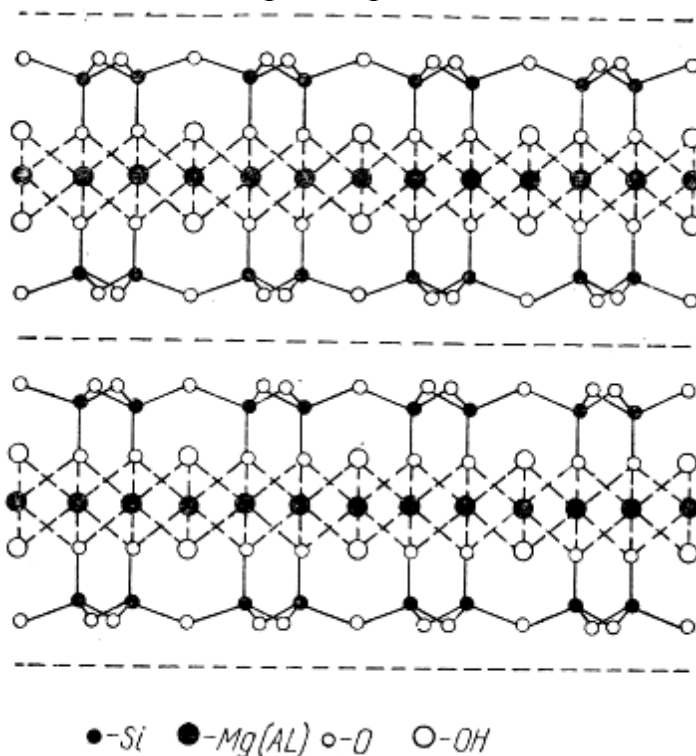


Рис. 7.19.12.1. Кристаллическая структура талька

Тальк имеет следующий теоретический химический состав: MgO – 31,74%; SiO₂ – 63,5%; H₂O – 4,8%. В качестве примесей содержится до 2-5% FeO и до 2% Al₂O₃, а также незначительные примеси никеля, хрома, кальция и щелочных металлов. Низкая твердость, расщепляемость и отсутствие упругости пластинок обуславливают способность плотных агрегатов минерала легко измельчаться в тонкий порошок с размерами частиц 30-40 мкм. Тальк обладает высокими диэлектрическими и адсорбирующими свойствами. Тальк обладает способностью удерживать на поверхности частиц как на химически инертной основе некоторые химически активные вещества, то есть обладает так называемым субстратным действием. Магний в тальке может замещаться на Fe, Ni, Ca. В соответствии с этим различают: миннесотаит Fe₃[Si₄O₁₀](OH)₂ с содержанием Fe₂O₃ до 50%; виллемент Ni₃[Si₄O₁₀](OH)₂ с содержанием Ni до 30,6%; кальциталькит CaMg₂[Si₄O₁₀](OH)₂ с содержанием CaO 11,8%.

Плотный массивный тальк называют жировиком или стеатитом, преимущественно белого цвета.

Тальк распространенный минерал в природе, является продуктом гидротермальных изменений гипербазитов. Месторождения представляют

собой тальковые камни с примесью карбонатов и минерала хлорита, которые получают при разложении доломитов под действием кремнекислых растворов, или более чистые талькиты, образующиеся в местах контактов магнезиальных и кремнеземистых пород. Тонкоизмельченный микротальк находит широкое применение в строительной технологии в качестве наполнителей в композиционных строительных материалах, сухих строительных смесях, в акриловых и полиуретановых огнеупорах. Но наибольшее применение микротальк находит при изготовлении колеровочных паст, декоративных шпатлевок, грунтовок, органических и водоразбавляемых красок и эмалей – там, где требуется его микроармирующие и дисперсионные свойства, атмосферостойкость, термостойкость, химическая инертность, мягкость, пластичность и особенно значимым является белый цвет талька. Тальк хорошо совмещается с акриловыми, алкидными, полиэфирными, эпоксидными, уретановыми олигомерами, содействует экономии белых пигментов, улучшает сопротивляемость покрытий действию УФ-лучей, защищает покрытие от газовой диффузии и водяных паров, способствует возрастанию адгезии материала к подложке.

7.19.13. Сажа

Сажа – это технический углерод. Методы получения сажи разнообразны, поэтому существует несколько ее разновидностей. Наибольшее распространение получила печная сажа, а не канальная, ламповая и ацетиловая. Главной характеристикой, определяющей область применения саж, является интенсивность черного цвета, которая обратно пропорциональна размеру частиц, и их структурность – способность образовывать цепочечные структуры. С уменьшением среднего размера частиц возрастает вязкость материалов, наполненных сажой, поэтому в качестве наполнителей полимеров используются крупнозернистые сажи и сажи, имеющие низкую структурность. Сажа хорошо защищает полимер от УФ-излучения и сообщает электропроводящие свойства полимеру, что способствует стеканию статического электрического разряда. Кроме сажи, в качестве углеродсодержащих наполнителей применяются тонкоизмельченные кокс, антрацит и графит.

7.19.14. Графит

Графит – природный минерал, имеющий слоистую структуру, но его получают и искусственным способом из антрацита, нагревая его без доступа воздуха. В качестве наполнителя используется аморфный графит в тонкоизмельченном виде, так называемый коллоидный графит. Благодаря слоистой структуре графит в качестве наполнителя снижает коэффициент трения композиционного материала.

7.20. Наполнители растительного происхождения

7.20.1. Древесная мука

Древесная мука-это измельченная древесина, 95% которой проходят сквозь сито с размером ячеек $1,25 \times 1,25$ мм или менее. Ввиду произвольной формы частиц древесины и возможности прохождения их в диагоналях ячеек сита зависит от их линейных размеров, то точный размер частиц древесной муки не регламентируется. Древесную муку получают из кустовых отходов дерева обрабатывающих производств, опилок, стружек и щепы.

Насыпная плотность древесной муки и ее цвет зависят от породы древесины и степени измельчения. Насыпная плотность находится в диапазоне $120-250 \text{ кг/м}^3$; цвет муки- от светло-соломенного или светло-серого до темно-коричневого. Древесная мука используется в производстве древесно-полимерных композитов; добавка для обжиговой керамики и кирпича; основа для компаундов на основе терморезактивных смол (полиэфирных, эпоксидных и др.); основа древеснокомпозитного материала на магнезиальном связующем (ксилолита); добавка в клеевые составы на основе натуральных и синтетических клеев и др. производствах. Древесную муку – мелкий сыпучий продукт получают в мельницах ударного действия, в жерновых поставах и в маятниково-роликовых мельницах. Отбор муки производится в ситовых машинах или в воздушных сепараторах.

7.20.2. Крахмал

Получают из кукурузы, картофеля, риса, пшеницы и тапиоки. Из перечисленных растений крахмал получают в виде тонкой пудры, состоящей из сферических или эллипсоидных зерен размером от 3 до 100 нм. Крахмал нерастворим в холодной воде, спирте, эфире и образует с горячей водой клейстер. Плотность крахмала $\rho=1,5-1,51 \text{ г/см}^3$. При нагревании крахмал не плавится, но разлагается или сгорает. Как наполнитель крахмал используется в биологически разрушающихся полимерах. Зарытые в землю, они разлагаются под действием ферментов и кислорода. Крахмал в холодной воде не растворяется, но разрушается амилазой и возникающая при этом пористость полимера создает благоприятные условия для его разрушения. Крахмал устойчив к нагреванию в процессе переработки полимеров и в отсутствие влаги его успешно сочетают с полиэтиленом низкой плотности, полипропиленом и полистиролом.

7.20.3. Хитин

Это основа панцирей морских обитателей – раков, креветок, лангустов. По химической структуре близок к целлюлозе. Структура хитина кристаллическая, имеет молекулярную массу, равную $50000 \dots 70000$. Основным

сырьем для получения хитина является панцири крабов, креветок, криля и других ракообразных. Содержание хитина в них 10-30%. Панцири очищаются от животных белков и солей, прежде всего карбоната кальция, отмываются и измельчаются. Очищенный хитин – это белый порошок или хлопья размером до 2 мм. Разрушается при попадании в почву.

7.20.4. Хитозан

Получают из хитина путем его диацетилирования обработкой щелочью. По химическому составу и строению хитозан близок к целлюлозе, что проявляется в близости их свойств. Вначале хитозан отмывают, сушат при температуре не выше 55°C и измельчают. Частицы хитозана представляют собой чешуйки размером до 10 мкм или порошок различной степени дисперсности. Хитозан гигроскопический материал, поэтому при хранении слеживается. И хитин, и хитозан – биоразлагаемые наполнители.

7.21. Металлические наполнители

Находят широкое применение в виде дисперсных порошков. Дисперсные порошки мало влияют на прочностные характеристики наполненного полимера, но позволяют в широких пределах изменять тепло- и электропроводность, теплоемкость, магнитные характеристики, электрические свойства, а также придавать материалам ряд новых свойств: защиту от электронного и проникающего излучения, изменение плотности, горючести. Металлические порошки требуют учета их специфических особенностей. Наиболее широко распространены порошки меди, железа, алюминия, цинка, свинца, олова, бронзы, серебра. Частицы порошков меди, железа, алюминия, цинка покрыты оксидной пленкой; поверхность порошков может быть покрыта смазками, которые могут затруднять контакт "порошок – полимерная матрица" и препятствовать достижению необходимых прочностных, электрических и магнитных свойств. Однако часто поверхность частиц металлических порошков покрывают аппретами, чаще всего силановыми, например на основе γ -глицидоксипропилтриметилорганосилана, для повышения адгезионного взаимодействия на поверхности раздела и уменьшения адсорбции влаги.

Металлические порошки следует тщательно сушить, так как адсорбированная на поверхности влага оказывает существенное влияние на свойства наполненных КМ. Многие металлы при соприкосновении с полимерными матрицами могут катализировать или ингибировать химические реакции при отверждении, поэтому предварительно на поверхность частиц порошков наносят защитную пленку в виде слоя лака. Большое влияние на свойства КМ оказывают размер и форма металлических частиц. Основная масса частиц металлических порошков имеет размер (диаметр)

40-50 мкм, однако в некоторых случаях диаметр может достигать от 5 до 300 мкм. Форма частиц порошка зависит от способа получения порошка, вследствие чего они имеют форму от сферической до игольчатой. Плоские частицы способствуют получению КМ с приятной окраской; частицы продолговатой формы повышают прочностные и ударные свойства КМ. Для получения максимальных концентраций металлических наполнителей следует использовать частицы разной формы и разных размеров. Наполненность КМ ограничивается значениями их вязкости. При высоких степенях наполнения возможен контакт частиц металлического порошка между собой. В этом случае свойства КМ, такие как электропроводность и теплопроводность, изменяются скачкообразно и это является критерием, ограничивающим содержание наполнителя в КМ.

7.21.1. Магнитные наполнители

Используются для придания КМ магнитных свойств. Магнитными наполнителями являются оксидные изотропные ферриты бария и стронция, а также порошки легированных сплавов редкоземельных металлов с железом и бором – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ и бинарные сплавы самария и кобальта - SmCo_5 ; SmCo_{17} . Все магнитные наполнители характеризуются высокой твердостью и измельчение до требуемых размеров частиц затруднено. Содержание магнитных наполнителей в магнитопластах достигает 88-92% (по массе). Дисперсный состав должен быть широким. Коэрцитивная сила магнитопласта зависит от размера частиц; она тем больше, чем меньше размер частиц, но только определенного предела, равного $1\div 4$ мкм. Более высокий уровень намагничивания достигается, если частицы имеют продолговатую форму.

7.22. Нитрид бора – BN_3

Используется в виде частиц графитоподобной α -модификации; анизотропия коэффициента линейного расширения ~ 100 . Использование нитрида бора в качестве наполнителя позволяет КМ работать без смазки, увеличивает теплопроводность. Нитрид бора хорошо диспергируется в расплавах и пастообразных композициях.

7.23. Дисульфид молибдена – MoS_2

Плотность высокая, около 4800 кг/м^3 . Обладает низкой твердостью; степень дисперсности высокая, размер частиц менее 1 мкм. MoS_2 используется в виде наполнителя для снижения коэффициента трения и повышения износостойкости КМ. В наполненных MoS_2 КМ до 300% повышается теплопроводность, снижается коэффициент линейного расширения. КМ с MoS_2 в качестве наполнителя обладают высокой термостойкостью.

7.24. Волокнистые наполнители

После дисперсных порошкообразных наполнителей волокнистые наполнители занимают второе место. Используются в конструкционных, высокопрочных и высококомодульных КМ в виде нитей, жгутов, ровингов. Получают волокнистые наполнители из натурального органического и искусственного органического сырья, из природного неорганического сырья – кварца, базальта; из искусственного неорганического материала-керамики, стекла и из металлов- железа, вольфрама, титана и молибдена. Наиболее широко применяются углеродные, базальтовые, стеклянные, борные и полимерные волокна диаметром 5...100 мкм круглого и профильного сечений. Монокристаллические волокна или нитевидные кристаллы получают из металлов, их оксидов, карбидов, нитридов. Моноволокна имеют очень высокий модуль упругости и прочность при растяжении. Чем больше длина волокон, тем больше эффективность их применения. Существует понятие критической длины волокна $L_{кр}$ до которой напряжение, воспринимаемое волокном в КМ, возрастает и при $L=L_{кр}$ становится равным прочности волокна. КМ, наполненный волокном с $L<L_{кр}$, разрушается по границе раздела волокно-полимер. Волокна с $L>L_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют всю прочность в полимерной матрице. Прочность КМ, наполненного волокном $L>L_{кр}$ значительно больше, чем для волокон с $L<L_{кр}$. Критическая длина волокон в зависимости от их природы изменяется от 100мкм для углеродного волокна до 400мкм для стеклянного волокна.

Короткие волокна длиной от 3 до 12 мкм используются для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов; длиной менее 1-2 мм – заливочных отверждающихся компаундов с малой усадкой; длиной от 15 до 70 мм – для пресс-материалов (волокнитов и премиксов на основе фенолоформальдегидных и полиэфирных смол); непрерывные волокна с $L\rightarrow\infty$ используют для создания высокопрочных высококомодульных конструкционных КМ.

Углеродные и стеклянные волокна выпускаются круглого сечения диаметром 8-20 мкм, а также треугольного, ромбического и других форм сечения. Непрерывные волокна, имеющие форму сечения, отличную от круглой, называются профильными. На рис.7.24.1 представлены формы сечения профильных волокон.

Применение волокон разных профилей позволяет уменьшить плотность КМ, увеличить удельную жесткость и прочность при сжатии, а также повысить теплоизолирующие и диэлектрические характеристики КМ. Это дает возможность увеличить прочность упаковки волокон в КМ и повысить его прочность. Используемые в КМ полые волокна позволяют снизить плотность.

В зависимости от соотношения механических свойств полимеров и наполнителей, а также размеров волокон, характера взаимодействия волокна с полимером, волокно может проявлять свойства как дисперсных, так и армирующих наполнителей.

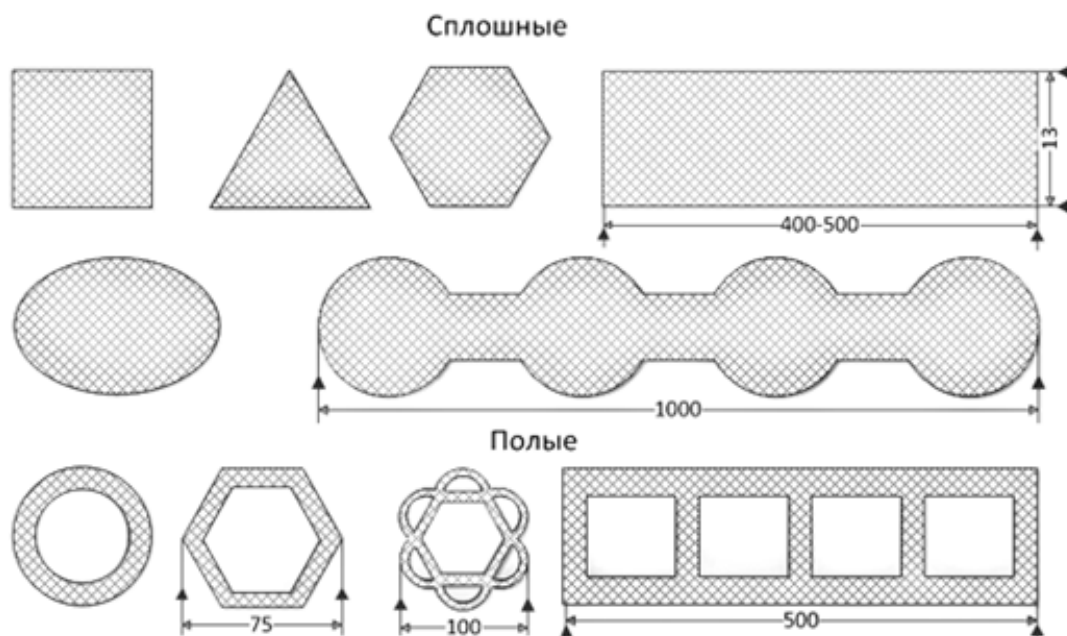


Рис.7.24.1 Формы сечения профильных волокон

Содержание волокнистых наполнителей в термопластичных полимерах составляет 15-40%, а в термореактивных 30-80% от массы полимера. С целью улучшения адгезии волокон с полимерной матрицей, их аппретируют. В качестве аппретов используют кремнийорганические и элементоорганические соединения. Волокнистые наполнители имеют различную структуру и по структуре делятся на четыре группы: однонаправленные непрерывные, тканевые, объемного плетения и нетканые. Из них можно получить первичные крученые нити, ленты и различные типы упрочненных армирующих наполнителей – ровинги, ткани, пленки, бумагу, сетки, холст.

7.25. Листовые наполнители

К листовым и слоистым наполнителям относятся ткани, холсты, сетки, бумага, пленки, ленты, фольга, шпон. Эти наполнители широко применяются в производстве крупногабаритных плоских изделий из ПКМ.

1. Ткани. Получают в процессе ткацкого производства путем переплетения взаимно перпендикулярных продольных (основы) и поперечных (утка) стеклянных волокон диаметром 3-100 мкм. В зависимости от чередования нитей различают полотняное, саржевое, сатиновое переплетение; могут использоваться многослойные и трикотажные ткани. Ткани

характеризуются также плотностью, то есть количеством нитей на 1 см², толщиной и впитывающей способностью. Ткани производятся из крученых нитей, однако используются и жгуты и стеклянные и углеродные. Эти ткани хорошо формуются и позволяют регулировать анизотропию свойств в изделиях. В производстве различных изделий используют льняные, хлопковые, асбестовые, базальтовые, углеродные, стеклянные ткани. Увеличение плотности тканей ведет к повышению прочности при растяжении, но в то же время снижается прочность при межслоевом сдвиге. Потребителями тканых наполнителей являются производство текстолита, стеклотекстолита и изделий из стекло- и углепластиков, а также ПКМ.

2. Бумага. Слоистый материал из хаотически распределенных волокон, скрепленных связующим. Достоинства бумаги как наполнителя: низкая стоимость, гладкая поверхность, легко регулируемая толщина, возможность изменения формы и размера.

Бумаги, используемые в качестве наполнителя, производятся из различных видов сульфатной целлюлозы; может использоваться и сульфитная целлюлоза, хлопковая целлюлоза, а также древесная масса. Области применения бумаги в качестве наполнителя – производство декоративных бумажно-слоистых пластиков и производство электротехнического гетинакса и для изготовления готового заполнителя для сэндвич-панелей. Изготавливаются сорта бумаги на базе синтетических волокон.

3. Холст. Холст представляет собой волокно из дезориентированных рубленых стеклянных волокон, связанных друг с другом полимерным связующим. Холст – это нетканый материал. Другим нетканым материалом являются иглопробивные холсты, которые получают при пробивке иглами волокнистого холста; за счет возвратно-поступательного движения игл происходит перепутывание волокон, фиксирующее волокнистую структуру, которая потом закрепляется с помощью связующего.

4. Шпон. Это листовой наполнитель; представляет собой тонкий лист материала, имеющего волокнистую структуру, ориентированную в одном направлении. В производстве дельта – древесины используется шпон из листовых пород деревьев, в первую очередь березы. Другой разновидностью такого наполнителя является стеклошпон, получаемый путем нанесения связующего на непрерывное стекловолокно, выходящее из плавильной печи. Волокно наматывается на цилиндрическую оправку и по достижении определенной толщины разрезается и снимается в виде листового полуфабриката.

В качестве слоистых наполнителей в ПКМ используются монолитные ленты, например стеклолента, или полученные путем ткачества – из стеклянных, базальтовых, углеродных и синтетических волокон. Стеклолента как армирующий наполнитель обладает уникальными свойствами, из

которых следует отметить: высокие прочность и жесткость; термический коэффициент расширения; коррозионная стойкость и стойкость к химическим реагентам и отличные диффузионные характеристики (коэффициент проницаемости).

Жесткость и прочность ленточных композитов в плоскости ленты аналогичны свойствам композитов на основе матов из случайных ориентированных волокон. Используются в качестве армирующих элементов в строительстве и в различных деталях машин.

7.26. Натуральные волокна

Натуральными волокнами являются волокна хлопка, шелка, шерсти, джута и льна. Отношение длины к диаметру у этих волокон очень велико (больше 1000); их прочность и жесткость по сравнению с искусственными волокнами невысоки. В синтетических композитах используются и растительные волокна, однако широко распространенным волокном является асбест. Асбест – это обобщенное название ряда силикатных волокнистых минералов. Асбест получают из хризотила – минерала группы серпентина, имеющего химическую формулу $Mg_3Si_2O_3(OH)_4$. Встречается в виде шелковистых волокон длиной до нескольких сантиметров, очень гибких, жестких и прочных.

Другой формой асбеста является кроцидолит, который называется «синим асбестом». Волокна его не очень длинные, имеют высокую жесткость и прочность. Недостаток – недостаточная гибкость. Асбест часто используется в сочетании с цементными и гипсовыми матрицами. Он не корродирует даже под действием наиболее химически активных цементов как при их твердении, так и в течение всего срока эксплуатации, если температура не превышает 600 и 400°C для хризолита и кроцидолита соответственно. Недостатком асбеста является опасность его для здоровья. Ниже в табл. 7.26.1 представлены состав и свойства некоторых натуральных волокон.

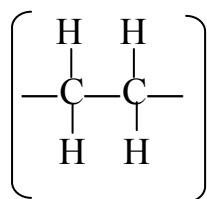
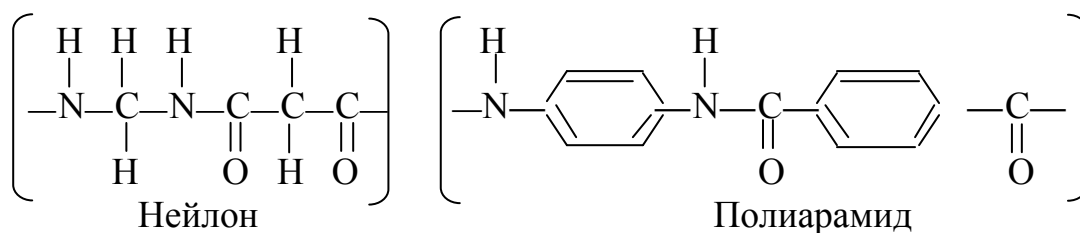
Т а б л и ц а 7.26.1

Наименование	Плотность, т/м ³	Целлюлоза, %	Хемицеллюлоза, %	Лигнин, %	Модуль Юнга, ГПа	Прочность, МПа	Удельный модуль ГПа (т/м ³)	Удельная прочность МПа(т/м ³)
Дерево	1,5	40	40	20	-	500	-	333
Джут	1,3	72	14	14	55,5	442	43	340
Пенька	-	71	22	7	-	460	-	-
Сизаль	0,7	74	-	26	17	530	24	757

7.27. Искусственные органические волокна

7.27.1. Арамидные волокна

Производится несколько марок полиарамидных волокон, например, кевлар фирмы Du Pont, тварлон фирмы Akzo и технор фирмы Teijin, из которых наиболее известен кевлар. По химической структуре арамиды аналогичны нейлону, с дополнительными бензольными кольцами в полимерной цепи, увеличивающими жесткость молекулы. По другой классификации полиарамид может называться ароматическим полиамидом или полифенилен терефталамидом. Структурные формулы:



Полиэтилен

Жесткая арамидная молекула остается практически прямой даже в растворах и расплаве, поэтому такие полимеры называют жесткоцепными. Цепи ориентированы практически параллельно длинной оси, а их центры распределены беспорядочно. Эту структуру называют нематическим жидким кристаллом. Молекулы полиарамида имеют плоскую структуру. Внутримолекулярные связи здесь сильные ковалентные, а межмолекулярные – относительно слабые водородные. Плоские листы уложены так, что образуется ориентированная радиально-симметрическая структура волокна кевлар-49: Арамидные волокна имеют относительно высокую теплостойкость. Температура стеклования полиарамида равна приблизительно 360°C, он практически не горит и не плавится. Термодеструкция волокон происходит при 425°C, в течение ограниченного времени волокна могут использоваться даже при температуре 300°C. Недостатком арамидных волокон является деструкция под действием солнечного света. Коэффициент теплового расширения арамидных волокон отрицателен и не высок по модулю ($-4 \cdot 10^{-6} \text{K}$) и при повышении температуры они практически сохраняют свою длину. Следует отметить низкие электро- и теплопроводность кевлара, а также его высокую теплоемкость.

7.27.2. Полиэтиленовые волокна

По сравнению с полиамидом молекула полиэтилена имеет более простую структуру, основой которой являются углеродные С-С связи.

Теоретически модуль упругости полностью распрямленной молекулы полиэтилена равен 220 ГПа.

Полиэтилен имеет самую низкую плотность среди всех имеющихся волокон. Недостаток полиэтилена низкая температура плавления (+135°), в связи с чем он имеет значительную ползучесть, особенно при высоких температурах. Из-за этого использование полиэтиленовых волокон ограничено температурой 100°С. Волокна подвергают плазменной обработке для повышения адгезионной связи с матрицей в композитах и увеличения прочности. Адгезия в этом случае возрастает за счет замены части боковых атомов водорода на полярные группы.

7.28. Искусственные неорганические волокна

7.28.1. Стекланные волокна

Стекло – аморфный материал со структурой имеющей «ближний порядок». Стекло однородно, механические свойства его определяются составом и поверхностной обработкой. Стекла бывают кварцевые, оксинитридные, фосфатные, однако в композитах используются лишь кварцевые. Однако даже в пределах этой группы состав и свойства стекол изменяются весьма значительно. В табл.7.28.1 представлен состав некоторых стекол.

Т а б л и ц а 7.28.1

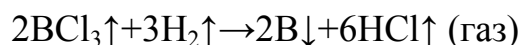
Оксиды	Е-стекло, %	S-стекло, %	AR-стекло, %
SiO ₂	54	65	64
TiO ₂	-	-	3
Z ₂ O ₂	-	-	13
Al ₂ O ₃	14	25	1
B ₂ O ₃	9	-	-
MgO	5	10	-
CaO	18	-	5
Na ₂ O	-	-	14
Модуль, ГПа	70	80	75
Прочность, МПа	2200	2600	1700
Плотность, т/м ³	2,54	2,49	2,70

Е-волокна применяются в электротехнике. Это стекло основано на эвтектике тройной системы CaO–Al₂O₃–SiO₂. В эту композицию вводят добавки B₂O₃, замещающего SiO₂ и MgO, замещающего CaO. B₂O₃ понижает температуру размягчения композита и существенно расширяет температурный диапазон формования волокон, облегчая тем самым техноло-

гические условия их получения. Расплав стекла пропускают через фильеры и быстро его растягивают так, чтобы диаметр волокон уменьшился до 10 мкм. Так как фильерная пластина имеет несколько сотен отверстий, то одновременно формируется большое количество волокон, собранных в комплексную нить. Для уменьшения повреждаемости поверхность волокон покрывают замасливателем, в качестве которого используют не только крахмал и масло, но и эпоксидные или фенольные смолы, входящие в состав матрицы. После этого нить со скоростью 50 м/с наматывают на катушку. В дальнейшем ее могут резать на стекломаты длиной 2,5-5,0 см, наматывать на оправку для получения однонаправленной ленты, называемой ровингом, или скручивать для получения стеклоткани. Предел прочности полученных волокон лежит в пределах от $E_1/50$ до $E_1/20$; E_1 – модуль Юнга стекла. Е-волокна хорошо работают в нейтральных водных растворах, однако они нестойки к действию сильных кислотных и щелочных сред. Поэтому были разработаны химически стойкие стекла, такие как С-стекло (химически стойкое), Е-СR-стекло (электрокоррозионностойкое) и АR-стекло (щелочностойкое). АR-стекло было разработано для замены асбеста в цементных матрицах; для увеличения коррозионной стойкости в него вводят Z_2O_2 . Под действием щелочного цемента из поверхностного слоя волокон постепенно вымывается SiO_2 и он обогащается подавляющим коррозию Z_2O_2 . Поверхностный слой Z_2O_2 очень порист и поэтому процесс деструкции полностью не прекращается, и за 10 лет в цементе потеря прочности может достигать 50%. К тому же Z_2O_2 затрудняет формование стекловолокон.

7.28.2. Борные волокна

Борные волокна получают методом химического разложения газообразного трихлорида бора BCl_3 , при котором атомы бора осаждаются на нагреваемую подложку. Температура разложения высока, поэтому в качестве подложки используется нагретое вольфрамовое волокно диаметром ~10 мкм. Процесс непрерывный, и длина волокон достигает 3000 м. Бор выделяется в результате реакции:



Образуется борное покрытие толщиной ~ 50 мкм с малым размером зерна-2-3 нм. Бор существует в ромбоэдрической и тетрагональной формах. Первая преобладает в волокнах, причем их структура и свойства сильно зависят от температуры и скорости осаждения. Взаимодействие бора с вольфрамовой подложкой приводит к образованию боридов вольфрама. После получения, волокно отжигают для уменьшения остаточных напряжений и химически обрабатывают для удаления поверхностных дефектов и увеличения прочности. Иногда волокно покрывают дополнительным

слоем химически инертного вещества для уменьшения степени реакции с матрицей. Если борное волокно используют для армирования алюминиевых сплавов, то покрытие обычно представляет собой слой карбида кремния толщиной 0,25 мкм. Борные волокна имеют высокий модуль Юнга, однако они используются не слишком широко из-за их высокой стоимости.

7.28.3. Углеродные волокна

Хотя углеродные волокна производят многие компании и производство их превышает 12000 т/год, углеродные волокна все еще дороги. Структура и свойства различных углеродных волокон сильно различаются, к тому же появляются новые виды. Недавно разработаны полые и спиралевидные волокна. Первый тип предназначен для повышения ударной вязкости армированных пластиков, а второй способен к удлинению без потери жесткости. Опишем кристаллическую структуру углерода. Углеродные материалы существуют в двух кристаллических формах, соответствующих структуре алмаза и графита. Кроме того, углерод С находится в аморфном и частичнокристаллическом состояниях. В углеродных волокнах микрокристаллы имеют структуру графита. Графит состоит из плоских, гексагонально уложенных слоев атомов углерода. Взаимодействие атомов в этих слоях – сильное ковалентное (525 кДж/моль). Эти слои уложены в последовательности АВАВ. По оси Х расстояние между атомами углерода в одном слое – 0,142 нм. Расстояние между атомами углерода, находящимися в разных слоях – 0,335 нм. Межслойная связь атомов определяется слабым Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием (<10 кДж/моль). Из-за такого различия внутрислойных и межслойных связей кристалл графита сильно анизотропен. Теоретический модуль упругости графита равен приблизительно 1000 ГПа в плоскости слоев и только 35 ГПа в перпендикулярном направлении. Ориентация кристаллов вдоль оси волокна позволяет получить волокна с высоким модулем упругости. Благодаря относительно низкой плотности (2000 кг/м³) такие волокна имеют очень высокую удельную жесткость. Графит сублимируется при 3700 °С, однако на воздухе он начинает окисляться уже при температуре 500 °С. Если углеродные волокна защищены от кислорода, то они могут использоваться и при температурах, превышающих 2500 °С. Углерод – хороший электропроводящий материал; в зависимости от обстоятельств это может быть как достоинством, так и недостатком. Благодаря этому свойству можно исследовать углепластики методом вихревого потока. Углеродные волокна получают из различных материалов, которые называются прекурсорами.

Механические свойства волокон сильно зависят от прекурсора и условий карбонизации, поскольку они определяют степень дефектности кристаллов. Существует три основных типа прекурсора. Нагреванием целлюлозных волокон получают графитовые волокна. Процесс разложения или

пиролиза целлюлозы весьма сложен, но основная потеря веса и усадка происходит в температурном диапазоне от 200 до 400°С. Этот процесс приводит сначала к карбонизации, то есть постепенному образованию аморфной углеродной структуры, а затем и к графитизации, то есть кристаллизации волокна, при более высокой температуре. Образующиеся волокна имеют кристаллическую структуру, однако степень ориентации кристаллов низка. На этой стадии волокна имеют низкие прочность и жесткость. Последующая вытяжка примерно на 50% при температуре 2700-3000°С приводит к ориентации микрокристаллов и уменьшению пористости, в результате чего увеличивается модуль упругости и прочность волокна. При этом базальные плоскости ориентируются параллельно оси волокна, хотя их ориентация и далека от совершенства.

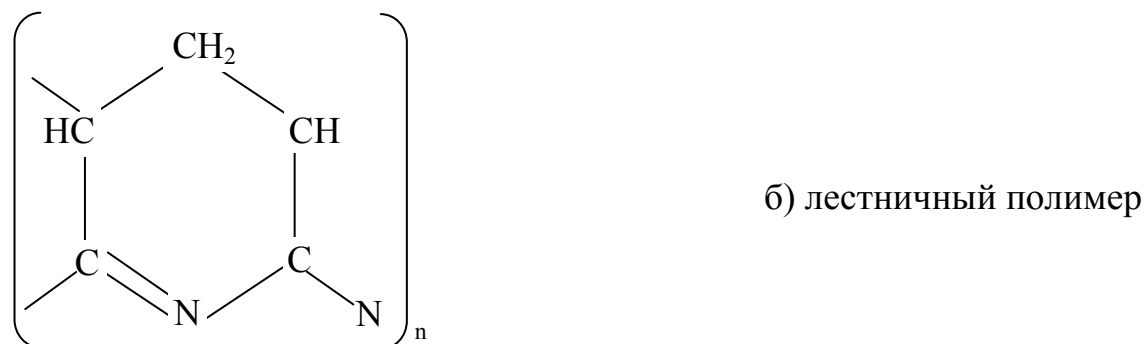
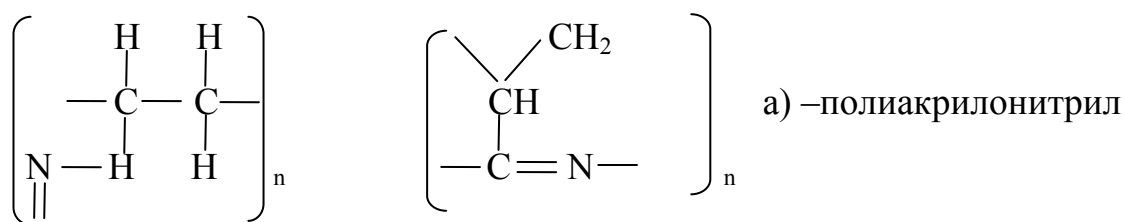
Волокна, получаемые из полиакралонитрильного прекурсора- углеродные ПАН-волокна имеют более высокую степень ориентации кристаллов. Степень выхода углерода из ПАН-прекурсора выше и составляет 50%. Процесс имеет три стадии. Первая стадия процесса включает вытяжку и окисление. Вначале полимерные ПАН-волокна вытягивают на 500-1300% для ориентации молекул, а затем нагревают на воздухе под нагрузкой при температуре 200...280°С. Это приводит к внутримолекулярным перестройкам и образуется так называемый лестничный полимер. Появляются химические сшивки между ориентированными молекулярными цепями и образуется трехмерная сетчатая структура, не позволяющая молекулам изгибаться и терять ориентацию при дальнейшей термообработке. Затем начинается окисление, при котором атомы кислорода занимают примерно 2/3 возможных мест и выделяются молекулы воды. Образующееся вещество называют оксиПАНОм. При нагревании оксиПАНа в азотной или аргоновой атмосфере при 900-1200°С получают низко модульные высокопрочные углеродные волокна. Они имеют кристаллическую структуру, причем кристаллиты очень мелкие и ориентированы параллельно оси волокна. Волокна имеют высокую пористость, а их плотность – 1740 кг/м³. При карбонизации выделяется ядовитое вещество HCN. Нагрев в атмосфере аргона при 2800°С приводит к графитизации волокон, при которой увеличивается жесткость, а плотность возрастает до 2000 кг/м². Модуль упругости увеличивается при возрастании температуры графитизации. Свойства волокон могут варьироваться с помощью изменения температуры графитизации. Различают три основных вида ПАН-волокон: высоко модульные (ВМ), среднемодульные (СМ) и высокопрочные (ВП), высокодеформативные (ВД), у которых деформация при разрыве 2%.

Углеродные волокна деформируются упруго вплоть до разрушения. При разрушении выделяется энергия. Волокна подвергают поверхностной обработке для улучшения адгезионной связи с термореактивными и термопластичными матричными полимерами. Для этого волокна окисляют,

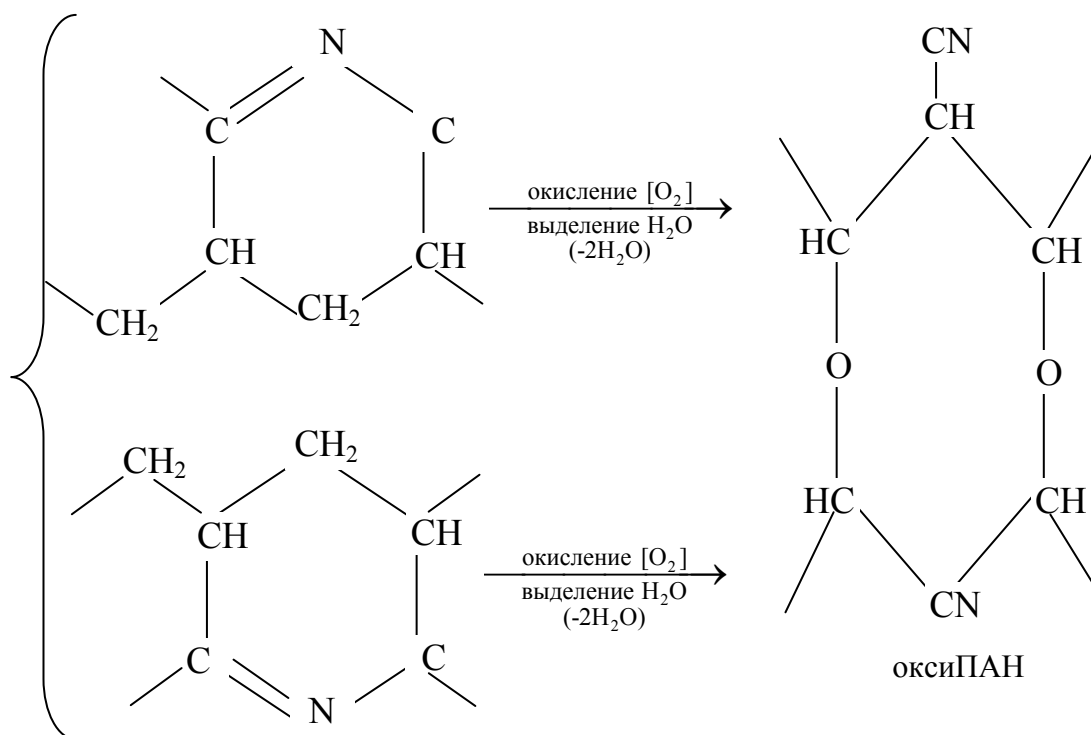
в результате чего поверхность становится более шероховатой, а затем покрывают замасливателем, обеспечивающим связь с матрицей.

Получаемые из нефти и угля пеки (смолы) содержат сложную смесь высокомолекулярных алифатических и ароматических гидрокарбонов, содержащих большое количество атомов углерода. Их используют как сырье для получения углеродных пековых волокон. Пек нагревают до 350°C и он полимеризуется, в результате чего молекулярная масса возрастает ~ до 1000. В результате формируется упорядоченная жидкокристаллическая мезофазная структура. Полученный олигомер экстрадируют из вращающегося сосуда через горячую фильерную пластину. Это процесс формования из расплава ориентирует мезофазную структуру горячего пека. После окисления, предотвращающего плавление и слипание волокон их карбонизируют при температуре 2000°C. В результате получают низко-модульные углеродные волокна, причем выход углерода достигает 80%. Степень графитизации изменяют температурой последующей термообработки, которая может достигать 2900°C. В результате получают волокна с весьма совершенной структурой микрокристаллов графита, обладающих высокой степенью ориентации базальных слоев. Так получают высоко-модульные пековые волокна, имеющие высокую плотность.

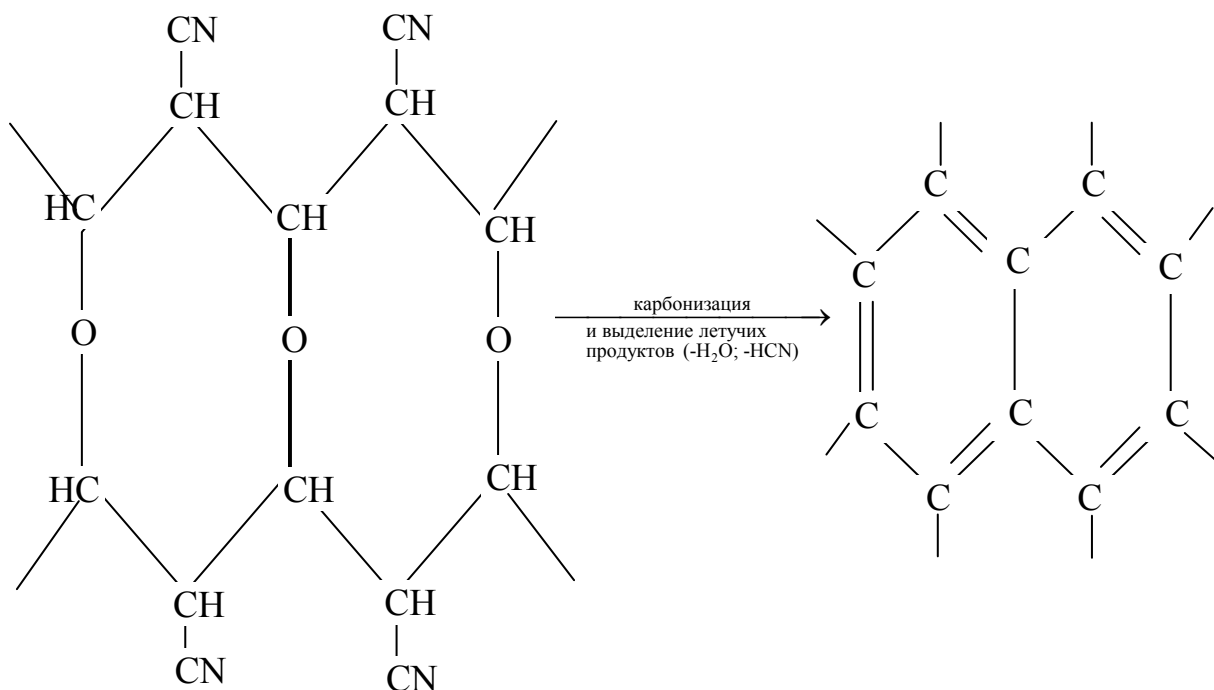
Углеродные волокна имеют низкий или даже отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР), величина которого зависит от технологии изготовления, степени графитизации и ориентации кристаллитов. Высокомодульные углеродные волокна имеют отрицательный КТР, равный $\sim -1,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Эта особенность углеродных волокон используется для создания полимерных композитов с малым или нулевым КТР. Кроме карбонизации и степени ориентации, есть другие структурные параметры, влияющие на свойства волокон – это пористость, микротрещины, поверхностные дефекты и примеси. Ниже приводится изменение химической структуры при производстве углеродных ПАН-волокон.



в) окисление лестничного полимера и образование оксиПАНа



г) карбонизация оксиПАНа и образование графитовых колец

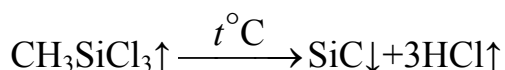


7.28.4. Волокна на основе кремния

Самыми современными из этого класса волокон являются метилполидисилилазановые (МПДС) и гидридополидисилилазановые (ГПС) волокна. Эти волокна имеют аморфную структуру и состоят из атомов Si, C, N и O.

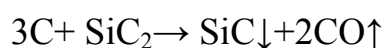
Волокна карбида кремния SiC используются для армирования керамики, поэтому они исследованы подробно. Связь атомов в SiC ковалентная, поэтому эти волокна обладают высоким модулем упругости. Они имеют высокую плотность, поэтому их удельные характеристики ниже, чем у углеродных и полиэтиленовых волокон. Исключением являются усы SiC.

Существует два метода получения волокон SiC. Первый основан на осаждении из газовой фазы, второй - на разложении прекурсора, например разложении силана:



В качестве подложки используют вольфрамовое волокно. Может использоваться и углеродное волокно; при этом оно не растрескивается при осаждении. Полученное волокно состоит из мелких кристаллитов β -формы SiC, плоскости которых ориентированы преимущественно вдоль его оси. Длительное использование вольфрамовой подложки при температуре $>1000^\circ$ приводит к реакции SiC с W, в результате чего образуются хрупкие W_2C и W_5Si_3 , отрицательно влияющие на прочность волокна. Эти волокна называются **монофиламентами**, они имеют сравнительно большой диаметр (100-150 мкм). В зависимости от диаметра и типа подложки (углерод или W), плотность волокон может достигать 3350 кг/м^3 . Из-за большого диаметра и высокого модуля Юнга волокна SiC недостаточно гибки и поэтому получение тканого материала на их основе является проблемой. Волокна чувствительны к поверхностным дефектам и для снижения повреждаемости при трении их покрывают тонким слоем пиролитического углерода. Второй способ получения волокон из SiC аналогичен методу получения углеродных пековых волокон. Первая стадия получения волокон «никалон» состоит в пиролизе полидиметилсилана при высоком (~ 100 атм) давлении в автоклаве. После этого при более низкой температуре проводят вакуумную обработку и получают поликарбосилан с относительно низким молекулярной массой около 1500. Из полученного олигомера формованием из расплава получают волокна, которые затем окисляют на воздухе при 200°C для поперечной сшивки материала. Затем температуру повышают до 1300°C , в результате чего образуются мелкие кристаллиты β -формы SiC размерами около 2 нм. Помимо SiC остается кислород, а также непрореагировавшие Si и C. Часть атомов O находится в форме SiO_2 . Дальнейшая термообработка приводит к росту кристаллов SiC и изменению состава микрофаз. Типичный состав волокон «никалон» (по весу): 59% Si и 31% C и 10% O. Волокна марки «тиранно» производят аналогично из полититанокрбосилана и содержат 5% Ti. Ti препятствует кристаллизации, поэтому полученные волокна аморфные. Однако аморфное состояние метастабильное и при нагревании свыше 1000°C начинается кристаллизация. Диаметр волокон никалон и тиранно – 12 и 8 мкм. SiC

существует в виде монокристаллических усов. Морфология и размеры усов различаются очень сильно, даже если изготавливаются по одной технологии. Длина усов равна нескольким десяткам микрон, а диаметр не превышает одного микрона. Усы растут из пересыщенной газовой фазы при высоких температурах, поэтому по составу они чище, чем волокна никалон или тиранно. Усы SiC производят пиролизом рисовой шелухи. Шелуха содержит целлюлозу, 15-20% вес, SiC₂, а также другие органические и неорганические компоненты. Летучие продукты удаляются нагревом в отсутствие кислорода при 700°C, повышение температуры до 1500...1600°C в инертной среде ведет к формированию SiC:



Полученные усы нагревают до 800°C для удаления свободного кислорода. Приблизительно 10% частиц SiC имеют форму усов, остальные частицы имеют пластинчатую форму. Полученный продукт разделяют и получают 5-10% плоских частиц, остальное – усы. Усы SiC используются для улучшения свойств матричного материала. Однако по сравнению с частицами SiC они имеют ряд недостатков. Например, на их основе трудно получить однородный материал, поскольку усы имеют тенденцию к образованию переплетенных агломератов. Кроме того, они ориентируются и материал становится анизотропным. Усы опасны для здоровья человека и дороже частиц SiC. Частицы SiC в 5 раз дешевле усов и в 100 раз дешевле непрерывных волокон. Ведется поиск альтернативы усам.

Пластинчатые частицы SiC размером 10-100 мкм с некоторой потерей прочности композита смогут заменить усы в композитах на основе керамических матриц.

7.28.5. Волокна на основе алюминия

Оксид алюминия Al₂O₃ имеет несколько кристаллических модификаций, часть которых метастабильны. Из α, δ, γ и η-Al₂O₃ наиболее широко применяется α-модификация. Кристаллы α-формы имеют гексагональную плотноупакованную структуру. Волокна Al₂O₃ имеют α-форму, однако некоторые волокна содержат и другие кристаллические формы, например, δ-форму. Волокна Al₂O₃ поликристаллически и помимо Al₂O₃ могут содержать другие оксиды, чаще всего SiO₂ содержание которого может достигать до 20%. Если содержание SiO₂ составляет несколько процентов, оксид алюминия называется **безосновным**. Волокна Al₂O₃ склеивают огнестойким связующим и в форме прессованных волокнистых слоев (матов) или жестких пластин используют для теплоизоляции в высокотемпературных промышленных печах. В настоящее время их стали использовать в композитах на основе металлических матриц, в частности, Al и его сплавов. Al₂O₃ имеет температуру плавления более 2000°C. В

расплавленном виде у него низкая вязкость, поэтому из расплава волокна получить не удастся.

Используемый метод производства ближе к технологии "золь – гель" с последующей высокотемпературной обработкой. На первой стадии процесса получают пластичный материал, содержащий взвесь мелких частиц Al_2O_3 в воде, а также стабилизирующие добавки (дефлокулянты) и полимеры, изменяющие вязкость материала. Экстрадируя этот материал через фильеры, формируют волокно, которое затем высушивают. После этого "сырье" волокна подвергают термообработке, при которой удаляются добавки, и происходит обжиг, сопровождаемый образованием монолитного материала с заданными размерами зерен и определенной пористостью. Этим способом производят волокна марки $Al_2O_3 \cdot FP$. Эти волокна на 99% состоят из $\alpha-Al_2O_3$, имеют диаметр 10-20 мкм и размер зерна приблизительно 0,5 мкм. При комнатной температуре у них хорошие механические свойства, но при повышенных температурах они ползут и имеют тенденцию к росту зерен. Производят и модифицированные волокна $\alpha-Al_2O_3$. $\alpha-Al_2O_3$ наполняют микрочастицами циркония, содержащими несколько процентов стабилизатора-оксида иттрия. Цирконий повышает теплостойкость и улучшает характеристики при комнатной температуре. Волокна, модифицированные цирконием $\alpha-Al_2O_3$ имеют промышленную марку ZTA.

7.28.6. Базальтовое волокно

Базальт – изверженная основная порода магматического происхождения. Состоит из многих, в основном темноокрашенных минералов. Преобладает плагиоклаз $NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8$. Есть также пироксены, оливин, магнетит, апатит и др. Цвет базальта неопределенный, обычно в процессе выветривания порода приобретает ржаво-бурую или темно-зеленую окраску. Базальты плавятся при температуре около $1250^\circ C$. Базальт сравнительно легкоплавкий камень, но камнелитейное производство его развилось только в XX веке. Основные принципы камнелитейного производства сформулировал и обосновал академик Франц Юльевич Левинсон-Лессинг в 1925-1926 годах. В начале 1933 года в Москве был пущен первый камнелитейный завод.

Расплавленный и перекристаллизованный базальт приобретает волокнистую структуру, а структура определяет свойства. Литой камень-базальт хорошо поддается обработке. Устойчивость его против истирания выше, чем у легированных сталей и чугуна. По кислотостойкости камень-базальт не уступает фарфору и превосходит большинство металлов. Камень-базальт, имея волокнистую структуру, не боится коррозии, старения, усталости, низких температур. Камень-базальт уступает металлу в прочности на изгиб и удар. Армированный базальт по многим техническим

показателям может конкурировать с железобетоном. Расплавленный базальт продавливают через фильеры и получают волокно, многие свойства которого природному базальту не присущи. Обычный базальт отличается хрупкостью и способен выдерживать резкую смену температур лишь в интервале от 25 до 600°C. Базальтовое волокно безотказно работает при температурах от минус 260°C до плюс 1000°C. Разорвать базальтовое волокно труднее, чем стальную проволоку той же толщины и намного больше веса. Базальтовое волокно обладает исключительной стойкостью к действию вибрации. Из базальтового волокна изготавливают базальтовый картон, который в качестве теплоизолятора зарекомендовал себя лучше, чем асбест. Из базальтового волокна прессуют панели толщиной в пять сантиметров, которые по термо- и звукоизоляционным свойствам эквивалентно кирпичной стене метровой толщины. Качество прессованных изделий из супертонкого, толщиной 1,5-2,0 микрона, волокна значительно выше, чем у тех же изделий из волокна просто тонкого.

7.29. Граница раздела матрица-наполнитель

Главным условием прочности и долговечности ПКМ является адгезия. Для повышения адгезии на границе раздела матрица-наполнитель в ПКМ наполнитель в виде волокна или порошка подвергают поверхностной обработке. Приложенную к матрице нагрузку необходимо передать волокну или порошкообразному наполнителю или заполнителю, поэтому они должны быть надежно связаны с матрицей. Особенности разрушения композита также зависят от прочности связи компонентов ПКМ на границе раздела матрица-наполнитель. Слабая адгезия снижает жесткость связи и прочность композита, но обеспечивает более высокую вязкость. Напротив, повышение прочности границы раздела, увеличивает жесткость и прочность, но приводит к хрупкому разрушению композита. Свойства границы раздела влияют и на другие характеристики ПКМ, такие как ползучесть, усталостное поведение и стойкость к действию химически активных сред. Свойства границы раздела играют большую роль в ПКМ на основе непрерывных или коротких волокон, усов и частиц. В некоторых ПКМ из-за химической реакции между матрицей и волокном на границе раздела появляется отдельная фаза. Однако чаще всего граница раздела рассматривается как плоский слой толщиной порядка нескольких атомов (0,3 нм), в котором состав изменяется от матрицы до волокна или частицы.

Граница раздела матрица-наполнитель представляет собой нанообласть скачкообразного изменения состава, кристаллической и молекулярной структуры, механических и других физических и физико-химических свойств ПКМ.

Взаимодействие наполнителей с матрицей при их соприкосновении начинается с адсорбции молекул матрицы на поверхности волокон или частиц, приводящей к смачиванию наполнителя с последующей адгезией. Чем полнее протекает смачивание, тем прочнее адгезия.

7.29.1. Смачивание

Смачивание – одно из наиболее распространенных физико-химических явлений, происходящих при контакте твердых веществ с жидкостями. В процессе смачивания участвуют три различных фазы. Одной из этих фаз является жидкость, второй фазой – твердое тело, третьей фазой является та среда, в которой находятся первые две фазы. Часто третьей фазой является окружающий нас воздух или какая-либо жидкость. Смачивание – это явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними. Основную роль в смачивании играют силы, происхождение которых обусловлено особым энергетическим состоянием поверхностного слоя любых тел в конденсированном состоянии. Эти силы часто называют капиллярными, так как именно они обеспечивают подъем смачивающих жидкостей в капиллярах и тогда можно дать другое определение смачиванию. Смачивание – это физико-химическое явление самопроизвольного увеличения площади контакта жидкости с поверхностью твердого тела под действием поверхностных (капиллярных) сил. Для выяснения закономерностей смачивания необходимо рассмотреть природу этих сил. Силы взаимодействия или силы связи делятся на химические и физические. Химическим связям свойственна способность к насыщению, количественно характеризуемая валентностью. Силы межмолекулярного притяжения не насыщаются. Они действуют между молекулами, образованными насыщенными химическими связями. Примером межмолекулярных сил являются сжиженные газы с низкой температурой кипения (кислород, водород, азот). Из-за ненасыщаемости молекулярных сил их относят к группе физических сил. Другая важная особенность межмолекулярных сил заключается в том, что они являются близкодействующими силами, то есть величина силы взаимодействия между частицами быстро уменьшается при увеличении расстояния между ними. Это свойство молекулярных сил отметил французский физик Лаплас еще в 1806 году. В 1873 году голландский физик Ван-дер-Ваальс показал, что отличия свойств реальных газов от идеальных обусловлены межмолекулярным притяжением, которое становится заметным при повышении давления и понижении температуры. Поэтому молекулярные силы называют силами Ван-дер-Ваальса. В 1930 г. немецкий физик Лондон развил квантово-электростатическую теорию молекулярных сил и показал, что они действительно убывают с увеличением расстояния между частицами пропорционально седьмой степени. Хотя молекулярные

силы играют важную роль в явлении смачивания, было бы неправильным считать, что можно полностью пренебречь химическими силами взаимодействия. Важнейшая особенность смачивания состоит в том, что оно определяется не столько индивидуальными свойствами жидкости и твердого вещества, а их взаимодействием. Случаев смачивания так много, они настолько разнообразны по природе контактирующих веществ, что во многих случаях большую, а иногда и основную роль играет химическое взаимодействие между жидкостью и твердым телом.

Количественно степень смачивания характеризуется безразмерной величиной косинуса краевого угла (угла смачивания) или просто краевым углом смачивания. При нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела можно наблюдать два процесса, если приводимые в контакт вещества взаимно нерастворимы. В одном случае нанесенная жидкость на поверхность твердого тела остается в виде капли, в другом случае капля растекается по поверхности. Рассмотрим случай, когда капля полностью не растекается по поверхности твердого тела.

На рис.7.29.1 представлена капля жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия.

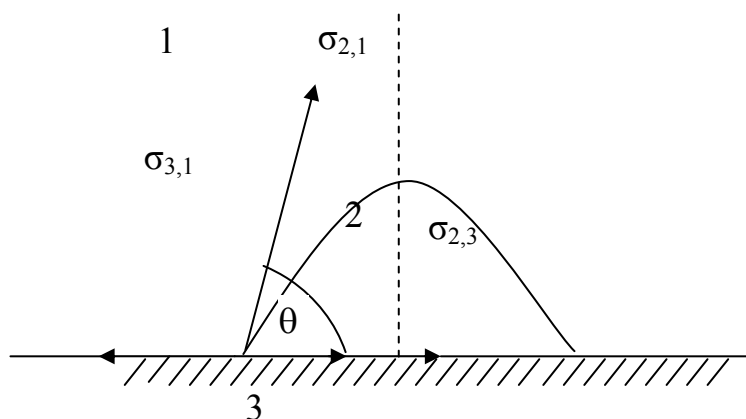


Рис.7.29.1. Краевой угол смачивания

Поверхностная энергия твердого тела стремится уменьшиться и растягивает каплю жидкости по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела на границе с воздухом $\sigma_{3,1}$. Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью $\sigma_{2,3}$ стремится сжать каплю, то есть поверхностная энергия уменьшается за счет снижения площади поверхности. Растеканию капли препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли. Действие этих сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно $\sigma_{2,1}$. Угол θ , образованный касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, и имеющий вершину на линии раздела трех фаз, называется краевым углом или углом смачивания. Так как поверхностное натяжение есть энер-

гия, приходящаяся на единицу площади, или есть сила, приходящаяся на единицу длины, то все эти составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил. При равновесии между ними устанавливается следующее соотношение:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta - \text{закон Юнга.}$$

Соотношение называется законом Юнга. Отсюда количественную характеристику смачивания косинус краевого угла, можно выразить:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}}. \quad (164)$$

Величина угла θ – энергетическая характеристика смачивания.

Чем меньше угол θ и больше $\cos\theta$, тем лучше смачивание. Если угол θ острый, то есть $\cos\theta > 0$, поверхность хорошо смачивается данной жидкостью. Если угол θ тупой, а значит, $\cos\theta < 0$, то поверхность плохо смачивается данной жидкостью. Границей между смачиваемостью и несмачиваемостью является угол $\theta = 90^\circ$ или $\cos\theta = 0$. Полного несмачивания, когда угол $\cos\theta = 180^\circ$, практически никогда не наблюдается. Смачивают твердую поверхность только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение данного твердого вещества на границе с воздухом. Как правило, вода смачивает высокополярные минеральные вещества с ионной или ковалентной полярной связью. Капля воды растекается по таким поверхностям и образует с ними острый краевой угол. Твердые поверхности, смачиваемые водой, называются гидрофильными, то есть любящими воду. Поверхности, на которых вода не растекается и образует с ней тупой краевой угол, называются гидрофобными. Это сажа, парафин, жиры и другие органические соединения, поверхность которых смачивается только жидкими углеводородами. Таким образом, понижают поверхностное натяжение твердых тел и смачивают их поверхности только жидкости, родственные им по своей природе – по химическому строению и полярности.

Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно сопоставление проводят по сравнению с водой. Если краевой угол между нанесенными на поверхность водой и неполярным углеводородом меньше 90° со стороны неполярного углеводорода, то поверхность будет гидрофобной или олеофильной.

7.29.2. Адгезия

Понятие адгезии, как и понятие смачивания, относится к межфазным взаимодействиям, наблюдаемым между конденсированными фазами. Межфазное взаимодействие или взаимодействие между контактирующими поверхностями конденсированных фаз разной природы называется адгезией. Адгезия обеспечивает между двумя телами соединение определенной

прочности благодаря физическим и химическим межмолекулярным силам. Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами. Адгезии между двумя твердыми телами почти всегда способствует предварительный перевод хотя бы одной из фаз в жидкое состояние для увеличения интенсивности молекулярно-кинетического движения и осуществления необходимого контакта. Адгезию сопровождает смачивание и наоборот. Явление адгезии наблюдается при склеивании материалов, нанесении лакокрасочных и неорганических покрытий, получении различных материалов на основе связующих и наполнителей, сварке и паянии металлов, печатании, крашении и т.д.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, поэтому при соответствующих условиях адгезия – процесс самопроизвольный. Работа адгезии W_a , характеризующая прочность адгезионной связи, определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади. Как и поверхностное натяжение, адгезия измеряется в Дж/м².

Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь контакта тел S , равна:

$$W_S = W_a S. \quad (165)$$

Выделим из рис. 7.29.1 две конденсированные фазы 2 и 3, имеющие поверхности раздела на границе с воздухом 1, равные единице площади. Фазы 2 и 3 нерастворимы друг в друге. При нанесении одного вещества на другое произойдет явление адгезии. Так как система остается двухфазной, то появится поверхностное натяжение $\sigma_{2,3}$. В результате первоначальная энергия Гиббса системы уменьшится на величину, равную работе адгезии:

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ или } W_a = -\Delta G. \quad (166)$$

Для конечного и начального состояния системы:

$$G_{\text{нач}} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} \text{ и } G_{\text{кон}} = \sigma_{2,3} \quad (167)$$

и изменение энергии Гиббса будет равно:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1}$$

или

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}. \quad (168)$$

Уравнение называется уравнением Дюпре. Оно отражает закон сохранения энергии при адгезии. Процесс образования адгезионной связи протекает в две стадии. На первой, транспортной стадии происходит перемещение молекул клеящего вещества или связующего к поверхности частиц твердого вещества и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате чего происходит тесный контакт между молекулами и функциональными группами связующего и твердо-

го вещества. Протеканию первой стадии способствуют повышение температуры и давления, а также перевод в жидкое состояние одной из фаз с помощью растворения или плавления.

На второй стадии происходит непосредственное взаимодействие связующего вещества с поверхностью частиц твердого вещества. Это взаимодействие может быть обусловлено различными силами – от Ван-дер-Ваальсовых до химических. Силы ковалентных связей действуют на расстояниях между атомами и молекулами, не превышающих 0,5 нм. Действие ионных и Ван-дер-Ваальсовых сил проявляется на более дальних расстояниях – от 1 до 100 нм. Межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз завершается процесс адгезии, что соответствует минимальной межфазной поверхностной энергии. При склеивании твердых тел на этой стадии происходит затвердевание связующего. Максимальная адгезия твердых тел недостижима из-за неровности их поверхности, соприкосновение которых происходит только в отдельных точках. В зависимости от природы взаимодействующих тел и условий адгезии различают следующие механизмы ее протекания:

а) механическая адгезия осуществляется путём затекания в поры и трещины поверхности твердого тела жидкого связующего вещества, которое затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твердым телом;

б) адсорбционная или молекулярная адгезия протекает благодаря Ван-дер-Ваальсовым силам и водородным связям; для такой адгезии приложимо правило сродства вещества по полярности; чем ближе по полярности твердое вещество и связующее, тем более прочен контакт между ними;

в) электрическая теория адгезии связывает её с возникновением двойного электрического слоя между поверхностью твердого вещества и связующего;

г) диффузионный механизм предусматривает взаимное проникновение атомов и молекул в поверхностные слои взаимодействующих фаз. Процесс диффузии как бы размывает границу раздела фаз и приводит к их взаимному растворению в местах контакта.

Истинная площадь контакта из-за наличия шероховатостей иногда много больше визуальной наблюдаемой. Поэтому для обеспечения прочности соединения шероховатость часто намеренно увеличивают путём специальной обработки поверхностей материалов. Работу адгезии и адгезионную прочность экспериментально определяют при непосредственном разрушении соединения. Для расчета работы адгезии уравнение Дюпре не применяется, так как трудно определить поверхностное натяжение твердых тел на границе с воздухом (газом) или жидкостью. Поэтому уравнение Дюпре сочетают с законом Юнга.

7.30. Композиционные материалы на основе полиэфирных смол

Полиэфирные смолы являются терморезактивными полимерами. Получают поликонденсацией. Ненасыщенные полиэфирные смолы являются олигомерами, содержащими в основной цепи сложную эфирную группировку и реакционноспособные двойные связи между атомами углерода. Относительная молекулярная масса их не более 1500...2500. Полиэфирные смолы делятся на полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты. Полиэфирные смолы используются в качестве связующего вследствие их невысокой вязкости, способности отверждаться без выделения низкомолекулярных продуктов, хороших механических и электромеханических свойств, высокой водо-, масло-, бензо- и химической стойкости, светлой окраски и низкой стоимости.

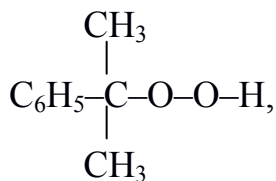
Полиэфирмалеинаты выпускается более 15 видов этих смол. В качестве связующих применяются смолы марок ПН-1, ПН-2, ПН-3, ПН-62, ПНС-609-22 мм. Смолы марки ПН-2 представляют собой ненасыщенные полиэфиры, являющиеся продуктами поликонденсации гликолей с малеиновым и фталевым ангидридами.

В строительном производстве широкое применение нашли алкидные полимеры на основе фталевого ангидрида и глицерина:

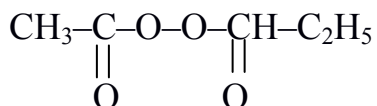


Полиэфирные смолы отверждаются с помощью инициаторов – отвердителей – гидроперекиси изопропилбензола или перекиси метилэтилкетона. В качестве ускорителей – активаторов твердения полиэфирных смол применяют 10%-ный раствор нафтената кобальта в стироле.

Гидроперекись изопропилбензола представляет собой прозрачную, маслянистую жидкость светло-желтого цвета с резким запахом, с плотностью 1060 кг/м³ имеет структурную формулу:

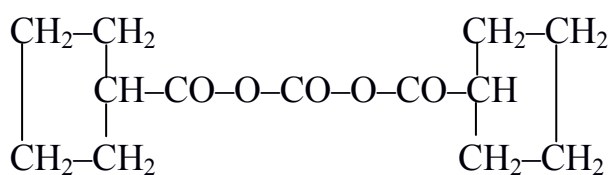


а перекись метилэтилкетона – бесцветная жидкость, имеет формулу:



Нафтенат кобальта – это кобальтовая соль циклопентадиенкарбоновой кислоты. Это жидкость фиолетового цвета с плотностью $\rho=920$ кг/м³, содержащая 0,60-0,76% соли, применяется в виде 10%-го раствора в стироле, бензине или уайт-спирите.

Структурная формула соли:



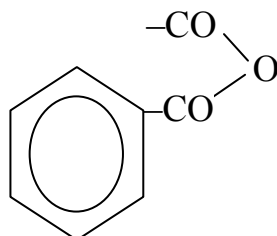
В табл. 7.30.1 представлена рецептура смолы марки ПН-1

Т а б л и ц а 7.30.1

Компоненты связующего	Содержание компонента, в масс.ч.	
	Инициатор	
	Гидроперекись изопропилбензола	Перекись метилэтилкетона
Смола НП-1	100	100
Инициатор	3-4	1
Ускоритель-нафтенат кобальта (10%-й раствор в стироле)	8	5

Полиэфиракрилаты – получают совместной конденсацией ненасыщенных двухосновных кислот с гликолями, глицерином или пентаэритритом в присутствии одноосновной ненасыщенной кислоты. В промышленности чаще всего применяют смолы марок ТГМ-3 и МГФ-9.

Полиэфиракрилат марки ТГМ-3 получают конденсацией триэтиленгликоля и метакриловой кислоты. Изготавливается в виде 96%-ного раствора в бензоле плотностью 1060-1120 кг/м³. МГФ-9 получают конденсацией метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталевого ангидрида



в кислой среде с последующей нейтрализацией продукта.

Инициализаторами отверждения этих смол являются перекиси в сочетании с ускорителями-нафтенатом кобальта и марганца, третичными аминами, меркаптанами. Недостатком полиэфиракрилатов является их медленное твердение.

Однако Шемердяк Б.М. разработал способ отверждения полиэфиракрилатов в течение 2-3 часов при комнатной температуре. Оптимальный состав (% по массе):

ТГМ-3 или МГФ-9 – 83;

Гидроперекись изопропилбензола (гипериз) – 2;

Нафтенат кобальта – 4;

Соускоритель (метилвинилаэросил) – 1;

Модификатор (тиоколовый герметик У-30м) – 10.

7.30.1. Наполнители для полиэфирных смол

В высоконаполненных композитах доля наполнителей и заполнителей составляет около 90% всего объема. Наполнители и заполнители играют важную роль в процессах структурообразования композиций. Максимальное наполнение придает композитам требуемую прочность, деформативность, повышают химическую стойкость, снижает расход связующего и стоимость композитов.

Ненасыщенные полиэфирные смолы хорошо смешиваются с наполнителями любой природы – кварцевыми песками, песчаником, диабазом, диоритом, известняком, доломитом, углем, сажей и порошками термопластов. Вид наполнителя оказывает значительное влияние на прочность полиэфирных композитов. Лучшим наполнителем является стекловолокно. Полиэфирные стеклопластики прочны, химически стойки, атмосферостойки, пропускают свет видимой части спектра.

Наполнители графит и кокс способствуют повышению электро- и теплопроводности, водо- и химической стойкости композитов. Тиксотропными добавками для полиэфирных смол являются: аэросил, сажа, каолинит, бентонит, трепел, полихлорвиниловый порошок. Сажа является также эффективным антистарителем, а аэросил, модифицированный феноламинометилдиэтоксисиланом, вместе с гиперизом, без нафтената кобальта, упрочняет полиэфирные композиции, повышает их теплостойкость, устраняет опасность взрыва.

По отношению к определенному связующему наполнители делятся на активные и пассивные. Активными являются те наполнители, которые повышают то или иной показатель качества. Для полиэфирных композитов активными наполнителями являются: кварцевый песок SiO_2 , песчаник, аэросил, известняк, мел, магнезит. Пассивными наполнителями являются: CaF_2 , MgO , сажа и др. При определенной дисперсности активные наполнители образуют с ненасыщенными полиэфирами ковалентные и водородные связи. Полиэфирные смолы чувствительны к влажности наполнителей: допустимая влажность 1%, а песков – 0,5%. В полиэфирных композитах хорошие результаты дают бинарные наполнители. Наиболее оптимальны следующие комбинации: флюорито-кварцевые, пирито-кварцевые, графито-кварцевые. Дисперсные наполнители – каолин, мел, аэросил – ускоряют процесс отверждения полиэфирных смол. Активные центры наполнителей являются центрами структурообразования. Волокнистые наполнители оказывают упрочняющее действие на полиэфирные композиты.

7.30.2. Модифицирующие добавки

а) Добавки, улучшающие химическую стойкость полиэфирных композитов. К ним относятся: нитрат висмута, активированный уголь, цеолит магния или кальция, ацетат и хлорид кобальта; они повышают щелоче-

стойкость композитов. Добавки цемента, известняка, аэросила, стирола и полистирола также улучшают стойкость композитов в щелочах. Дисперсный мусковит и фосфат циркония улучшают стойкость полиэфирных композитов к воздействию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH .

Кислотостойкость полиэфирных композитов повышает введение оксидов и гидроксидов щелочноземельных металлов.

б) Добавки, ускоряющие процессы структурообразования. В качестве таковых применяют производные фурана, лофина, пиперидина, водно-спиртового раствора этилсиликоната натрия, триарилимидазолы и их димеры, комплексные соединения бензола и пиридина с $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

в) Добавки противоусадочные. В качестве таковых используют: полиакриловую смолу, аэросил, модифицированный фениламинометилдиэктоксиланом, перекись титана, полистирол, полиакриламид, совместная добавка фенол-формальдегидной смолы и алюминиевой пудры, тиоколовый герметик У-30м, каучук СКАЭ-10ж, свинцово-марганцевый сиккатив, сера, мономеры, содержащие оксигруппы и простые эфирные связи и порошкообразный полиэтилен в сочетании с полиорганосилоксаном.

г) Добавки, повышающие водостойкость. К ним относятся: битум, этил-силикат, диметилвинилэтилкарбинол, магнезит, изоцианаты; гидрофобные остатки изофталевой, эндометилентетрагидрофталевой и др. кислот; продукты на основе канифоли и антрацита, гликоли разветвленного строения.

д) Добавки, улучшающие физико-механические свойства. Это такие вещества, как: аддукт акролеина с ацетоном и олиготетраметиленгликольдиизоцианат, олигоанилизоцианат, органические карбоновые кислоты или их эфирыобразующие производные с большой долей углеводородного радикала.

е) Добавки, повышающие теплостойкость: кобальтовая соль моноалкилфталата, органические карбоновые кислоты или их эфирыобразующие производные с большой долей углеводородного радикала.

ж) Добавки, снижающие горючесть: тетрахлорфталевоый и хлорэндиковый ангидриды; трехокись сурьмы в сочетании с другими антипиренами, содержащими атомы галогенов; хлор- и фосфатосодержащие низкомолекулярные соединения- хлорпарафины, трибутил-, трифенил-, трикрезилфосфаты; полимеры: поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, перхлорвиниловая смола, фторосодержащие полимеры.

з) Добавки, повышающие эластичность: на стадии получения полиэфирных смол применяют адипиновую и себациновую кислоты; димеризованные жирные кислоты и гликоли с длинной цепью.

Прошин А.П. с сотрудниками (ПГУАС) исследовали влияние на структуру и свойства полиэфирных смол добавок ПАВ (анионоактивных, катионоактивных и неионогенных).

7.31. Композиционный материал на основе фурановых олигомеров

Фурановые олигомеры получили свое название из-за наличия в звеньях макромолекул гетероциклического фуранового кольца. Исходным сырьем для синтеза фурановых олигомеров являются производные ряда фурана-фурфурол, фурфуриловый спирт и фурфурилиденацетон. Фурфурол получают гидролизом при температуре 150-180°C природного пентозасодержащего сырья в виде отходов древесины и отходов сельского хозяйства разбавленными минеральными кислотами с последующей дегидратацией:



Процесс производства мономера ФА из фурфуурола и ацетона в щелочной среде состоит из следующих стадий: нагревание исходных компонентов, отделение воды и сушка фурфулиденацетона. В реактор загружают свежеперегнанный фурфурол и ацетон, взятые в эквимольном соотношении. Смесь перемешивают и при включенном обратном холодильнике вводят 20%-й раствор NaOH. Реакция протекает с выделением теплоты, поэтому теплоту реакции отводят через рубашку реактора, поддерживая температуру смеси 47-55°C. После окончания основной стадии реакции смесь нагревают до температуры 86-95°C и выдерживают при этой температуре 6 часов. Затем продукт реакции охлаждают до температуры 20-25°C и нейтрализуют 30%-м раствором серной кислоты. После этого реакцию смесь отстаивают в течение 1-3 часов, отделяют воду, мономер ФА высушивают путем отгонки остатка воды, охлаждают и сливают в тару.

В производстве строительных материалов и изделий используются в качестве связующих феноло-формальдегидные и карбамидо-формальдегидные смолы. Установлено, что эти связующие обладают канцерогенным и мутагенным действиями, являются сильными аллергенами. Использование мономера ФА в качестве связующего является решением экологической проблемы, возникшей в связи с использованием феноло-формальдегидных и карбамидо-формальдегидных смол. В зависимости от соотношения фурфуурола (Ф) и ацетона (А) получают фурановые смолы разных марок: при соотношении Ф к А 1:1 получается смола ФА; при соотношении Ф:А=1,5:1 – смола ФАМ; при соотношении Ф:А=2:1 – смола марки 2ФА; при соотношении Ф:А=4:1 – смола марки 4ФА. В марках смол наблюдается различное соотношение монофурфулиденацетона и дифурфулиденацетона, что сказывается на механизме полимеризации. Поэтому разные марки фурановых смол отличаются по свойствам. Смолы марок ФА и ФАМ – однородные темнокоричневые жидкости с вязкостью по вискозиметру ВЗ-4-25-40с. Смола марки ФА содержит 50% монофурфули-

денацетона, поэтому при затвердении преобладает реакция поликонденсации.

В процессе реакции выделяется некоторое количество воды, что приводит к ослаблению связей полимера с наполнителем и снижает физико-механические свойства КМ на основе фурановой смолы.

При поликонденсации смолы ФАМ образуется продукт, содержащий меньшее количество воды, что благоприятно сказывается на адгезии смолы к наполнителю и прочностных характеристиках КМ. Реакционная особенность смолы 4ФА больше, чем у смол ФА и ФАМ; после введения отвердителя реакция протекает в течение 10-15 минут. Это объясняется меньшим содержанием воды. КМ на таких смолах обладают более высокой химической и термической стойкостью. Существенным недостатком смолы 4ФА является содержание в ней до 35% фурфурола, влияние которого на физико-механические свойства КМ мало изучено. Недостатком всех фурановых смол являются малая жизнеспособность и высокая температура разогрева смесей в процессе реакции поликонденсации.

В качестве отвердителей применяют безводные ароматические кислоты или сульфохлориды, такие как толуолсульфокислота, *p*-толуолсульфохлорид, бензосульфокислота и др., а также минеральные кислоты-фосфорная, серная, соляная и хлориды металлов FeCl₃, AlCl₃. Сульфокислоты не взаимодействуют со смолой и хорошо растворяются в воде. Это приводит к их экстрагированию, что увеличивает пористость и ухудшает физико-механические свойства КМ на основе фурановых смол. Тем не менее для отверждения фурановых смол используют именно сульфокислоты, так как они дешевле, не дефицитны и обладают большей реакционной способностью, чем например сульфохлориды.

Концентрированные кислоты являются сверхактивными отвердителями, поэтому вызывают в процессе отверждения большое выделение тепла, вызывающее высокие внутренние напряжения. Чаще всего в качестве отвердителя фурановых смол используется бензосульфокислота C₆H₅SO₃H. Это кристаллическое вещество темно-серого цвета, растворимое в воде, ацетоне, фурфуроле и этаноле. Сильно адсорбирует влагу из воздуха. Были разработаны и другие отвердители. НИИЖБ в качестве отвердителя предложил серную кислоту, разбавленную контактом Петрова в соотношении от 1:1 до 1:2. Оптимальное количество отвердителя 10-15% от массы смолы.

В качестве модификаторов смол используют различные ПАВ. Однако преимущество показало катионоактивное ПАВ-катанин в количестве 0,5...1,0% от массы смолы. Хорошим модификатором фурановых смол является эпоксидная смола, добавляемая в количестве 20-30% от массы фурановой смолы. КМ на основе фурановых смол с эпоксидным модификатором имеют прочность при сжатии свыше 100Мпа, отличаются высокой

плотностью и диэлектрическими свойствами. Для комплексного связующего, состоящего из фурановой и эпоксидной смол, в качестве отвердителя рекомендуется полиэтилен – полиамин (ПЭПА). Такое комплексное связующее называется ФАЭД; имеет пониженную кислотостойкость.

Фурфурол – ацетоновый олигомер ФА широко используется в производстве строительных материалов и изделий. Введение в ФА минеральных наполнителей приводит к получению материалов, обладающих монолатностью, высокой химической и механической прочностью. На основе ФА и мелкодисперсного наполнителя готовят замазки: с наполнителем песком – фанзол; с андезитовой мукой и с добавкой 3-10% углеграфитового порошка – ферганит. Олигомеры фуранового ряда применяются для изготовления клеев, лаков, пропиточных растворов, формовочных и прессовочных материалов, пенопластов.

На основе фурановых олигомеров получают древесные плиты. В Белорусском технологическом институте имени С.М.Кирова были проведены работы по изучению свойств древесины, модифицированной фурановыми полимерами. Исследования показали, что при применении олигомера ФА можно получить древесину с высокой влаго- и водостойкостью. Пропитка 50%-м раствором мономера ФА в фурфуроле с последующим отверждением кислым катализатором делает древесину трудносгораемой, устойчивой к грибкам и гниению. В фурановых олигомерах отсутствуют легколетучие токсичные компоненты. Вследствие низкой летучести, отравление ими маловероятно.

Были изготовлены образцы плит с различным содержанием фуранового олигомера. В качестве наполнителя использовались стружки хвойных и лиственных пород. Стружка просеивалась через сита с отбором фракции 10/2 и подсушивалась до влажности 4-6%. Затем порция стружки смешивалась с фурановой смолой и полученная стружечно-клеевая масса укладывалась в пресс-форму, подпрессовывалась в холодном прессе при удельном давлении 1МПа. Получался брикет, который помещался в горячий пресс марки ПР 100-400 и подвергался пьезотермообработке при следующих факторах:

Толщина плит 10 мм;

Давление прессования 2 МПа;

Продолжительность выдержки под давлением 10 минут;

Фракционный размер частиц наполнителя – 10/2.

В табл. 7.31.1 представлены физико-механические характеристики плит на основе фурфуролацетонового олигомера ФА.

Полученные данные показали, что плиты на основе фурфуролацетонового олигомера ФА обладают высокими огнезащитными свойствами. Существенное влияние на свойства плит оказывают следующие факторы: плотность плиты, расход связующего, температура прессования.

Стружку толщиной 0,2-0,3 мм для наружных слоев изготавливают на стружечных станках с ножевым валом, которые обеспечивают получение плоской резаной стружки высокого качества. Стружку для внутреннего слоя изготавливают путем измельчения кругломерного сырья и кусковых отходов в щепу, которую затем перерабатывают в игольчатую стружку толщиной 0,5-0,6 мм на центробежных стружечных станках. При изготовлении стружки на стружечных станках образуется смесь с разными размерами. В смеси наравне с кондиционной стружкой содержатся мельчайшие частицы в виде пыли и толстые грубые древесные частицы. Для получения плит заданных свойств и излишнюю пыль и грубые древесные частицы выделяют, для чего используются механические качающиеся сортировки и пневматические сепараторы. Первые сортируют стружку по длине и ширине, вторые – по толщине. Высококачественная классификация стружки по фракциям может быть достигнуто при двухступенчатой сортировке: сначала механической, затем пневматической. Связующее и стружку необходимо точно дозировать перед подачей в смеситель. Связующее дозируют по объему (л/мин) с помощью насосов, которые обеспечивают высокую точность. Стружку дозируют по массе с помощью весов периодического и непрерывного действия. Формирование стружечного ковра или пакета за счет дозирования и равномерного распределения осмоленных древесных частиц для обеспечения одинаковой толщины, плотности и прочности по площади древесностружечных плит. Для производства водостойких древесностружечных плит на олигомера ФА в качестве связующего рекомендуется следующий рациональный технологический режим:

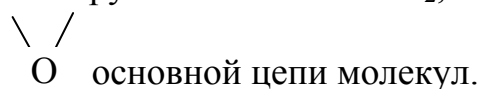
- плотность плиты – 850 кг/м³;
- расход связующего – 15–20% относительно массы наполнителя;
- температура плит пресса – 170...180°С;
- время прессования – 10 мин;
- удельное давление прессования – 2 МПа.

Т а б л и ц а 7.31.1

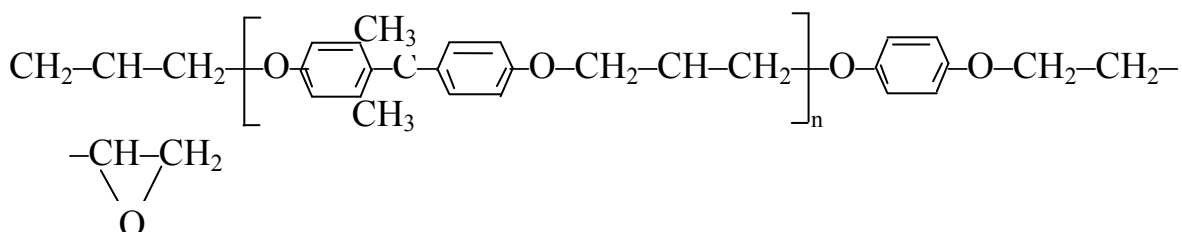
Расход связующего, %	Плотность плиты, кг/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Водопоглощение, %	Потеря массы при горении, %
Плиты на основе хвойной стружки					
10	750	7	18,2	37,6	13,6
20	750	9	5,7	19,7	8,6
10	850	12	4,3	16,8	9,3
20	850	17	1,8	7,5	6,8
Плиты на основе лиственной стружки					
10	750	9	21,9	45,9	12,1
20	750	13	13,8	26,9	8,2
10	850	15	12,1	23,8	7,8
20	850	23	5,1	11,5	5,7

7.32. Композиционные материалы на основе эпоксидных смол

Эпоксидные смолы – это соединения, содержащие реакционно-способные группы типа $-\text{CH}-\text{CH}_2$, которые расположены на концах или вдоль



Эпоксидные смолы получают конденсацией 2,2-ди (n-оксифенил) - пропана (диана, бисфенола А) с эпихлоргидрином:



Характерной особенностью этих смол является то, что на технологические свойства композиций, структуру сетчатого полимера в значительной степени оказывают влияние химическая природа и строение отвердителей.

Для отверждения смол применяют соединения, вступающие во взаимодействие с эпоксидными группами.

Традиционными методами получения пространственно-сшитых полимеров является поликонденсация и ионная полимеризация, а также сочетание.

Отвердителями являются соединения и смеси щелочного (амины, амиды, основания Льюиса) и кислотного (ангидриды кислот, фенолы, кислоты Льюиса) характера.

По характеру воздействия на смолу отвердители разделяются на два типа: «сшивающие» линейные полимерные цепи эпоксиолигомеров и вызывающие «сшивание» молекул за счет полимеризации смол.

Аминные отвердители ступенчато присоединяются к смоле в количестве, приблизительно эквивалентном содержанию эпокси групп. К таким веществам относятся: полиамины, полиамиды, аминокаддукты, полисульфиты, жирные кислоты, фенольные и карбамидные смолы. При взаимодействии аминных отвердителей со смолой происходит разрыв эпоксидного кольца и присоединение амина, не сопровождающееся выделением каких-либо веществ. Это объясняет незначительную усадку эпоксидных смол при твердении. Повышение температуры от $+50^\circ\text{C}$ до $+100^\circ\text{C}$ способствует резкому снижению количества не вступивших во взаимодействие эпокси групп и аминов. Реакция протекает с выделением большого количества тепла. Присоединение ди- и полиаминов обеспечивает образование более плотной сетчатой структуры полимера по сравнению с первичными аминами. За рубежом в качестве аминных

отвердителей в основном применяют диэтилентриамин и триэтилен-тетрамин. Техническая смесь таких соединений с включением некоторых высших аминов в России выпускается под названием полиэтилен-полиамин (ПЭПА). Это маслянистая жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета с запахом аммиака и плотностью 1000 кг/м³. ПЭПА обладает некоторой нестабильностью и на процесс отверждения смол влияние оказывает влага.

Вместо ПЭПА можно применять оксиэтилированный диэтилентриамин марки УП-0619 (ТУ 15П-736-71).

Аминным отвердителям присущ целый ряд недостатков: высокая летучесть аминных паров и их токсичность, приводящая к непостоянству составов; большая экзотермия, приводящая к высоким температурным деформациям и напряжениям; необходимость точной дозировки; малая жизнеспособность эпоксидных композиций после введения отвердителей.

Аминные отвердители – это низкомолекулярные полиамиды- продукты поликонденсации димеризованных кислот растительных масел, высших акрилатов и монокарбоновых кислот с полиэтиленполиаминами следующих марок: Я 18-21; С 18-20; Т 18-20; ПО-16; ПО-17а; ПО-90; ПО-200-202; И-5; И-5Т; И-5М; И-6М и др.

Сущность отверждения полиамидами: происходит взаимодействие аминогрупп полиаминов с эпоксигруппами смолы. Наряду с этой реакцией протекает реакция полимеризации смолы. Амидные отвердители не только отверждают, но и пластифицируют эпоксидные смолы. Эпоксидно-полиамидные композиты обладают меньшей водопроницаемостью, большей атмосферной стойкостью. Для повышения химической стойкости применяют ароматические аминные отвердители марки ЭС-К2, для горячего отверждения смол – марки АМ-4, с целью снижения токсичности- марки А-40. Перечисленные отвердители имеют постоянный состав с гарантированным аминным числом, что обеспечивает полноту отверждения смол также при модификации эпоксидов фурановыми и полиэфирными смолами. Для быстрого отверждения эпоксидных композиций применяют отвердитель марки УП-0617, представляющий собой раствор аминно-продукта смолы ЭД-22 в избытке диэтилентриамин.

Аминофенольные отвердители дают возможность проводить отверждение при пониженных температурах, в условиях повышенной влажности, при более быстром наборе прочности композитов. В качестве таких отвердителей применяют отвердители марок АФ-2; агидол АФ-2; агидол 2Ф-2М.

Агидол АФ-2 можно применять при работе во влажных условиях и температурах до 10-15°С. Оптимальная концентрация этого отвердителя составляет 35-40 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы марки ЭД-20. Агидол АФ-

2М обеспечивает большую скорость набора прочности при более высоких деформационно-прочностных показателях.

Все аминифенольные отвердители позволяют использовать эпоксидные композиции для склеивания свежееуложенного бетона со старым.

Количество отвердителя, необходимое для отверждения смолы, определяется расчетным путем в зависимости от содержания эпоксигрупп (эпоксидное число), а затем проверяется и уточняется опытным путем. Количество отвердителя, определенное опытным путем, несколько ниже расчетного вследствие каталитического действия третичных аминов. Расчет кислотного отвердителя производится по следующей формуле

$$m = \frac{M_0}{M_3} \cdot K, \quad (169)$$

где m – количество отвердителя на 100г смолы, г; M_0 – молекулярная масса отвердителя; M_3 – молекулярная масса эпоксидной смолы; K – эпоксидное число смолы.

Количество щелочного отвердителя определяется также в зависимости от эпоксидного числа. Однако оно не находится в эквимолярном соотношении вследствие наличия в составе щелочных отвердителей активных атомов водорода, вступающих в реакцию с эпоксидной смолой. В связи с

этим вводится поправочный коэффициент $\frac{1}{n}$:

$$m = \frac{M_0}{M_3} \cdot K \cdot \frac{1}{n}. \quad (170)$$

Например:

а) для гексаметилендиамина $\frac{1}{n} = \frac{1}{4}$;

б) для дициандиамина $\frac{1}{n} = \frac{1}{12}$.

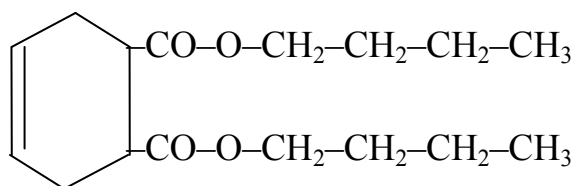
Для модификации эпоксидных смол используются пластификаторы, растворители, мономерные и олигомерные продукты, поверхностно-активные вещества.

По характеру воздействия на процессы структурообразования эпоксидных композитов модифицирующие вещества делятся на следующие группы:

- 1) пластифицирующие;
- 2) разбавители;
- 3) улучшающие физико-механические характеристики;
- 4) повышающие водо- и химическую стойкость;
- 5) регулирующие процессы структурообразования.

В качестве пластификаторов широко применяют:

Дибутилфталат (ДБФ), имеющий формулу $C_{16}H_{22}O_4$ и структурную формулу



ДБФ – сложный эфир бутилового спирта и фторфталевой кислоты; бесцветная или слегка желтоватая маслянистая жидкость, растворимая в спирте и эфире.

Трикрезолфосфат (ТКФ) – сложный эфир фторфосфорной кислоты и крезолов; выпускается двух сортов, отличающихся кислотностью, содержанием летучих веществ, температурой вспышки и зольностью.

Полиэфир марки ТГМ-3 – продукт конденсации метакриловой кислоты и триэтиленгликоля в присутствии серной кислоты; жидкость желто-коричневого цвета, растворимая в ароматических углеводородах. В качестве пластификаторов эпоксидных смол используются также полиамиды, полиэфиракрилаты, поверхностно-активные вещества- алкамон ДС, катапин, ОП-4, ОП-7, высшие жирные кислоты- олеиновая, пальмитиновая, виниловые эфиры нафтеновых кислот, нефть, битумы, каменноугольные смолы и пески, сланцевые смолы, древесный деготь, антраценовое масло, скипидар и др.

В качестве разбавителей используют ацетон, толуол, скипидар, дихлорэтан. Эти вещества повышают жизнеспособность смесей на основе эпоксидной смолы в 2-4 раза. В качестве добавок, улучшающих физико-механические свойства эпоксидных смесей, используют низкомолекулярные каучуки: полисилоксановые, карбоксилсодержащие, уретановые, полисульфидные. Они повышают ударную вязкость, теплостойкость и адгезионную прочность. Такое же действие оказывают добавки олигомеров на основе полиэтиленгликольадипината дигизоцианата ОУ-1, гексаметилендиизоцианат ОУ-П и др.

Для повышения водо- и химической стойкости используются поверхностно-активные вещества, такие как алкамон ДС, катапин, ОП-4, диспергатор НФ и др. Химическая стойкость эпоксидных смол повышается при добавлении к ним кубовых остатков ректификации сырого бензола.

Силоксановые олигомеры и гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости во много раз снижают водопоглощение.

Добавки окиси алкилдиметиламина, вторичных алкилсульфатов и алкилбензолсульфоната натрия ускоряют процессы отверждения эпоксидных композитов. Такие поверхностно-активные вещества, как алкамон ДС, катапин, ОП-4, ОП-7, наоборот, замедляют отверждение эпоксидных композитов.

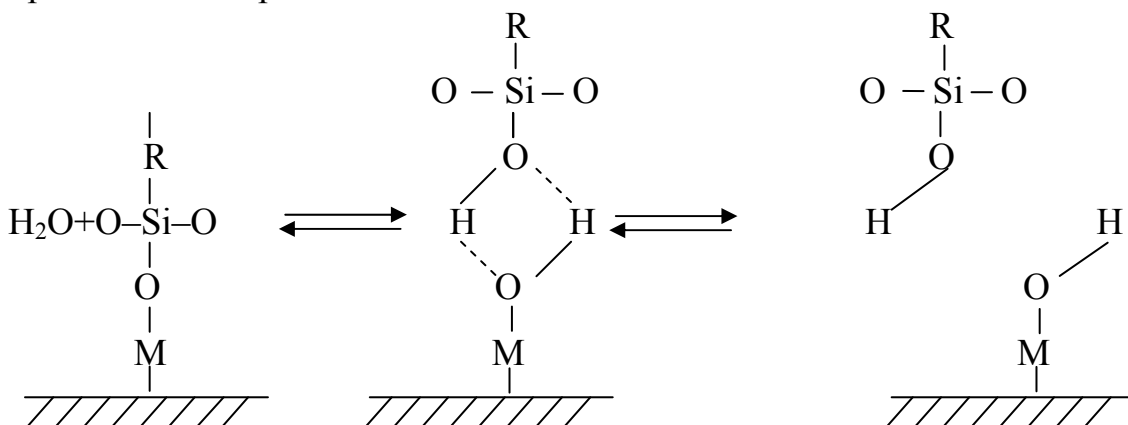
Для армирования эпоксидных смол используется стеклянное волокно, хотя чаще используются арамидные и углеродные волокна. Стеклопластики на основе эпоксидной матрицы обладают высокими механическими характеристиками, что обусловлено сильной адгезией стекловолокон к эпоксидной смоле и ее низкой пористостью, поскольку при отверждении смолы летучие вещества не выделяются. Кроме того, эпоксидные матрицы отличаются прочностью и жесткостью. Для повышения адгезии и улучшения смачиваемости стекловолокон используются аппреты, среди которых наиболее эффективными являются силаны. Низкая пористость стеклопластика обеспечивает высокую сдвиговую прочность композита. Для армирования используются как E-, так и S-волокна. Высокопрочное S-стекло обеспечивает более высокие механические свойства. В табл. 7.32.1 представлены механические свойства композитов на основе эпоксидной смолы.

Таблица 7.32.1

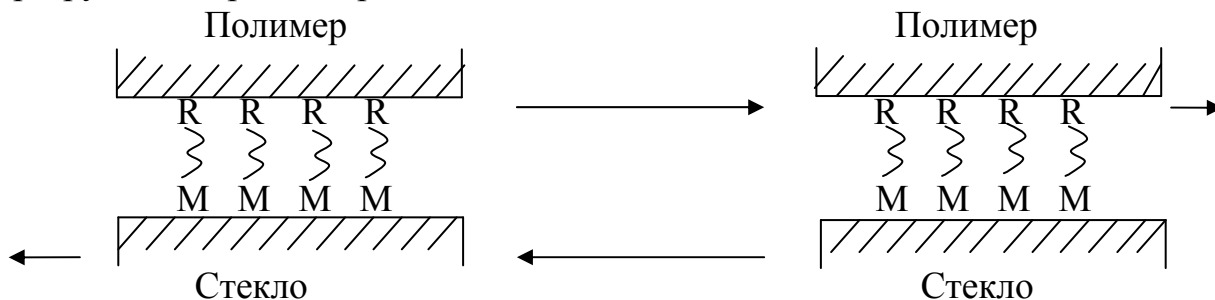
Наименование стекол	Прочность, МПа		Модуль Юнга, ГПа	Плотность, т/м ³
	на растяжение	на сжатие		
E-стекло	1165	490	50	1,99
S-стекло	1750	495	60	1,99
Углеродные (высокопрочные AS4)	1480	1225	145	1,55
Углеродные (высокомодульные HMS)	1275	1020	205	1,63
Арамидные	1310	290	85	1,38

Прочность стеклопластика снижается под действием воды. Вода достигает поверхности волокон через дефекты в матрице, по границе раздела матрицы и волокна, а также диффузией через матрицу. Аппреты могут не только изменять прочность сухого стеклопластика, но и уменьшать потерю прочности под действием влаги.

В зависимости от вида используемого аппрета, прочность при изгибе сухого стеклоэпоксида может изменяться от 540 до 705 МПа. После кипячения в воде в течение 72 часов она падает до 225-470 МПа. Силан реагирует с эпоксидной смолой посредством R-группы, а со стеклом – через M-группы, где M – это атомы Si, Fe или Al. В присутствии воды происходит гидролиз ковалентной связи M–O:



Под действием сдвигового напряжения волокно может скользить относительно матрицы без нарушения связей и, следовательно, без разрушения границы раздела:



Изменения в матрице и на границе раздела «матрица-волокно» под действием влаги ведут к изменению механических свойств композита. В поперечношпигной эпоксидной смоле существует множество участков, где к ней с помощью водородной связи может присоединиться молекула воды. Вода действует как пластификатор и на несколько десятков градусов снижает температуру стеклования T_c эпоксидной смолы.

Снижение температуры стеклования может улучшать свойства композита при комнатной температуре, но при высокой температуре характеристики композита снижаются. Эпоксидные смолы имеют широкий спектр составов и, как следствие, различные температуры стеклования и различное поведение под действием воды.

Отвердитель эпоксидной смолы определяет скорость, с которой вода диффундирует в смолу и от него зависит скорость потери механических свойств композита.

Кроме стекловолокон для армирования эпоксидных смол используют углеродные и арамидные волокна.

Жесткость и прочность при растяжении/сжатии углепластиков на основе эпоксидных матриц выше, чем у стеклопластиков, но сдвиговые свойства этих материалов близки. У углепластиков меньший удельный вес, поэтому их удельные свойства гораздо выше соответствующих характеристик стеклопластиков. Недостаток углепластиков - высокая цена. Плотность легких арамидных волокон еще меньше, и благодаря ей у органических полимеров более высокие удельные характеристики по сравнению с углеродными. Прочность при сжатии у органических полимеров низка.

Большим достоинством органических полимеров на основе эпоксидных смол являются очень высокие ударные свойства. Благодаря чрезвычайно высоким удельным свойствам эпоксидорганические и эпоксидуглепластики широко используются в аэрокосмической промышленности.

В строительной технологии в качестве наполнителей для эпоксидных композитов используются:

- а) кремнеземистые материалы – кварцевый песок, аэросил;

- б) карбонатные породы – доломит, диабаз;
- в) углеродные материалы – графит, кокс, сажа;
- г) водные силикаты алюминия и магния – каолин, тальк.

Кроме перечисленных наполнителей применяют асбест, цемент, керамзит, тальк, барит, маршалит, стальной порошок, отходы стекольного производства и др.

Для получения эпоксидных композитов применяют и бинарные наполнители, такие как: микроклин – магнезит; роговая обманка – магнезит; роговая обманка – корунд; кварц – фториды; кварц – флюорит; кварц – корунд; кварц – пирит; кварц – доломит. При этом должно быть произведено тщательное дозирование, фракционирование и компоновка наполнителей.

7.33. Композиционный материал на основе битумного связующего (асфальтобетон)

Асфальтобетон – искусственный строительный материал, образующийся в результате уплотнения и затвердевания рационально подобранной и хорошо перемешанной асфальтобетонной смеси, состоящей из минеральных природных материалов различной крупности (щебня, песка, минерального порошка) с битумом. Асфальтобетон является строительным материалом, обладающим конгломератным типом структуры. Структура асфальтобетона характеризуется наличием грубозернистой смеси, сцементированной в искусственный конгломерат битумом. Асфальтовый бетон можно разделить на его составные части: щебень, песок, минеральный порошок и битум. Разделение производят специальными методами, основанными на растворении и экстрагировании битума. После разделения просушенные от растворителя компоненты смеси могут вновь перемешиваться до образования однородной массы, а полученная асфальтобетонная масса может уплотняться до стадии монолитного конгломерата. Это доказывает, что компоненты битума и частицы минерального заполнителя и наполнителя взаимодействуют в основном на поверхности раздела. Как только нарушается контакт битумного связующего с поверхностью минерального материала, так перестает существовать асфальтобетон. Системы, компоненты которых взаимодействуют между собой на межфазных границах раздела, являются гетерогенными. В асфальтобетоне, как гетерогенной системе, фазами являются сложный по химическому составу и структуре гидрофильный минеральный заполнитель и наполнитель и сложный по химическому составу, многокомпонентный гидрофобный органического происхождения жидкий битум.

В асфальтовом бетоне частицы крупного заполнителя и мелкого наполнителя составляют дисперсную фазу. Жидкий битум, в котором равномерно распределены эти частицы, является непрерывной дисперсион-

ной средой. Поскольку размеры частиц дисперсной фазы составляют от >100 мкм до нескольких миллиметров, то асфальтобетон является грубодисперсной системой. Асфальтобетон состоит из нескольких двухфазных дисперсных систем: класса Т+Т, к которому относятся сплошные куски пород и зерен песка, класса Ж+Т, к которому относится битум, классов Т+Г и Ж+Г, воздух в среде твердых и жидких компонентов асфальтобетона.

Таким образом, асфальтобетон – это грубодисперсная гетерогенная, обладающая структурой искусственного конгломерата, система, в которой минеральный остов сцементирован органическим асфальтовым вяжущим веществом.

Каждый компонент в асфальтобетоне выполняет свою определенную роль. Крупный заполнитель – щебень – смесь обломков горных пород поликристаллического строения. В асфальтобетоне играет роль высокопрочного структурообразующего компонента, заполняющего наибольший объем затвердевшего асфальтобетона. Роль щебня возрастает по мере увеличения содержания его в объеме, повышения плотности зернового состава и энергетического потенциала. Количество щебня в объеме обуславливает структуру асфальтобетона. Плотность зернового состава обуславливается фракционным составом щебня и поддается регулированию.

Химическая и физическая активность, а значит, энергетический потенциал щебня, являются функцией удельной поверхности, характера горной породы, степени загрязненности или «свежести» щебня.

Другой компонент дисперсной фазы асфальтобетонной смеси – песок как природный, так и полученный дроблением, имеет размеры зерен в пределах от 0,05 или 0,10 мм до 3 или 5 мм. Роль песка в асфальтобетоне сходна с ролью щебня. Песок заполняет основной объем пор в щебёночном каркасе. Если щебень в асфальтобетоне отсутствует, то весь объем асфальтобетона будет заполнен песком. Крупные фракции песка играют роль каркаса. Песок в асфальтобетонной смеси повышает подвижность и удобоукладываемость массы, так как он способствует переводу трения скольжения в трение качения. При уплотнении асфальтобетонной массы катками, а также при эксплуатации, песок способствует лучшему распределению механических усилий, воспринимаемых асфальтовым бетоном. Контакт в основном имеет точечный характер, но если песок полизернистый, а содержание фракции средней крупности меньше, то суммарное количество точечных контактов увеличивается. Увеличение удельной поверхности песка способствует возрастанию поверхности контактирования. Если песок кварцевый, то он имеет плохое сцепление с битумом. Пески из маршалита и дробленых кислых пород без активирования нельзя применять с высокой удельной поверхностью. Известняковые и ракушечниковые пески способствуют повышению механических свойств асфальтобетона. Пески, содер-

жащие глинистые вещества, обладают повышенной гидрофильностью, что отражается на гидрофобных свойствах асфальтового бетона.

Минеральные порошки играют роль адсорбента с высокоразвитой и энергетически активной поверхностью. Высокодисперсные частицы порошка выступают в роли не только активных адсорбентов, но и структурных центров. Удельная поверхность минеральных порошков составляет от 250 до 450 м²/кг.

Адсорбция молекул, атомов или ионов происходит тем интенсивнее, чем более развита и менее загрязнена посторонними примесями поверхность частиц порошка. Свежеизготовленные порошки обладают большей адсорбционной способностью, чем хранившиеся на складе. Адсорбционную способность минеральных порошков можно регулировать дисперсностью. Как адсорбенты минеральные порошки делятся на основные или положительно заряженные и кислые – отрицательно заряженные. По энергетической способности порошки делятся на следующие группы: а) порошки с высоким положительным потенциалом и большим количеством адсорбционных центров в виде катионов Ca²⁺, Mg²⁺ на поверхности частиц кальцита, доломита, известняка; б) порошки с высоким потенциалом отрицательного знака и большим количеством адсорбционных центров на атомах кислорода на поверхности частиц кварца, каолинита, гранита, кремня, вулканического туфа; в) порошки с пониженным потенциалом отрицательного знака в связи с присутствующими на поверхности частиц полевыми шпатами, мусковитом, роговой обманкой, авгитом, диабазом, габбро, асбестом компенсирующих катионов с разным положительным зарядом: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и др.; г) порошки с нейтральной поверхностью частиц – тальк и графит.

Разделение минеральных порошков производят с помощью красящих веществ. Кислые красящие вещества хорошо адсорбируются на поверхности частиц основных минеральных порошков. Катионовые красящие вещества хорошо адсорбируются на поверхности частиц кислых адсорбентов, таких как кремний, каолин и другие природные силикаты. Минеральные порошки в асфальтобетоне выполняют функцию не только адсорбционной подкладки. Они увеличивают поверхность контактирования между зернами, повышают теплостойкость битума и асфальтобетона, уменьшают тепловое расширение связующего компонента – битума, уменьшают скольжение при торможении транспорта, увеличивают связующие и механические свойства битума, увеличивают плотность минеральной смеси и асфальтобетона. Эти специфические свойства минеральные порошки проявляют при взаимодействии с битумом в процессе перемешивания асфальтобетонной смеси. Битум выполняет функцию связующего. Имеет сложный химический состав. Содержание основных элементов в битумах колеблется в следующих пределах: углерода С – 70...87%;

водорода Н – 8...15%; серы S – 0,5...9,0%; кислорода О – 0,2...12,0%; азота – 0...2%. Эти элементы находятся в битуме в виде высокомолекулярных углеводородов и их производных с серой, кислородом и азотом. Это углеводороды метанового, нафтенового и ароматического рядов, находящиеся в жидком или вязкотвердом состоянии.

7.33.1. Формирование и строение пленок битума на поверхности частиц минерального наполнителя

При соприкосновении битумного связующего с частицами минерального материала в первую очередь происходит адсорбция содержащихся в битуме поверхностно-активных веществ (ПАВ). На основании правила уравнивания полярностей можно заранее сказать, что ПАВ должны адсорбироваться на поверхности раздела твердое тело – жидкость тем больше, чем больше между ними разность полярностей, чем больше будет оказываемое обеими фазами ориентирующее влияние на адсорбируемые молекулы. На величину адсорбции оказывает большое влияние компонентный состав битума. В соответствии с правилом Траубе-Дюкло, согласно которому адсорбция молекул органических веществ из раствора тем больше, чем больше размер молекул растворенного вещества, а размер частиц асфальтобетонов больше, поэтому адсорбция асфальтенов значительно больше, чем адсорбция других компонентов битума. Интенсивность адсорбции битума на поверхности минеральных наполнителей, наполнителей и песка зависит от структуры, химического и минералогического состава последних, а также от температуры и кинетики взаимодействия. Наибольшей адсорбционной активностью обладают минеральные материалы из основных горных пород, содержащих карбонаты кальция и магния и оксиды железа. Адсорбция битумов на поверхности минералов кислых пород, содержащих кремнезем, происходит в меньшей степени. Структура минерального материала представляет собой атомную кристаллическую решетку, в которой каждый атом связан с другими атомами ковалентно-ионными химическими связями. Частицы расколотого камня имеют на своей поверхности атомы с разорванными связями.

Эти атомы стремятся образовать новые связи. Формирование этих связей может происходить двумя путями. Если образующиеся связи направлены наружу от поверхности и проявляют тенденцию повернуться вокруг и соединиться с внутренними атомами горной породы, то это сопровождается искривлением кристаллической решетки, так как атомы поверхности притягиваются сильнее атомами, находящимися в объеме структуры. Если все химические связи направлены внутрь, то минеральный компонент асфальтобетонной смеси не будет иметь сродства с битумным связующим. Все вновь образованные свежие поверхности минераль-

ного наполнителя адсорбируют в разной степени слои и пленки покрывающего их вещества.

Наиболее распространенной адсорбционной пленкой является вода, так как водяной пар всегда присутствует в воздухе и на расколотой поверхности скальных пород. В обычных условиях на поверхности кварца присутствует несколько адсорбционных слоев воды. Дробленный кварц с поверхностью $22 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет насыщенный адсорбционный слой воды при 25°C и влажности, равной 80%. Адсорбированная вода находится в порах и трещинах и удерживается в них капиллярными силами. Наиболее удаленный от поверхности слой пленки воды находится в равновесии с водяным паром окружающего воздуха и приблизительно имеет свойства обычной воды при 25°C в нормально влажном воздухе. Поверхностное натяжение адсорбированной пленки воды равно $7,4 \cdot 10^{-6}$ - $7,8 \cdot 10^{-6}$ Дж, что сравнимо с $7,2 \cdot 10^{-6}$ Дж обычной свободной воды при 25° . Таким образом, битумное связующее на частицах минерального материала распределяется по тончайшему слою воды, а скорость распространения пленки углеводородов в значительной степени зависит от вязкости битума.

Первым актом избирательной адсорбции и хемосорбции отдельных компонентов битума поверхностью минеральных материалов является смачивание, которое имеет свои особенности; величина смачивания определяется молекулярно-поверхностными свойствами битума и минерального наполнителя. Поверхностное натяжение битума при 25°C изменяется от $3,2 \cdot 10^{-6}$ до $3,4 \cdot 10^{-6}$ Дж. При повышении температуры поверхностное натяжение битума уменьшается. Минеральные наполнители, наполнители и порошки обладают довольно высокой поверхностной энергией: гипс – $3,9 \cdot 10^{-6}$ Дж; кальций – $7,8 \cdot 10^{-6}$ Дж; кварц – $78,0 \cdot 10^{-6}$ Дж; полевой шпат – $36,0 \cdot 10^{-6}$ Дж; корунд – $155,0 \cdot 10^{-6}$ Дж.

При нанесении на твердую поверхность частицы минерального наполнителя капли жидкости краевой угол смачивания не сразу принимает постоянное значение. Чтобы капля растекалась, вытеснив с поверхности воздух, и чтобы установился краевой угол, отвечающий равновесному значению, требуется определенное время. Такая задержка в достижении равновесного краевого угла называется гистерезисом смачивания. Вследствие гистерезиса краевой угол между жидкостью и твердым телом редко имеет постоянную величину. Он изменяется в пределах между двумя крайними Θ (наибольшим и наименьшим) в зависимости от того, стремится ли жидкость растечься по сухой поверхности или отступить с предварительно смоченной. Пары воды на поверхности минерального материала асфальтобетона, адсорбирующиеся из воздуха, водная пленка, образующаяся из-за плохого просушивания минерального материала, а также загрязненность поверхности зерен щебня пылью, увеличивают гистерезис смачивания. Применяя чистые и сухие минеральные материалы, длительно

перемешивая битумоминеральную смесь, можно свести к минимуму гистерезис смачивания. Смачивание минеральных заполнителей и наполнителей битумом можно улучшить, если вводить в смесь порошок после битума. Щебень и песок при этом покрываются тонким слоем битума, а порошок структурирует свободный битум, находящийся вне зоны действия поверхностных сил зерен щебня и песка. Смачивание минерального материала битумом можно улучшить предварительной обработкой щебня и песка углеводородной жидкостью, которая снимает вредное влияние гистерезиса смачивания и повышает однородность асфальтобетонной смеси.

Для характеристики и сравнения смачивания используется критическое поверхностное натяжение. Экспериментально было установлено, что для каждого гомологического ряда углеводородов существует критическое поверхностное натяжение, которое определяется экстраполяцией зависимости косинуса краевого угла смачивания $\cos\Theta$ от поверхностного натяжения σ к значению $\cos\Theta$, то есть к случаю полного растекания жидкости на поверхности. Найденное таким путем значение σ и рассматривается как критическое натяжение твердого тела, которое является характеристикой его поверхности. Как и удельная свободная поверхностная энергия, критическое поверхностное натяжение изменяется с изменением типа поверхности. В табл.7.33.1 представлены углы смачивания Θ и $\cos\Theta$ битумов разных марок с разными минеральными материалами.

Т а б л и ц а 7.33.1

Угол смачивания Θ и $\cos\Theta$ битумов

Минеральная порода	Угол смачивания Θ , град и $\cos\Theta$ битумов							
	БНД 60/90		БНД 90/130		БНД 130/200		БНД 200/300	
	Θ	$\cos\Theta$	Θ	$\cos\Theta$	Θ	$\cos\Theta$	Θ	$\cos\Theta$
Гранит	47	0,6820	45	0,7071	42	0,7431	16	0,9610
Известняк плотный	38	0,7880	33	0,8387	22	0,9272	13	0,9744
Кварцит	35	0,8192	32	0,8406	29	0,8704	9	0,9613
Мрамор	34	0,8290	32	0,8480	30	0,8660	15	0,9659

Большую роль в смачивании зерен минеральных заполнителей, наполнителей и порошков битумом играет степень шероховатости зерен, характер поверхности, наличие углублений и выступов. Для зерен размером менее 5 мм, характерных для минеральных порошков, доминирующую роль при смачивании играет химическая природа материала. Для зерен крупнее 5 мм химическая природа материала не является доминирующей.

Образование пленки начинается с объединения битума с частицами минерального наполнителя и заканчивается при укладке, уплотнении и остывании асфальтобетона. На прочность и долговечность асфальтобетона оказывает влияние степень обволакивания зерен наполнителя битумной пленкой. При недостатке битума вследствие проникновения воды битум-

ная пленка отслаивается и асфальтобетон разрушается. Формирование пленки битума обусловливается прежде всего хорошим смачиванием битумом минерального компонента смеси. Это достигается снижением вязкости битума и нагревом минерального наполнителя до рабочей температуры. Первой стадией физического и химического взаимодействия битума с поверхностью частиц минерального наполнителя является смачивание частиц битумом. Именно смачивание обеспечивает полное обволакивание частиц битумом, в результате чего формируется ориентированный слой битума и происходит физико-химическое взаимодействие его с минеральным материалом. В результате взаимодействия на поверхности минеральных частиц образуются адсорбционно-сольватные слои связанного битума. Известняковые порошки образуют более развитые слои, кварцевые менее развитые. На поверхности зерен битумная пленка перенасыщена высокомолекулярной частью, причем асфальтенов и смол в граничных слоях больше на известняковом, а не на кварцевом порошке. Как на тонкопористых зернах кварца, так и на зернах порошка известняка наблюдается диффузия жидких углеводородов. Наряду с адсорбционным взаимодействием, охватывающим граничный слой битума, изменяется структура битума вследствие поверхностных сил минерального наполнителя, влияние которых распространяется перпендикулярно поверхности частиц минерального наполнителя. Битум попадает в зону их действия и претерпевает структурные изменения. Высокомолекулярные соединения битума проявляют «эстафетное действие» и образуют цепочки, перпендикулярные к поверхности минеральных зерен. Эти цепочки подобны ориентированным структурам типа «жидких кристаллов». Прочность связи звеньев цепочки по мере удаления от зерна наполнителя падает и на расстоянии нескольких микрометров (10^{-6} м) практически равна нулю и битум приобретает объемные свойства. В ориентированном слое битума можно выделить три зоны с характерными структурами и физико-механическими свойствами: твердообразная, структурированная; диффузная.

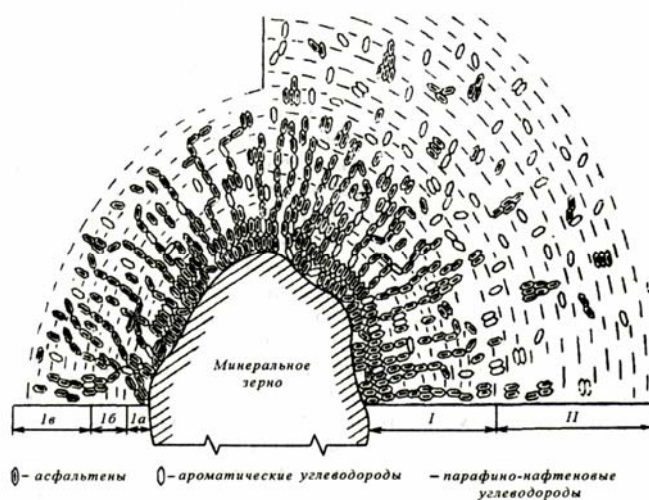


Рис.7.33.1.Строение пленки битума на минеральной частице в асфальтобетоне

Твердообразная зона граничит непосредственно с поверхностью частиц минерального наполнителя и представлена в основном адсорбционным слоем. Частицы или зерна наполнителя, покрытые

твёрдообразной пленкой, между собой не слипаются, так как пленка клеящей способностью не обладает. Толщина твёрдообразной зоны на минеральных частицах не превышает долей микрометра. Структурированная зона состоит из упорядоченно расположенных высокомолекулярных компонентов битума, ориентированных в направлении минеральной подложки.

За структурированной зоной расположена переходная- диффузная зона между ориентированным слоем и объемным битумом, в котором он имеет частично упорядоченное строение. Толщина зоны зависит от температуры. При повышении температуры толщина зоны уменьшается до своего минимального значения, а при понижении – увеличивается. Между ориентированным слоем и объемным битумом резкого перехода не наблюдается, точно также и внутри слоя между зонами. В зависимости от размеров и природы зерен минерального наполнителя, а также содержания в битуме асфальтенов и ПАВ величина ориентированного слоя меняется от долей микрометра до нескольких микрометров.

При наличии химического и адсорбционного взаимодействия минеральных зерен с полимером, эффективный объем наполнителя увеличивается. Толщина адсорбционного слоя на частицах размером от 3 до 10 мкм изменяется в пределах 1,2-17 мкм.

Как показал Дерягин, толщина ориентированного слоя возрастает с увеличением молекулярной массы и асимметрии молекул жидкости. Вязкость граничного слоя меняется по мере удаления от твердой поверхности не постепенно, а скачками. Изменение вязкости граничных пленок по сравнению с вязкостью жидкости в объеме есть непосредственный результат иного ориентированного расположения молекул в граничных пленках. Однако у жидкости, имеющей цепочкообразные молекулы, может и не быть скачкообразной вязкости, а образуется промежуточная область или же вязкость изменяется постепенно. На этих материалах действие поверхностных сил распространяется на расстояние свыше 10 мкм.

На свойства битума в тонких слоях большое влияние оказывает характер поверхности, на которой адсорбирован битум. На активной поверхности с уменьшением толщины битумных слоев (<10 мкм) резко увеличивается когезия, являющаяся следствием ориентации структурных элементов битума или их «обломков». В более толстых слоях битума ориентационный эффект выражен слабее. Исследования асфальтовязущего, приготовленного на битуме марки БН-11 и известковом наполнителе с удельной поверхностью 0,57 м²/г, наибольшая прочность образцов достигается при толщине битумных прослоек между зёрнами 0,08 мкм. Толщина ориентированного слоя битума на минеральных зёрнах наполнителя зависит от температуры; при повышении температуры – уменьшается; при понижении температуры увеличивается, что объясняется увеличением ассоциации молекул, эквивалентной увеличению молекулярной массы.

Глава 8. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ПКМ

При эксплуатации полимерных материалов, композитов на полимерной основе и изделий из них прикладывается внешняя нагрузка. Это значит, что при соответствующих нагрузках эти материалы должны удовлетворять двум условиям: они не должны ломаться и удлинение их не должно превышать некоторого допустимого предела. Эти условия могут быть выполнены, если материал имеет достаточную прочность и жесткость молекулярных цепей полимера. Способность композиционного материала оказывать сопротивление разрушению называется механической прочностью. Прочность, как правило, характеризуют величиной напряжения, вызывающего разрушение. Напряжение, вызывающее разрыв, называется разрывным напряжением. Нагрузки, прилагаемые к композиционным материалам и к их изделиям делятся на два типа: силы и моменты сил. Силы могут быть растягивающими, сжимающими и сдвиговыми, а моменты сил – изгибающими и крутящими. Сила, деленная на поперечное сечение образца (Н/м^2 или Паскаль Па, или кг/см^2 , кг/мм^2), называется растягивающим или сжимающим нормальным напряжением σ , аналогично-сдвиговым напряжением τ . Изгибающий момент вызывает появление напряжений, которые линейно изменяются по толщине изделия – от растяжения до сжатия. Поперечная сила, нормальная к продольной оси изделия вызывает появление одновременно сдвиговых и нормальных напряжений. Крутящая сила вызывает сдвиговые напряжения, линейно возрастающие по мере удаления от оси цилиндрического образца. Каждый тип нагрузки приводит к характерной деформации тела. Деформация это безразмерная мера удлинения; она может быть упругой (мгновенно обратимой), запаздывающее – упругой (обратимой по истечении некоторого времени) неупругой с необратимой, зависящей от времени). Деформации бывают двух типов – нормальные (растяжение/сжатие) и сдвиговые. Деформация зависит от напряжения.

8.1. Деформация стеклообразных полимеров

При деформации многих стеклообразных полимеров, таких как полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид и др., при некотором значении напряжения в деформируемом образце скачкообразно возникает «шейка» – участок со значительно уменьшенным поперечным сечением. Это представлено на рис. 8.1.1. Кривую $\varepsilon = f(\sigma)$ можно разделить на несколько участков, характеризующих различные стадии процесса деформации.

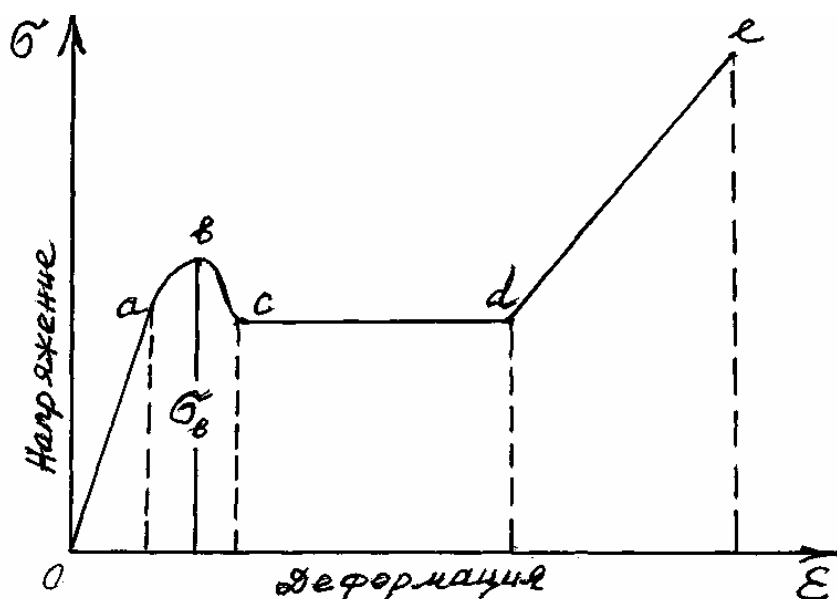


Рис.8.1.1. Зависимость относительного удлинения от напряжения сил для стеклообразных полимеров

Начальная область «oa», представляющая собой прямолинейный участок, соответствует деформации, которая, хотя и формальна, подчиняется закону Гука. В области «ав» тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс с увеличением напряжения уменьшается. Это связано с началом развития в образце вынужденной эластичности. Вынужденно-эластичные деформации – это большие деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах под влиянием значительных напряжений, близких по своей природе к высокоэластическим деформациям. С ростом напряжения скорость развития вынужденно – эластической деформации быстро увеличивается, что приводит к дальнейшему уменьшению тангенса угла наклона кривой растяжения. В максимуме или в области плато кривой растяжения касательная к кривой горизонтальна, то есть скорость вынужденно-эластической деформации становится равной полной скорости деформации. Напряжение, при котором это происходит, называется пределом вынужденной эластичности σ_b . Вблизи максимума и в области спада напряжения замечается начало образования «шейки». К концу спада напряжения формирование шейки заканчивается. Область – часть кривой, параллельная оси абсцисс, соответствует удлинению шейки за счет соседних, мало деформированных частей образца ($\sigma = \text{const}$). В точке d рост шейки прекращается, то есть толщина всего образца становится равной толщине шейки. Область de соответствует дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения.

Вынужденная эластичность, так же как и высокая эластичность, зависит от скорости деформации.

Чем больше скорость деформации, тем больше напряжение, вызывающее вынужденную эластичность. Это означает, что предел вынужденной эластичности с увеличением скорости деформации повышается. Предел вынужденной эластичности зависит от температуры. При понижении температуры предел вынужденной эластичности возрастает. По мере понижения температуры величина σ_B возрастает, так как для перегруппировки цепей требуются все большие напряжения. Пока долговечность материала при данном напряжении велика, развивается, вынужденно-эластическая деформация. При некоторой достаточно низкой температуре напряжение необходимое для перегруппировки участков цепи, соответствует настолько малой долговечности, что величина σ достигает значения хрупкой прочности ($\sigma_B = \sigma_{xp}$) и происходит хрупкое разрушение материала. Температура, ниже которой полимер разрушается под действием этого напряжения, называется температурой хрупкости – T_{xp} . При температуре хрупкости предел вынужденной эластичности равен хрупкой прочности. На рис. 8.1.2 представлена зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности от температуры.

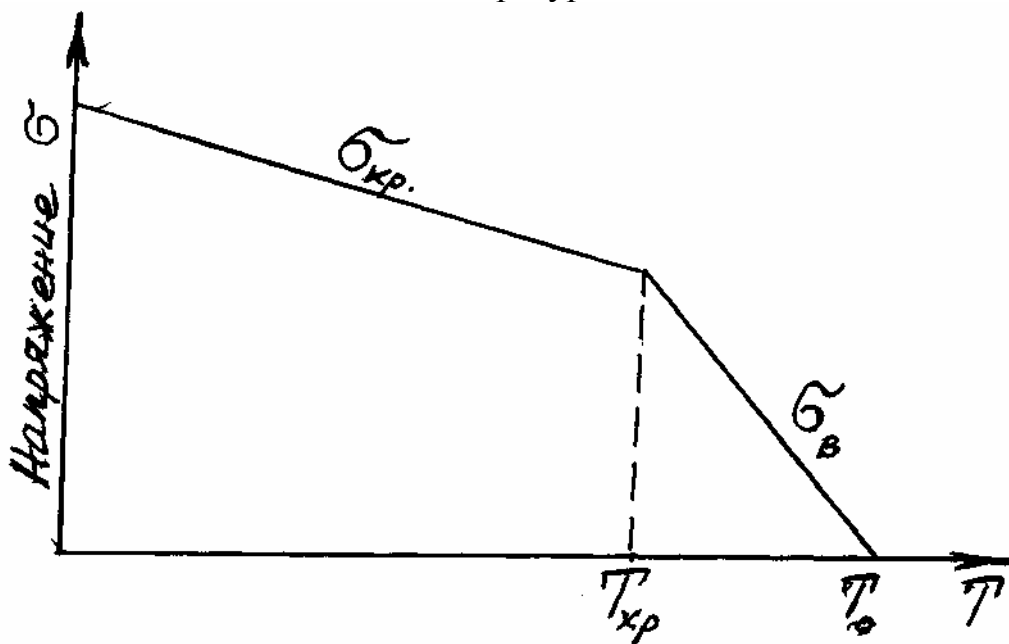


Рис.8.1.2. Зависимость хрупкой прочности и вынужденной эластичности от температуры

Хрупкая прочность материалов при повышении температуры уменьшается, так как при повышенных температурах образование трещин и их рост происходит более интенсивно и для разрыва требуется меньшее напряжение. Предел вынужденной эластичности, наоборот, увеличивается при понижении температуры. Тангенс угла наклона кривой $\sigma_B = f(T)$ всегда больше, чем кривой $\sigma_{xp} = f(T)$.

Интервал вынужденной эластичности главным образом определяется значением температуры хрупкости, которое зависит от величины прочности материала при хрупком разрыве ($\sigma_{\text{хр}}$) и от характера изменения $\sigma_{\text{в}}$ с температурой. Высокая температура хрупкости полимерного материала обуславливается двумя причинами: низкой хрупкой прочностью и резким увеличением предела вынужденной эластичности с понижением температуры. У высокополимеров хрупкая прочность очень высока, поэтому решающим фактором является второй: чем резче увеличивается $\sigma_{\text{в}}$ при понижении температуры, тем меньше температурный интервал вынужденной эластичности.

Ход температурного взаимодействия, плотностью упаковки макромолекул и молекулярной массой. Усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к расширению температурного интервала вынужденной эластичности. Это объясняется образованием за счет полярных групп прочных связей между цепями, приводящее к увеличению хрупкой прочности. Так как эти связи достаточно лабильны, то при приложении больших напряжений возможны перегруппировки участков цепей, приводящие к более равномерному нагружению всей молекулярной сетки. Это значит, что вынужденно-эластические деформации могут происходить при более низких температурах и тогда кривая зависимости $\sigma_{\text{в}} = f(T)$ имеет небольшой наклон и как следует из рис.8.1.2 наблюдается низкая температура хрупкости. Рыхлая упаковка макромолекул облегчает изменения их конформаций, то есть способствует проявлению вынужденной эластичности при приложении больших напряжений; при этом $\sigma_{\text{в}}$ не очень сильно изменяется при охлаждении и температура хрупкости низкая.

Тангенс угла наклона кривой $\sigma_{\text{в}} = f(T)$ для полимеров с высокими значениями молекулярных масс практически не зависит от его молекулярной массы; однако молекулярная масса оказывает влияние на хрупкую прочность и температуру стеклования полимера T_c . Температура стеклования может повышаться с молекулярной массой полимеров до степени поляризации $n \approx 200$, а хрупкая прочность – до $n \approx 600$. Это значит, что с увеличением степени полимеризации до $n = 200$ возрастает и $\sigma_{\text{хр}}$ T_c в результате чего температура хрупкости повышается. При дальнейшем увеличении степени полимеризации T_c остается постоянной величиной, а $\sigma_{\text{хр}}$ продолжает увеличиваться, поэтому температура хрупкости понижается, а, начиная со степени полимеризации $n \approx 600$, температура хрупкости становится постоянной величиной.

8.2. Деформация кристаллических полимеров

Кристаллические полимеры под влиянием приложенного напряжения могут подвергаться деформациям, достигающим 1000%.

Деформация кристаллических полимеров носит как необратимый, так и обратимый характер. Необратимый характер деформации проявляется тогда, когда она обусловлена развитием процессов течения. Если образец, например, полиамида после вытяжки при комнатной температуре обработать формальдегидом, то в нем образуется пространственная сетка и при нагревании такого образца он переходит не в текучее, а в высокоэластичное состояние и холодная (обработка) вытяжка оказывается полностью обратимой. Зависимость относительной деформации ε от напряжения σ для кристаллических полимеров выражается не плавными кривыми, а ломаной линией, состоящей из трех отрезков (рис.8.2.1).

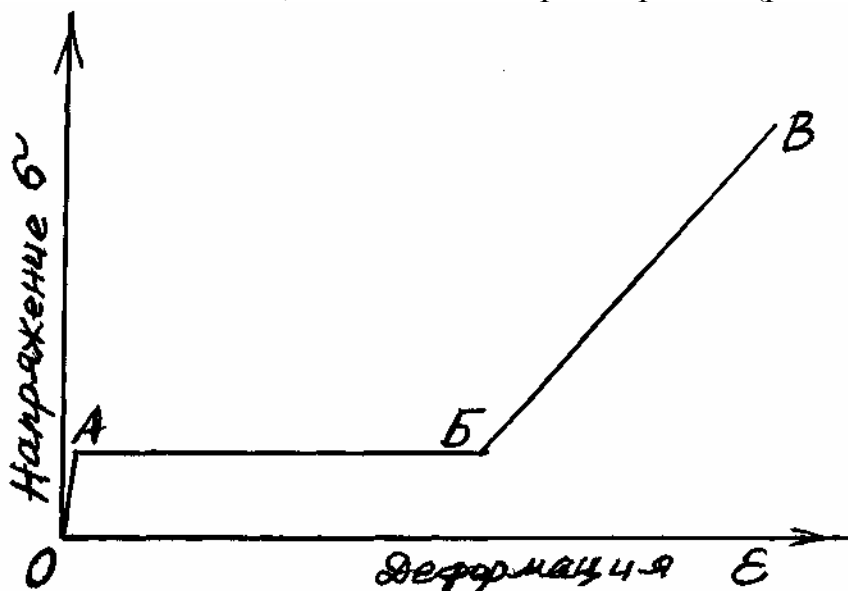


Рис.8.2.1. Зависимость $\varepsilon = f(\sigma)$ для кристаллических полимеров

Каждый отрезок отражает определенный физический процесс, происходящий в деформируемом кристаллическом полимере. Отрезок OA отвечает упругой деформации, формально подчиняющейся закону Гука. Точка A соответствует скачкообразному началу образования шейки. Участок AB соответствует увеличению размера узкой части образца за счет сокращения широкой части. На этой стадии деформации в исходном изотропном образце кристаллического полимера при постоянном σ происходит ориентация кристаллов. Если же исходный образец анизотропен и деформируется в направлении, перпендикулярном направлению первоначальной ориентации кристаллов, то на участке AB происходит переориентация кристаллов. Процессы и ориентации и переориентации кристаллитов начинаются в точке A и заканчиваются в точке B; при этом образец переходит в шейку.

Участок на БВ на рис. 8.2.1 отвечает удлинению переориентированного образца как целого и величина деформации на этом участке больше, чем на участке ОА. При деформации анизотропного кристаллического полимера образец и в исходном и в конечном состояниях обладает одинаковыми структурой и свойствами, но направления ориентации кристаллитов у них взаимно перпендикулярны. При понижении температуры ниже 20°C горизонтальная площадка на рис.8.2.1 располагается выше, а третий участок становится короче. Это значит, что с понижением температуры для переориентации требуется более высокое напряжение: при этом разрыв происходит при меньших удлинениях. Дальнейшее охлаждение приводит к еще большему увеличению высоты горизонтальной площадки и уменьшению ее протяженности. Следовательно, разрушение образца полимера происходит при незаконченной переориентации макромолекул. При температуре – 60°C горизонтальный участок на рис.8.2.1 исчезает и остается только первый участок. В температурном интервале от 70° до 80°C происходит значительное упрочнение материала при полном отсутствии способности к деформации в направлении, перпендикулярном направлению ориентации. При этой температуре образец полимера хрупко разрушается на мелкие куски.

Таким образом, разрушению всех полимерных материалов предшествуют очень большие обратимые деформации, имеющие характер эластических или вынужденно-эластических деформаций. Без предварительной деформации, хрупко разрушаются только ниже температуры хрупкости. При этом они полностью теряют свои специфические полимерные свойства.

8.3. Механическая прочность и долговечность полимеров

Разрывное напряжение или сопротивление полимерного материала разрыву (кг/см^2 или кг/мм^2) определяют по деформационным кривым. Считается, что образец полимера разрывается только при некотором предельном напряжении. В этом случае считается, что это предел прочности образца. Пределы прочности велики: для твердых полимеров они лежат в диапазоне от 500 до 1000 кг/см^2 . Механическая прочность полимеров зависит от молекулярной массы и проявляется, только начиная с определенного ее значения. С увеличением степени полимеризации прочность полимерного материала увеличивается, а при $n = 600$ принимает постоянное значение.

Длительное время считалось, что потери сплошности полимера, то есть разрыв или скол, наступают только тогда, когда нормальное или тангенциальное напряжение достигает некоторого предельного значения, а при меньших напряжениях разрушения полимера не происходит. Опыт,

однако, показывает, что полимерные материалы разрушаются и при напряжениях, значительно меньших критических. Это значит, что сопротивление полимера разрыву зависит от времени действия силы, то есть прочность зависит от времени. Время от момента нагружения образца полимера до момента его разрыва называется долговечностью полимера. Зависимость прочности полимера от времени при статической нагрузке называется статической усталостью материала, а при динамической нагрузке – динамической усталостью материала. Статическая и динамическая усталости наблюдаются при деформации пластических масс, волокон, резин и др. материалов. Журков показал, что зависимость логарифма долговечности τ от напряжения выражается прямой линией, описываемой уравнением:

$$\tau = A \cdot e^{\alpha\sigma}, \quad (171)$$

где σ – напряжение; A и α – постоянные зависящие от природы полимера.

Такой характер зависимости долговечности от напряжения наблюдается в широком интервале температур. Чем ниже температура, тем больше тангенс угла наклона прямой, то есть тем больше константы A и α .

Между разрывным напряжением σ_1 долговечностью полимера под нагрузкой τ и абсолютной температурой T существует зависимость, которая выражается уравнением:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{u_0 - \gamma\sigma}{kT}}, \quad (172)$$

где u_0 , γ , τ_0 – параметры, определяющие прочностные свойства полимерного материала; k – константа Больцмана.

Приведенное уравнение имеет глубокий физический смысл и подобно фундаментальному уравнению Больцмана-Френкеля:

$$t_{\text{эфф}} \approx \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta u/kT}, \quad (173)$$

где $t_{\text{эфф}}$ – эффективное время протекания любых процессов, требующих для своего протекания энергии активации, то есть процессов, при которых атомы должны преодолевать активационные барьеры; ν_0 – частота тепловых колебаний атомов в твердом теле около положений равновесия, равная 10^{13} колебаний в секунду; kT – средняя энергия тепловых колебаний; ΔU – активационный барьер, зависящий от взаимодействия между атомами.

Активационные барьеры преодолевают только те атомы, для которых $kT > \Delta U$, то есть атомы обладающие избыточной кинетической энергией, так называемой «энергией флуктуации», вызванной неравномерным распределением энергии по атомам твердого тела. Для большинства

полимеров $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ с. Это время тепловых колебаний атомов в твердых телах. Величина $U_0 - \gamma \cdot \sigma = \Delta U$ – эффективный потенциальный барьер, который определяет скорость разрушения твердого полимера, а сам процесс разрушения есть активационный процесс, происходящий во времени. Величину ΔU определяют по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис.8.3.1).

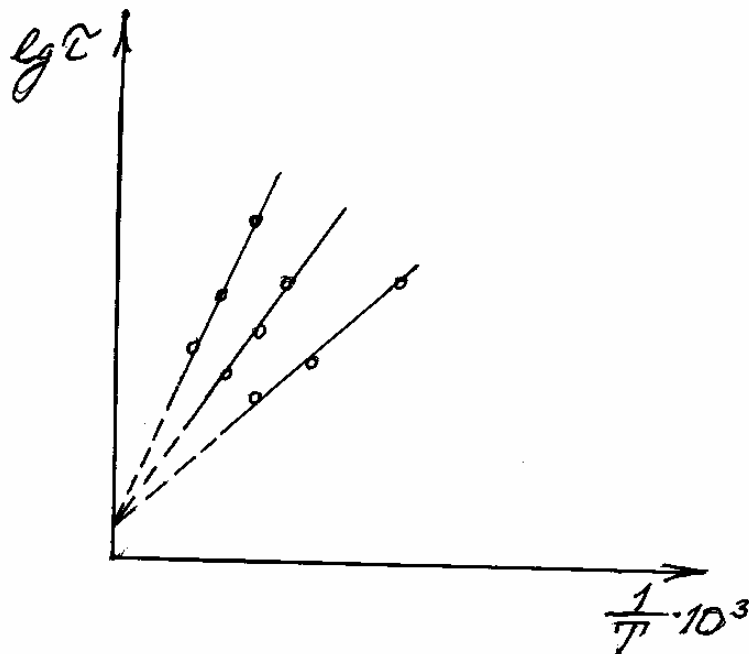


Рис.8.3.1. Зависимость долговечности от температуры

Так как $\Delta U = U_0 - \gamma \sigma$, то есть зависимость ΔU от разрывного напряжения выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный U_0 , с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным γ . (рис.8.3.2).

На основании экспериментальной зависимости долговечности от температуры и напряжения определяют прочностные характеристики полимера U_0 и γ .

U_0 – начальный активационный барьер, по величине которого можно судить о том, какие именно связи разрываются при деформировании полимерного материала.

На рис.8.3.2 приведена зависимость энергии активации ΔU термической деструкции от напряжения σ .

В табл.8.3.1 представлены величины U_0 и энергии активации E для некоторых полимеров.

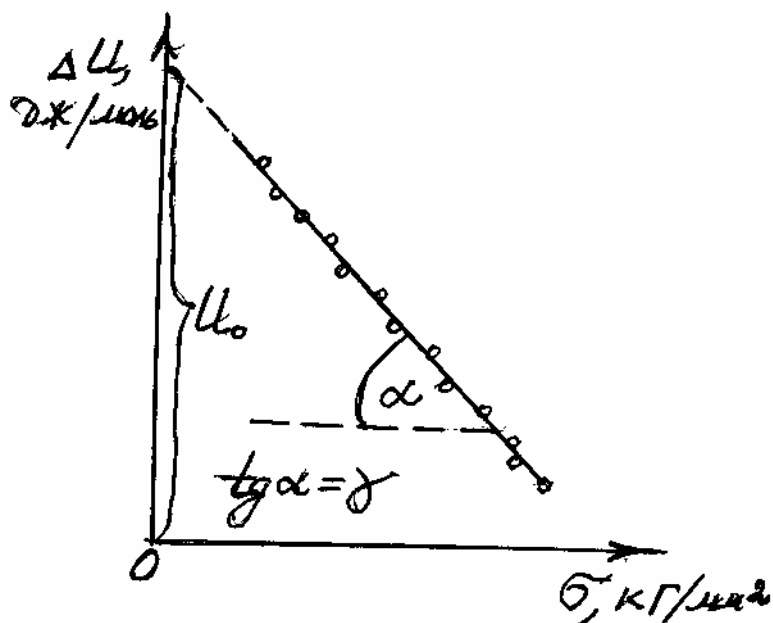


Рис.8.3.2. Зависимость $\Delta U = f(\sigma)$

Таблица 8.3.1

Полимер	Начальный активационный барьер U_0 , кДж/моль	Энергия активации термической деструкции E , кДж/моль
Тефлон (волокно)	319,50	336,49
Изотактический полипропилен (волокно)	234,08	317,68
Поливинилхлорид (волокно)	146,30	133,76
Поликапроамид (капрон) ориентированный	188,10	183,92

Из табл. 8.3.1 следует, что значения U_0 соизмеримы с величинами энергии активации реакции термической деструкции полимеров и вообще с энергией активации химических реакций. На основании этого можно считать, что ответственными за разрыв являются химические связи между атомами в макромолекулах полимера. Прочный параметр γ наоборот, зависит от структуры полимера, поэтому он называется структурно-чувствительным коэффициентом.

Структурночувствительный коэффициент γ показывает темп снижения начального активационного барьера U_0 с увеличением напряжения. При одном и том же значении ΔU разрывное напряжение, то есть прочность, тем больше, чем меньше γ .

Величина γ имеет размерность объема. Это ясно из следующих рассуждений: $\gamma\sigma$ – часть работы, которую выполняют внешние силы при разрыве полимера. Предполагая, что разрыв между атомами наступает при

расстоянии между ними, равном диаметру атома ℓ , то работа внешней силы, затраченная на разрыв двух атомов, равна:

$$\gamma\sigma = f_a \cdot \ell, \quad (174)$$

где f_a – сила, действующая на каждый атом.

Если бы внешняя сила распределялась на атомы, находящиеся в поперечном сечении, равномерно, то сила, приходящаяся на каждый атом, была бы приблизительно равна $\sigma\ell^2$ и тогда

$$\gamma \approx \ell^3 \approx v_\alpha, \quad (175)$$

где v_α – объем атома, приблизительно равный 10^{-23} см³.

Однако для различных материалов γ в десятки и сотни раз больше величины v_α . Это значит, что внешняя сила или нагрузка распределяется в полимерном материале неравномерно. Разрыв полимера происходит в тех местах, где действующая нагрузка значительно больше среднего напряжения в теле. В связи с этим отношение γ/v_α рассматривается как «коэффициент перенапряжения». Перенапряжения возникают вследствие наличия в полимере неоднородностей, всегда существующих во всех реальных твердых телах. Неоднородности имеют гораздо большие размеры, чем атомы и их ближайшее окружение, то есть они относятся к категории надатомных и надмолекулярных структур [Таг-р, Журков].

Как показал Бертенёв и др., для резин больше подходит уравнение:

$$\tau = B \cdot \sigma^{-b}, \quad (176)$$

где B и b – константы.

Зависимость прочности резин от температуры дается уравнением:

$$\tau = C \cdot \sigma^{-b} \cdot e^{U_0/RT}, \quad (177)$$

где U_0 и C – константы, зависящие от химического строения каучука и структуры вулканизата.

В отличие от других полимерных твердых тел для резин напряжение практически не влияет на энергию U_0 , но изменяет значение предэкспоненциального члена уравнения. Для резин характерны низкие значения U_0 , что свидетельствует о том, что кинетику разрушения резин определяют химические связи, но межмолекулярные связи.

Изложенное выше свидетельствует о том, что прочность полимерных материалов носит временной характер, поэтому для полимеров такие понятия, как предел прочности, разрывное напряжение являются условными. Невозможно решить вопрос о том, какую нагрузку может выдержать полимерный материал, не указав время, в течение которого полимер не будет разрушаться. Когда долговечность материала τ становится равной

длительности опыта, образец разрывается. Следовательно, величина разрывного напряжения σ_p не есть предел прочности, а долговечность материалов – это процесс, протекающий во времени.

8.4. Механизм разрушения полимеров

Долговечность полимерного материала не зависит от способа его нагружения. При непрерывном пребывании образца полимера под нагрузкой или при нагружении этого образца через некоторые промежутки времени долговечность при одном и том же напряжении одинакова. Это значит, что изменения, происходящие в полимере, под действием растягивающих напряжений, не восстанавливаются при последующем снятии нагрузки, то есть являются необратимыми. Необратимые изменения в полимерном материале, находящемся под нагрузкой, обусловлены образованием микротрещин. При механическом воздействии на изделия из полимеров наблюдается явление растрескивания, которое начинается в наиболее напряженных местах, например, у отверстий. Растрескивание происходит под влиянием как внешних, так и внутренних напряжений. Внутренние напряжения – это напряжения, которые возникают в процессе изготовления образца и которые уравновешены в нём. Исследования под микроскопом процессов образования и роста поверхностных трещин в полимерах показали, что трещины возникают не мгновенно после приложения нагрузки, а через некоторое время. Затем образуются новые трещины, а трещины, появившиеся ранее, разрастаются. Поэтому в образце полимера имеются трещины самых разных размеров. Скорость их возникновения, а это число трещин, появляющихся на 1 см^2 поверхности за 1 с и скорость роста некоторых из них зависят от напряжения и температуры. При повышении температуры и увеличении напряжения скорость обоих процессов возрастает. После достижения некоторого предела число трещин не увеличивается, но размер их продолжает расти. Микротрещины приводят к разрушению полимерного материала. Этот процесс протекает в две стадии:

1. Возникновение и рост первичных трещин.
2. Быстрое прорастание этих трещин через все сечения образца в результате перенапряжения на их концах.

Микротрещины образуются не только на поверхности, но и во всем объеме образца и их образование является необратимым процессом. Длительный отдых образца после снятия нагрузки приводит к уменьшению трещины, но не к полному её «залечиванию». Трещина остается, и при приложении растягивающего усилия начинает расти. При деформации прозрачных стеклообразных полимеров в определенном температурном интервале в месте образования шейки наблюдается побеление, связанное с

образованием микротрещин. Чем выше температура деформации, тем слабее побеление и вблизи температуры стеклования T_c оно исчезает.

Общая концентрация трещин перед разрушением независимо от вида полимера и нагрузки имеет практически одно и то же значение, равное 10^{14} - 10^{15} см⁻³. При этой концентрации трещин и обнаруженных размерах трещин появляется возможность такого их сближения, когда отношение расстояния между ближайшими концами трещин a к длине (диаметру) трещины L становится равным: $a/L \leq 3$.

Расчеты, произведенные Панасюк, показывают, что под действием растягивающих напряжений при отношении $a/L < 3$ происходит слияние мелких трещин в более крупные вследствие разрыва перемычек между ними. Процесс слияния трещин, случайно возникших в каком-то месте полимера и оказавшихся близко расположенными друг от друга, начнет ускоряться и в результате приведет к возникновению магистральной трещины и разрыву образца. При изучении кинетики разрушения отверждённых не наполненных термореактивных смол под действием усадочных напряжений были обнаружены чешуйчатые микро- и макротрещины, имеющие правильную форму дисков, которые, прорастая видны даже невооруженным взглядом (Патуроев) (рис.8.4.1).



Рис.8.4.1. Чешуйчатые трещины, возникающие в призмах из полиэфирных смол ПН-1 в результате внутренних напряжений (Патуроев)

Растрескивание полимерных материалов зависит от способа их переработки. Наибольшее растрескивание вызывают растягивающие напряжения, оставшиеся в материале после прессования или других технологических операций. Например, погружение образца полистирола, в поверхностном слое которого действуют растягивающие напряжения, в растворитель приводит к растрескиванию. Если же в поверхностном слое полистирола действуют сжимающие напряжения, то при погружении его в растворитель растрескивания не наблюдается. Жуков с сотрудниками разработали флуктуационную теорию прочности. Согласно этой теории причиной образования первичных трещин в полимере являются тепловые флуктуации, то есть локальные резкие возрастания внутренней энергии, вызывающие разрывы химической связи в основной цепи полимера. Атомы цепных макромолекул колеблются около своих положений

равновесия с частотой 10^{12} - 10^{13} с⁻¹. В том месте, где тепловые флуктуации становятся больше энергии химических связей, последние разрываются. При невысоких температурах тепловые флуктуации приводят к разрыву только некоторых химических связей, но процесс распада компенсируется восстановлением связи. Приложенное напряжение создает возможность накопления флуктуаций. Вероятность разрыв химической связи определяется множителем $e^{U_0 - \gamma\sigma/k}$, величина которого зависит от приложенного напряжения. Растягивающее напряжение снижает величину энергии активации на $\gamma\sigma$, тем самым увеличивается вероятность разрыва химических связей, ответственных за прочность. Чем сильнее напряжены полимерные молекулы, тем вероятнее разрушение в них связей и тем скорее полимерное тело разрывается. Следовательно, разрушение полимеров обусловлено тепловыми флуктуациями, а внешние силы создают, только направленность процесса. Исследования показали, что под влиянием нагружения появляются напряжения в химических связях основной цепи полимера. Методом ЭПР установлено, что при нагружении образуются свободные радикалы, которые способны к самым разнообразным реакциям, могут приводить к образованию полимеров разветвленного и пространственного строения. Полимеры обладают большой вязкостью, поэтому вероятность столкновения радикалов мала.

При однократной деформации процесс структурообразования полимера протекает медленно. Многократная деформация повышает вероятность столкновения радикалов, что вызывает ускоренное структурообразование.

Термоактивационными процессами являются не только деформация растяжения, но и деформация кручения, истирание.

Изложенное выше связано с изучением механизма разрушения не наполненных полимерных материалов. Однако в строительстве используются не только не наполненные полимерные материалы, но и высоконаполненные композиционные материалы на полимерной основе. Высоконаполненными полимерными материалами являются полимербетоны, композиты на основе карбаминоформальдегидных, полиэфирных, фурановых, эпоксидных и др. смол. Некоторые исследователи считают, что при напряжениях в связующем полимере, превышающих прочность адгезионных связей, происходит отслоение полимерной матрицы от поверхности частиц наполнителя и тогда разрушающие напряжения определяются только напряжениями, возникающими в оставшемся сечении полимера. Однако исследования кинетики развития деформаций и характера разрушения при различных режимах нагружения не подтверждают таких взглядов. При быстром нагружении образца со скоростью более 60 МПа в минуту, наблюдается линейная зависимость $\varepsilon = f(\sigma)$

только до определенного уровня напряжений ($\sigma < R_{kp}$). При $\sigma < R_{kp}$ после первого цикла быстрого нагружения и разгружения обнаруживаются незначительные остаточные деформации; при семикратном повторении таких циклов остаточных деформаций не наблюдалось. Это означает, что при подсобных режимах нагружения адгезионные связи между полимерным связующим и наполнителем не нарушаются, и наполнитель принимает на себя соответствующую нагрузку и деформируется совместно с полимерной матрицей пропорционально своему модулю упругости. Например, для полиэфирной смолы ПН-1 модуль упругости составляет $\sim 2,5 \cdot 10^3$, а для кварцевого песка – $5 \cdot 10^4$ МПа. Исследования образцов, наполненных такими, как кварц, гранит, андезит и др. не обнаруживали нарушения адгезионных связей связующего полимера с поверхностью частиц наполнителя. При испытаниях на одноосное растяжение, растяжение раскалыванием, изгиб и сжатие разрушение происходило с разрывом наполнителей и по дефектным местам в объеме полимерной матрицы; при этом не разрушенные частицы наполнителя, выходящие на поверхность разлома, всегда покрыты полимерным чехлом.

Исследования большого числа ученых показали, что при любых напряжениях, возникающих в наполненных полимерных композиционных материалах, в том числе и в полимербетонах, такие системы работают как единое целое вплоть до разрушения без нарушения адгезионных связей между связующим полимером и зернами наполнителей и заполнителей. У большинства видов полимербетонных прочностных адгезионных связей выше прочности применяемых наполнителей и заполнителей и прочности химической связи полимерного связующего. Условия разрывов связей между молекулами полимера и последующего образования субмикроскопических и микроскопических трещин в наполненных композитах на основе терморезистивных смол отличаются от условий, характерных для термопластичных полимеров или не наполненных реактопластов. В случае наполненных реактопластов разрывы химических связей и образование субмикроскопических трещин наблюдаются, прежде всего, в дефектных местах, находящихся в объеме полимера на значительном удалении от поверхности зерен наполнителя. Слияние мелких трещин в более крупные в результате разрыва перемычек между ними будет происходить в более сложных условиях, так как рано или поздно вершины этих трещин попадут в зону более упорядоченных структур вблизи поверхности наполнителя. Дальнейшее увеличение трещин может происходить или вокруг поверхности частиц наполнителя, или путем разрыва полимерного чехла и самого наполнителя. В обоих случаях работы, затраченная на разрушение в зоне наполнителя, увеличивается, что является доказательством проявления эффекта упрочнения полимеров минеральными наполнителями. Деформирование наполненных полимерных композитов на основе

термореактивных смол под действием внешней силы представляется следующим образом. В первый момент приложения нагрузки в материале возникают упругие деформации, затем проявляются ограниченные деформации вязкого течения, пропорциональные количеству вязкой фазы, и высокоэластические деформации. До тех пор пока не будут закончены деформации вязкости течения, в материале микроразрушения возникать не будут. Если такие микроразрушения и возникнут, то они будут носить сублокальный характер, не определяющий поведение материала под нагрузкой. Только после окончания вязкого деформирования в материала начинают проявляться процессы микроразрушения, которые при достижении критического значения приведут к его разрушению. Деформации вязкого течения необратимы. Как полагает Патуроев, из этого вытекает два следствия:

1. После снятия нагрузки образцы бетона на полимерной основе (полимербетона) могут иметь остаточные деформации не связанные с процессами микроразрушения.

2. При последующем нагружении при сжатии или изгибе таких образцов наблюдается эффект уплотнения и некоторого упрочнения, и при одинаковых повторных нагрузках деформации этих образцов должны быть меньше на величину деформации вязкого течения.

Фридман и Чуйко в своих исследованиях убедительно показали, что под нагрузкой в полимербетонах протекают два процесса: вначале за счет деформации вязкого течения полимербетон уплотняется, а затем на определенном уровне напряжений появляются и развиваются микротрещины, что приводит к увеличению объема материала и последующему его разрушению.

8.5. Взаимосвязь между структурой и свойствами полимеров

Отличительными признаками полимерного материала являются большая молекулярная масса, большая симметрия макромолекул, их гибкость, различные формы надмолекулярных образований, а также соизмеримость величин, характеризующих суммарную энергию межмолекулярного воздействия макромолекул или их ассоциатов и энергию химических связей в цепи.

Механическая прочность полимера, его химическая стойкость, то есть долговечность зависят от его химического строения, от физической и химической структуры. Для практических целей существенное значение имеет временной фактор. Только с учетом этого фактора можно прогнозировать время функционирования полимерного материала или его работоспособность в данных условиях. Работоспособность полимерного материала, кроме его химической и физической структуры, зависит от

характера выполняемых им функций и от условий эксплуатации полимера. Структура полимера зависит не только от способа его получения, но и от способа его переработки. При переработке полимера происходит его деформация, которая сопровождается перестройкой структуры. В ряде случаев исходные сферические надмолекулярные образования вследствие деформации образца превращаются в анизометрические. Скорость смещения кинетических единиц друг по отношению к другу в существенно мере определяет механизм разрушения связей, который следует рассматривать также в связи со скоростью нагружения и агрегатным состоянием вещества. Механизм разрушения расплава и монокристалла при прочих равных условиях испытания неодинаков. Одним из наиболее распространённых способов изменения структуры полимера с целью упрочнения является его вытяжка в процессе переработки. При этом происходит ориентация цепей и надмолекулярных структур. В ориентированных полимерах энергия взаимодействия между звеньями соседних цепей суммируется по длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие ориентированного образца больше, чем неориентированного. Это приводит к уменьшению коэффициента γ и к повышению прочности.

Так как в ориентированном полимере все химические связи цепей главных валентностей расположены преимущественно в одном направлении, то для разрушения образца требуется одновременно порвать большое число химических связей, если при разрыве нет скольжения. Таким образом, разрывное напряжение σ_p при деформации в направлении ориентации очень велико – значительно больше, чем для неориентированного образца и для ориентированного образца в направлении, перпендикулярном ориентации. Относительное же удлинение при разрыве ориентированного образца меньше, чем в перпендикулярном направлении. Это обусловлено тем, что предварительно распрямленные цепи обладают меньшей гибкостью и меньше способностью распрямляться. Следовательно, ориентированные полимеры обладают анизотропией механических свойств, которая обусловлена ориентацией цепей и проявляется у полимеров в процессе их переработки, например при каландровании. Основой высокопрочных материалов должны быть полимеры, имеющие высокую прочность основной цепи макромолекул и сильное межмолекулярное взаимодействие. Однако реальная прочность полимерных материалов в настоящее время еще очень далека от теоретического предела. Это объясняется рядом причин. На молекулярном уровне эти причины сводятся к наличию «случайных» слабых связей в основной цепи макромолекул, полидисперсности полимера, то есть разбросу длины молекул, хаотической, случайной ориентации фрагментов макромолекул. На первой стадии формирования твердой фазы полимера из расплава или раствора формируется первичная надмолекулярная структура, то есть совокупность

мельчайших образований из макромолекул. Эти образования могут быть двух и более типов, отличающихся друг о друга по фазовому состоянию, плотности упаковки, взаимной ориентации макромолекул, характеру их укладки. Плотность упаковки макромолекул связана с прочностью полимерного материала в целом, так как из-за большой длины, свернутости, боковых заместителей макромолекулы заполняют не весь объем материала, а лишь его часть. Следовательно, реальная нагрузка, воспринимаемая макромолекулами, будет больше, чем рассчитанная на основе идеальной модели прочности полимера. Для большинства аморфных полимеров плотность упаковки составляет 60-70%.

Для высокопрочных материалов важно, чтобы плотность упаковки была как можно больше: этому способствуют отсутствие боковых заместителей, стержнеобразное строение макромолекул, и упорядоченность. Также положительную роль играет способность полимера к кристаллизации, поскольку в закристаллизованном полимере степень совершенства структуры значительно выше, чем в аморфном. В образце аморфного неориентированного полимера из-за беспорядочного расположения не все макромолекулы воспринимают нагрузку, их доля составляет только 5-15%. Даже в образцах ориентированных волокон их доля составляет не более 60-70%. Для получения высокопрочных материалов необходимо, чтобы эта особенность строения макромолекул и условий формования элементы надмолекулярной структуры могут отличаться большим разнообразием. В случае кристаллизующегося полимера могут быть различными форма, размеры и строение кристаллов, степень кристалличности, взаимное расположение кристаллов и аморфных микрообластей. В случае некристаллизующегося полимера на микроуровне может периодически меняться плотность упаковки, ориентация, степень складчатости макромолекул, в результате чего надмолекулярная структура может быть весьма сложной. Характер и степень совершенства надмолекулярной структуры сильно влияет на прочность.

На механические свойства полимера большое влияние оказывают форма и размеры частиц надмолекулярных структур. Например, при разной длительности прогрева полипропилена получаются образцы, имеющие сферолиты разных размеров. Образцы с малыми сферолитами обладают высокой прочностью и имеют хорошие эластические свойства; образцы с крупными сферолитами разрушаются хрупко. Потеря эластичности, то есть хрупкость кристаллических полимеров связана с возникновением больших хорошо сформировавшихся сферолитов.

Большое значение для прочности полимерного материала имеет макроструктура изделия. Под макроструктурой понимаются существенные различия структуры в отдельных слоях или частях материала или изделия. Так, средняя степень ориентации макромолекул в поверхностных и

сердцевидных областях химических волокон может быть существенно различной. В сформованных методом литья изделиях разные участки могут отличаться степенью кристалличности и размеров кристаллитов. Наличие ярко выраженной гетерогенности макроструктуры отрицательно сказывается на прочностных свойствах материала. Сильно снижают прочность дефекты макроструктуры: трещины и микротрещины, поры, построенные включения и внутренние напряжения. Такие дефекты являются концентраторами механических напряжений: именно на них начинается разрыв макромолекул при разрушении. Появление трещин и разлом образца происходят также на границах раздела крупных сферолитов.

Меняя условия синтеза, Слонимский, Коршак и Виноградова получили полиэфир и Зофталевой кислоты и фенолфталеина фибриллярной и глобулярной формы. Механические свойства их различны. Ударная вязкость образца с фибриллярной структурой составляет $6-10 \text{ кг} \cdot \text{см}/\text{см}^2$, а с глобулярной – $2-3 \text{ кг} \cdot \text{см}/\text{см}^2$. Полимеры с глобулярной структурой хрупки и разрушаются при ударе.

Для предотвращения процессов течения полимеров используются реакции сшивания. При этом образуются полимеры сетчатого строения. Частота сетки характеризуется величиной молекулярной массы отрезка цепи между поперечными связями – узлами сетки или числом моль отрезков цепи между узлами сетки в единице объема. Эта величины связаны выражением:

$$N = \frac{\nu}{V} = \frac{\rho}{\mu_c}, \quad (178)$$

где N – частота сетки; ν – число моль; V – объем образца; ρ – плотность полимера; μ_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

Чем меньше μ_c и чем больше значение ν/V , тем чаще сетка. Частота сетки влияет на все механические свойства полимеров. В случае аморфных полимеров с увеличением частоты сетки эластические свойства ухудшаются. Изменение прочности аморфных полимеров в зависимости от частоты сетки описывается кривой с максимумом, показанной на рис.8.5.1

Экстремальный характер зависимости прочности от частоты сетки связан с тем, что последней определяется характер протекания ориентационных и кристаллизационных процессов при деформации полимеров. Небольшое число поперечных связей не затрудняет распределения цепей при деформации, а процессы течения исключаются. Поэтому относительное содержание ориентационной или закристаллизованной части при деформации с увеличением частоты сетки возрастает, что приводит к увеличению прочности. При достаточно частой сетке дальнейшее увеличение частоты начинает препятствовать ориентационным процессам: чем больше частота сетки, тем меньше возможность ориентации, тем

меньше прочность. Положение максимума про оси абсцисс и его высота, определяющая максимальную прочность материала. Зависит от природы полимера, от его способности к кристаллизации, от температуры плавления соответствующего линейного полимера. Чем больше склонен полимер к кристаллизации, чем выше его температура плавления, тем больше высота максимума и тем больше он смещен в область малых частот сетки. Для полимера легко кристаллизующегося и находящегося при комнатной температуре в кристаллическом состоянии, максимальная прочность наблюдается для образцов линейных полимеров.

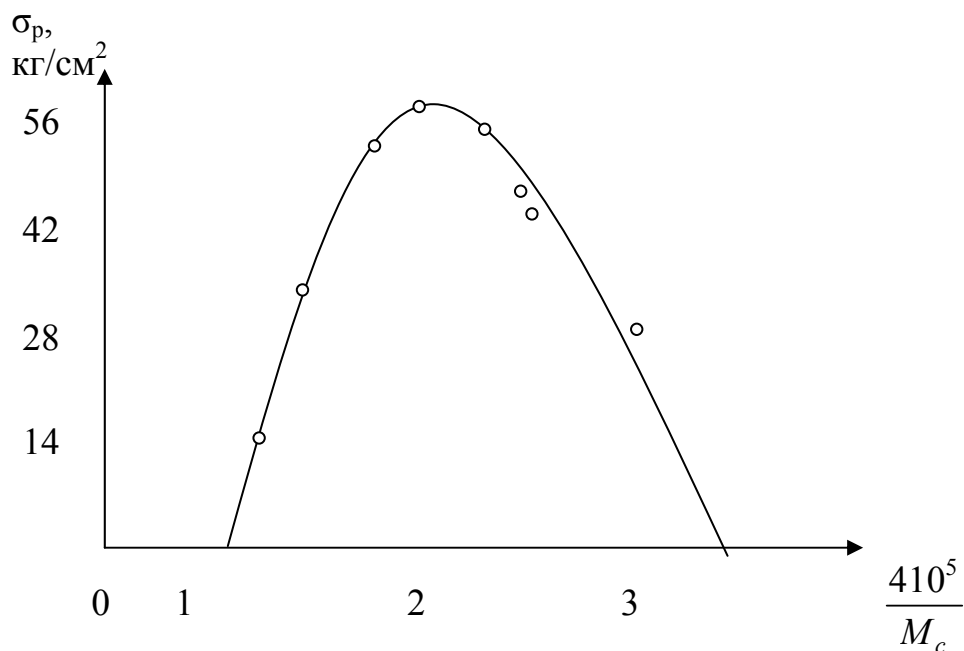


Рис.8.5.1. Зависимость прочности от частоты сетки для синтетического каучука

8.5.1. Теплостойкость и термостойкость полимеров

При нагревании разрушение полимера может происходить по физическим причинам. Основным физическим явлением, приводящим к потере полимерным материалом работоспособности, является его размягчение. Способность полимера сохранять твердость, не размягчаться при повышении температуры называется теплостойкостью стеклообразных (аморфных) и кристаллических полимеров. Количественным критерием теплостойкости образца является температура, при которой деформация образца в условиях действия постоянной нагрузки не превышает некоторую величину. Верхним пределом теплостойкости кристаллических полимеров является температура плавления $T_{пл}$. Теплостойкость определяют стандартными методами, например, по Мартенсу при изгибе образца, или по Вика. Так как в условиях эксплуатации механические напряжения, воздействующие на полимер, могут быть различными, то наиболее полно

его теплостойкость можно охарактеризовать той областью температур и механических напряжений, в которой материал остается твердым в течение определенного времени – областью работоспособности полимерного материала. Максимальным пределом теплостойкости полимерных материалов будет та температура, при которой в условиях малых нагрузок деформации отсутствуют. Кривая зависимости деформируемости материала от температуры при таких нагрузках называется термомеханической кривой. Такая кривая представлена на рис. 8.5.2.

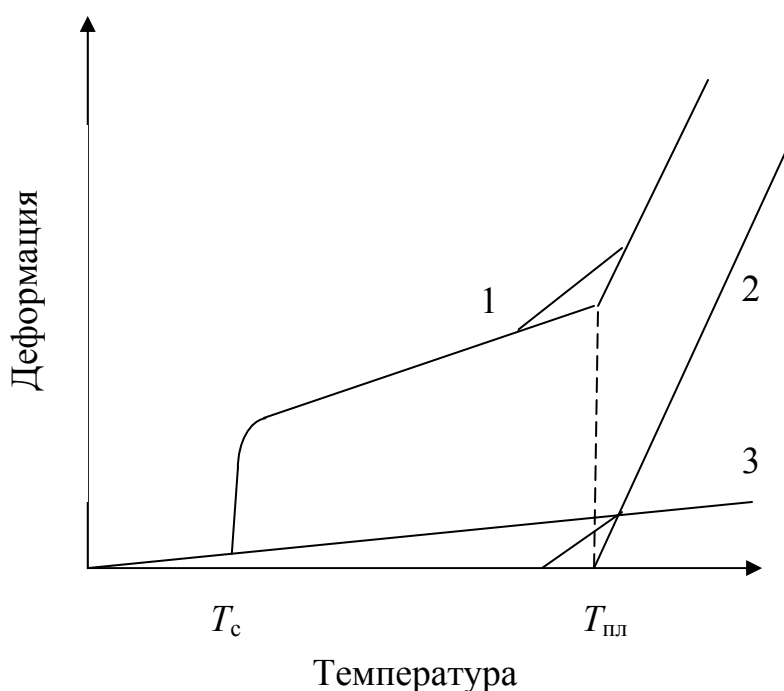


Рис.8.5.2. Термомеханические кривые для различных состояний полимеров:
 1 – аморфный линейный полимер; 2 – кристаллический линейный полимер;
 3 – сшитый трехмерный полимер;
 T_c – температура стеклования; $T_{пл}$ – температура плавления

Из рис.8.5.2 видно, что у образцов полимеров, находящихся в различных состояниях, значительная деформация начинает проявляться при разных температурах.

Условный показатель области размягчения термопластичных полимеров – температура текучести. При достижении этой температуры текучести вязкость полимера настолько уменьшается, что при заданных нагрузках развиваются необратимые деформации. Определение этой характеристики необходимо для оценки нижней границы температурной области, в которой возможна переработка полимеров традиционными методами. Физический смысл температуры текучести для кристаллических полимеров – это температура плавления полимерных кристаллов. С точки зрения получения теплостойких материалов наибольший интерес представляют кристаллические полимеры с высокой температурой плавления

кристаллов. Аморфные полимеры могут быть применены для указанной цели, если температура их стеклования T_c достаточно высока, например, больше 200°C . Температура стеклования определяется жесткостью цепи полимера: чем жестче полимерная цепь, тем выше температура стеклования. Таким образом, теплостойкие полимерные материалы с высоким уровнем свойств можно получать и на основе аморфных.

Из таблицы видно, что некоторые полиэфиры и полиамиды имеют высокие температуры плавления и пригодны для получения теплостойких материалов. Теплостойкость сетчатых полимеров может быть особенно велика, так как при большой частоте сшивка сегмент макромолекулы становится равным всей макромолекуле. Однако переработка сшитых полимеров традиционными, наиболее распространёнными способами очень затруднительна из-за малой текучести и растворимости. Кроме того, уровень ряда свойств сетчатых полимеров при большой частоте сетки существенно снижается. Наибольшее практическое значение имеют полимерные сетки из гибких макромолекул (резины). На рис.8.5.3 представлено изменение некоторых физико-механических показателей пластмасс на основе ароматических полиамидов при увеличении упорядоченности структуры исходного полимера.

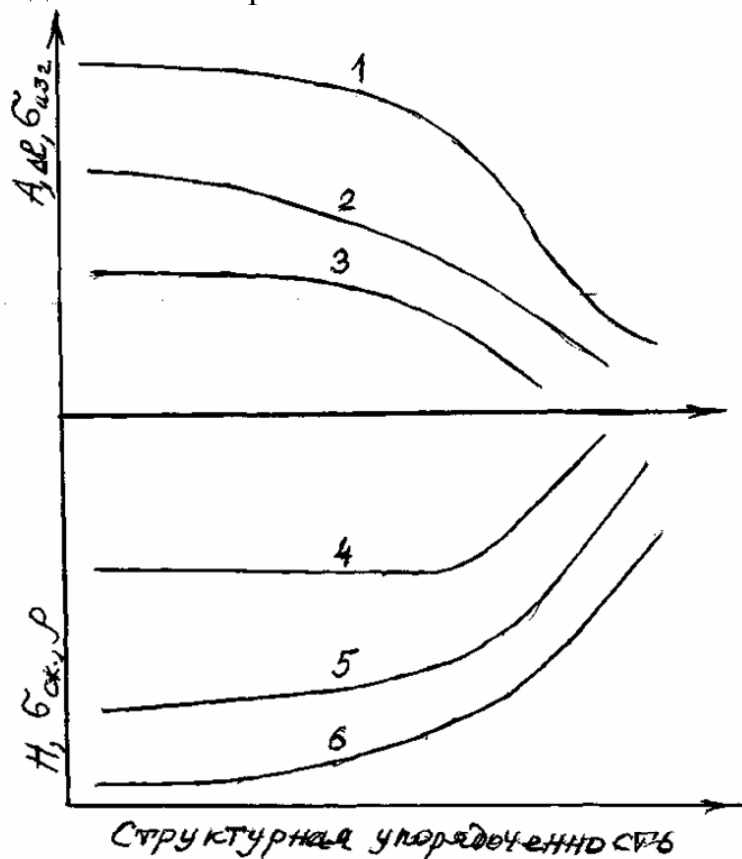


Рис.8.5.3.

- 1 – ударная вязкость A ; 2 – относительное удлинение при разрыве $\Delta\ell$;
 3 – разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$; 4 – твердость по Бринеллю H ;
 5 – разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$; 6 – плотность ρ

Уже было сказано, полимерные материалы и изделия при нагревании подвергаются не только физическим, но и химическим изменениям. Химическое изменение – это деструкция–разрыв полимерных цепей.

Способность полимера противостоять деструкции, сохранять химическое строение при повышении температуры называется термостойкостью. Наиболее распространенным методом определения термостойкости полимеров является термогравиметрический метод, при котором регистрируется величина потери массы при повышении температуры. Количественным критерием термостойкости является температура, при которой начинается интенсивная потеря массы образца или эта потеря достигает определённой доли от его исходной массы. Однако для практических целей – подбора полимера для получения материала с определённым комплексом свойств этот метод мало эффективен, так как он фиксирует лишь конечные стадии процесса разложения, сопровождающиеся выделением больших количеств летучих веществ. Термостойкость полимера следует регистрировать по той температуре, при которой он разлагается настолько, что теряет свои основные эксплуатационные свойства. Например, для практического полиамида фенилон – C_2 установлено, что резкое падение физико-механических свойств наступает при уменьшении молекулярной массы до 20000 и удельной вязкости менее 0,4. Следовательно, температура, при которой при прочих равных условиях произойдет снижение молекулярной массы до этого критического значения и будет характеризовать его термостойкость. Так как разрыв межзвенной полимерной связи в различных средах – на воздухе, в атмосфере инертного газа, в присутствии влаги – протекает с различными скоростями то и термостойкость полимеров зависит от среды. Так, например полиамиды термостойки в инерной среде и не термостойки во влажной атмосфере вследствие гидролиза амидной связи $-CONH-$. Термостойкость полимеров определяется во многом химическим строением, прочностью связей. Однако в определённой степени термостойкость полимера зависит от его физического состояния: деструкция кристаллических полимеров протекает с меньшей скоростью, чем аморфных. Ниже температуры стеклования все полимеры практически не деструктурируют, так как при этом отсутствует подвижность сегментов цепей, необходимая для протекания деструктивных процессов. Следовательно, полимеры с высокими температурами стеклования предпочтительнее не только с точки зрения создания теплоустойчивых, но и термостойких материалов. Полимеры, содержащие ароматические и гетероциклические ядра в цепи, являются наиболее термостойкими. Сетчатые же полимеры, имея высокую теплоустойчивость, бывают нетермостойкими. Физико-химические процессы, ограничивающие работоспособность полимерных материалов, могут быть различными. Они могут меняться при изменении условий эксплуатации и температуры в первую

очередь. Так, при умеренных температурах и длительных временах экспозиции фактором, определяющим работоспособность материала, будут химические явления (деструкция); при более высоких температурах – таким фактором является размягчение.

Поэтому для полимерных материалов, выдерживающих различные температурные режимы, следует выбирать полимеры с высокими как теплостойкостью, так и термостойкостью.

8.5.2. Регулирование структурообразования в процессе переработки полимеров

Механические и другие свойства полимеров в значительной степени определяются их структурой, поэтому возникает проблема создания такой структуры, которая бы обеспечивала оптимальный комплекс механических и других свойств, не изменяющихся во времени. Структура полимера формируется в процессе его переработки. Процесс переработки – это не только придание материала определённой формы, но и процесс формирования структур. Структуры полимеров зарождаются в растворах или расплавах, из которых полимеры формируются. Чем выше температура расплава и чем больше длительность его выдержки при данной температуре, тем меньше образующиеся в расплаве зародыши кристаллизации и тем крупнее сферолиты, образующиеся после его охлаждения. Отсюда наиболее простым приёмом регулирования структур является вариация температуры расплава и скорости охлаждения и нагрева. Таким способом можно «заморозить» структуру нужного типа. Регулировать структуру полимера можно введением в расплав искусственных зародышей, которые становятся центрами кристаллизации. В качестве добавок используют вещества и плавящиеся при более высоких температурах, чем сам полимер, химически не взаимодействующие с ним. Например, индиго и ализарин. Эти добавки позволяют получать из одного и того же полимера самые разнообразные надмолекулярные структуры, которые зависят от формы введённых кристаллов добавок. Введение 1% мелкодисперсного индиго в расплав полипропилена при экструзии позволяет получать плёнки с однородной мелкосферолитной структурой. В отсутствие этой добавки плёнки из полипропилена состоят из крупных сферолитов с четкими границами раздела. Первые плёнки обладают вынужденной эластичностью, вторые разрушаются хрупко.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в монографии химическое строение макромолекул олигомеров и полимеров, структура, которую они формируют; методы получения полимерных материалов, основные реакции, в которые они вступают; процессы деградации полимеров и факторы, ускоряющие этот процесс; растворы полимеров и их свойства, свойства твердых полимеров; низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и полимерные вещества – гиперпластификаторы-поликарбоксилаты и дендримеры, являющиеся регуляторами структуры и процессов, протекающих в полимерах; порошкообразные и волокнистые наполнители в ПКМ; все перечисленные вопросы должны учитываться при получении ПКМ. Однако, главное внимание должно быть уделено процессам, протекающим на границе раздела полимер – частицы или волокна наполнителя.

Граница раздела имеет толщину 0,3 нм. На этой границе протекают наиболее важные для получения конечных оптимальных физико-механических свойств ПКМ – адсорбция, смачивание и адгезия. Единственным способом повышения эффективности протекания этих процессов является модифицирование поверхности частиц наполнителя и структуры полимеров с помощью ПАВ и гиперпластификаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров [Текст]/А.А.Тагер. – 2-е изд. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
2. Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст]/А.И.Артеменко. – М.: Высшая школа, 2002. – 560 с.
3. Каргин, В.А. краткие очерки по физико-химии олимеров [Текст] /В.А.Каргин, Г.Л.Сломинский. – М.:Химия, 1960. – 386 с.
4. Аскадский, А.А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] /А.А.Аскадский, А.Р.Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
5. Синютина, С.Е. Свойства высокомолекулярных соединений. Ч. 1 [Текст]: учеб. пос. /С.Е.Синютина. – Тамбов: Изд-во Тамбовского гос. ун-та им.Г.Р.Державина, 2007. – 57 с.
6. Голдинг, Б. Химия и технология полимерных материалов [Текст]; пер. с англ /Б.Голдинг. – М.: Изд-во ИЛ, 1963. – 667 с.
7. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] / Ю.Д.Семчиков. – Н.Новгород: Изд-во НГУ им.Н.И.Лобачевского, 2003. – 368 с.
8. Аввакумова, Н.И. Практикум по химии и физике полимеров [Текст]/ Н.И.Аввакумова [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
9. Основы физики и химии полимеров [Текст]: учеб. пособие / под ред В.Н.Кулезнева. – М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.
10. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров [Текст]: учеб. пособие /Ю.Д.Семчиков, С.Ф.Жильцов, В.Н.Кашаева. – М.: Высшая школа, 1988. – 148 с.
11. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров [Текст]/ А.И.Шатенштейн [и др.]. – М.: Химия.1964. – 186 с.
12. Тагер, А.А. Растворы высокомолекулярных соединений [Текст]/ А.А.Тагер. – М.: Госхимиздат.1951. – 260 с.
13. Коршак, В.В. Химия высокомолекулярных соединений [Текст]/ В.В.Коршак. – М.: АН СССР, 1950. – 545 с.
14. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]/ под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. – 556 с.
15. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров [Текст]/ Ю.С.Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 844 с.
16. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов [Текст]: учеб. пособие / А.Ю.Алентьев, М.Ю.Яблокова. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 70 с.
17. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст]/ В.Е.Гуль. – М.: Химия, 1971. – 185 с.
18. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст] / В.Е.Гуль, В.Н.Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1972. – 260 с.
19. Гуль, В.Е. Прочность полимеров [Текст] / В.Е.Гуль. – М.: Химия, 1964. – 360 с.
20. Соломон, Д.Г. Химия органических пленкообразователей [Текст]/ Д.Г.Соломон. – М.: Химия, 1971. – 186 с.
21. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров [Текст]/ А.А.Аскадский, Ю.М.Тавеев. – М.: Химия, 1981. – 430 с.

22. Цветков, В.Н. Структура макромолекул в растворах полимеров [Текст]/ В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель. – М.: Химия, 1964. – 260 с.
23. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г.Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
24. Нестеров, А.Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров [Текст]/ Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. – Киев: Наукова думка, 1984. – 300 с.
25. Кузнецов, Е.В. Практикум по химии и физике полимеров [Текст] / Е.В.Кузнецов. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
26. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров [Текст] / И.И.Тугов. – М.: Химия, 1989. – 433 с.
27. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения [Текст] / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
28. Сутягин, В.М. Химия и физика полимеров, учебное пособие [Текст] / В.М.Сутягин, Л.И.Бондалетова. – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – 208 с.
29. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел [Текст] / Б.В.Дерягин, Н.А. Кротова, В.П.Смилга. – М.: Наука, 1973. – 286 с.
30. Вакула, В.П. Физическая химия адгезии полимеров [Текст]/ В.П.Вакула, Л.М.Притыкин. – М.: Химия, 1984. – 250 с.
31. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания [Текст]/ Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. – М.: Наука, 1976. – 250 с.
32. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах [Текст]/ Ю.С.Липатов.- Киев: Наукова думка, 1980. – 205 с.
33. Барамбойм, Н.К. [Статья] / Н.К.Барамбойм, В.Н.Городилов // Высокомолекулярные соединения. – 1960. – Т.2. – №2. – С.160-197.
34. Берлин, А.А. [Статья]/А.А.Берлин // ДАН СССР. – 1966. – Т.110. – №3. – С.401.
35. Барамбойм, Н.К. [Статья] /Н.К. Барамбойм, В.А.Свиридова // Высокомолекулярные соединения. – 1960. – Т.2. – №8. – С.6.
36. Диллон, И.Х. Усталость высокополимеров [Текст]: сб. / И.Х.Диллон. – М.: Госхимиздат, 1957. – 61 с.
37. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст]/ Дж.Мэнсон, Л.Сперлинг; пер. с англ.; под ред. Ю.Годовского. – М.: Химия, 1979. – 485 с.
38. Дринберг, А.Я. Технология пленкообразующих веществ [Текст] / А.Я. Дринберг. – М.: Госхимиздат, 1955. – 386 с.
39. Мэттьюз, О. Композитные материалы. Механика и технология [Текст]/ О. Мэттьюз, Р.Ролингс. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
40. Виноградов, Г.В. Реология полимеров [Текст]/ Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. – М.: Химия, 1977. – 360 с.
41. Ригардсон, Р.Р. Промышленные полимерные композиционные материалы [Текст]/ Р.Р. Ригардсон; пер. с англ.; под.ред П.Г.Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 500 с.
42. Лоскутов А.Ю. Введение в синергетику [Текст]/ А.Ю.Лоскутов, А.С.Михайлов. – М.: Наука, 1990. – 272 с.
43. Бирштейн, Т.М. Конформация макромолекул [Текст] / Т.М.Бирштейн // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №11. – С.26-29.
44. Музафаров, А.М. [Статья]/А.М.Музафаров, Е.А. Ребров, В.С.Попков // Успехи химии. – 1991. – Т.60. – №7. – С.1596.

45. Игнатъева, Г.М. [Статья]/ Г.М.Игнатъева, Е.А.Ребров, В.Д.Макушев // Высокомолекулярные соединения. – 1997. – Т.39. – №8. – С.1271.
46. Шибаев В.П. Жидкокристаллические полимеры [Текст]/В.П.Шибаев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №6. – С.40-48.
47. Захарова, О.Г. Дендримеры: синтез, свойства, применение [Текст]: учеб.-метод. материал / О.Г.Захарова, Ю.Д.Семчиков, Зайцев. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – 81 с.
48. Хохлов, А.Р. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах [Текст] / А.Р.Хохлов, Е.Е.Дормидонтова // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167. – №2. – С.113-128.
49. Василик, П.Г. Особенности применения поликарбоксилатных гиперпластификаторов Melflux [Текст] / П.Г.Василик, И.В.Голубев. – Википедия, 2012. – С.1-9.
50. Несветаев, Г.В. Гиперпластификаторы "Melflux" для сухих строительных смесей и бетонов [Текст]/ Г.В.Несветаев, А.Н.Давидюк // Строительные материалы. – 2010. – №3. – С.2-3.
51. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества, справочник [Текст]/ А.А.Абрамзон. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
52. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы [Текст]/ Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2003. – 312 с.
53. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей [Текст]/ А.Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 540 с.
54. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст]/ А.И.Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
55. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров [Текст]/ Ю.С.Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
56. Конкин, Л.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы [Текст]/ Л.А.Конкин. – М.: Химия, 1974. – 375 с.
57. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]: справ. пособие / под ред. П.Г.Бабаевского; пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
58. Композиционные полимерные материалы [Текст] / под ред. Ю.С.Липатова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 190 с.
59. Армированные полимерные материалы [Текст] / под ред. З.А.Роговина. – М.: Мир, 1968. – 244 с.
60. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение, учебник [Текст]/ А.А.Батаев, В.А.Батаев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
61. Берлин, А.А. принципы создания композиционных полимерных материалов [Текст]/ А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, В.Г.Отмян, Н.С.Ениколов. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
62. Бирнштейн, Т.М. Адсорбция полимерных цепей на малых частицах и комплексообразование [Текст] / Т.М. Бирнштейн, О.В.Борисов // Высокомолекулярные соединения. – Сер.А. – Т.28. – 1986. – №11. – С.2265-2271.
63. Дзенис, Ю.А. Влияние агрегации жесткого дисперсного наполнителя на диссипативные свойства полимерного композита [Текст]/ Ю.А.Дзенис //Механика композитных материалов. – 1990. – №1. – С.171-174.

64. Коршак, В.В. Гетероцепные полиэфиры [Текст]/ В.В.Коршак, С.В.Виноградова. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С.166.
65. Азаров, В.И. технология связующих и полимерных материалов [Текст]/ В.И.Азаров, В.Е.Цветков. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 216 с.
66. Оробченко, Е.В. Фурановые смолы [Текст]/ Е.В.Оробченко, Н.Ю.Прянишникова. – Киев: изд-во технической литературы, 1963. – 166 с.
67. Угрюмов, С.А. исследование прочности древесностружечных плит на основе фурановой смолы [Текст]/ С.А.Угрюмов, Д.А.Смирнов// Вестник КГТУ. – Кострома: КГТУ, 2011. – №2. – С.81-83.
68. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение [Текст]/ И.А.Рыбьев. – М.: Высшая школа, 2003. – 704 с.
69. Патуроев, В.В. Полимербетон [Текст]/ В.В.Патуроев. – М.: Стройиздат, 1986. – 286 с.
70. Соломатов, В.И. Технология полимербетонов и армополимерных изделий [Текст]/ В.И.Соломатов. – М.: Стройиздат, 1984. – 385 с.
71. Худяков, В.А. Современные композиционные строительные материалы [Текст]/ В.А.Худяков, А.П.Прошин, С.Н.Кислицына. – Пенза, ПГУАС, 2005. – 168 с.
72. Беспалов, Ю.А. Многокомпозиционные системы на основе смесей полимеров [Текст]/ Ю.А.Беспалов, Н.Г.Коваленко. – Л.: Химия, 1981. – 430 с.
73. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров (структура и свойства) [Текст]/ В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1980. – 365 с.
74. Аскадский, А.А. Деформация полимеров [Текст]/ А.А.Аскадский. – М.: Химия, 1973. – 365 с.
75. Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст]/ В.Е.Гуль, В.Н.Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1972. – 262 с.
76. Кузина, Н.Г. Общая химическая полимеров, учеб. пособие [Текст] / Н.Г.Кузина [и др.]. – СПб.: Университет, 2009. – 71 с.
77. Савельев, В.П. Общая химическая технология полимеров [Текст]: учеб. пособие / В.П.Савельев. – М.: ИКЦ "Академкнига".-2007. – 336 с.
78. Охрименко, И.С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / М.Ф.Сорокин. – М.: Химия, 1989. – 480 с.
79. Рыбьев, И.А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1969. – 399 с.
80. С.И.Гутников Стекланные волокна [Текст]: учеб. пособие / С.И.Гутников, Б.И.Лазорьяк, А.Н.Селезнев. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 53 с.
81. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых изделий [Текст]/ Д.Д.Джигирис, М.Ф.Махова. – М.: Теплоэнергетика, 2002. – 412 с.
82. Пащенко, А.А. Армирование вяжущих веществ минеральными волокнами [Текст]/ А.А.Пащенко, В.П. Сербин, А.П.Паславская. – М.: Стройиздат, 1988. – 197 с.
83. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию функциональных материалов [Текст] / Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. – М.: Изд-воМГУ, 2006. – 125 с.
84. Шинода, К.Коллоидные поверхностно-активные вещества [Текст]/ К.Шинода, Т.Накагава, Б.Тамамуса, Т.Исемура. – М.: Мир, 1966. – 320 с.
85. Википедия-интернет.

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Саденко Сергей Михайлович

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Монография
В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 02.07.13. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 24,41. Уч.-изд.л. 26,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 132.

Издательство ШУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28